

**В.В. Еремин**

**Решение задач по нанохимии и нанотехнологиям**

**Содержание**

Введение

Раздел 1. Пространственное строение наночастиц

Раздел 2. Способы синтеза наночастиц

Раздел 3. Физико-химические свойства наночастиц и наноматериалов

Раздел 4. Применение наночастиц и наноматериалов

Задачи для самостоятельного решения

## Введение

Популярность нанотехнологий и связанное с ней бурное развитие всех областей науки, изучающих объекты наномира, в последние несколько лет довольно сильно повлияли на школьное образование. Тема «нано» стала популярной на олимпиадах различного уровня, в школах выполняются исследовательские проекты по нанотехнологиям, созданы многочисленные учебные пособия и элективные курсы по этой теме.

На наш взгляд, лучший способ познакомиться с предметом, понять его и научиться использовать – это решение задач. В последние годы появилось множество задач, освещающих различные аспекты нанотехнологий. В Московском университете проведено уже 5 раз проводилась Олимпиада по нанотехнологиям для школьников и студентов. Сборники заданий этой Олимпиады, которые предполагает выпустить издательство «Бином. Лаборатория знаний», содержат больше тысячи оригинальных заданий, вопросов и тестов по всем областям нанотехнологий. Разобраться в таком большом объеме информации людям, начинающим познавать наномир, может быть непросто.

Поэтому в помощь учителям и их ученикам, интересующимся нанонаукой, мы отобрали из разных источников несколько десятков наиболее простых и интересных задач. В этом пособии мы рассмотрим относительно несложные задачи, предлагавшиеся на различных олимпиадах. Из этих задач – условий, решений и комментариев к ним – вы узнаете о структуре, способах получения, свойствах и применении наночастиц и наноматериалов.

Нанонаука принципиально междисциплинарна, в ней бывает трудно разделить физику, химию, биологию. Однако мы постарались сделать акцент на химических аспектах с привлечением необходимых сведений из элементарной математики. Надеемся, что данное пособие принесет вам пользу.

Приятного чтения!

## Раздел 1. Пространственное строение наночастиц

В решении задач на эту тему необходимо использовать некоторые сведения о площадях и объемах геометрических фигур. Приведем наиболее часто используемые формулы:

Площадь плоских фигур:

1) Правильный треугольник со стороной  $l$ :  $S = l^2 \frac{\sqrt{3}}{4}$

2) Квадрат со стороной  $l$ :  $S = l^2$

3) Правильный шестиугольник со стороной  $l$ :  $S = l^2 \frac{3\sqrt{3}}{2}$

4) Круг радиусом  $r$ :  $S = \pi r^2$

Объемные фигуры:

1) Куб стороной  $l$ :

площадь поверхности  $S = 6l^2$       объем  $V = l^3$

2) Шар радиуса  $r$ :

площадь поверхности  $S = 4\pi r^2$       объем  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$

3) Цилиндр радиуса  $r$  и высотой  $l$ :

площадь поверхности  $S = 2\pi r l$       объем  $V = \pi r^2 l$

В многих моделях строения вещества атомы считаются сферическими частицами.

### Задача 1-1 (Наноолимпиада, 2011)

При каком минимальном  $n$  размер частицы  $\text{Fe}_n$  может попасть в нанодиапазон? Радиус атома железа – 132 пм. (пико =  $10^{-12}$ ).

### Решение

Диаметр атома железа в 2 раза превышает радиус  $d(\text{Fe}) = 264 \text{ пм} = 0.264 \text{ нм}$ .  $1 / 0.264 = 3.7$ , поэтому гипотетическая линейная структура из 4 связанных атомов будет иметь размер больше 1 нм.

Ответ.  $n = 4$ .

Сравнивая объем наночастицы и объем атома, можно оценить число атомов в наночастице.

### Задача 1-2 (Международная химическая олимпиада, 2005)

1) Оцените число атомов в наночастице золота диаметром 3 нм. Радиус атома Au составляет 0.144 нм. Выберите один из вариантов ответа:

- (а)  $10^2$
- (б)  $10^3$
- (в)  $10^4$
- (г)  $10^5$

2) Оцените, какая доля (в %) атомов золота находится на поверхности наночастицы золота. Выберите один из вариантов ответа:

- (а) 20-30%
- (б) 40-50%
- (в) 60-70%
- (г) 80-90%

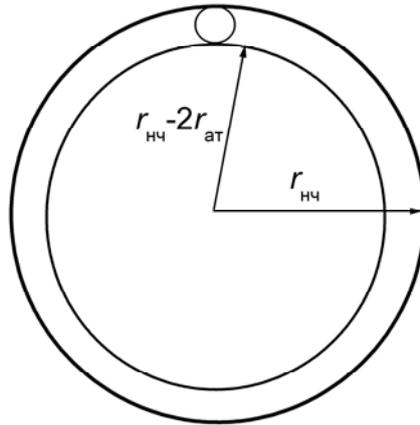
### Решение

1) Предлагается дать оценку числа атомов по порядку величины. В таком грубом приближении свободным объемом между атомами в наночастице можно пренебречь, тогда число атомов равно отношению объема наночастицы к объему атома. По условию, предполагается, что обе частицы имеют форму шара:

$$N = V_{\text{нч}} / V_{\text{ат}} = 4/3 \pi r_{\text{нч}}^3 / 4/3 \pi r_{\text{ат}}^3 = (r_{\text{нч}} / r_{\text{ат}})^3 = (1.5 / 0.144)^3 = 1130 \sim 10^3$$

Правильный ответ – (б).

2) Будем считать, что поверхность наночастицы проходит по внешним точкам атомов-шаров.



Для оценки доли атомов в поверхностном слое найдем объем поверхностного слоя  $V_{\text{пов}}$  и разделим его на объем наночастицы  $V_{\text{нч}}$ . Объем поверхностного слоя равен разности объема наночастицы и внутреннего объема – шара радиусом  $r_{\text{нч}} - 2r_{\text{ат}}$ :

$$V_{\text{пов}} / V_{\text{нч}} = (4/3\pi r_{\text{нч}}^3 - 4/3\pi (r_{\text{нч}} - 2r_{\text{ат}})^3) / 4/3\pi r_{\text{нч}}^3 = (r_{\text{нч}}^3 - (r_{\text{нч}} - 2r_{\text{ат}})^3) / r_{\text{нч}}^3 = (1.5^3 - (1.5 - 2 \cdot 0.144)^3) / 1.5^3 = 0.47 = 47\%$$

Правильный ответ – (б).

### Задача 1-3

Сколько атомов углерода входит в состав наноалмаза диаметром 5.0 нм? Какой процент от общего объема алмаза занимают атомы углерода? Необходимая информация: ковалентный радиус атома углерода составляет 0.077 нм (половина длины связи C–C). Плотность алмаза 3.52 г/см<sup>3</sup>.

### Решение

Объем одного наноалмаза составляет:  $V(\text{C}) = \pi d^3 / 6 = \pi \cdot 5.0^3 / 6 = 65 \text{ нм}^3 = 6.5 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$ , а его масса равна:  $m(\text{C}) = \rho V = 3.52 \cdot 6.54 \cdot 10^{-20} = 2.3 \cdot 10^{-19} \text{ г}$ .

Число атомов найдем через количество вещества углерода:  $N(\text{C}) = \nu(\text{C}) \cdot N_{\text{A}} = m / M \cdot N_{\text{A}} = 2.3 \cdot 10^{-19} / 12 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \approx 12000$ .

Зная число атомов, рассчитаем их общий объем:  $V(\text{ат.}) = N \cdot 4/3 \pi r^3 = 12000 \cdot 4/3 \pi \cdot 0.077^3 = 23 \text{ нм}^3$ . Процент от общего объема наноалмаза составляет:  $23 / 65 \cdot 100 = 35\%$ .

**Ответ.** 12000; 35%.

Важной характеристикой наноматериалов является удельная поверхность. Для всех объемных фигур отношение площади поверхности к объему обратно пропорцио-

нально размеру фигуры. Из приведенных выше формул для поверхности и объема трехмерных тел следует, что

$$\frac{S}{V} = \begin{cases} \frac{6}{l} & \text{– куб} \\ \frac{3}{r} & \text{– шар} \\ \frac{2}{r} & \text{– цилиндр} \end{cases}$$

Таким образом, при заданном объеме с уменьшением размера увеличивается площадь поверхности – это одна из причин размерного эффекта, который будет рассмотрен далее.

#### **Задача 1-4 (Наноолимпиада, 2011)**

Имеются два наноматериала одного и того же химического состава, состоящие из частиц сферической формы. Средний радиус частиц первого материала – 200 нм, а второго – 40 нм. Какой из двух материалов имеет большую удельную поверхность и во сколько раз?

#### **Решение**

Равные массы обоих материалов имеют равные объемы. Отношение поверхности к объему для сферических частиц обратно пропорционально радиусу:

$$S / V = 4\pi r^2 / 4/3\pi r^3 = 3/r.$$

Радиус частиц второго материала в 5 раз меньше, поэтому удельная поверхность второго материала в 5 раз больше, чем первого.

**Ответ.** Второй – в 5 раз.

#### **Задача 1-5 (Наноолимпиада, 2009)**

Порошок диоксида титана имеет удельную поверхность 110 м<sup>2</sup>/г. Считая, что порошок состоит из сферических частиц одного и того же размера, рассчитайте их радиус. Сколько атомов титана и кислорода входят в состав одной наночастицы? Плотность TiO<sub>2</sub> равна 3.6 г/см<sup>3</sup>.

### Решение

Возьмем 1 г  $\text{TiO}_2$  объемом  $1 / 3.6 = 0.28 \text{ см}^3$ . Пусть в этом объеме содержится  $n$  частиц радиуса  $r$ . Общий объем частиц составляет  $0.28 \text{ см}^3$ , а общая поверхность –  $110 \text{ м}^2 = 1.1 \cdot 10^6 \text{ см}^2$ . Решив систему уравнений:

$$\begin{cases} S = 4\pi r^2 n = 1.1 \cdot 10^6 \\ V = \frac{4}{3} \pi r^3 n = 0.28 \end{cases}$$

находим:  $r = 7.6 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 7.6 \text{ нм}$ ,  $n = 1.5 \cdot 10^{17}$ . Число формульных единиц  $\text{TiO}_2$  (это вещество – немолекулярного строения) в 1 г составляет:  $1/80 \cdot 6 \cdot 10^{23} = 7.5 \cdot 10^{21}$ . В составе одной наночастицы содержится  $7.5 \cdot 10^{21} / 1.5 \cdot 10^{17} = 50000$  единиц  $\text{TiO}_2$ , то есть 50 тысяч атомов Ti и 100 тысяч атомов O.

**Ответ.** 7.6 нм;  $N(\text{Ti}) = 50\,000$ ,  $N(\text{O}) = 100\,000$ .

### Задача 1-6

Удельная поверхность открытых одностенных углеродных нанотрубок равна  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ , а плотность составляет  $1.3 \text{ г}/\text{см}^3$ . Считая, что у всего материала отношение объема к поверхности – такое же, как и у одной трубки, оцените диаметр нанотрубки.

### Решение

Возьмем 1 г материала, его объем равен  $1/1.3 = 0.77 \text{ см}^3 = 7.7 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3$ , а площадь поверхности, по условию, составляет  $1000 \text{ м}^2$ . Отношение объема к поверхности:

$$V / S = 7.7 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 / 1000 \text{ м}^2 = 7.7 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Открытые одностенные нанотрубки можно представить в виде цилиндра диаметром  $d$  и длиной  $l$ . Для цилиндра отношение объема к поверхности равно:

$$\frac{V}{S} = \frac{(\pi d^2 / 4) l}{\pi d l} = \frac{d}{4}$$

Отсюда  $d = 4 \cdot 7.7 \cdot 10^{-10} = 3.1 \cdot 10^{-9} \text{ м} \approx 3 \text{ нм}$ .

На самом деле, у материала отношение  $V/S$  больше, чем у одной трубки, так как трубки не могут плотно заполнить весь объем, и между ними существует свободное пространство. Поэтому реальный диаметр таких нанотрубок – меньше, чем 3 нм.

**Ответ.** 3 нм.

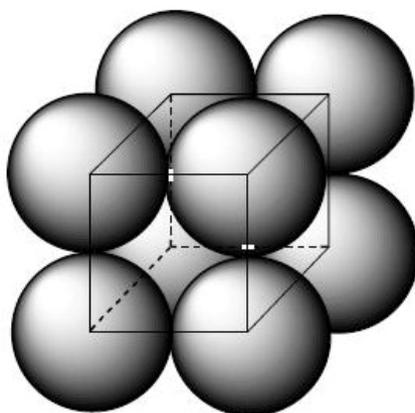
Рассмотрим задачи, связанные со строением углеродных наноматериалов.

### Задача 1-7

Найдите расстояние между центрами соседних молекул фуллерена в его низкотемпературной модификации (плотность  $1.7 \text{ г/см}^3$ ), которая имеет примитивную кубическую решетку, где молекулы находятся только в вершинах кубической элементарной ячейки.

### Решение

В примитивной кубической решетке каждая молекула в вершине куба принадлежит 8 соседним элементарным ячейкам. На одну ячейку приходится  $8 \cdot 1/8 = 1$  молекула  $\text{C}_{60}$ .



Объем одного моля фуллерена составляет:

$$V_m = M / \rho = 720.6 / 1.7 = 424 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Объем одной элементарной ячейки:

$$V_{\text{яч}} = V_m / N_A = 424 / 6.02 \cdot 10^{23} = 7.04 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 = 0.704 \text{ нм}^3.$$

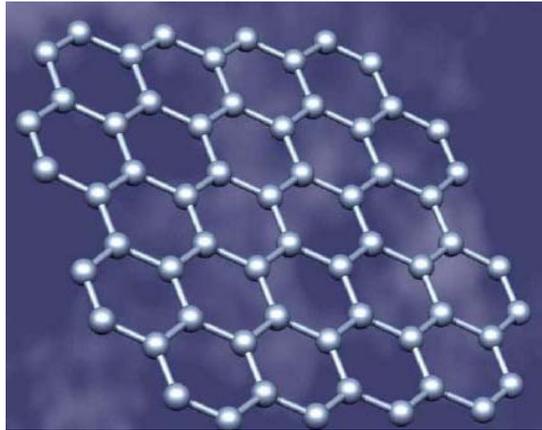
Расстояние между центрами соседних молекул равно ребру элементарной ячейки:

$$a = V_{\text{яч}}^{1/3} = \mathbf{0.89 \text{ нм}}.$$

**Ответ.** 0.89 нм.

### Задача 1-8 (Олимпиада «Ломоносов», 2011)

Монослой графита – двумерную сетку правильных шестиугольников из атомов углерода – называют графеном.



В 2004 г. А. Гейм и К. Новоселов, работающие в Англии, смогли выделить такой слой из монокристалла графита и разместить его в виде пленки на поверхности кремниевой подложки. В октябре 2010 г. это достижение было отмечено Нобелевской премией по физике.

Рассчитайте массу графенового квадрата размером  $10 \times 10$  мм. Длину связи С–С в графите найдите в справочной литературе.

Для насыщения свободных валентностей углерод в графене способен образовывать связи с газообразными веществами. Чему равно максимальное число атомов водорода, которые может присоединить указанный выше графеновый квадрат?

### Решение

Найдём число атомов углерода в графеновом квадрате размером  $10 \times 10$  мм. Для этого сначала рассчитаем число шестиугольников (краевыми эффектами пренебрежём). Длина связи С–С в графите равна  $0.142$  нм. Площадь одного шестиугольника:

$$S_{\text{шестиуг}} = \frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot (0.142 \cdot 10^{-9})^2 = 5.24 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2,$$

число шестиугольников равно площади графена, деленной на площадь шестиугольника:

$$N_{\text{шестиуг}} = \frac{S_{\text{кв}}}{S_{\text{шестиуг}}} = \frac{(10 \cdot 10^{-3} \text{ м})^2}{5.24 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2} = 1.91 \cdot 10^{15}.$$

Каждый атом углерода принадлежит трём шестиугольникам, следовательно на один шестиугольник приходится  $6/3 = 2$  атома углерода, значит общее число атомов С в графеновом квадрате равно:

$$N_{\text{C}} = 2N_{\text{шестиуг}} = 3.82 \cdot 10^{15}.$$

Масса графена:

$$m_{\text{C}} = \frac{N_{\text{C}}}{N_{\text{A}}} M_{\text{C}} = \frac{3.82 \cdot 10^{15}}{6.02 \cdot 10^{23}} \cdot 12 = 7.61 \cdot 10^{-8} \text{ г} = 76.1 \text{ нг}.$$

Каждый атом углерода в графене соединен с тремя соседними атомами углерода и может присоединить еще один атом водорода, поэтому максимальное число атомов водорода, присоединенных к графену, равно:

$$N_{\text{H}} = N_{\text{C}} = 3.82 \cdot 10^{15}.$$

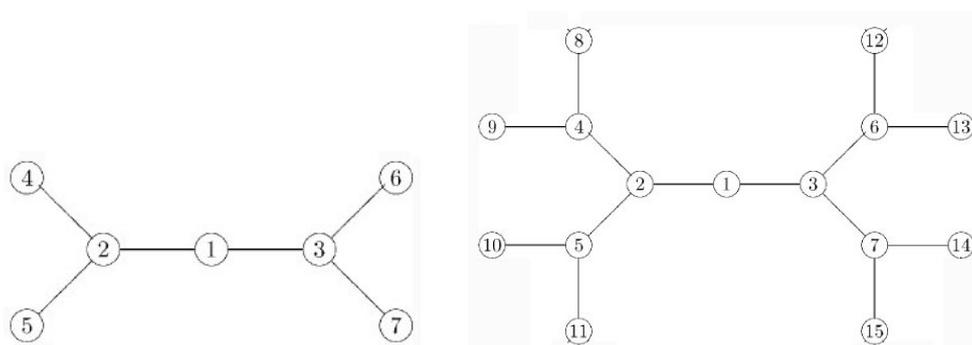
Ответ. 76.1 нг;  $3.82 \cdot 10^{15}$ .

Некоторые типы наночастиц, например кластеры металлов или молекулярные дендримеры имеют послойное строение, причем свойства каждого последующего слоя определяются свойствами предыдущего слоя. Строение и свойства таких частиц описывают с использованием математических последовательностей (рядов).

### Задача 1-9. Дендримеры – искусственные фотоантенны (Наноолимпиада, 2007)

Одни из наиболее эффективных природных наноструктур – светособирающие фотоантенны, которые играют ключевую роль на ранних стадиях фотосинтеза. Антенны состоят из нескольких десятков пигментов порфиринового типа, находящихся в белковом окружении. При поглощении света антенна переходит в возбужденное состояние и направляет полученную энергию к реакционному центру фотосинтеза, где она используется для последующих окислительно-восстановительных реакций.

В искусственных фотосинтетических устройствах роль фотоантенн играют супермолекулы-дендримеры, имеющие иерархическую структуру. Рассмотрим один из классов дендримеров. Молекулы этого класса состоят из одного реакционного центра (РЦ) и некоторого количества пигментов, причем РЦ соединен с двумя пигментами, а каждый пигмент (кроме внешних) – с тремя соседями (рис.).



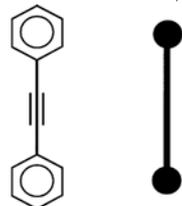
Дендримеры 2-го и 3-го поколений. 1 – реакционный центр

1. Сколько пигментов включает дендример  $n$ -го поколения?
2. Будем считать, что при поглощении света с равной вероятностью возбуждается любой из пигментов, а миграция энергии происходит только в сторону РЦ по крат-

чайшему пути, причем время миграции между любыми двумя элементами структуры – одно и то же, обозначим его  $t$ . Рассчитайте среднее время, за которое возбуждение дойдет до РЦ в дендримере  $n$ -го поколения.

3. При миграции энергии от пигментов к РЦ часть энергии теряется. Эффективность фотоантенны определяется долей энергии, дошедшей от исходного возбужденного пигмента до РЦ. Пусть доля энергии, которая передается на каждом шаге, равна  $p$  ( $p \leq 1$ ). Рассчитайте среднюю эффективность дендримера  $n$ -го поколения, считая, что все маршруты миграции энергии равновероятны.

4. Пусть пигменты – это бензольные кольца, соединенные тройной связью.



Сколько поколений пигментов уместятся в супермолекуле диаметром 10 нм, если диаметр РЦ составляет 4 нм? Каково среднее время возбуждения РЦ в такой молекуле, если  $t = 5$  пс? Чему равна эффективность такого дендримера, если  $p = 0.95$ ?

### Решение

1. Методом математической индукции легко показать, что  $n$ -е поколение дендримера содержит  $2^n$  пигментов.

2. Время по пути от пигмента  $m$ -ого поколения равно  $mt$ . Среднее время по всем пигментам ( $n$  поколений):

$$\langle t \rangle = \frac{\sum_{m=1}^n mt2^m}{\sum_{m=1}^n 2^m} = \frac{2^n(n-1)-1}{2^n-1}t$$

При больших  $n$  зависимость времени от числа поколений становится такой:  $\langle t \rangle \rightarrow (n-1)t$ . Надо отметить, что в реальных дендримерах число поколений редко превышает 5-6, так как с ростом  $n$  очень быстро растет число молекул во внешнем слое и начинают появляться пространственные затруднения.

3. На маршруте длиной  $mt$  (от пигмента  $m$ -го поколения до РЦ) доля переданной РЦ энергии составляет  $p^m$ , число таких маршрутов равно числу пигментов, то есть  $2^m$ . Средняя доля энергии, дошедшей до РЦ:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{m=1}^n p^m 2^m}{\sum_{m=1}^n 2^m} = \frac{(2p)^{n+1} - 2p}{(2p-1)(2^{n+1} - 2)} = \frac{p}{2p-1} \frac{(2p)^n - 1}{2^n - 1}$$

С увеличением размера молекул дендримеров скорость и эффективность передачи энергии уменьшаются.

4. Расстояние между центрами бензольных колец составляет:

$$r = 2 \cdot 0.140 + 2 \cdot 0.154 + 0.120 = 0.708 \text{ нм}$$

(0.140 нм – радиус бензольного кольца, 0.154 нм – длина одинарной, 0.120 нм – длина тройной связи). За два поколения расстояние между РЦ и граничным пигментом увеличивается на  $1.5r$ , то есть на 1 нм. На расстоянии  $(10-4)/2 = 3$  нм уместятся 3 пары, то есть 6 поколений пигментов.

Среднее время переноса:

$$\langle t \rangle = \frac{2^6(6-1)-1}{2^6-1} \cdot 5 = 2 \text{ пс.}$$

Средняя эффективность:

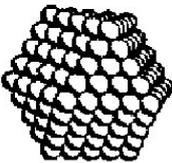
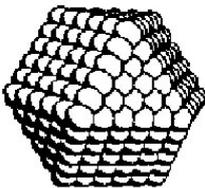
$$\langle E \rangle = \frac{0.95}{2 \cdot 0.95 - 1} \frac{(2 \cdot 0.95)^6 - 1}{2^6 - 1} = 0.77$$

**Ответ.** 4. 6 поколений; 2 пс; 0.77.

### Задача 1-10. Магические кластеры (Международная химическая олимпиада, 2003)

Нанокластеры металлов создаются путем последовательной упаковки слоев или оболочек атомов металла вокруг центрального атома. Кластеры с регулярной внешней геометрией, в которых внешние слои полностью упакованы, называют «магическими», или кластерами с заполненной оболочкой.

Структуры простейших кластеров с заполненной оболочкой при гексагональной плотнейшей упаковке приведены в таблице (первый атом считается нулевой оболочкой). Каждый атом металла имеет максимально возможное число ближайших соседей, что придает дополнительную стабильность этим кластерам.

«Магические кластеры»					
Число оболочек	1	2	3	4	5
Число атомов в кластере	$1+12 = 13$	$13+42 = 55$	$55+92 = 147$	$147+162 = 309$	$309+252 = 561$

Определите число атомов металла в  $n$ -ой оболочке и общее число атомов в магическом кластере, содержащем  $n$  оболочек.

## Решение

Из таблицы видно, как устроены гексагональные кластеры:  $n$ -ая оболочка состоит из  $(2n+1)$  плоских слоев. Центральный, самый большой слой содержит  $n+1+4n+n-1=6n$  атомов, затем сверху и снизу идут два слоя, у которых на три атома меньше, затем еще на три меньше, и так далее, до двух крайних слоев (верхнего и нижнего), которые включают  $(n+1)(n+2)/2$  атомов. Всего в  $n$ -ой оболочке содержится

$$6n + 2 \sum_{k=1}^{n-1} (6n-3k) + 2 \frac{(n+1)(n+2)}{2} = 10n^2 + 2$$

атомов.

По индукции можно доказать, что общее число атомов в магическом кластере, содержащем  $n$  слоев, равно

$$1 + \sum_{k=1}^n (10k^2 + 2) = \frac{(2n+1)(5n^2 + 5n + 3)}{3}$$

## Раздел 2. Способы синтеза наночастиц

Существуют две основные стратегии синтеза наночастиц – «сверху вниз», механическим или иным дроблением крупных частиц объемной фазы, и «снизу вверх» – синтез из отдельных атомов или молекул, используя, преимущественно, химические реакции. Мы рассмотрим только второй подход, имеющий химическую природу. Все методы «снизу вверх» можно разделить на два больших класса – 1) осаждение наночастиц из газовой фазы и 2) образование наночастиц в коллоидном растворе.

В первой задаче рассматриваются способ получения и строение сферических наночастиц золота. Золото – один из самых популярных элементов наномира. Это вызвано многими причинами. Во-первых, свойства наночастиц золота сильно отличаются от свойств макрофазы металла. Если обычное золото является диамагнетиком, то есть совсем не проявляет магнитных свойств, то наночастицы золота ведут себя как ферромагнитные частицы. Во-вторых, оказалось, что наночастицы золота можно использовать для диагностики рака, так как они во много раз легче связываются с больными клетками, чем со здоровыми. Связанные наночастицы хорошо рассеивают и поглощают свет, поэтому место локализации опухолевых клеток легко увидеть с помощью обычного микроскопа. В-третьих наночастицы золота обладают каталитическими свойствами в некоторых промышленно важных реакциях.

**Задача 2-1. Синтез наночастиц золота (Международная химическая олимпиада, 2005)**

Метод Брюста-Шифрина позволяет легко получить термически стабильные и устойчивые на воздухе наночастицы золота с небольшим разбросом по размерам и контролируемым диаметром в интервале от 1.5 до 5.2 нм. Методика их получения такова. Водный раствор  $\text{HAuCl}_4$  смешивают с раствором бромида тетра-н-октиламмония в толуоле. Полученную смесь обрабатывают додекантиолом, а затем прибавляют избыток  $\text{NaBH}_4$ . Об образовании наночастиц золота свидетельствует мгновенное отчетливое потемнение толуольной фазы смеси. Примерно через 24 часа толуол удаляют на роторном испарителе, а полученный твердый продукт промывают на фильтре этанолом и гексаном для удаления избытка тиола. Полученные наночастицы золота могут быть многократно выделены и повторно переведены в раствор с помощью органических растворителей без необратимой агрегации или разрушения.

1. Является ли описанный способ получения наночастиц золота диспергированием («сверху-вниз») или агрегацией («снизу-вверх»)?

2. Для межфазного переноса также может использоваться бромид триметил-н-октиламмония. Он переносит  $\text{AuCl}_4^-$  из водной фазы в органическую. Какое свойство бромида триметил-н-октиламмония обуславливает его использование для межфазного переноса?

(а) один конец частицы заряжен положительно, а другой – отрицательно.

(б) один конец частицы – гидрофильный, а второй – гидрофобный.

(в) один конец частицы проявляет кислотные свойства, а второй – основные.

ные.

3. В чем заключается роль  $\text{NaBH}_4$  в описанном выше синтезе?

(а) восстановитель

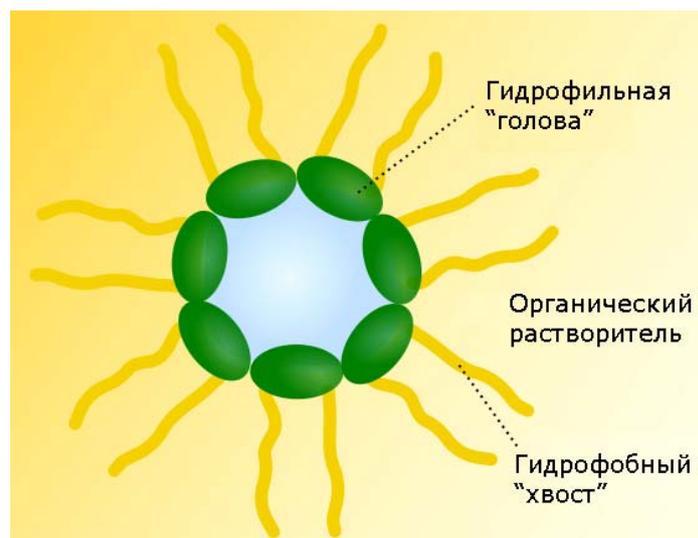
(б) окислитель

(в) необходим для нейтрализации

(г) комплексообразователь

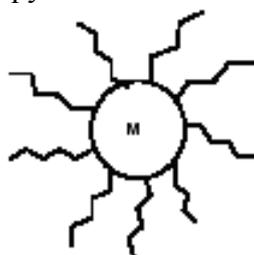
**Решение**

Рассмотрим подробнее метод синтеза наночастиц. В толуольном растворе бромид тетра-н-октиламмония  $[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4]^+\text{Br}^-$  образует «нанореактор» – коллоидную частицу (обращенную мицеллу).



Структура обращенной мицеллы в органическом растворителе

В таких частицах растворяется золотохлористоводородная кислота  $\text{HAuCl}_4$ , и внутри них происходит восстановление золота боргидридом натрия до атомарного состояния, одновременно происходит агрегация атомов золота до наночастиц. Молекулы додекантиола  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$  гидросульфидным концом образуют ковалентные связи с наночастицами, а углеводородные цепи, направленные от поверхности наночастиц, предохраняют эти частицы от дальнейшего укрупнения:



1. Диспергирование – это получение мелких частиц из крупных, агрегация – противоположный процесс. В данном случае наночастицы образуются из отдельных атомов золота, значит мы имеем дело с агрегацией, то есть химическим способом получения наночастиц по типу «снизу-вверх».

2. Для переноса иона  $\text{AuCl}_4^-$  из водной фазы в органическую необходимо использовать частицы, один конец которых гидрофильный, а другой – гидрофобный. Правильный ответ – (б).

3.  $\text{NaBH}_4$  – типичный восстановитель. Эту роль он выполняет и в данном процессе, восстанавливая золото:  $\text{Au}^{+3} \rightarrow \text{Au}^0$ . Правильный ответ – (а).

Этой же теме – синтезу наночастиц золота – посвящена и вторая задача. В ней акцент делается на старении наночастиц и способах их стабилизации.

## Задача 2-2. Старение наночастиц (Наноолимпиада, 2009)

Органические соединения нередко используются для стабилизации неорганических наночастиц, образуя на поверхности последних защитный слой, препятствующий агрегации наночастиц, их окислению и протеканию других нежелательных химических реакций. Обычно для этой цели применяют различные тиолы, амины, фосфины, фосфиноксиды и другие вещества, содержащие атом с неподеленной парой электронов. При восстановлении  $\text{HAuCl}_4$  борогидридом натрия в присутствии додецилтиола образуются наночастицы золота диаметром 3.9 нм, покрытые монослоем тиола. При стоянии на воздухе этот раствор постепенно «старееет». При этом средний диаметр наночастиц золота увеличивается до 6.2 нм.

1. Какая часть (в %) молекул додецилтиола при «старении» перейдет в раствор? В виде каких соединений они будут находиться в растворе?

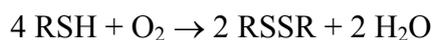
Другой метод получения наночастиц золота заключается в восстановлении  $\text{NaAuCl}_4$  цитратом натрия (тринатриевой солью 3-гидрокси-3-карбокспентандиовой кислоты) в присутствии 12-аминододецилтиола.

2. Напишите уравнения протекающих при этом реакций. Рассчитайте объем газа (н.у.), выделившегося при образовании 1 г наночастиц золота.

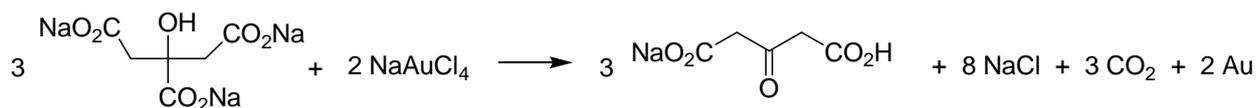
3. Обе указанные реакции проводили в двухфазной системе октанол-вода. В какой фазе будут находиться полученные «растворы» наночастиц золота?

### Решение

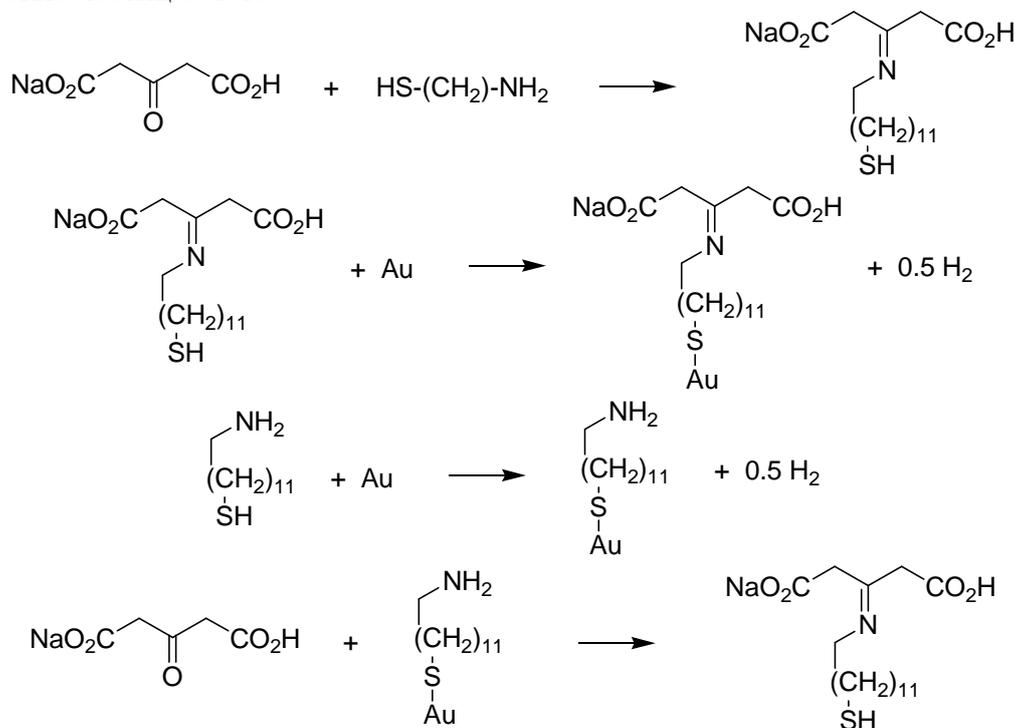
1. Молекулы додецилтиола  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$  находятся на поверхности наночастиц. Найдем, как изменится поверхность при «старении». Обозначим радиусы наночастиц:  $r_1 = 1.95$  нм,  $r_2 = 3.1$  нм. Пусть в исходном растворе было  $x$  см<sup>3</sup> золота. Поскольку  $V = (4/3)\pi r^3$ , начальное число наночастиц равно  $x / (4/3)\pi r_1^3$ . Площадь поверхности одной частицы  $4\pi r_1^2$ . Общая площадь поверхности равна  $4\pi r_1^2 x / (4/3)\pi r_1^3 = 3x / r_1$ . Аналогично, суммарная площадь поверхности частиц после «старения» равна  $3x / r_2$ . Отношение этой величины к исходной площади составляет:  $r_1 / r_2 = 1.95 / 3.1 = 0.63 = 63\%$ . Следовательно, 37% додецилтиола перешло в раствор. На воздухе додецилтиол окисляется с образованием дисульфида или додецилсульфоновой кислоты.



2. Первая реакция – восстановление тетрахлораурата цитратом.



Кроме нее будут протекать реакция конденсации между карбонильной группой продукта окисления цитрат-иона и аминогруппой аминотиола, а также реакция тиола с поверхностью частиц золота.



Согласно первому уравнению реакции, образование 2 моль (394 г) золота сопровождается выделением 3 моль  $\text{CO}_2$ . При образовании защитного слоя на 2 моль золота выделяется еще 1 моль  $\text{H}_2$ , всего 4 моль (89.6 л) газов. Следовательно, при образовании 1 г наночастиц золота выделится  $89.6 / 394 = 0.23$  л газов.

3. В первом случае на поверхности наночастиц золота находятся гидрофобные группы  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ . Поэтому наночастицы золота будут смачиваться толуолом с образованием «раствора» в толуоле. Во втором случае на поверхности наночастиц будут находиться заместители, содержащие терминальные карбоксильные группы, что делает наночастицы «растворимыми» в воде. В обоих случаях мы имеем дело не с истинным, а с коллоидным.

**Ответ.** 1) 37%. 2) 0.23 л.

В следующей задаче рассматривается синтез наночастиц более сложного состава и структуры.

### Задача 2-3. Синтез нанокатализатора (Наноолимпиада, 2009)

Пиролизом ..... в присутствии водорода на оксидном катализаторе при 950°C получены ..... диаметром 3-6 нм, состоящие из двух- трех ..... Полученный продукт очищали от примеси катализатора, обрабатывая его ....., а затем высушивали в вакууме. Комплекс палладия с дибензилиденацетоном (dba) состава  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  растворили в толуоле, раствор профильтровали и внесли в него в атмосфере аргона полученные ранее ..... Выделившийся при охлаждении черный осадок нанокатализатора отделили от желтого раствора фильтрованием, промыли и высушили. Испарением фильтрата можно регенерировать весь ....., использованный для синтеза комплекса.

1. Заполните многоточия в тексте словами.
2. Что собой представляет полученный катализатор?
3. В какой степени окисления находится палладий в исходном комплексе?
4. Какие модификации углерода способны образовывать комплексы с палладием? Приведите Задачи подобных соединений.
5. Какова природа связи металл-углерод в этих соединениях?

#### Решение

1. Пропущенные слова: метана (возможно – этана); углеродные нанотрубки; слоев; кислотой; нанотрубки; дибензилиденацетон.

2. Катализатор представляет собой  $\pi$ -комплекс палладия с углеродной нанотрубкой.

3. В исходном комплексе палладий находится в степени окисления 0. Это следует из того, что лиганд dba находится в комплексе в нейтральной молекулярной форме.

4. Комплексы с палладием помимо нанотрубок могут образовывать фуллерены, двойные связи в которых обладают повышенной реакционной способностью. Например, известны соединения  $(\text{C}_{60})\text{Pd}(\text{PR}_3)_2$  и  $(\text{C}_{70})\text{Pd}(\text{PR}_3)_2$ , где R – органический радикал.

5. В этих соединениях реализуется  $\pi$ -связь между  $d$ -орбиталями атома палладия и не участвующими в гибридизации  $p$ -электронами углерода (формирующими собственную  $\pi$ -систему).

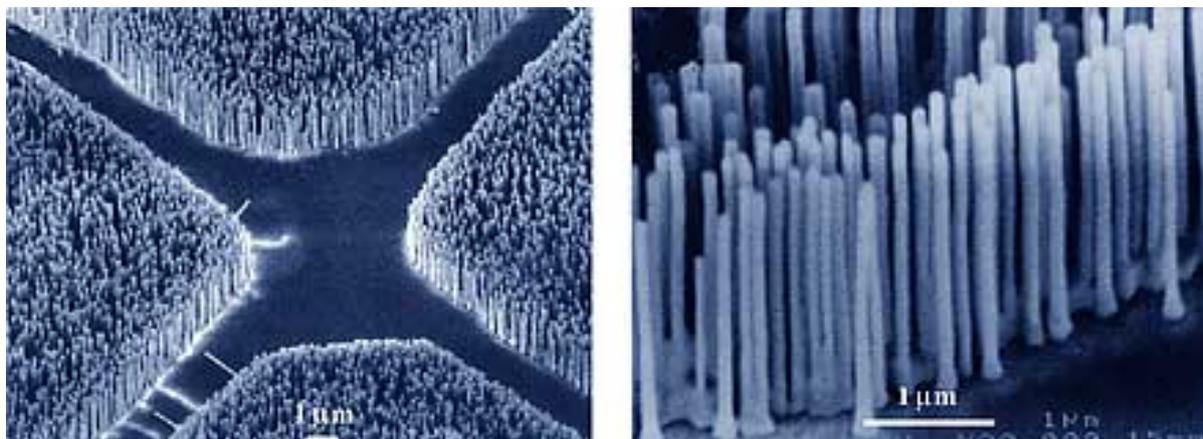
См. статью: В.И. Соколов, Н.А. Бумагин, Э.Г. Раков, И.В. Аношкин, М.Г. Виноградов, Российские нанотехнологии, 2008, т. 3, номер 9-10, с. 84.

А вот как получают наночастицы оксидов.

### Задача 2-4. Нанолазер на основе оксида цинка (Наноолимпиада, 2008)

Оксид цинка, выращенный в виде цилиндрических наностержней диаметром 20 – 150 нм, способен выступать в роли миниатюрного полупроводникового источника лазерного излучения. Эффективность работы такого устройства в целом зависит от формы и взаимного расположения стержней друг относительно друга. Форма и размеры нанокристаллов оксида цинка зависят от скорости испарения вещества и положения подложки – основы, на которой происходит рост кристаллов. Добиться параллельного расположения наностержней оксида цинка удастся, используя метод газофазного химического транспорта паров оксида цинка на подложку из нитрида галлия, покрытую тонким слоем золота.

1. Оцените, сколько атомов цинка входит в состав наностержня диаметром 20 нм и длиной 1 мкм, если известно, что плотность оксида цинка равна  $5.75 \text{ г/см}^3$ .
2. Предложите не менее 4 методов получения оксида цинка.
3. Оксид цинка – очень тугоплавкий ( $t_{\text{пл}} \sim 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Как можно получить пары этого вещества? Предложите два способа.
4. Какие применения может найти нанолазер?



Микрофотографии наностержней оксида цинка при различном увеличении

### Решение

1. Наностержень можно представить в виде цилиндра. Его объем:

$$V = \pi R^2 h = 3.14 \cdot (10^{-6} \text{ см})^2 \cdot 0.1 \text{ см} = 3.14 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3.$$

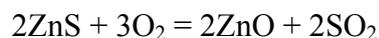
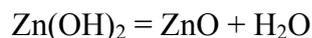
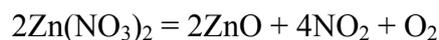
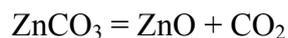
Масса цилиндра:

$$m = \rho V = 5.75 \cdot 3.14 \cdot 10^{-13} = 1.806 \cdot 10^{-12} \text{ г.}$$

$$\nu(\text{ZnO}) = m / M = 1.806 \cdot 10^{-12} / 81 = 2.23 \cdot 10^{-14} \text{ моль,}$$

$$\nu(\text{Zn}) = \nu(\text{ZnO}), N(\text{Zn}) = \nu \cdot N_A = 2.23 \cdot 10^{-14} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 1.34 \cdot 10^{10}.$$

2.  $2\text{Zn} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}$



3. Небольшие количества паров оксида цинка можно получить лазерным разогревом поверхности ZnO. Другой способ – испарение цинка ( $t_{\text{кип}} \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и окисление паров цинка кислородом.

4. Нанолазеры – это высокоэффективные миниатюрные источники света. Они могут найти применение в микроанализе, медицине, системах хранения данных, дисплеях компьютеров. Подсчитано, что замена использующихся сегодня для записи на CD красных лазеров на нанолазеры приведет к возрастанию плотности записи более, чем в тысячу раз.

Рассмотрим способ получения наночастиц с помощью обменных реакций.

### **Задача 2-5. Квантовые точки (Наноолимпиада, 2009)**

Три юных химика Вася, Петя и Дима получили задание синтезировать квантовые точки селенида цинка. «Селен – ближайший аналог серы», – рассуждали они. Поэтому метод получения селенида цинка должен быть близок к методу синтеза сульфида. Из справочника ребята узнали, что селенид цинка – желтое вещество, нерастворимое в воде. При выборе метода синтеза мнения юных химиков разделились. Вася смешал в пробирке крепкие растворы селенида аммония и хлорида цинка, Петя взял вместо селенида аммония селеномочевину  $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$ , а Дима пропустил ток селеноводорода через слабый раствор ацетата цинка с добавленной в него олеиновой кислотой.

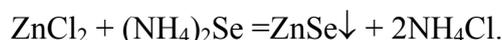
Изучим лабораторные журналы ребят. В лабораторном журнале красного цвета записано, что сразу выпал лимонно-желтый осадок, в тетрадке зеленого цвета сделана запись – «раствор окрасился в желтоватый цвет», а в тетради черного цвета мы читаем «при нагревании пробирки образовалось золотистое зеркало».

1. Что называют квантовыми точками (дайте ответ одной фразой).
2. Какого цвета тетради у ребят? Какой из юных химиков получил квантовые точки?
3. Для чего использовали селеномочевину, олеиновую кислоту?

## Решение

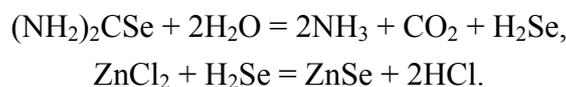
1. Квантовая точка – нанокристалл металла или полупроводника, ограниченный по всем трём пространственным измерениям. Точка должна быть настолько мала, чтобы в ней наблюдались эффекты квантования энергии электронов или дырок.

2. У химика Васи выпадает осадок селенида цинка:



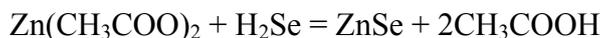
Осадок состоит из сросшихся друг с другом кристаллов селенида цинка, квантовые точки не образуются. Журнал красного цвета.

Химик Петя. Селеномочевина в растворе постепенно гидролизуеться (быстрее при нагревании), образуя селеноводород, который, взаимодействуя с ионами цинка даёт зеркало из селенида цинка:



Журнал черного цвета.

Химик Дима. При малых концентрациях (пропускание селеноводорода) и в присутствии поверхностно-активного вещества (олеиновой кислоты), образуются квантовые точки.



Журнал зеленого цвета.

3. Селеномочевина – источник селеноводорода. Олеиновая кислота защищает поверхность наночастиц и предотвращает их от слипания.

### Раздел 3. Физико-химические свойства наночастиц и наноматериалов

Один из важных принципов нанохимии состоит в том, что к наночастицам можно применять все основные теории «классической» химии, в частности законы химической термодинамики. Первая задача показывает, что для нанотрубок вполне применимо простое термодинамическое понятие «теплота (энтальпия) образования».

#### Задача 3-1. Энтальпия образования углеродных нанотрубок (Наноолимпиада 2008)

Углеродные нанотрубки – один из самых популярных объектов нанохимии. Потенциально они имеют множество применений – в катализе, энергетике, электронике. Для реализации этих возможностей необходимо детально исследовать свойства нанотрубок. Рассмотрим физико-химические свойства одностенных углеродных нанотрубок.

1. Что такое энтальпия образования  $\Delta H_f^\circ(\text{ОТ})$  одностенной углеродной нанотрубки? Напишите уравнение реакции, энтальпия которой равна  $\Delta H_f^\circ(\text{ОТ})$ . В каких единицах можно измерить  $\Delta H_f^\circ(\text{ОТ})$ ?

2. Какой знак имеет эта величина?

3. Предложите по возможности наиболее простой экспериментальный метод определения  $\Delta H_f^\circ$  углеродной нанотрубки.

### Решение

1. Энтальпия образования равна энтальпии реакции образования соединения из простых веществ. В нашем случае это реакция



При любом способе получения образующиеся нанотрубки неоднородны по размерам, поэтому (как и для полимеров) они характеризуются разбросом значений  $n$ . Из-за этого определить моль нанотрубок нельзя и энтальпию образования приходится выражать в единицах энергии на единицу массы, например кДж/г. Общая масса трубок легко измерима.

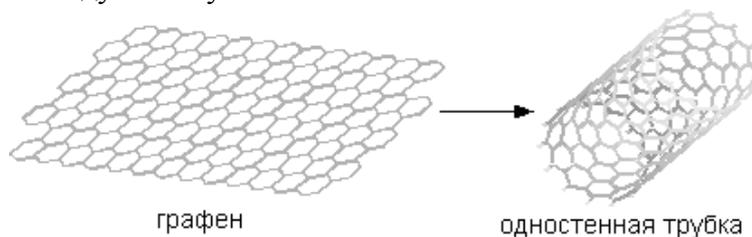
2. Образование нанотрубки из графита можно представить следующим образом:

1) При переходе графита в газовую фазу разрываются связи между отдельными слоями графита;

2) внутри отдельного слоя графита (его называют графеном) происходит разрыв некоторых связей и выделяется прямоугольный кусок;

3) прямоугольник закручивается в пространстве;

4) противоположные края прямоугольника замыкаются друг на друга путем образования связей между шестиугольниками:



Первые три из этих процессов требуют затраты энергии, на последней стадии она выделяется, однако ее недостаточно, чтобы компенсировать даже испарение графита. Поэтому при образовании любой нанотрубки из графита теплота поглощается:  $\Delta H_f^\circ(\text{ОТ})$  – положительная величина, нанотрубки – эндотермические объекты. Именно положительная энтальпия делает нанотрубки термодинамически неустойчивыми относительно графита – именно поэтому они отсутствуют на фазовой диаграмме углерода, где указаны области существования термодинамически наиболее устойчивых фаз.

3. Самый простой способ измерения теплоты образования нанотрубок – измерить энтальпию сгорания грамма трубок с образованием  $\text{CO}_2$ . Согласно одному из следствий закона Гесса, энтальпия реакции равна разности энтальпий сгорания реагентов и продуктов реакции:

$$\Delta H_f^\circ(\text{ОТ}) = \Delta H_{\text{сгорания}}^\circ(\text{графит}) - \Delta H_{\text{сгорания}}^\circ(\text{ОТ}).$$

Свойства наноматериалов существенно зависят от формы и размера частиц. Зависимость термодинамических свойств от размера объясняется наличием дополнительного – поверхностного – давления, которое испытывает вещество в частицах малого размера. Для сферических частиц радиуса  $r$  поверхностное давление описывается формулой:

$$P_{\text{пов}} = \frac{2\sigma}{r}$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение на границе раздела «наночастица – окружающая среда».

Благодаря дополнительному давлению внутри наночастицы давление насыщенного пара над ней выше, чем над макрофазой, образованной тем же самым веществом. В равновесии молярные энергии Гиббса конденсированной фазы – жидкости или твердого вещества ( $G_{\text{конд}}$ ) – и газа, насыщенного пара ( $G_{\text{газ}}$ ) равны:

$$G_{\text{конд}} = G_{\text{газ}}.$$

Зависимость энергии Гиббса газа от его давления имеет вид:

$$G_{\text{газ}} = G_{\text{газ}}^\circ + RT \ln p,$$

где  $G_{\text{газ}}^\circ$  есть стандартная молярная энергия Гиббса газа при стандартном давлении  $p = 1$  бар. Увеличение внутреннего давления приводит к увеличению молярной энергии Гиббса вещества,  $G_{\text{сф}}^*$ , в сферическом образце по сравнению с макрофазой,  $G_{\text{конд}}$ , на величину  $P_{\text{пов}}V_m$ :

$$G_{\text{сф}}^* = G_{\text{конд}} + P_{\text{пов}}V_m = G_{\text{конд}} + 2\sigma V / r,$$

где  $V_m$  – молярный объем вещества в конденсированном состоянии. Давление насыщенного пара над сферической частицей,  $p^*$ , определяется равенством энергий Гиббса частицы и газа:

$$G_{\text{сф}}^* = G_{\text{газ}} = G_{\text{газ}}^\circ + RT \ln p^*$$

где  $p^*$  – давление насыщенного пара над сферическим образцом радиуса  $r$ .

Эти теоретические соотношения позволяют решить следующие три задачи на размерный эффект.

### Задача 3-2. Зависимость давления пара от размера (Международная химическая олимпиада 2007)

1. Давление насыщенного водяного пара при температуре 298 К равно  $3.15 \cdot 10^{-2}$  бар. Рассчитайте давление насыщенного водяного пара над сферическими каплями воды радиусом: а) 1 мкм, б) 1 нм. Поверхностное натяжение воды на границе раздела вода – насыщенный пар при 298 К равно  $0.072 \text{ Дж/м}^2$ .

2. Будем считать, что фаза является макрофазой, если давления насыщенного пара над этой фазой и макрофазой отличаются не более чем на 1%. Рассчитайте минимальный радиус капли воды, при котором ее еще можно считать макрофазой. Сколько молекул содержится в такой капле?

#### Решение

Давление насыщенного пара над сферической каплей,  $p^*$ , определяется равенством энергий Гиббса газа и жидкости:

$$G^*_{\text{жид}} = G_{\text{жид}} + 2\sigma V_m/r = G_{\text{газ}} = G^\circ_{\text{газ}} + RT \ln p^*$$

Аналогичное уравнение для давления пара над макрофазой имеет вид:

$$G_{\text{жид}} = G_{\text{газ}} = G^\circ_{\text{газ}} + RT \ln p$$

Вычитая второе уравнение из первого, находим связь между давлениями пара над каплей и над макрофазой:

$$\begin{aligned} 2\sigma V_m/r &= RT \ln(p^*/p) \\ p^* &= p \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right) \end{aligned}$$

Для расчетов значения всех величин выражаем в системе СИ, то есть радиус – в метрах, объем – в кубометрах и т.д. Молярный объем воды равен:

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

Для капли радиусом 1 мкм давление паров равно:

$$p^* = 3.15 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{2 \cdot 0.072 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{10^{-6} \cdot 8.314 \cdot 298}\right) = 3.15 \cdot 10^{-2} \text{ бар}$$

Оно практически не отличается от давления паров над макрофазой воды.

Для капли радиусом 1 нм отличие давлений очень существенное:

$$p^* = 3.15 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{2 \cdot 0.072 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{10^{-9} \cdot 8.314 \cdot 298}\right) = 8.97 \cdot 10^{-2} \text{ бар}$$

2. Для расчета минимального размера капли решаем неравенство:

$$\frac{p^*}{p} = \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right) \leq 1.01,$$

$$\exp\left(\frac{2 \cdot 0.072 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{r \cdot 8.314 \cdot 298}\right) \leq 1.01$$

$$r \geq 1.05 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 105 \text{ нм.}$$

Радиус капли 105 нм можно считать минимальным радиусом макрофазы. Напомним, что согласно общепринятому определению наночастица должна иметь размер меньше 100 нм хотя бы в одном измерении. Одна из причин для выбора такого граничного значения между макро- и нанофазой – это как раз размерный эффект.

Число молекул воды  $N$  в капле радиусом  $r = 105$  нм можно рассчитать по формуле

$$N = \frac{V}{V_m} N_A = \frac{4\pi r^3}{3V_m} N_A,$$

Здесь  $V_m = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  – молярный объем воды,  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$  – число Авогадро.

$$N = \frac{4\pi \cdot (1.05 \cdot 10^{-7})^3}{3 \cdot 18 \cdot 10^{-6}} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 1.62 \cdot 10^8 = 162 \text{ млн.}$$

Таким образом, если капля воды содержит меньше 162 миллионов молекул, ее можно считать нанофазой.

**Ответ.** 1) а)  $3.15 \cdot 10^{-2}$  бар; б)  $8.97 \cdot 10^{-2}$  бар. 2)  $1.62 \cdot 10^8$ .

### **Задача 3-3. Зависимость температуры кипения от размера (Международная химическая олимпиада 2007)**

Температура кипения бензола при стандартном давлении (1 бар)  $T_{\text{кип}} = 353.3$  К. Температурная зависимость давления насыщенного пара бензола вблизи температуры кипения дается выражением

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

где  $\Delta H_{\text{исп}} = 30720$  Дж/моль – энтальпия испарения бензола. Рассчитайте температуру кипения бензола, находящегося в виде капель радиусом 5.0 нм, при стандартном давлении. Поверхностное натяжение бензола  $0.029$  Дж/м<sup>2</sup>, плотность  $0.890$  г/см<sup>3</sup>.

#### **Решение**

Сначала найдем значение константы в уравнении

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

При температуре кипения  $T_{\text{кип}} = 353.3$  К давление паров бензола равно стандартному, то есть 1 бар:

$$\text{const} = \ln p(T) + \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT} = \ln 1 + \frac{30720}{8.314 \cdot 353.3} = 10.46$$

Обозначим температуру кипения нано-бензола  $T^*$ . При этой температуре давление насыщенного пара над наночастицами  $p^*$  равно стандартному, то есть 1 бар.

$$\ln p^*(T^*) = 0.$$

С другой стороны, используем формулу для связи  $p^*$  и  $p$ :

$$\ln p^*(T^*) = \ln p(T^*) + \frac{2\sigma V_m}{rRT^*} = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^*} + \text{const} + \frac{2\sigma V_m}{rRT^*}$$

Отсюда

$$-\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^*} + \text{const} + \frac{2\sigma V_m}{rRT^*} = 0$$

$$T^* = \frac{\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} - \frac{2\sigma V_m}{rR}}{\text{const}} = \frac{30720 - \frac{2 \cdot 0.029 \cdot \frac{78}{0.890} \cdot 10^{-6}}{5.0 \cdot 10^{-9} \cdot 8.314}}{10.46} = 341.6 \text{ К.}$$

Как видим, изменение размера частиц может уменьшить температуру кипения вещества более, чем на 10 градусов.

**Ответ.** 341.6 К.

#### **Задача 3-4. Размерный эффект (Международная химическая олимпиада 2007)**

Свойства макрофазы и нанofазы, образованных одним и тем же веществом А, различаются. Какие из приведенных величин будут уменьшаться при переходе от макро- к нанofазе?

- 1) температура кипения А при атмосферном давлении;
- 2) давление насыщенного пара А над нанofазой;
- 3) константа равновесия реакции, в которой А является реагентом;
- 4) константа равновесия реакции, в которой А является продуктом.

#### **Решение**

Энергия Гиббса вещества А в нанofазе из-за дополнительного поверхностного давления отличается от энергии жидкости А в макрофазе. Переход к нанofазе увеличивает энергию Гиббса вещества. Увеличение энергии Гиббса приводит к увеличению давления пара и, как следствие, к уменьшению температуры кипения при атмосферном давлении (задача 3 данного раздела).

Константа равновесия реакции  $K$  связана со стандартной энергией Гиббса реакции  $\Delta_r G^\circ$ :

$$RT \ln K = -\Delta_r G^\circ = -\left(G_{\text{прод}}^\circ - G_{\text{реаг}}^\circ\right),$$

где  $G_{\text{прод}}^{\circ}$ ,  $G_{\text{реак}}^{\circ}$  – стандартные молярные энергии Гиббса продуктов и реагентов, соответственно. Если растёт  $G_{\text{прод}}^{\circ}$ , то константа равновесия  $K$  уменьшается, то есть равновесие смещается в сторону исходных веществ.

**Ответ.** 1), 4).

Основной качественный вывод из приведенных выше задач такой. При уменьшении размера наночастиц:

- 1) увеличивается энергия Гиббса вещества;
- 2) растёт давление насыщенных паров над наночастицами;
- 3) уменьшается температура кипения жидкой нанофазы.

Поверхностная энергия, а следовательно и размер частиц оказывают влияние на окислительно-восстановительные свойства вещества. Этому посвящена следующая задача.

### **Задача 3-5. Электрохимия нанокластеров металлов (Международная химическая олимпиада, 2004)**

Свойства нанометровых кластеров металлов отличаются от свойств обычных материалов. Для исследования электрохимических свойств нанокластеров серебра были построены следующие гальванические элементы:



а)  $E_2 = 0.430 \text{ В}$  для нанокластеров  $\text{Ag}_{10}$

б)  $E_3 = 1.030 \text{ В}$  для нанокластеров  $\text{Ag}_5$

1. Рассчитайте произведение растворимости  $\text{AgCl}$ .

Нанокластеры  $\text{Ag}_5$  и  $\text{Ag}_{10}$  состоят из обычных атомов серебра, тем не менее их стандартные электродные потенциалы отличаются от потенциала металлического серебра.

2. Рассчитайте стандартные электродные потенциалы нанокластеров  $\text{Ag}_5$  и  $\text{Ag}_{10}$ .

3. Объясните, почему стандартный потенциал нанокластеров зависит от размера частиц.

4. Определите, что произойдет, если добавить:

а) кластеры  $\text{Ag}_{10}$  и, в другом эксперименте,  $\text{Ag}_5$  в водный раствор с  $\text{pH} = 13$ ;

б) кластеры  $\text{Ag}_{10}$  и, в другом эксперименте,  $\text{Ag}_5$  в водный раствор с  $\text{pH} = 5$ .

Объясните качественно, что произойдет в случае, если реакция возможна.

Необходимые данные:  $E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.800 \text{ В}$ ,  $T = 298.15 \text{ К}$ .

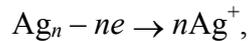
## Решение

Для решения необходимо знать правила записи гальванических элементов, уметь записывать уравнения катодных и анодных полуреакций и применять уравнение Нернста, описывающее зависимость электродного потенциала от концентрации частиц, участвующих в электродной реакции. Узнать обо всем этом можно, например, в главе 3 книги В.В.Еремина «Теоретическая и математическая химия» (М.: МЦНМО, 2007).

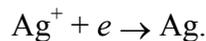
1. Гальванический элемент, описанный в пункте (I), имеет концентрационный характер: и на катоде, и на аноде протекает одна и та же реакция:  $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$ . Электроды отличаются только концентрацией ионов серебра. Пусть в левом электроде  $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = x$  М. Запишем уравнение Нернста:

$$E_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{катод}}(\text{Ag}^+)}{c_{\text{анод}}(\text{Ag}^+)}$$
$$0.170 = \frac{8.314 \cdot 298.15}{96500} \ln \frac{0.01}{x}$$
$$x = 1.336 \cdot 10^{-5}$$
$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = x^2 = 1.785 \cdot 10^{-10} \text{ М}^2$$

2. Если вместо обычной макрофазы серебра в электроде использовать нанокластеры, полярность электродов в данном элементе меняется. В случае нанокластеров на левом электроде (аноде) протекает реакция окисления нанокластеров:



а на правом (катоде) происходит восстановление ионов серебра:



Запишем уравнения Нернста для электродных процессов:

$$E_{\text{прав}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{катод}}(\text{Ag}^+) =$$
$$= 0.800 + \frac{8.314 \cdot 298.15}{96500} \ln(1.336 \cdot 10^{-5}) = 0.512 \text{ В}$$
$$E_{\text{лев}} = E_{n\text{Ag}^+/\text{Ag}_n}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln c_{\text{анод}}(\text{Ag}^+)^n =$$
$$= E_{n\text{Ag}^+/\text{Ag}_n}^\circ + \frac{8.314 \cdot 298.15}{96500} \ln 0.01 = E_{n\text{Ag}^+/\text{Ag}_n}^\circ - 0.118 \text{ (В)}$$

ЭДС элемента равна разности потенциалов правого и левого электродов:

$$E_2 = E_{\text{прав}} - E_{\text{лев}} = 0.512 - E_{10\text{Ag}^+/\text{Ag}_{10}}^\circ + 0.118 = 0.430 \text{ В}$$
$$E_{10\text{Ag}^+/\text{Ag}_{10}}^\circ = 0.200 \text{ В}$$

$$E_3 = E_{\text{прав}} - E_{\text{лев}} = 0.512 - E_{5\text{Ag}^+/\text{Ag}_5}^{\circ} + 0.118 = 1.030 \text{ В}$$

$$E_{5\text{Ag}^+/\text{Ag}_5}^{\circ} = -0.400 \text{ В}$$

Мы видим явную зависимость стандартного электродного потенциала от размера нанокластеров серебра.

3. Стандартный электродный потенциал полуреакции  $n\text{Ag}^+ + ne = \text{Ag}_n$  увеличивается с размером частиц (то есть, с ростом  $n$ ) до тех пор, пока не достигает значения 0.800 В для объемной фазы серебра. Потенциал меньше для частиц маленького размера, так как у них большая доля атомов на поверхности, а процесс кристаллизации энергетически менее выгоден для поверхностных атомов. Поэтому энергия Гиббса образования металлического серебра для таких частиц – больше (то есть, менее отрицательная), чем для объемных, поэтому стандартный электродный потенциал ниже. Интересно, что зависимость потенциала от числа атомов в кластере – немонотонная. У кластеров определенного размера электродный потенциал может быть достаточно большим благодаря тому, что эти кластеры имеют замкнутую оболочку («магическое число» атомов) и обладают особой устойчивостью.

4. а) В водном растворе с  $\text{pH} = 13$  потенциал водородного электрода равен:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln c(\text{H}^+)^2 = -0.0591 \cdot \text{pH} = -0.769 \text{ В}$$

Этот потенциал намного меньше, чем стандартные потенциалы для обоих кластеров серебра (0.200 В для  $\text{Ag}_{10}$  и  $-0.400$  В для  $\text{Ag}_5$ ), поэтому ионы водорода не смогут окислить кластеры серебра. В растворе ничего не будет происходить.

б) В водном растворе с  $\text{pH} = 5$  потенциал водородного электрода равен:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.0591 \cdot \text{pH} = -0.296 \text{ В}$$

Это меньше, чем 0.200 В, но больше, чем  $-0.400$  В. Следовательно, ионы водорода будут окислять кластеры  $\text{Ag}_5$  до  $\text{Ag}^+$



но не смогут окислить кластеры  $\text{Ag}_{10}$ . Кластеры из пяти атомов серебра в растворе с  $\text{pH} = 5$  будут растворяться с выделением водорода (!).

**Ответ.** 1)  $1.785 \cdot 10^{-10}$ . 2) 0.200 В,  $-0.400$  В.

#### Раздел 4. Применение наночастиц и наноматериалов

Наночастицы уже нашли многочисленные применения – их используют для создания сплавов, керамик и композитов с улучшенными свойствами, смазочных и абразивных материалов, покрытий и защитных пленок. На их основе делают сорбенты с

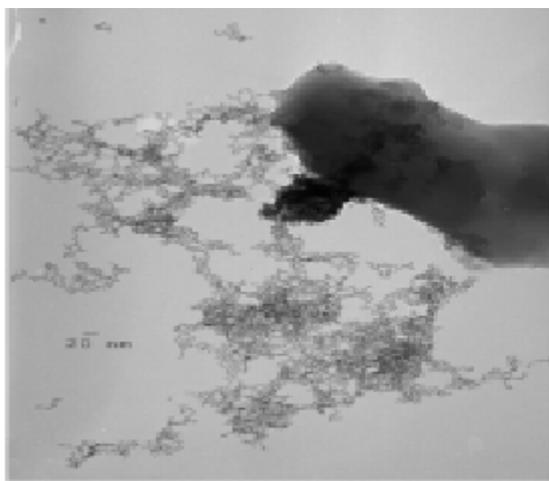
уникальными адсорбционными свойствами и фильтры для очистки жидкостей на основе наноструктурированных мембран.

Мы рассмотрим две потенциально очень широкие области применения наночастиц – в качестве катализаторов и материалов для хранения водорода. Для решения задач требуется знание основных понятий химической кинетики и катализа.

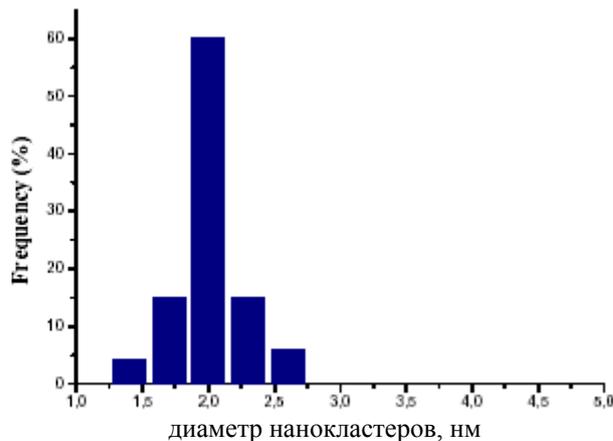
#### **Задача 4-1. Нанокластеры палладия (Международная химическая олимпиада, 2003)**

В последнее десятилетие большой интерес вызывают нанокластеры, которые представляют собой почти монодисперсные металлические частицы, имеющие диаметр менее 10 нм. Эти «кусочки вещества» имеют большие перспективы в качестве новых типов высокоактивных и селективных катализаторов.

Наиболее распространенный метод анализа нанокластеров – просвечивающая электронная микроскопия (transmission electron microscopy, TEM), в том числе – высокого разрешения (high-resolution, HR-TEM). Этот метод позволяет непосредственно наблюдать размеры, форму, дисперсность, структуру и морфологию нанокластеров (рис.).



**а**

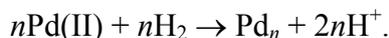


**б**

(а) Изображение стабилизированных полимером нанокластеров Pd, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

(б) Распределение нанокластеров Pd по диаметрам.

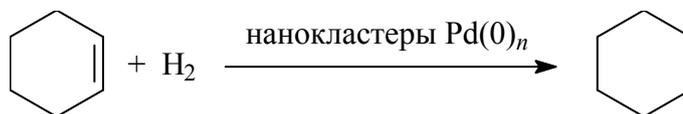
1. Нанокластеры Pd(0) получают прямой реакцией комплекса Pd(II)-полимер (1 мМ водный раствор) с газообразным водородом:



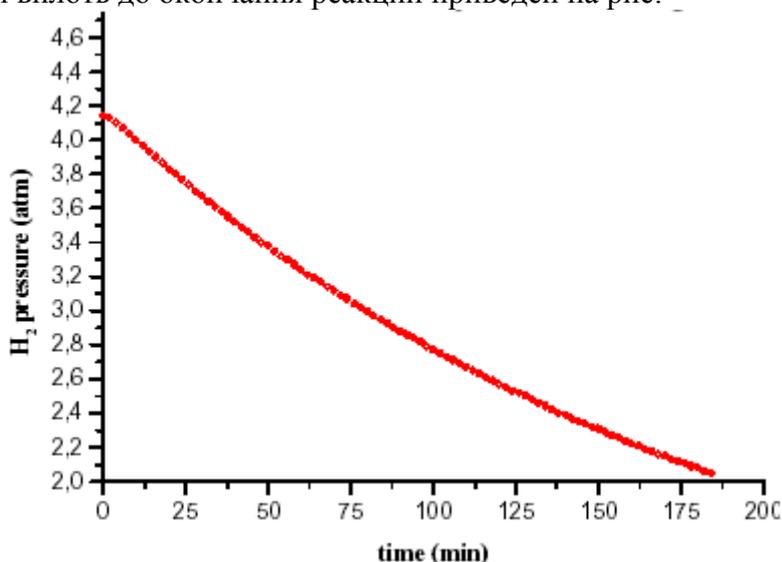
Просвечивающая электронная микроскопия показывает, что изолированные нанокластеры Pd<sub>n</sub> представляют собой сферические частицы, защищенные полимером, со

средним диаметром 2.05 нм. Рассчитайте число атомов палладия ( $N$ ) в кластере. Имеют ли эти кластеры полностью заполненную оболочку? Рассчитайте число оболочек ( $n$ ) в нанокластерах. Плотность палладия  $\rho = 12.02 \text{ г/см}^3$ .

2. Каталитическая активность нанокластеров  $\text{Pd}(0)_n$ , стабилизированных полимером, наблюдается в реакции каталитического гидрирования олефинов, например циклогексена:



В реактор высокого давления общим объемом  $400 \text{ см}^3$  поместили образец стабилизированного полимером  $\text{Pd}_n$ , содержащий 50 мкмоль Pd и растворенный в  $50 \text{ см}^3$  ацетона; к раствору добавили  $5.0 \text{ см}^3$  циклогексена. Затем реактор продули несколько раз очищенным  $\text{H}_2$  и создали давление  $\text{H}_2$  около 4 атм. В течение реакции раствор непрерывно перемешивали при постоянной температуре  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . График зависимости давления водорода от времени вплоть до окончания реакции приведен на рис. \_



Кривая поглощения водорода. Температура  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , 50 мкмоль Pd,  $5.0 \text{ см}^3$  циклогексена

Рассчитайте степень конверсии (%) циклогексена. Плотность  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ :  $\rho = 0.81 \text{ г/см}^3$ .

3. Считая, что только каталитическую активность проявляют только атомы Pd, находящиеся на поверхности нанокластеров, рассчитайте: (а) число оборотов (TON):  $\text{TON} = \text{количество израсходованного H}_2 \text{ (моль)} / \text{количество каталитически активного Pd (моль)}$ ; (б) частоту оборотов (TOF):  $\text{TOF} = \text{количество израсходованного H}_2 \text{ (моль)} / \text{количество каталитически активного Pd (моль)} / \text{время реакции (мин)}$ .

## Решение

1. На один атом палладия приходится объем:

$$V_{\text{ат}} = \frac{V_m}{N_A} = \frac{M}{\rho N_A} = \frac{106.4}{12.02 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = 1.47 \cdot 10^{-23} \frac{\text{см}^3}{\text{атом}}.$$

В кластере диаметром 2.05 нм содержится

$$N = \frac{V}{V_{\text{ат}}} = \frac{\frac{\pi d^3}{6}}{V_{\text{ат}}} = \frac{\pi (2.05 \cdot 10^{-7})^3}{1.47 \cdot 10^{-23}} = 307 \text{ атомов.}$$

Это число близко к «магическому» числу 309 при  $n = 4$  (см. задачу 2-10). Можно считать, что данные кластеры имеют практически замкнутую оболочку.

2. Из кривой поглощения водорода видно, что в течение реакции давление водорода упало с 4.1 до 2 атм. Доступный водороду объем реактора равен  $400 - 50 - 5 = 345 \text{ см}^3$ . Количество израсходованного водорода:

$$\nu(\text{H}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{2.1 \cdot 101.3 \cdot 0.345}{8.314 \cdot 303} = 0.029 \text{ моль}.$$

Столько же циклогексена вступило в реакцию гидрирования. Исходное количество циклогексена:

$$\nu_{\text{исх}}(\text{C}_6\text{H}_{10}) = \frac{m}{M} = \frac{5.0 \cdot 0.81}{82} = 0.049 \text{ моль}$$

Степень конверсии:

$$\eta(\text{C}_6\text{H}_{10}) = \frac{\nu_{\text{прореаг}}}{\nu_{\text{исх}}} = \frac{0.029}{0.049} = 0.59 = 59\%$$

3. Доля атомов палладия на поверхности нанокластеров составляет  $160/307 = 0.521$ . Общее количество палладия, по условию, 50 мкмоль.

а) Число оборотов показывает, сколько молекул реагента превращается на одном активном центре катализатора. Активным центром считается атом на поверхности:

$$\text{TON} = \frac{\nu_{\text{прореаг}}(\text{H}_2)}{\nu_{\text{пов}}(\text{Pd})} = \frac{0.029}{0.521 \cdot 50 \cdot 10^{-6}} = 1110$$

б) Судя по кривой поглощения водорода, время реакции – примерно 185 мин. Частота оборотов:

$$\text{TON} = \frac{\text{TON}}{t} = \frac{1110}{185} = 6.0 \text{ мин}^{-1}$$

**Ответ.** 1) 307,  $n = 4$ . 2) 59%. 3) 1110;  $6.0 \text{ мин}^{-1}$ .

Следующая задача посвящена фотокатализаторам.

### Задача 4-2. Фотокатализ наночастицами (Наноолимпиада, 2009)

В одной из научных лабораторий исследовали кинетику фотоокисления тиофена, растворенного в смеси н-октан/вода = 1:1, кислородом воздуха в присутствии катализатора – порошка  $\text{TiO}_2$ .

1. Почему исследователей заинтересовал такой раствор? Какую роль в нем играет вода? Напишите уравнение полного окисления тиофена кислородом в растворе.

2. Результаты кинетических экспериментов приведены в таблице:

Масса $\text{TiO}_2$ (г) на 100 мл раствора	Зависимость концентрации тиофена $c$ (мг/л) от времени $t$ (ч)
0	$\ln c(t) = -0.159t + \text{const}$
0.05	$\ln c(t) = -0.334t + \text{const}$
0.1	$\ln c(t) = -0.641t + \text{const}$
0.15	$\ln c(t) = -0.447t + \text{const}$

Каково оптимальное количество катализатора? Предположите, почему увеличение массы катализатора выше этого значения тормозит реакцию.

3. При оптимальном количестве катализатора:

- определите порядок реакции окисления тиофена;
- рассчитайте константу скорости и период полураспада тиофена;
- используя уравнение Аррениуса, оцените, насколько катализатор снижает энергию активации.

### Решение

1. Данная смесь моделирует бензин, полученный каталитическим крекингом нефти. Тиофен



– одна из главных серосодержащих примесей в таком бензине. Задача состоит в удалении этой примеси из бензина. Один из способов – фотоокисление.

Вода необходима для производства свободных радикалов  $\text{OH}$ , ускоряющих реакцию окисления тиофена. При полном окислении в присутствии воды сера переходит в сульфат-ион:



2. С наибольшей скоростью концентрация тиофена убывает при содержании катализатора 0.1 г на 100 мл раствора. Это и есть оптимальное количество. Исследователи, которые провели этот эксперимент, считают, что при большем количестве  $\text{TiO}_2$  рассеивает УФ излучение. Возможно и другое объяснение: при большем количестве катализатора сера, образующаяся при неполном окислении тиофена, будет отравлять катализатор.

3. Зависимость концентрации тиофена от времени при оптимальном количестве катализатора описывается уравнением:

$$\ln c(t) = -0.641t + \text{const}$$

а) Это уравнение описывает кинетику разложения по реакции 1-го порядка:

$$c(t) = c(0)e^{-kt}$$

или

$$\ln c(t) = -kt + \ln c(0)$$

(см. В.В.Еремин, Теоретическая и математическая химия для школьников. – М.: МЦНМО, 2007, с. 266, 267).

б) Сравнивая последнее уравнение с экспериментальной зависимостью, находим константу скорости:

$$k = 0.641 \text{ ч}^{-1}$$

и период полураспада тиофена:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = 1.08 \text{ ч} = 65 \text{ мин.}$$

в) Без катализатора константа скорости равна  $0.159 \text{ ч}^{-1}$ , а с катализатором –  $0.641 \text{ ч}^{-1}$ . Выигрыш в скорости связан с понижением энергии активации  $\Delta E$  (см. В.В.Еремин, Теоретическая и математическая химия для школьников, с. 341):

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} = e^{\Delta E/(RT)},$$

откуда

$$\Delta E = RT \ln \frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}}$$

В задаче температура не указана. Понятно, что она невелика, так как реакция идет в жидком растворе. Для оценки разницы энергий примем комнатную температуру  $T = 298 \text{ К}$ :

$$\Delta E = 8.314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{0.641}{0.159} = 3500 \text{ Дж/моль} = 3.5 \text{ кДж/моль.}$$

**Ответ.** 2) 0.1 г. 3) а) Первый порядок; б)  $0.641 \text{ ч}^{-1}$ , 65 мин; в) 3.5 кДж/моль.

Очень важная перспективная область применения наночастиц – водородная энергетика. Наноматериалы используются и в катализаторах для водородных топливных элементов, и в устройствах для хранения водорода. Последний мотив и рассматривается в следующей задаче. Наряду с проблемами нанохимии, в ней обсуждаются и

важные термодинамические вопросы энергетики. В частности, показано, что теплота реакции связана с изменением энтальпии, а полезная работа – с изменением энергии Гиббса.

В этой задаче требуется самостоятельно найти термодинамическую информацию. Приведем две полезные ссылки: 1) база данных ИВТАН на сайте Химического факультета МГУ: <http://www.chem.msu.su/rus/handbook/ivtan/welcome.html>, 2) база данных Национального института стандартов США: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

### **Задача 4-3. Нанотрубки для водородной энергетики (Наноолимпиада, 2008)**

Водород считается самым перспективным синтетическим топливом: он – легкий, энергоемкий, достаточно доступный и экологический чистый: продукт его окисления – чистая вода.

1. Сравните удельные теплоты сгорания (кДж/г) водорода, углерода и углеводородов – метана и бензина ( $C_8H_{18}$ ). Продуктами сгорания считайте углекислый газ и жидкую воду. Необходимые термодинамические данные найдите самостоятельно. Какое топливо наиболее энергоемко?

2. Максимальная полезная работа, совершаемая с помощью химической реакции, равна уменьшению энергии Гиббса реакции. Вычислите максимальную работу, совершаемую при сгорании 1 кг водорода электродвигателем, связанным с водородным топливным элементом. Какое расстояние может проехать за счет этой энергии автомобиль массой 1000 кг, если КПД электродвигателя равен 50%? Необходимые термодинамические данные найдите самостоятельно. Коэффициент трения примите равным 0.1.

Одна из глобальных проблем водородной энергетики – компактное и безопасное хранение водорода. Идеальное устройство для хранения водорода должно содержать большой процент водорода в небольшом объеме и легко отдавать его по мере необходимости. Один из подходов к решению этой проблемы основан на использовании углеродных материалов, в частности нанотрубок.

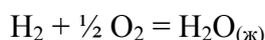
3. В каком химическом соединении массовая доля водорода максимальна? Чему она равна? Рассматриваются только наиболее распространенные изотопы элементов.

4. Один из механизмов поглощения водорода нанотрубками – хемосорбция, то есть адсорбция водорода  $H_2$  на поверхности трубки с последующей диссоциацией и образованием химических связей C–H. Чему равна максимально возможная массовая доля водорода в нанотрубках, которая может быть получена путем хемосорбции? Чему равна доля связанных с водородом атомов углерода, если массовая доля водорода составляет 6.5%?

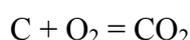
5. Хемосорбция не очень удобна для связывания водорода, так как трудно извлечь связанный водород: связи С–Н полностью разрываются лишь при 600 °С. Гораздо более удобным механизмом для связывания является обратимая физическая адсорбция молекулярного водорода посредством ван-дер-ваальсова взаимодействия. Используя геометрические представления, оцените, какова будет массовая доля водорода  $H_2$ , плотно заполнившего внутреннюю полость длинной углеродной нанотрубки диаметром  $d$  нм и длиной  $l$  нм ( $l \gg d \gg 1$ ). Поверхность нанотрубки образована правильными шестиугольниками со стороной 0.142 нм. Молекулу водорода считайте шаром диаметром 0.3 нм.

### Решение

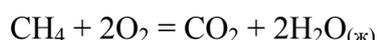
1.



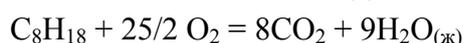
$$Q = -\Delta H = 286 \text{ кДж/моль } H_2 = 143 \text{ кДж/г } H_2$$



$$Q = -\Delta H = 393 \text{ кДж/моль } C = 33 \text{ кДж/г } C$$



$$Q = -\Delta H = 890 \text{ кДж/моль } CH_4 = 56 \text{ кДж/г } CH_4$$



$$Q = -\Delta H = 5616 \text{ кДж/моль } C_8H_{18} = 49 \text{ кДж/г } C_8H_{18}$$

Водород имеет наибольшую удельную теплоту сгорания.

2. Для реакции  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O_{(ж)}$ , которая протекает в водородном топливном элементе, изменение энергии Гиббса при 298 К равно:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -286 - 298 \cdot (-163 \cdot 10^{-3}) = -237 \text{ кДж/моль } H_2 = -119 \text{ кДж/г } H_2.$$

При сгорании 1 кг  $H_2$  с кпд 50% совершается работа:  $W = 119 \cdot 10^3 \cdot 0.5 = 59 \cdot 10^3$  кДж.

Расстояние равно работе, деленной на силу трения:

$$l = \frac{W}{F_{тр}} = \frac{W}{k_{тр} mg} = \frac{59 \cdot 10^6}{0.1 \cdot 1000 \cdot 9.8} = 60200 \text{ м} = 60 \text{ км}.$$

3. Наибольшая массовая доля водорода – в метане,  $CH_4$ . Она составляет 25%.

4. Каждый атом углерода в графите или нанотрубке может присоединить один атом водорода. В этом случае массовая доля водорода максимальна и равна  $1 / (1+12) = 0.077 = 7.7\%$ .

Пусть 1 моль С присоединил  $x$  моль Н, тогда массовая доля водорода составит:

$$\omega(H) = \frac{x}{x+12} = 0.065,$$

откуда  $x = 0.83$ . Доля связанных атомов углерода составит 83%, то есть примерно 5/6.

5. Нанотрубка имеет форму цилиндра длиной  $l$  и диаметром  $d$ . Объем трубки  $V = \pi d^2 l / 4$ , ее поверхность  $S = \pi d l$ . Число шестиугольников на поверхности трубки равно отношению площади трубки к площади шестиугольника:

$$N_{\text{шестиуг.}} = \frac{S}{S_{\text{шестиуг.}}} = \frac{\pi d l}{\frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot 0.142^2} = 60 d l.$$

Каждый атом углерода принадлежит трем шестиугольникам, следовательно на один шестиугольник приходится  $6/3 = 2$  атома углерода, значит общее число атомов С в нанотрубке:  $N_C = 120dl$ .

Найдем число молекул водорода. Известно, что шары при плотнейшей упаковке занимают 74% от объема пространства. Число шаров в полости трубки равно отношению 74% объема трубки к объему молекулы:

$$N_{H_2} = \frac{0.74 \cdot V}{V_{H_2}} = \frac{0.74 \cdot \frac{\pi d^2 l}{4}}{\frac{1}{6} \cdot \pi \cdot 0.3^3} = 41d^2 l$$

Массовая доля водорода:

$$\omega(H_2) = \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_C} = \frac{2N_{H_2}}{2N_{H_2} + 12N_C} = \frac{82d^2 l}{82d^2 l + 1440dl} = \frac{d}{d + 17.6},$$

где  $d$  выражено в нм. При диаметре 3 нм массовая доля водорода внутри трубки может достигать 15%.

**Ответ.** 1. Водород. 2. 119 кДж; 60 км. 3. В метане, 25%. 4. 83%. 5. 15%.

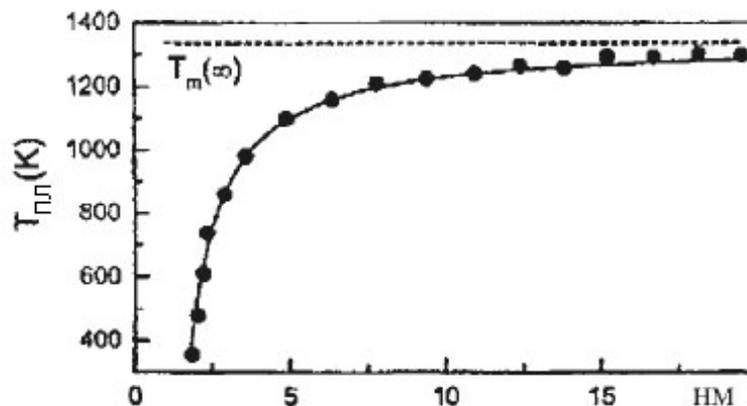
### Задачи для самостоятельного решения

1. Какие элементы из перечисленных ниже могут образовать наночастицы при обычных условиях? Почему нельзя получить наночастицы из остальных элементов. Элементы: азот, сера, иод, молибден, платина. *Ответ.* Mo, Pt, S.
2. Определите формулу наночастицы золота  $Au_n$ , которая в 344 раза тяжелее атома серы. *Ответ.*  $Au_{56}$ .
3. Сколько наночастиц  $Au_{55}$  теоретически можно получить из 1.0 нг хлорида золота  $AuCl_3$ ? *Ответ.*  $3.61 \cdot 10^{10}$ .
4. Рассчитайте число атомов золота в 6 нмоль золота, число атомов кислорода в 10 нмоль кремнезема  $SiO_2$ . *Ответ.*  $3.6 \cdot 10^{15}$ ,  $1.2 \cdot 10^{16}$ .
5. Чему равна максимально возможная масса углеродных нанотрубок, которые можно получить из 1.00 г графита? *Ответ.* 1.00 г.
6. При каком минимальном  $n$  размер частицы  $Au_n$  может попасть в нанодиапазон? Радиус атома золота – 136 пм. (пико =  $10^{-12}$ ). *Ответ.*  $n = 4$ .

7. Имеются два наноматериала одного и того же химического состава, состоящие из частиц сферической формы. Средний радиус частиц первого материала – 20 нм, а второго – 100 нм. Какой из двух материалов имеет большую удельную поверхность и во сколько раз? *Ответ. Первый – в 5 раз.*
8. Наночастицы золота известны своими каталитическими свойствами. Сколько наночастиц состава Au<sub>8</sub> можно получить из 2.5 см<sup>3</sup> металла? Плотность золота составляет 19.3 г/см<sup>3</sup>. *Ответ.  $1.84 \cdot 10^{22}$ .*
9. Наночастица, содержащая 55 атомов золота, имеет диаметр 1.4 нм. Оцените радиус атома золота, считая, что атомы в наночастице занимают 70% ее объема. *Ответ. 0.16 нм.*
10. Наночастицы серебра, в отличие от обычного серебра, способны растворяться в уксусной кислоте с выделением водорода. Напишите уравнение этой реакции.
11. Напишите уравнения или схемы химических реакций, которые можно использовать для получения наночастиц: а) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б) TiO<sub>2</sub>; в) Pd; г) Au; д) Li; е) ZnSe.
12. Углеродные нанотрубки были получены в 1991 году испарением графита в электрической дуге с последующим водяным охлаждением. Другой способ получения углеродных нанотрубок – высокотемпературное разложение бензола. В каком случае речь идет о физическом, а в каком – о химическом осаждении из газовой фазы?
13. Магнитную жидкость на основе магнетита можно получать, продувая кислород через раствор хлорида железа(II) с добавленным в него аммиаком. Запишите уравнение реакции. Рассчитайте массу оксида железа(II, III), которую можно получить из 254 г 10%-ного раствора хлорида железа(II). *Ответ. 15.5 г.*
14. Для очистки нефти от серосодержащих соединений предложено использовать нанокатализаторы, состоящие из частиц молибдена, нанесенных на поверхность золота. Катализатор получают методом химического осаждения из газовой фазы, используя гексакарбонил молибдена в качестве прекурсора. Напишите уравнение реакции, протекающей при химическом осаждении.
15. Один из методов получения коллоидного родия заключается в нагревании водно-метанольного раствора хлорида родия(III) и поливинилацетата в атмосфере азота или аргона. Напишите уравнение протекающей при этом реакции, если известно,

что фильтрат, полученный после удаления наночастиц, способен восстанавливать серебро из аммиачного раствора его оксида.

16. Общий метод получения наночастиц простых веществ состоит в испарении элемента с последующим резким охлаждением при попадании паров в вакуумированную камеру. При испарении элементов **X** и **Y**, атомные массы которых различаются в 4.65 раза, образуются нанокластеры, имеющие размер 0.7–3 нм. Элемент **X** образует достаточно широкий набор кластеров разного размера. Для **Y** основной вклад вносят две частицы, массы которых соотносятся как 1.1667:1. Кластеры **X** моментально сгорают при контакте с кислородом воздуха, в то время как слиток элемента **X** вполне устойчив на воздухе. Напротив, поведение элемента **Y** по отношению к кислороду в целом не зависит от размера его частиц: они устойчивы при комнатной температуре, но окисляются при нагревании. Определите элементы **X** и **Y** и состав наночастиц **Y**. *Ответ. Fe, C, C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>.*
17. Оцените толщину пленки наноалмаза, полученной методом химического осаждения из метана на поверхности субстрата размером 10x10 см в камере объемом 3 л при температуре 1000 К, если исходное давление метана составляло 18 мм рт. ст. Плотность алмаза равна 3.52 г/см<sup>3</sup>. *Ответ. 295 нм.*
18. Зависимость температуры плавления наночастиц золота от размера частиц имеет вид:



Точками обозначены экспериментальные данные, гладкая кривая рассчитана по теоретическому уравнению. Какое это уравнение? ( $T_{пл}(\infty)$  – температура плавления объемной фазы,  $C$  – положительная константа,  $C \neq 1$ ).

а)  $T_{пл}(r) = T_{пл}(\infty) \left( 1 - \frac{C}{r} \right)$

б)  $T_{пл}(r) = T_{пл}(\infty) \left( 1 + \frac{C}{r} \right)$

$$\text{в) } T_{\text{ин}}(r) = T_{\text{ин}}(\infty)(1 + Cr)$$

$$\text{г) } T_{\text{ин}}(r) = T_{\text{ин}}(\infty)(C - e^{-r})$$

*Ответ. а).*

19. Считая, что активность гетерогенного катализатора пропорциональна его поверхности, определите, во сколько раз надо уменьшить размер частиц катализатора, чтобы сократить его количество в 4 раза, но сохранить активность. Частицы считайте сферическими. *Ответ. В 4 раза.*
20. Реакция  $\text{CO} + \text{NO}$  в присутствии нанокластеров палладия  $\text{Pd}_{20-30}$  протекает при 300 К, что на 150 К ниже температуры реакции, катализируемой монокристаллами металла. Используя уравнение Аррениуса для константы скорости, оцените, во сколько раз кластеры уменьшают энергию активации по сравнению с монокристаллами (считайте, что значение  $A$  не зависит от размера частиц Pd). *Ответ. В 1.5 раза.*
21. Для заправки электромобиля с водородным топливным элементом необходимо 4 кг водорода. Рассчитайте объем резервуара для хранения такого количества водорода в виде: а) газа под давлением 200 атм при комнатной температуре; б) жидкого водорода ( $\rho = 71 \text{ г/л}$ ); в) металлгидрида  $\text{LaNi}_5\text{H}_{6.5}$  ( $\rho = 6.5 \text{ г/см}^3$ ); г) металлгидрида  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  ( $\rho = 3.0 \text{ г/см}^3$ ). *Ответ. а) 245 л; б) 56 л; в) 42 л; г) 37 л.*
22. Двумерный наноматериал графан представляет собой полностью гидрированную графитовую плоскость. Определите брутто-формулу графана. Графан предлагается использовать для хранения водорода. Важнейшая характеристика метода хранения – это отношение массы «сохраняемого водорода» к массе «контейнера». Чем больше это отношение, тем лучше. Где выгоднее хранить водород – в графане или в стальном баллоне весом 10 кг, объёмом 20 л под давлением 100 бар при комнатной температуре? *Ответ. СН; в графане.*

Авторы задач, использованных в данном пособии: М.В.Коробов, А.А.Дроздов, И.В.Трушков, В.В.Еремин. Все задачи и решения приведены с разрешения их авторов.