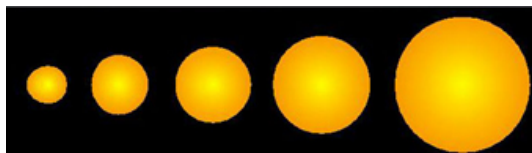


Размерный эффект – как улучшить растворимость в воде и кислотах



Одно из главных явлений в наномире – зависимость свойств наночастиц от их размера, так называемый «размерный эффект». При уменьшении размера меняются различные свойства – оптические, электронные, химические, термодинамические. Последние – благодаря тому, что маленькие частицы находятся под дополнительным, поверхностным давлением, которое для сферических частиц радиуса r равно:

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

где σ – поверхностное натяжение на границе с окружающей средой. Это давление увеличивает энергию Гиббса на величину $P_{\text{пов}}V$ и, как следствие, влияет на температуры плавления, кипения, растворимость, окислительно-восстановительные свойства.

1. В какую сторону смещается равновесие в насыщенном растворе $X_{(\text{тв})} \rightleftharpoons X_{(\text{р-р})}$ при измельчении частиц $X_{(\text{тв})}$ до нанометровых размеров? Объясните.

Зависимость растворимости наночастиц в воде от их радиуса, $s(r)$ описывается уравнением:

$$s(r) = s(\infty) \exp\left(\frac{P_{\text{пов}} V_m}{RT}\right),$$

где $s(\infty)$ – обычная растворимость объемной фазы вещества, V_m – молярный объем.

2. Используя приведенные ниже данные, определите, при каком размере частиц пирита его растворимость превысит растворимость обычной объемной фазы: а) на 1%, б) в 1000 раз?

3. Каков должен быть размер частиц AgBr, чтобы его растворимость (в моль/л) стала такой же, как у AgCl (объемной фазы)?

Поверхностное давление влияет и на окислительно-восстановительные свойства твердой фазы. При уменьшении размера частиц металла стандартный электродный потенциал Me^{n+}/Me уменьшается и восстановительная способность металла растет:

$$E^\circ(r) = E^\circ(\infty) - \frac{P_{\text{пов}} V_m}{nF},$$

$F = 96500$ Кл/моль – постоянная Фарадея.

4. Каков должен быть размер частиц серебра, чтобы оно растворялось в кислотах при $\text{pH} = 0$ с выделением водорода? Для серебра стандартный электродный потенциал

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0.800 \text{ В.}$$

Справочные данные (температура – 298 К):

Вещество	σ , Дж/м ²	ρ , г/см ³	ПР
AgCl(тв)			$1.8 \cdot 10^{-10}$
AgBr(тв)	0.104	6.48	$4.9 \cdot 10^{-13}$
FeS ₂ (тв)	4.73	5.02	
Ag(тв)	0.89	10.50	

Максимальная оценка – 10 баллов

Решение

1. При измельчении увеличивается энергия Гиббса твердого вещества, поэтому равновесие смещается вправо. (1 балл)

2. Молярный объем FeS_2 : $V_m = M / \rho = 120 / 5.02 = 23.9 \text{ см}^3/\text{моль}$.

а) Если растворимость увеличилась на 1% по сравнению с объемной фазой, то

$$\exp\left(\frac{P_{\text{пов}} V_m}{RT}\right) = 1.01$$

$$\frac{P_{\text{пов}} V_m}{RT} = \ln(1.01)$$

$$\frac{2\sigma V_m}{rRT} = \ln(1.01)$$

$$r = \frac{2\sigma V_m}{\ln(1.01)RT} = \frac{2 \cdot 4.73 \cdot 23.9 \cdot 10^{-6}}{\ln(1.01) \cdot 8.314 \cdot 298} = 9.17 \cdot 10^{-6} \text{ м} = \mathbf{9.17 \text{ мкм}}$$

То, что размерный эффект начинается не с нано-, а с микрометров, обусловлено большим поверхностным натяжением пирита.

(2 балла)

б) Растворимость наночастиц – в 1000 раз больше, чем у объемной фазы. Вычисления аналогичны п. (а):

$$\exp\left(\frac{P_{\text{пов}} V_m}{RT}\right) = 1000$$

$$r = \frac{2\sigma V_m}{\ln(1000)RT} = \frac{2 \cdot 4.73 \cdot 23.9 \cdot 10^{-6}}{\ln(1000) \cdot 8.314 \cdot 298} = 1.32 \cdot 10^{-8} \text{ м} = \mathbf{13.2 \text{ нм}}$$

(2 балла)

3. Для галогенидов серебра ПР равно квадрату растворимости: $\text{ПР} = s^2$, поэтому

растворимость объемной фазы AgBr меньше, чем AgCl , в $\left(\frac{1.8 \cdot 10^{-10}}{4.9 \cdot 10^{-13}}\right)^{1/2} = 19$ раз.

Следовательно, надо за счет уменьшения размера увеличить растворимость AgBr в 19 раз.

Молярный объем AgBr : $V_m = M / \rho = 188 / 6.48 = 29.0 \text{ см}^3/\text{моль}$. Дальше – вычисления аналогичны п. 1:

$$\exp\left(\frac{P_{\text{пов}} V_m}{RT}\right) = 19$$

$$\frac{2\sigma V_m}{rRT} = \ln(19)$$

$$r = \frac{2\sigma V_m}{\ln(19)RT} = \frac{2 \cdot 0.104 \cdot 29.0 \cdot 10^{-6}}{\ln(19) \cdot 8.314 \cdot 298} = 8.3 \cdot 10^{-10} \text{ м} = \mathbf{0.83 \text{ нм}}$$

Частица такого размера содержит всего несколько десятков атомов.

(2 балла)

4. Для того, чтобы серебро растворялось в кислотах с выделением водорода, стандартный электродный потенциал Ag^+/Ag должен быть меньше стандартного потенциала водородного электрода $2\text{H}^+/\text{H}_2$, который, по определению, равен 0 В.

$$E^\circ(\infty) - \frac{P_{\text{пов}} V_m}{nF} < 0.$$

Молярный объем Ag : $V_m = M / \rho = 108 / 10.50 = 10.3 \text{ см}^3/\text{моль}$. Число электронов в полуреакции $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$: $n = 1$.

$$0.800 - \frac{2 \cdot 0.89 \cdot 10.3 \cdot 10^{-6}}{r \cdot 96500} < 0.$$

$r < 2.4 \cdot 10^{-10} \text{ м} = \mathbf{0.24 \text{ нм}}$. Это всего лишь в 2 раза превышает ковалентный радиус серебра, поэтому такая частица (кластер) будет содержать всего несколько атомов металла.

(3 балла)

Максимальная оценка – 10 баллов.