

Вопросы спецкурса **Фундаментальные основы неорганического синтеза (весна 2005)**

1. Физико-химические и кристаллохимические принципы неорганического синтеза

1.1. Факторы, определяющие структуры неорганических соединений: стехиометрия, природа химической связи и размеры атомов (ионов).

1.2. Плотнейшие упаковки и типы пустот. Основные структурные типы – NaCl, ZnS, CaF₂. Использование ионных радиусов для предсказания простейших структурных типов.

1.3. Факторы, влияющие на устойчивость структурных типов со стехиометрией AX.

1.4. Образование структур кристаллографического сдвига.

1.5. Условия образования и трансформации структурных типов со стехиометрией ABX₃.

1.6. Структура шпинели.

1.7. Анион-дефицитные перовскиты. Особенность меди, обуславливающая возможность получения многообразных перовскитов, содержащих этот элемент.

1.8. Сходство и отличия структурных типов NaCl, флюорита и перовскита. Дизайн новых структур, состоящих из этих блоков.

2. Синтез веществ в различных фазовых состояниях

2.1. Твердофазный синтез кристаллических веществ. Основные типы процессов. Особенности термодинамических подходов (химические реакции, гетерогенные равновесия) для выбора исходных веществ и условий синтеза. Термодинамические характеристики твердофазных реакций. Критерии и экспериментальные способы достижения равновесия в твердофазных процессах.

2.2. Кинетические и термодинамические особенности синтеза кристаллических веществ из растворов. Использование $T-x$ и $T-x-y$ диаграмм для выбора условий синтеза. Синтез гидратов хлорида кальция из водных растворов. Изотермическая синтез борогидрида натрия, MgCl₂·KCl·6H₂O, твёрдых растворов заданного состава (на примере системы H₂O–NaBH₄–NaBr).

2.3. Синтез кристаллических соединений из газовой фазы. Синтез в замкнутых системах. Необходимые кинетические предпосылки использования $p-T-x$ диаграмм для выбора условий синтеза. Оценки скорости процесса синтеза кристаллических веществ из газовой фазы в закрытой ампуле. Экспериментальные приёмы обеспечения стационарности процесса и лимитирования его одной из последовательных стадий.

2.4. Графическое описание гетерогенных равновесий. $p-T-x$ диаграммы двухкомпонентных систем. Геометрические образы, отвечающие равновесиям с разной вариантностью. Бинарные системы с неограниченной и ограниченной смешиваемостями в газовой, жидкой и твёрдой фазах. Изображение трёхмерной диаграммы на плоскости: проекции, сечения.

2.5. $T-x$ диаграммы конденсированных систем как фрагменты $p-T-x$ диаграмм. Эвтектика, монотектика, конгруэнтное и инконгруэнтное плавление соединений, синтектика, реакции эвтектоидного и перитектоидного распада. Полиморфизм компонентов, эвтектоидный и перитектоидный распад твёрдых растворов.

2.6. Принципы геометрического описания гетерогенных равновесий в трёхкомпонентных системах. $T-x-y$ конденсированные диаграммы трёхкомпонентных систем с неограниченной растворимостью во всех трёх агрегатных состояниях; диаграммы с ограниченной растворимостью в твёрдом состоянии. Проекция, изотермические и изоконцентрационные сечения $T-x-y$ конденсированных диаграмм трёхкомпонентных систем. Устойчивые разрезы трёхкомпонентных систем.

3. Синтез неорганических продуктов с использованием различных физических воздействий.

3.1. Общие принципы применения физических воздействий при синтезе. "Острова химии" в пространстве энергия – давление – время.

Высокотемпературные синтезы. Термодинамика высокотемпературных реакций. Энтальпийный и энтропийный фактор реакций. Правила Броуэра. Закономерности изменения энтропии в реакциях различного типа (газ – твердое, твердое – твердое). Диаграммы свободной энергии для оксидов, нитридов, сульфидов, галогенидов и их применение в неорганическом синтезе.

Принципы получения высоких температур. Микроволновой нагрев в неорганическом синтезе твердофазных продуктов. Материалы нагревателей, термопар, контейнеров, тепловая изоляция. Проблема высокотемпературного взаимодействия материалов и её решения.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Принцип расчёта адиабатических температур. Принципы регулирования температуры и скорости горения. Синтез боридов, карбидов, силицидов. Закономерности СВС сложных оксидов. Технологическое горение. Преимущества и недостатки СВС.

3.2. Плазменный синтез. Виды плазмы. Механизмы генерации химически активных частиц. Квазиравновесная плазма. Термодинамика плазмы. Плазма окислительная, восстановительная, нейтральная. Конструкции плазмотронов. Типовые процессы в квазиравновесной плазме: систематика на основе фазовых состояний участников реакции. Неравновесная (низкотемпературная) плазма; принципы получения. Плазмообразующие газовые среды и их выбор на основе термодинамических представлений.

Плазмохимический синтез NO, дициана, нитридов фосфора (термодинамические и кинетические аспекты). Синтез стабильных и метастабильных форм простых и сложных оксидов (ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂, ферриты, цирконаты, титанаты). Синтез нитридов, карбидов, карбонитридов, оксинитридов, боридов. Синтез метастабильного алмазоподобного углерода.

Процессы в неравновесной плазме низкого давления на поверхности. Закономерности плазменного окисления металлов и полупроводников. Плазма в микроэлектронике.

3.3. Синтез при высоком давлении. Газы, жидкости и твердые тела под давлением. Последовательность фазовых переходов при повышении давления. Сверхкритическое состояние вещества. Удельные объемы и сжимаемость. Металлизация.

Представление об экспериментальной технике высоких давлений. Уникальные аппараты и предельные возможности. Проблемы диагностики сильносжатого состояния.

Термодинамические и структурные критерии стабилизации твердых фаз при повышении давления. Термодинамика и практика синтеза алмаза из графита. Фуллерены под давлением. Закономерности структурных превращений под высоким давлением (на примерах синтеза сложных оксидов и галогенидов).

Кинетические эффекты высокого давления на примерах реакций $T_1 + T_2 = T_3$. Эффекты сочетания высокого давления и сдвиговых деформаций. Синтез в ударных волнах (карбиды, галогениды, халькогениды, интерметаллиды).

Давление и равновесие в системах с участием газовой фазы. Современное состояние проблемы синтеза NH₃. Синтез под высоким давлением летучего компонента (сложные оксиды и фториды, содержащие элементы в высоких степенях окисления). Лабораторные приемы создания высоких давлений водорода, кислорода и фтора. Подавление летучести компонентов при высоком давлении инертной атмосферы. Рост монокристаллов A^{II}B^{VI}, A^{III}B^V под высоким давлением инертной атмосферы и под слоем флюса.

Синтез из флюидов в сверхкритическом состоянии. Гидротермальный синтез, его закономерности. Получение веществ при адиабатическом расширении закритических растворов (RESS-процесс).

3.5. Механохимический синтез. Упругие свойства твердых тел, энергетика и кинетика диспергирования твердых веществ. Дефектообразование и активация при механическом воздействии. Физико-химические явления, сопровождающие диспергирование (локальный разо-

грев, возникновение высоких давлений, ускорение массопереноса, возникновение контактной разности потенциалов, экзо- и механоэмиссия электронов). Термодинамическая характеристика активированных твердых тел. Сравнительная кинетика тепловых и механохимических реакций. Воззрения на механизм инициирования механохимических реакций (тепловые теории, теории, выделяющие роль дислокаций и пластического течения, механизмы активного поверхностного состояния и электронных возбуждений).

Механохимические реакции тв. + тв., тв. + газ, тв. + жидк. Окислительно-восстановительные механохимические реакции (восстановление оксидов, окисление сульфидов, восстановление нитратов). Реакции соединения (синтез сульфидов, фосфидов, карбидов, галогенидов, интерметаллидов, карбониллов). Механохимические обменные реакции (реакции в солевых системах эвтектического типа; синтез сложных гидридов, безводных ацетил-ацетонатов). Наиболее целесообразные направления применения механохимического воздействия в неорганическом синтезе.

Синтез при ультразвуковом воздействии. Элементы физики ультразвука. Диагностический и технологический ультразвук. Сонохимическое оборудование. Явление кавитации. Факторы, влияющие на кавитацию (физико-химические свойства растворителя, чистота раствора, температура, давление, частота и мощность УЗ). Взаимодействие УЗ с гомогенной жидкой средой и гетерогенными системами Ж-Ж, Ж-Тв, Ж-Г. Химико-технологические процессы с участием УЗ: диспергирование жидкостей, получение коллоидных металлов, осаждение, фильтрация, измельчение и смешение твердых веществ, кристаллизация и электроосаждение металлов. УЗ-активация катализаторов.

Механизм воздействия ультразвука на кинетику химических превращений. УЗ-интенсификация реакций интеркаляции и ионного обмена. Синтез кластерных карбониллов и солей карбониллов. Синтез металлоорганических соединений (Li-алкилы, реактивы Гриньяра).

4. Специфика синтеза, обусловленная природой неорганического продукта.

4.1. Типы и стратегия выбора метода синтеза высокочистых простых веществ. Классификация веществ высокой степени чистоты. Основные методы получения (восстановление и разложение соединений, электролиз и другие методы) и очистки простых веществ (химические, дистилляционные, кристаллизационные и электролитические). Стратегия и критерии выбора метода синтеза и очистки. Техника эксперимента при работе с чистыми веществами. Сопоставление типовых методов синтеза и очистки на примере получения кремния. Диагностика степени чистоты. Особенности синтеза высокодисперсных простых веществ.

4.2. Синтез нестехиометрических оксидов и халькогенидов металлов.

Неорганические соединения переменного состава. Нестехиометрия и дефекты. Факторы, определяющие величину области гомогенности и ее положение относительно стехиометрического состава. Проблема получения однородных кристаллических фаз в многокомпонентных системах. Основные методы синтеза оксидов металлов (окисление, восстановление, термическое разложение, керамические методы, методы «мягкой» химии). Критерии выбора метода синтеза, обусловленные природой и функциональными особенностями конечного материала. Методы регулирования состава синтезируемых нестехиометрических оксидов.

Методы синтеза халькогенидов непереходных и переходных металлов (взаимодействие металлов, их оксидов и солей с халькогенами и халькогенводородами, восстановление солей оксокислот, электрохимические методы). Особенности техники синтеза (среда, контейнер, способ инициированной реакции). Синтез бинарных и тройных халькогенидов с заданным дефектным составом на примере теллурида свинца и твердых растворов на его основе.