



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-4-123-126>
УДК 635.75

Поступила 20.10.2021
Received 20.10.2021

НАНОСТРУКТУРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В. Ю. СТЕЦЕНКО, Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев, Беларусь, ул. Бялыницкого-Бирули, 11. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

А. В. СТЕЦЕНКО, МОУВО «Белорусско-Российский университет», г. Могилев, Беларусь, пр. Мира, 43

Принято считать, что физико-химические реакции в основном являются молекулярно-атомными. Показано, что жидкая вода состоит на 12% из молекул и на 88% – из нанокристаллов льда. При плавлении микрокристаллы веществ распадаются на нанокристаллы и молекулы или на нанокристаллы и атомы. При кристаллизации жидкостей происходит обратный процесс. На основе приведенных физико-химических реакций показано, что в их основе преобладают наноструктурные механизмы.

Ключевые слова. *Наноструктурные механизмы, физико-химические реакции, нанокристаллы, микрокристаллы, гидратные молекулы, атомы.*

Для цитирования. *Стеценко, В. Ю. Наноструктурные механизмы физико-химических реакций / В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Литье и металлургия. 2021. № 4. С. 123–126. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-4-123-126>.*

NANOSTRUCTURAL MECHANISMS OF PHYSICO-CHEMICAL REACTIONS

V. Yu. STETSENKO, Institute of Technology of Metals of National Academy of Sciences of Belarus, Mogilev, Belarus, 11, Bialynitskogo-Biruli str. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

A. V. STETSENKO, Belarusian-Russian University, Mogilev, Belarus, 43, Mira ave.

It is generally accepted that physicochemical reactions are mainly molecular atomic. It was shown that liquid water consists of 12% molecules and 88% of ice nanocrystals. When melting, microcrystals of substances break down into nanocrystals and molecules or into nanocrystals and atoms. During the crystallization of liquids, the reverse process occurs. Based on the above physicochemical reactions, it is shown that nanostructural mechanisms prevail in their basis.

Keywords. *Nanostructural mechanisms, physicochemical reactions, nanocrystals, microcrystals, hydrate molecules, atoms.*

For citation. *Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Nanostructural mechanisms of physicochemical reactions. Foundry production and metallurgy, 2021, no. 4, pp. 123–126. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-4-123-126>.*

Принято считать, что основными элементами веществ служат молекулы и (или) атомы. В этом случае физико-химические реакции в основном являются молекулярно-атомными [1, 2].

Рассмотрим самое простое и наиболее распространенное в природе вещество – воду. Принято считать, что она состоит из молекул H_2O как в твердом, так и в жидком и газообразном состояниях [2]. Известно, что удельная энтальпия плавления ($\Delta H_{пл}$) льда при нормальном давлении составляет 6 кДж/моль, а удельная энтальпия испарения ($\Delta H_{исп}$) жидкой воды при нормальном давлении равна 45 кДж/моль [3]. При кипении воды образуется пар, состоящий из молекул. Тогда можно считать, что удельная энтальпия молекуляризации льда составляет 51 кДж/моль. В этом случае после расплавления льда будут молекуляризоваться только 12% микрокристаллов льда, а остальные распадутся на нанокристаллы. Поэтому можно считать, что жидкая вода состоит на 12% из молекул H_2O и на 88% – из нанокристаллов льда. Это подтверждается тем, что лед и жидкая вода в большой массе имеют одинаковый голубой цвет, что является следствием рассеивания света на нанокристаллах льда. Рентгенограмма жидкой воды при 4 °С хорошо согласуется с рентгенограммой льда [2].

При плавлении микрокристаллов льда ($L_{мк}$) происходит следующая реакция:

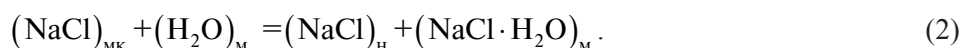


где $L_{н}$ и $(H_2O)_м$ – нанокристаллы льда и молекулы воды. При кристаллизации жидкой воды происходит обратная реакция.

Можно считать, что микрокристаллы льда состоят из нанокристаллов льда, связанных между собой молекулами воды. При плавлении эти связи разрушаются, и микрокристаллы льда распадаются на L_H и $(H_2O)_M$.

Аналогичные реакции происходят при плавлении и кристаллизации микрокристаллов других веществ. Они состоят из нанокристаллов, связанных между собой молекулами и (или) атомами [4–6]. Поэтому физико-химические реакции являются не только молекулярно-атомными, но в большей мере наноструктурными. Определение механизмов этих реакций – актуальная задача. Она служит целью настоящей работы.

Рассмотрим процесс растворения хлорида натрия (поваренной соли) в жидкой воде. Микрокристаллы хлорида натрия $(NaCl)_{MK}$ состоят из нанокристаллов $(NaCl)_H$ и молекул $(NaCl)_M$. При растворении $(NaCl)_{MK}$ в жидкой воде молекулы $(NaCl)_M$ соединяются с молекулами $(H_2O)_M$ с образованием гидратных молекул $(NaCl \cdot H_2O)_M$. В результате $(NaCl)_{MK}$ распадаются на нанокристаллы $(NaCl)_H$. Тогда процесс растворения хлорида натрия в жидкой воде можно выразить следующей реакцией:



При этом в растворе будут находиться L_H .

Если бы микрокристаллы хлорида натрия при растворении распались только на молекулы $(NaCl)_M$, то для этого потребовалось бы 171 кДж/моль тепловой энергии [3]. Это очень большая величина, равная удельной теплоте испарения (сублимации). При распаде микрокристаллов хлорида натрия на нанокристаллы $(NaCl)_H$ и молекулы $(NaCl)_M$ необходимо всего 29 кДж/моль тепловой энергии [3]. Эта величина равна удельной теплоте плавления хлорида натрия. Тепловая энергия распада $(NaCl)_{MK}$ на нанокристаллы $(NaCl)_H$ и молекулы $(NaCl)_M$ компенсируется тепловой энергией образования гидратных молекул $(NaCl \cdot H_2O)_M$. В результате растворение хлорида натрия в жидкой воде дает слабый эндотермический эффект, что подтверждается экспериментально.

Рассмотрим процесс взаимодействия микрокристаллов калия (K_{MK}) с жидкой водой. Сначала происходит реакция $(H_2O)_M$ с атомами калия (K_a):



где $(KOH)_M$ – молекулы гидроксида калия.

Затем происходит частичный распад микрокристаллов калия на его нанокристаллы K_H . Они будут взаимодействовать с L_H по следующей реакции:



где $(KOH)_H$ – нанокристаллы гидроксида калия.

Суммарно взаимодействие микрокристаллов калия с водой можно выразить следующей реакцией:

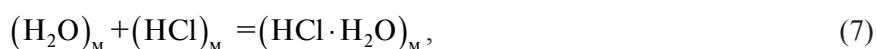


Если количество исходных веществ соответствует реакции (5), то образуются микрокристаллы $(KOH)_{MK}$ по следующей реакции:



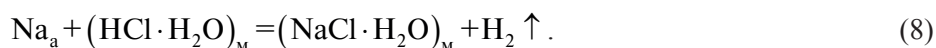
Если вода будет в избытке, то происходит образование гидратных молекул $(KOH \cdot H_2O)_M$. Они также образуются при растворении $(KOH)_{MK}$ в избыточном количестве жидкой воды. Механизм этого процесса аналогичен растворению $(NaCl)_{MK}$ в жидкой воде.

Рассмотрим процесс растворения жидкой соляной кислоты в жидкой воде. При этом выделяется много тепловой энергии благодаря образованию гидратных молекул $(HCl \cdot H_2O)_M$. Поэтому процесс растворения жидкой соляной кислоты в жидкой воде можно выразить следующим уравнением:



где $(HCl)_M$ – молекулы соляной кислоты. При этом в растворе будут находиться $(HCl)_H$ и L_H .

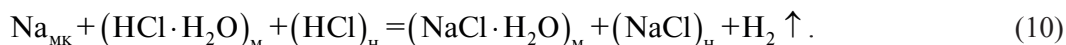
Рассмотрим процесс взаимодействия микрокристаллов натрия (Na_{MK}) с раствором жидкой соляной кислоты в жидкой воде. Сначала будет происходить реакция между атомами натрия (Na_a) и гидратными молекулами $(HCl \cdot H_2O)_M$ с образованием гидратных молекул $(NaCl \cdot H_2O)_M$ и молекулярного водорода:



Затем в реакцию будут вступать нанокристаллы $(\text{HCl})_h$ и Na_h :



Суммарно процесс взаимодействия микрокристаллов натрия с раствором жидкой соляной кислоты в жидкой воде можно выразить следующим уравнением:

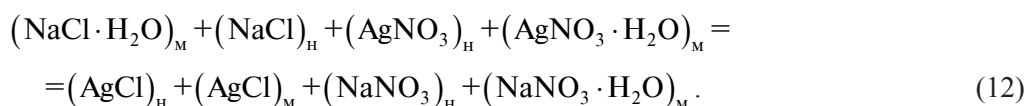


При этом в растворе будут находиться L_h .

Рассмотрим процесс взаимодействия растворов нитрата серебра и хлорида натрия в жидкой воде. При растворении микрокристаллов $(\text{AgNO}_3)_{mk}$ в воде будет происходить следующая реакция (по аналогии с растворением $(\text{NaCl})_{mk}$ в жидкой воде):



где $(\text{AgNO}_3)_h$ – нанокристаллы нитрата серебра; $(\text{AgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_m$ – гидратные молекулы. При этом в растворе будут находиться L_h . При соединении водных растворов нитрата серебра и хлорида натрия происходит следующая реакция:

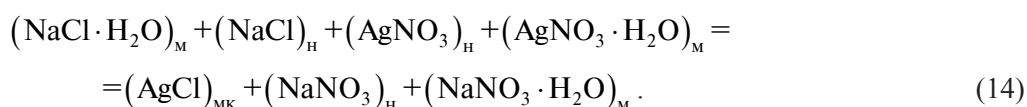


При этом в растворе будут находиться L_h .

Нанокристаллы и молекулы хлорида серебра не взаимодействуют с водой, поэтому будут образовывать нерастворимые микрокристаллы $(\text{AgCl})_{mk}$ по следующей реакции:



В окончательном виде реакция взаимодействия водных растворов нитрата серебра и хлорида натрия будет иметь следующий вид:



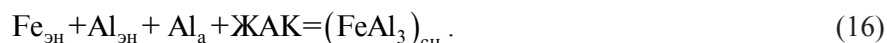
При этом в растворе будут находиться L_h .

Рассмотрим процесс образования интерметаллида FeAl_3 в расплаве алюминия. Последний состоит из элементарных нанокристаллов алюминия ($\text{Al}_{эh}$) и свободных атомов алюминия (Al_a), а твердое железо – из элементарных нанокристаллов железа ($\text{Fe}_{эh}$) и связующих атомов железа (Fe_a) [6]. С последними в процессе растворения железа взаимодействуют свободные атомы алюминия с образованием железо-алюминиевых комплексов (ЖАК). В результате микрокристаллы железа (Fe_{mk}) распадаются на элементарные нанокристаллы по следующей реакции:

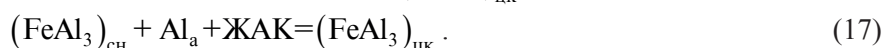


Элементарными ЖАК являются FeAl_3 .

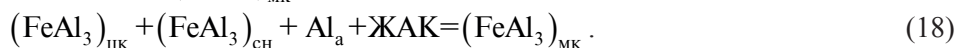
Поскольку после образования ЖАК в расплаве остаются свободные атомы алюминия, то процесс кристаллизации микрокристаллов интерметаллида $(\text{FeAl}_3)_{mk}$ происходит следующим образом. Сначала в расплаве формируются структурообразующие нанокристаллы интерметаллида $(\text{FeAl}_3)_{ch}$ по следующей реакции:



Затем формируются центры кристаллизации интерметаллида $(\text{FeAl}_3)_{цк}$:



Заканчивается процесс образованием $(\text{FeAl}_3)_{mk}$ по следующей реакции:



Таким образом, в основе физико-химических реакций преобладают наноструктурные механизмы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трофимова Т. И. Курс физики. М.: Академия, 2007. 560 с.
2. Полинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974. 848 с.
3. Справочник химика. Т. 1. Л.: Химия, 1971. 1072 с.
4. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В. О броуновском движении в жидкостях // Литье и металлургия. 2020. № 4. С. 75–77.
5. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Наноструктурная теория металлических расплавов // Литье и металлургия. 2020. № 3. С. 7–9.
6. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В. Наноструктурная кристаллизация металлов // Литье и металлургия. 2021. № 2. С. 23–26.

REFERENCES

1. Trofimova T. I. *Kurs fiziki* [Physics Course]. Moscow, Akademiya Publ., 2007. 560 p.
2. Poling L. *Obshchaya himiya* [General chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1974. 848 p.
3. *Spravochnik himika* [Chemist's Handbook]. Vol. 1. Leningrad, Himiya Publ., 1971. 1072 p.
4. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. O brounovskom dvizhenii v zhidkostyah [About Brownian movement in liquids]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 4, pp. 75–77.
5. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. Nanostrukturnaya teoriya metallicheskih rasplavov [Nanostructural theory of metal melts]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 3, pp. 7–9.
6. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Nanostrukturnaya kristallizaciya metallov [Nanostructured crystallization of metals]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 2, pp. 23–26.