

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
"Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова"
Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ

« ___ » _____ 20__ г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ
«Химия твердого тела»
НАПРАВЛЕНИЕ ПОДГОТОВКИ 020100 «ХИМИЯ»

Специальность
«Химия»

Квалификация (степень) выпускника
магистр

Форма обучения очная

Москва
2013

Программа дисциплины «**Химия твердого тела**» составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО к структуре и результатам освоения основных образовательных программ магистратуры по профессиональному циклу по направлению подготовки «Химия», а также задачами, стоящими перед Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова по реализации Программы развития МГУ.

Программа составлена совместно Кафедрой фундаментальных проблем химии химического факультета МГУ им М.В.Ломоносова и Институтом неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН в рамках программы сотрудничества МГУ и РАН.

Лектор.

Член-корр. РАН, профессор, Ярославцев Андрей Борисович, кафедра фундаментальных проблем химии химического факультета МГУ, yaroslav@igic.ras.ru, (495)952-24-87.

На всех этапах развития среди используемых человечеством материалов, вне всякого сомнения, неизменно преобладали твердые тела - кристаллические, реже аморфные. Однако как раз химические свойства последних долгое время представляли наибольшую загадку для химиков. Это обусловлено низкой реакционной способностью твердых тел. Но ведь от этого они не становятся менее интересными... На самом деле химические процессы, протекающие с участием твердых тел, широко распространены в природе. Это и многочисленные превращения горных пород, протекающие в течение многих веков и коренным образом меняющие облик нашей планеты, и многочисленные процессы, инициированные воздействием человека на природу, включая коррозию.

Использование твердофазных процессов может существенно облегчить труд химиков и упростить многие технологические цепочки. Однако далеко не всегда твердофазные процессы протекают легко. Препятствием, как правило, оказывается именно низкая подвижность атомов в твердом теле. Для решения этой проблемы используют различные методы активации. Но разобраться в этом можно только поняв особенности строения твердых тел, протекающих в них процессов дефектообразования, их связи с диффузией.

Наиболее часто в понятие "химия твердого тела" включают область знаний о строении вещества (кристаллохимия, структурная химия), связи структуры твердых тел со свойствами и о свойствах твердых тел, определяемых наличием в них дефектов: (диффузия, ионный транспорт, кинетика твердофазных реакций, механические свойства), о взаимосвязи свойств твердых тел с размером частиц (вкладом поверхности).

Одной из наиболее привлекательных задач для любого химика является направленный синтез веществ или материалов с заданными свойствами. По большому счету это то, для чего существует химия вообще. А эти свойства, в свою очередь, связаны с особенностью строения и химических связей в нем. Но не меньшую роль играет и так называемая реальная структура твердого тела, включающая все множество образующихся в нем различного типа дефектов. Последние определяют реакционную способность, многие электрофизические свойства соединения, его механические свойства и многое другое. Достаточно вспомнить, какими различными свойствами обладает железо в зависимости от метода его обработки и того, какие оно содержит примеси. Поэтому одной из задач химии твердого тела является выяснение взаимосвязи свойств вещества с его строением и реальной структурой. Значение перечисленного комплекса знаний как с чисто научной точки зрения, так и для различных нужд электроники, металлургии, машиностроения и многих других областей техники трудно переоценить.

Следует отметить, что свойства вещества, более или менее равномерно меняясь в его объеме, скачкообразно меняются при переходе на поверхность. Последняя является местом сосредоточения дефектов, а это, в свою очередь, определяет и нескомпенсированность связей, и аномально высокую подвижность молекул и ионов, протекание процессов сорбции - десорбции, да и сам состав поверхности порой не имеет практически ничего общего с составом вещества. Именно структурой и развитостью поверхности зачастую определяются такие характеристики, как ионообменная и сорбционная активность, пьезоэлектрические свойства, ионная проводимость и многие другие свойства материала. Поэтому рассмотрению этого аспекта будет посвящен отдельный раздел.

1. Цели и задачи освоения дисциплины.

Цель курса "Химия твердого тела" – ознакомление студентов с основными законами химии твердого тела, материаловедения и привитие им навыков работы в данной области.

Цели и задачи курса достигаются с помощью:

- ознакомления с теоретическими основами строения твердых тел;
- изучения взаимосвязи состава и структуры с физическими свойствами;
- ознакомления с основами учения о реакционной способности твердых тел и кинетике твердофазных реакций.

2. Место дисциплины в структуре образовательной программы

1. Дисциплина является дисциплиной по выбору для студентов академической группы химического факультета МГУ и открыт для посещения других студентов химического факультета.
2. Вариативная часть блока профессиональных дисциплин, дисциплина (модуль) "Спецкурсы и спецсеминары".
 - 2.1. Курс основан на информации, полученной в базовых курсах 020100 (бакалавр) и 020201 (специалист):
3. «Неорганическая химия», «Физическая химия», «Основы общей и физической химии» (для 9-ой группы химического факультета).

4. Курс необходим для проведения научных исследований при выполнении дипломной магистерской работы по специализаций «Неорганическая химия» и «Физическая химия».

3. Требования к результатам освоения содержания дисциплины:

3.1. Компетенции, необходимые для освоения дисциплины.

- способность к поиску, критическому анализу, обобщению и систематизации научной информации, к постановке целей исследования и выбору оптимальных путей и методов их достижения (М-СК-2);
- способность определять и анализировать проблемы, планировать стратегию их решения (М-СК-4);
- обладание представлениями о наиболее актуальных направлениях исследований в современной теоретической и экспериментальной химии (М-ПК-1);

3.2. Компетенции, формируемые в результате освоения дисциплины.

- обладание знаниями о предмете и объектах изучения, методах исследования, современных концепциях, достижениях и ограничениях естественных наук: физики, химии, биологии, наук о земле и человеке, экологии; владение основами методологии научного познания различных уровней организации материи, пространства и времени; умение, используя междисциплинарные системные связи наук, самостоятельно выделять и решать основные мировоззренческие и методологические естественнонаучные и социальные проблемы с целью планирования устойчивого развития (ОНК-1);
- способность к самостоятельному обучению и разработке новых методов исследования, к изменению научного и научно-производственного профиля деятельности; к инновационной научно-образовательной деятельности (М-СК-3);
- владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии (в соответствии с темой выпускной квалификационной работы (магистерской диссертации)) (М-ПК-3);

3.3. Требования к результатам освоения содержания дисциплины

В результате освоения дисциплины студент должен понимать взаимосвязь между составом, строением и свойствами материалов; понимать возможности направленного изменения тех или иных физических и физико-химических свойств материалов путем модификации их состава, изменения морфологии; знать механизмы, принципы протекания твердофазных реакций, методы их ускорения; владеть теорией и фактографическим материалом химии твердого тела; уметь применять полученные навыки для решения научных задач в лаборатории.

4. Содержание и структура дисциплины.

4.1. Структура дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетных единицы (72 часа), из них – «Специальный органический синтез» 1,4 (50 часов), самостоятельная работа по подготовке к зачету и экзамену – 0,6 (22 часа)

Вид работы			Всего
	1	2	
Общая трудоёмкость, акад. часов	72	-	72
Аудиторная работа:	50	-	50
Лекции, акад. часов	26	-	26
Семинары, акад. часов	24	-	24
Самостоятельная работа, акад. часов	22	-	22
Вид итогового контроля (зачёт, зачёт с оценкой, экзамен)	экзамен	-	

4.2. Содержание разделов дисциплины (аббревиатуры форм контроля указаны выше)

№ раздела	Наименование раздела	Количество часов				Форма текущего контроля
		Всего	Аудиторная работа		Самостоятельная работа	
			Лекции	Семинары		
1.	Строение твердых тел. Энергия кристаллической решетки.	6	2	2	2	ДЗ, РС
2.	Точечные дефекты в твердом теле.	12	4	4	4	ДЗ, РС
3.	Протяженные дефекты. Механические свойства твердых тел.	6	2	2	2	ДЗ, РС
4.	Диффузия в твердых телах.	6	2	2	2	ДЗ, РС
5.	Электрическая проводимость.	8	4	2	2	ДЗ, РС
6.	Взаимодействие кристаллов с электромагнитным полем.	6	2	2	2	ДЗ, РС
7.	Ионная проводимость.	12	3	3	2	ДЗ, РС
8.	Поверхность твердых тел. Диффузия по поверхности.	10	3	3	2	ДЗ, РС
9.	Кинетика твердофазных реакций. Твердофазный синтез.	12	4	4	4	ДЗ, РС
	Всего	72	26	24	22	

4.2.1. Лекции

№ раздела	Наименование раздела	Содержание раздела
1	Строение твердых тел. Энергия кристаллической решетки.	<u>Лекция 1.</u> Предмет и задачи химии твердого тела. История и перспективы развития. Строение ионных кристаллов. Ионные радиусы. Плотная шаровая упаковка анионов. Октаэдрические и тетраэдрические пустоты: их размер и способы заполнения. Энергия одноатомных кристаллов. Силы притяжения и отталкивания. Решеточные суммы для одноатомных кристаллов. Энергия ионных кристаллов. Расчет решеточных сумм и их значения для различных типов решетки. Расчет и экспериментальное определение энергии кристаллической решетки ионных кристаллов. Вклад в нее различных составляющих. Сопоставление энергии и некоторых их физических свойств для кристаллов с различным типом связи. Энергия поверхности кристалла.
2	Точечные	<u>Лекция 2.</u> Основные типы точечных дефектов (Шоттки,

	дефекты в твердом теле.	<p>Френкеля). Искажение кристаллической решетки вокруг дефекта. Термодинамика образования точечных дефектов. Энтальпия дефектов различного рода в ионных кристаллах. Термодинамическое обоснование необходимости существования точечных дефектов в кристалле и их концентрация.</p> <p>Квазихимические реакции и квазихимическое описание равновесия точечных дефектов. Нестехиометрия бинарных кристаллов. Заряд дефектов в бинарных кристаллах. Отражение нестехиометрии на фазовых диаграммах, типы областей гомогенности. Катионная нестехиометрия в многокомпонентных системах. Равновесие дефектов в них. Влияние на стехиометрию атмосферы, концентрации растворов и соотношения реагентов. Взаимодействие дефектов и их ассоциация.</p> <p><u>Лекция 3.</u> Твердые растворы и их типы. Условия образования твердых растворов замещения. Правило Вергарда и отклонения от него. Релаксация структуры. Равновесия в кристаллах с гетеровалентной примесью. Допирование и двойное допирование. Условия образования твердых растворов внедрения и равновесия дефектов в них. Явления упорядочения в твердых телах. Фазовые переходы порядок-беспорядок и их термодинамика. Изменение термодинамических параметров системы в ходе фазовых переходов второго рода.</p>
3	Протяженные дефекты.	<p><u>Лекция 4.</u> Неравновесность протяженных дефектов. Линейные дислокации. Деформация твердых тел и их упругость. Пластические свойства кристаллов с различным характером связи. Вектор Бюргерса и деформация кристаллов с плотной шаровой упаковкой. Модули Юнга для металлов с различной структурой. Винтовые дислокации. Механические свойства полимеров. Поверхности раздела. Прочность кристаллов, модель Гриффитса. Механические свойства полимеров. Сверхструктура. Фазы Магнелли.</p>
4	<u>Диффузия в твердых телах.</u>	<p><u>Лекция 5.</u> Механизмы диффузии (междоузельный, вакансионный, эстафетный, краудионный). Энергетический профиль миграции атомов и ионов. Энергия активации диффузии. Статистический характер диффузии. Модель случайных блужданий. Коэффициент диффузии. Частота перескоков.</p> <p>Направленная диффузия. Понятие о потоке вакансий. Первый и второй законы Фика. Анизотропия коэффициентов диффузии в реальных кристаллах. Взаимная диффузия. Течение кристалла по Киркендалю. Коэффициент взаимной диффузии.</p> <p>Диффузия в нестехиометрических кристаллах и кристаллах, содержащих примеси. Зависимость коэффициента диффузии от наличия примесей и атмосферы. Диффузия примесных атомов.</p>

5	<u>Электрическая проводимость.</u>	<p><u>Лекция 6.</u> Элементы зонной теории. Образование и ширина зон в структурах с тетраэдрической координацией атомов и ионов (элементы подгруппы углерода, сульфид цинка). Движение электрона в поле с периодическим потенциалом.</p> <p>Металлическая проводимость. Модельная цепочка из атомов водорода. Природа металлической связи. Графит. Электропроводящие полимеры. Стопка анионов в цианоплатинате калия и его частично окисленных аналогов. Электропроводность оксидов переходных металлов состава MO, шпинелей, металлов и их сплавов.</p> <p><u>Лекция 7.</u> Сверхпроводимость. Модель Куперовских пар. Сверхпроводники первого и второго рода. Критические температура, ток и напряженность магнитного поля для сверхпроводников.</p> <p>Полупроводники. Ширина запрещенной зоны простых и бинарных кристаллов. Концентрация носителей. Электронная и дырочная проводимость. Легирование полупроводниковых материалов. Донорные и акцепторные примеси. Общность химических теорий. Сопоставление явлений, протекающих в полупроводниках и в ионных соединениях, содержащих дефекты различного типа с теорией кислот и оснований.</p>
6	<u>Взаимодействие кристаллов с электромагнитным полем.</u>	<p><u>Лекция 8.</u> Сегнетоэлектрики. Расщепление катионных позиций. Температура Кюри. Структуры с сегнетоэлектрическими свойствами. Антисегнетоэлектрики. Магнитные свойства электронов и ядер. Диамагнитная восприимчивость. Электронный и ядерный парамагнетизм. Спектроскопия электронного и ядерного магнитного резонанса.</p> <p>Ферро- и антиферромагнетизм. Природа этих явлений. Взаимодействие электронных орбиталей, суперобмен. Доменная структура ферромагнетиков. Стенки Блоха.</p>
7	<u>Ионная проводимость.</u>	<p><u>Лекция 9.</u> Диффузия ионов в электрическом поле. Энергия активации ионной проводимости. Зависимость проводимости от наличия гетеровалентных примесей. Соотношение различных механизмов ионной проводимости. Числа переноса и их определение. Суперионные проводники. Природа суперионной проводимости и суперионные переходы. Требования к решетке и носителю заряда для суперионных соединений.</p> <p><u>Лекция 10.</u> Некоторые соединения с суперионной проводимостью. Твердые электролиты на основе высокомолекулярных соединений. Проводимость стекол. Ионная проводимость соединений со смешанным катионным составом. Особенности протонной проводимости и ее механизмы.</p> <p>Некоторые области применения твердых электролитов.</p>
8	<u>Поверхность твердых тел. Диффузия по</u>	<p><u>Лекция 10.</u> Влияние размера частиц на свойства химических соединений. Строение поверхности твердых тел. Релаксация структуры на поверхности. Явление адсорбции. Строение сорбционных слоев. Уравнение Лэнгмюра. Теплота</p>

	поверхности.	адсорбции. Ослабление и разрыв связей в молекулах входе сорбции. Интеркаляция. <u>Лекция 11.</u> Диффузия на поверхности. Влияние на проводимость дисперсности соединений. Проводимость гетерогенных смесей. Формирование дефектов и фазовые превращения на границе раздела. Реакции гетерогенного катализа, протекающие на поверхности твердых тел. Механизмы каталитических процессов.
9	<u>Кинетика твердофазных реакций.</u>	<u>Лекция 12.</u> Твердофазные процессы и их кинетические кривые. Термодинамика образования зародыша новой фазы. Критический размер зародыша. Влияние пересыщения. Энергия активации твердофазных процессов. Механизмы образования зародышей и их роста. Явления самоорганизации в ходе роста частиц новой фазы. Гетерогенное зародышеобразование. Диффузионно-контролируемые реакции. Лимитирующие стадии переноса. Влияние на скорость твердофазных процессов температуры и степени дисперсности соединений. Кинетическое описание диффузионно контролируемых реакций. Рост пленок. Уравнения сжимающейся и растущей сферы и их модификация для кристаллов с пониженной фрактальной размерностью. Другие кинетические модели и ограничения их применимости. Кинетический эксперимент для твердофазных реакций. <u>Лекция 13.</u> Механизмы и некоторые особенности твердофазных процессов. Твердофазный синтез. Рост кристаллов и скорость его при различном пересыщении. Срастание кристаллов. Роль винтовых дислокаций в процессе роста кристаллов. Ионный обмен из расплава и раствора. Обмен на поверхности, в слоистых соединениях и в соединениях, содержащих каналы. Средство решетки и кинетика обмена для ионов различного радиуса. Методы инициирования твердофазных реакций. Термоактивация. Активация излучением по ударному механизму. Механическая активация, механохимические процессы.

4.2.2. Семинары (практические занятия)

№ раздела	№ занятия	Тема	Кол-во часов
1	1	Семинар 1. Решение задач. Строение твердых тел. Энергия кристаллической решетки.	2 часа.
2	2	Семинар 2. Написание квазихимических уравнений. Баланс. Константы равновесия. Точечные дефекты в твердом теле.	2 часа.
	3	Семинар 3. Решение задач. Точечные дефекты в твердом теле.	2 часа.
3	4	Семинар 4. Решение задач.	2 часа.

		Протяженные дефекты. Механические свойства твердых тел.	
4	5	Семинар 5. Решение задач. Диффузия в твердых телах.	2 часа.
5	6	Семинар 6. Решение задач. Электрическая проводимость.	2 часа.
6	7	Семинар 7. Обсуждение, решение задач. Взаимодействие кристаллов с электромагнитным полем.	2 часа.
7	8	Семинар 8. Решение задач. Ионная проводимость..	2 часа.
7-8	9	Семинар 9. Решение задач, обсуждение. Ионная проводимость. Поверхность твердых тел.	2 часа.
8	10	Семинар 10. Решение задач. Поверхность твердых тел. Диффузия по поверхности.	2 часа.
9	11	Семинар 11. Решение задач. Кинетика твердофазных реакций. Твердофазный синтез.	2 часа
9	12	Семинар 12. Решение задач, обсуждение. Кинетика твердофазных реакций. Твердофазный синтез.	2 часа.

4.2.4. Самостоятельное изучение разделов дисциплин

№ раздел а	№ вопроса	Вопросы, выносимые на самостоятельное изучение	Кол-во часов
1	1	Рассмотрение основных типов шаровых упаковок, взаимосвязь типа упаковки и размера частиц с размером пустот. Расчет энергии кристаллической решетки для ионных кристаллов. <ul style="list-style-type: none"> • Чем определяется строение ионных кристаллов? • Рассчитайте величину решеточной суммы для кристалла NaCl. • Сопоставьте вклады в величину решеточной суммы ионных кристаллов вкладов различных факторов. 	2
2	2	Рассмотрение вкладов энтальпийного и энтропийного фактора в термодинамику формирования точечных дефектов. Составление уравнений квазихимических реакций. Квазихимические реакции и равновесия для процессов формирования дефектов. <ul style="list-style-type: none"> • Чем определяются вклады энтальпийного и энтропийного фактора для процессов формирования дефектов в ионных кристаллах? • Рассмотрите основные принципы написания уравнений квазихимических реакций. • Соединение состава $Al_{2.00}$ получено разложением гидроксида с последующим высокотемпературным отжигом и закалкой от $700^{\circ}C$ имеет рентгеновскую плотность 99% от теоретической. Полагая величину колебательной энтропии дефектообразования равной 3 кДж/моль, оцените величину рентгеновской плотности при закалке вещества от $850^{\circ}C$. 	2
2	3	Ассоциация точечных дефектов. Факторы определяющие необходимость процессов ассоциации. Составление уравнений квазихимических реакций и равновесий для процессов ассоциации дефектов. Гетеровалентное легирование ионных кристаллов. Квазихимические реакции и равновесия для процессов упорядочения дефектов.	2

		<ul style="list-style-type: none"> • Чем определяются вклады энтальпийного и энтропийного фактора для процессов ассоциации дефектов в ионных кристаллах? • Напишите уравнения квазихимических реакций для процессов гетеровалентного замещения в кристалле CaF_2. • Напишите уравнения квазихимических реакций для процесса растворения кислорода в кристалле Ag_2O. • Постройте график зависимости логарифмов концентраций дефектов различного рода в структуре некоего иодида MI_3 от логарифма давления паров иода. Обозначьте на графике тангенсы углов наклона. Приведите уравнения квазихимических реакций дефектообразования в материале. 	
3	4	<p>Основные типы протяженных дефектов. Влияние протяженных дефектов на механические свойства твердых тел. Рассмотрение взаимосвязи механических свойств твердых тел с их составом и строением.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Как влияет концентрация линейных дислокаций на деформируемость металлов. • Почему ионные и ковалентные кристаллы не обладают пластичностью? • Чем определяются прочность на разрыв твердых тел? Как можно воздействовать на этот фактор? 	2
4	5	<p>Рассмотрение основных механизмов диффузии. Как можно изменить коэффициенты диффузии в кристаллах? Как при этом меняется энергия ее активации?</p> <ul style="list-style-type: none"> • Какими параметрами определяется величина коэффициента диффузии алюминия в кремнии. Как соотносится величина коэффициента диффузии кремния в таком кристалле с соответствующим значением для чистого кремния? • На какое расстояние диффундирует литий в кремнии за 1 час при 770 К, если коэффициент диффузии для него равен $10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$? 	2
5	6	<p>Рассмотрение взаимосвязи проводимости твердых веществ с их составом и строением.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Какие особенности состава и структуры характерны для металлической проводимости? • Как можно изменить проводимость полупроводниковых материалов? • В каких типов материалов обнаружена сверхпроводимость? • Оцените подвижность носителей электричества в $\alpha\text{-Sn}$, если проводимость его равна $3 \cdot 10^{-3} \text{ См/м}$, аналогичная величина для германия - 10^{-3} См/м, ширина запрещенной зоны в них составляет 9 и 64 кДж/моль соответственно, а средняя подвижность носителей электричества в германии - $2800 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. ($0.13 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$). 	2
6	7	<p>Рассмотрение взаимосвязи магнитных свойств твердых веществ с их составом и строением. Обменное взаимодействие.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Чем определяются магнитные свойства материалов ? 	2
7	8	<p>Рассмотрение взаимосвязи ионной проводимости твердых веществ с их составом и строением.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Какие особенности особенности состава и структуры характерны для суперионных материалов? 	2

		<ul style="list-style-type: none"> • Как можно изменить ионную проводимость материалов? • Полагая энергию активации подвижности ионов калия и хлора в KCl равными 207 и 216 кДж/моль, оцените число переноса катионов при 400 и 600°C. 	
8	9	Рассмотрение процессов релаксации на поверхности частиц твердых тел. Диффузия на поверхности твердых тел. Процессы сорбции. Изменение энергетике молекул газа в ходе сорбционных процессов. Гетерогенный катализ.	2
9	10	Рассмотрение взаимосвязи реакционной способности твердых веществ с их составом и строением. Формирование и рост зародышей новой фазы. <ul style="list-style-type: none"> • Энтальпия реакции термического разложения $AХ = A + X\uparrow$ составляет 100 кДж/моль, а коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела A/AX - 0.5 Дж/м². Оцените критический размер и энергию образования критического зародыша, полагая, что он имеет форму куба. 	2
9	11	Кинетика реакций, контролирующихся диффузией. Методы активации твердофазных процессов. Механохимические процессы. <ul style="list-style-type: none"> • Полагая, что протекание некоторой твердофазной реакции лимитируется диффузионными процессами, оцените время полного завершения, если период полупревращения составляет 30 секунд. 	2

5. Образовательные технологии

- Лекции: традиционные лекции, лекции с использованием компьютерной анимации, разбором законов и задач; лекции проблемного характера.
- Семинары: семинары с разбором законов и задач; семинары с постановкой разработки материалов с заданными свойствами.
- Привитие студентам понимания взаимосвязи различных свойств твердых тел с их составом и строением. Влияние модификации поверхности и легирования на свойства твердых тел.
- Дискуссии о планировании эксперимента в области химии твердого тела. Возможность предсказания свойств материала на примерах объектов, используемых в научной работе;
- Преподавание дисциплин в форме авторских курсов по программам, составленным на основе результатов исследований научных школ МГУ;
- Проведение лекций или семинаров по тематике курса с приглашением ведущих российских и зарубежных ученых.

6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации

Текущая успеваемость студентов в ходе семестра оценивается по работе на семинарах и самостоятельной работе.

Контрольные вопросы к зачету

Задача 1.

При обжиге смеси, состоящей из 7.83 г нитрата бария, 3.32г двуокиси циркония и 0.21 г оксида скандия при 1100°C в сухой, а затем во влажной атмосфере, получен однофазный образец, обладающий протонной проводимостью. Опишите протекающие процессы, приведите уравнения квазихимических реакций.

Задача 2.

Полагая энергию активации подвижности ионов натрия и хлора NaCl равными 70 и 95 кДж/моль, а энергию образования дефектов Шоттки -220 кДж/моль, оцените как изменится число переноса анионов при 300К при легировании его 0.1% Na₂S.

Задача 3.

Для некоторого вещества с двумерной протонной проводимостью подвижность катионов на поверхности на 4 порядка выше, чем в объеме. Оцените соотношение соотношения проводимостей в направлении перпендикулярном плоскости проводимости для материалов с размером частиц 12 мкм и 600 А, если межплоскостное расстояние составляет 6А.

Задача 4.

Полагая, что протекание некоторой твердофазной реакции лимитируется диффузионными процессами, оцените энергию активации диффузии, если уменьшение размера частиц в 10 раз при 500°C приводит к ускорению его эквивалентному увеличению температуры до 600°C.

Список вопросов (тем) для подготовки к экзамену:

1. Плотная шаровая упаковка анионов. Октаэдрические и тетраэдрические пустоты: их размер и способы заполнения.
2. Энергия ионных кристаллов. Решеточные суммы.
3. Термодинамика образования точечных дефектов.
4. Квазихимические реакции и квазихимическое описание равновесия точечных дефектов.
5. Твердые растворы и их типы.
6. Явления упорядочения дефектов в твердых телах.
7. Формирование протяженных дефектов. Их взаимосвязь с механическими свойствами.
8. Основные механизмы диффузии. Диффузия в нестехиометрических кристаллах и кристаллах, содержащих примеси.
9. Металлическая проводимость.
10. Элементы зонной теории.
11. Полупроводники.
12. Сверхпроводимость.
13. Сегнетоэлектрики.
14. Ферро- и антиферромагнетизм.
15. Диффузия ионов в электрическом поле.
16. Ионная проводимость соединений со смешанным катионным составом.
17. Влияние размера частиц на свойства химических соединений.
18. Строение поверхности твердых тел.
19. Диффузия на поверхности.
20. Твердофазные процессы и их кинетические кривые.
21. Диффузионно-контролируемые реакции.
22. Методы инициирования твердофазных реакций.

Пример экзаменационного билета.

Задание 1.

Основные типы точечных дефектов. Термодинамическое обоснование необходимости существования точечных дефектов в кристалле и их концентрация.

Задание 2.

Диффузия в нестехиометрических кристаллах и кристаллах, содержащих примеси. Зависимость коэффициента диффузии от наличия примесей и атмосферы. Диффузия примесных атомов.

Задание 3.

Для некоторого процесса спекания $AO+BO_2=ABO_3$ $D_A \gg D_O \gg D_B$. Предложите возможные методы ускорения процесса.

7. Учебно-методическое обеспечение дисциплины

Основная литература

1. Химия твердого тела. А.Б. Ярославцев. Изд-во «Научный мир» (2009 г.). 328 с. В настоящее время в издательстве «Научный мир» готовится оригинал-макет третьего дополненного издания, который выйдет в свет в начале 2013 года.
2. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Т.2.1988. М. Мир. 1988

Дополнительная литература

1. Третьяков Ю.Д. *Твердофазные реакции*. Химия, Москва, 1978. 360 с.
2. Бутягин П.Ю. Химическая физика твердого тела. М.:МГУ. 2006. 269 с.
3. Ляхов Н.З. Химия твердого тела. Новосибирск, Изд-во НГУ, 1991.148с.
4. Болдырев В.В. *Реакционная способность твердых веществ*. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 1997. 304с.
5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.:Наука. 1978. 792 с.
6. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир. 1987. т.1-3.
7. Хьюи Дж. Неорганическая химия: строение вещества и реакционная способность. М.: Химия. 1987.

Интернет-ресурсы

1. Каталоги БЕН РАН и ВИНТИ РАН.
2. Поиск с использованием Google Scholar (<http://scholar.google.com/>).
3. Web of Science на платформе Web of Knowledge. \

Методические указания к семинарским занятиям и итоговому контролю:

Рекомендуемый порядок проведения семинарского занятия:

- проверить присутствие студентов на занятии, отметив отсутствующих в журнале посещаемости,
- объявить тему текущего семинарского занятия,
- предложить студентам и при необходимости обсудить с ними вопросы, вызвавшие затруднения при выполнении домашнего задания (в течение занятия в соответствующих разделах курса обязательно рассмотреть эти вопросы),
- провести опрос студентов по основным вопросам текущего семинарского занятия,
- особое внимание уделить решению практических задач по всем разделам изучаемой темы,
- по окончании занятия подвести итог, выделить главное из изученной темы, проинформировать студентов о теме следующего семинара.

Преподаватель, ведущий занятия в студенческой группе, в течение всего семестра должен постоянно информировать студентов группы о результатах текущего рейтингового контроля.

Положение о рейтинговом контроле знаний предмета

«Специальный органический синтез» по итоговой оценке знаний относится к категории дисциплин, которые заканчиваются экзаменом по системе «удовлетворительно», «хорошо» и «отлично», сопровождающийся рейтинговыми баллами от 55 до 100.

Безупречное усвоение дисциплины оценивается в 100 баллов, из них максимальная сумма рейтинговых баллов по результатам промежуточных этапов контроля составляет 60 баллов и на экзамене – 40 баллов. Суммарный рейтинговый балл составляется из баллов, полученных за четыре промежуточных этапа, оканчивающихся рейтинговыми контрольными работами, и баллов, полученных на экзамене.

По завершении первого семестра выставляется рейтинговый балл, который представляет собой сумму баллов, полученных по результатам промежуточных этапов контроля (до 30 баллов).

Студент, выполнивший все рейтинговые контрольные работы и получивший за их выполнение 35 баллов и выше, автоматически допускается к экзамену по курсу. Студент, не выполнивший хотя бы одну рейтинговую контрольную работу, не допускается к экзамену, даже если набранное им количество баллов превышает 35. Если студент выполнил все рейтинговые контрольные работы и набрал при этом сумму баллов от 20 до 34, то преподаватель проводит дополнительный опрос этого студента по курсу и может увеличить количество баллов, набранных студентом до 35, но не более. Студенты, получившие в семестре менее 20 баллов, к экзамену и дополнительному опросу не допускаются.

При вынесении итоговой оценки экзаменатор суммирует баллы четырех промежуточных этапов (до 60) и баллы, полученные при опросе на экзамене (от 20 до 40), и на основании полученного результата определяет суммарный рейтинговый балл по курсу и итоговую оценку по следующей шкале: от 0 до 54 баллов - оценка не выставляется (0 баллов); от 55 до 69 баллов – «удовлетворительно»; от 70 до 84 баллов – «хорошо»; от 85 до 100 баллов – «отлично». Если студент на экзамене получил менее 20 баллов, то экзамен считается не сданным.

Программное обеспечение современных информационных компьютерных технологий

1. Проект Научная электронная библиотека (www.elibrary.ru).
2. Доступ к полным текстам журналов через электронную библиотеку РФФИ, через НЕИКОН. Возможность полнотекстового поиска на сайтах издательств. Поиск по специальным полям — ISSN. DOI
3. Издательские базы данных статей журналов “Успехи химии” и “Mendeleev Communications”.

8. Материально-техническое обеспечение

В соответствии с требованиями п.7.19 образовательного стандарта МГУ по направлению подготовки «Химия».

Лекционные аудитории ИОНХ РАН (ауд. 216, 87). При чтении лекций используется проекционное оборудование, ноутбук.

Фонд оценочных средств

Теоретические вопросы

1. Плотная шаровая упаковка анионов. Октаэдрические и тетраэдрические пустоты: их размер и способы заполнения.
2. Энергия ионных кристаллов. Расчет решеточных сумм.
3. Термодинамика образования точечных дефектов.
4. Квазихимические реакции. Описание равновесия точечных дефектов.
5. Упорядочение дефектов в твердых телах.
6. Формирование протяженных дефектов. Их взаимосвязь с механическими свойствами.
7. Основные механизмы диффузии.
8. Диффузия в нестехиометрических кристаллах и кристаллах, содержащих примеси.
9. Металлическая проводимость.

10. Полупроводники.
11. Сверхпроводимость.
12. Сегнетоэлектрики.
13. Ферро- и антиферромагнетизм.
14. Ионная проводимость индивидуальных соединений. Фазовые переходы.
15. Ионная проводимость соединений со смешанным катионным составом.
16. Влияние размера частиц на свойства химических соединений.
17. Строение поверхности твердых тел.
18. Диффузия на поверхности.
19. Твердофазные процессы и их кинетические кривые.
20. Диффузионно-контролируемые реакции.
21. Методы инициирования твердофазных реакций.

Задачи

1. Для некоторого кристалла АВ фазовый переход второго рода типа порядок-беспорядок происходит при 600°C . Оцените степень разупорядоченности кристалла (степень заполнения атомами А позиций В) при комнатной температуре.
2. Полагая энергию активации подвижности ионов натрия и хлора NaCl равными 70 и 95 кДж/моль, а энергию образования дефектов Шоттки -220 кДж/моль, оцените как изменится число переноса анионов при 300К при легировании его 0.1% Na_2S .
3. Оцените во сколько раз увеличится проводимость германия при легировании его 0.1% фосфора при комнатной температуре, если для него ширина запрещенной зоны - 0.66 эВ, энергия ионизации донорной примеси фосфора - 0.012 эВ, а подвижность электронов и дырок составляет 3820 и 1820 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.
4. Оцените соотношение проводимостей селенидов цинка и кадмия при комнатной температуре, если ширина запрещенной зоны для них составляет 2.8 и 1.8 эВ, подвижность электронов 260 и 580, а дырок 15 и 50 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.
5. Полагая среднюю подвижность носителей электричества в кремнии и германии примерно равными, оцените проводимость кремния при комнатной температуре, если для германия она составляет 10^{-3} См/м, а ширина запрещенной зоны в Si и Ge составляет 108 и 64 кДж/моль соответственно.
6. Полагая, что кинетика протекания некоторой твердофазной реакции описывается уравнением сжимающейся сферы, оцените энергию активации диффузии ионов, лимитирующую ее скорость, если при 550°C реакция завершается на 60% за то же время, за которое при 530°C степень превращения составляет 25%.