И. Н. Дмитревич
А. Р. Иванов

ОСНОВЫ ХИМИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Учебно-методическое пособие

Санкт-Петербург
2022

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»
Высшая школа технологии и энергетики

И. Н. Дмитревич
А. Р. Иванов

ОСНОВЫ ХИМИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Учебно-методическое пособие

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД

Санкт-Петербург
2022

УДК 541. 64(075)
ББК 35.29я7
Д 531

Рецензенты:
кандидат химических наук, доцент кафедры химического и экологического образования Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена
И. Ю. Тихомирова;
кандидат химических наук, доцент кафедры фзической и коллоидной химии Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна
Е. Ю. Демьянцева

Дмитревич, И. Н.
Д 531 Основы химии твердых веществ: учебно-методическое пособие / И. Н. Дмитревич, А. Р. Иванов. − СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2022. − 35 с.

Учебно-методическое пособие соответствует программам и учебным планам дисциплины «Основы химии твердых веществ» для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01. «Химическая технология». Учебно-методическое пособие содержит описание теоретических основ технологии и анализа твердых веществ, в том числе сорбентов

В учебно-методическом пособии даны методические рекомендации, примеры решения и перечень задач по определению физико-химических характеристик поверхности и структуры твердых веществ. Эти параметры имеют важное значение для синтеза, подготовки и анализа сорбентов. Опыт решения предложенных задач позволит студентам оптимизировать поиск решения реальных проблем в практике освоения технологии твердых веществ.

УДК 541. 64(075)
ББК 35.29я7

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2022
© Дмитревич И. Н., Иванов А. Р., 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ 4
1. Химические основы технологии твердых веществ и сорбентов 5
1.1. Специфика в решении задач химии твердых веществ 5
1.1.1. Химический состав твердых веществ 6
1.1.2. Структурные характеристики твердых веществ 7
1.1.3. Дефекты кристаллической решетки. Их роль в химическом взаимодействии твердых веществ 10
1.2. Примеры решения задач к разделу 1 15
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 1 16
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К РАЗДЕЛУ 1 17
2. Свойства поверхности твердого тела 18
2.1. Кислотно –основные свойства поверхности твердого тела 18
2.1.1. Способы оценки кислотно-основных центров поверхности твердых веществ 19
2.2. Структура и величина поверхности твердых веществ 23
2.2.1. Сорбционные модели для определения удельной поверхности твердого вещества 23
2.2.2. Расчет удельной поверхности твердого вещества по величине предельной адсорбции 28
2.3. Примеры решения задач к разделу 2 30
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 2 32
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К РАЗДЕЛУ 2 35

ПРЕДИСЛОВИЕ

Технологии твердых веществ и сорбентов в различных химических отраслях занимают важное место, обеспечивая необходимый уровень автоматизации, качества продукции и эффективности процесса в целом.

В курсе «Основы химии твердых веществ» предусматривается исключительно интерактивная форма учебно-воспитательного процесса.

Тематика задач представлена тремя группами:

- синтез и модифицирование композиций с функцией сорбентов, наполнителей, пигментов, носителей с заданными свойствами;
- определение показателей качества твердых веществ с определенной функцией различного гексалогического назначения;
- лабораторное опробирование сорбционных технологий (в соответствии с направлением и профилем обучения студента).

1. ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И СОРБЕНТОВ

Реакционная способность твердых веществ, на поверхности которых наблюдаются адсорбционные эффекты, определяется их физико-химическими свойствами. Различают два основных типа адсорбции − физическую и химическую. В курсе «Коллоидной химии» подробно изучается природа и свойства физической сорбции (капиллярной конденсации), а также влияние факторов температуры и давления на адсорбционные процессы.

В настоящем учебно-методическом пособии рассматривается адсорбция с точки зрения химии твердого тела, в основе которой лежат представления о химической неоднородности реальной поверхности твердого вещества. Обрыв периодичности кристаллической решетки приводит к активации координационной сферы поверхностных атомов, регибридизации связей, изменению эффективных зарядов, межатомных углов, порядка расположения поверхностных атомов и расстояний между ними. Неоднородность поверхности определяет ее химические свойства, конкретизируя при этом спектр активных поверхностных центров, в качестве которых могут выступать как поверхностные атомы решетки с более или менее связанным электроном, так и поверхностные функциональные группы, образовавшиеся при взаимодействии с молекулами окружающей среды.

Состав и реакционная способность поверхности твердого вещества зависят от природы вещества, способа его получения, наличия в нем примесей, условий хранения, степени гидратации и т.п.

1.1. Специфика в решении задач химии твердых веществ

Химические реакции с участием твердых тел имеют свои специфические особенности:

- в твердофазных системах смешение компонентов на молекулярном уровне труднодостижимо;
- различные участки твердого тела характеризуются неодинаковой активностью, что в сочетании с низкой скоростью диффузии затрудняет достижение равновесных состояний по сравнению с реакциями в жидкой и газообразной средах;
- твердофазные реакции за счет дефектов кристаллической структуры, как правило, протекают анизотропно.

Поэтому при оценке эффективности химических процессов с участием твердого тела необходимо знать не только химический состав вещества, который не всегда постоянен, но и характер межатомных связей, тип кристаллической структуры и вероятность ее отклонения от идеальности вследствие дефектообразования. Рассмотрению этих вопросов и будет посвящен данный раздел.

1.1.1. Химический состав твердых веществ

Современные представления о химическом составе твердых веществ базируются на законах постоянства состава химических соединений, открытых в начале XIX века, и научных исследованиях XX века, подтвердивших существование соединений переменного состава и разработавших критерии оценки стабильности состава таких веществ.

Закон постоянства состава (Ж. Л. Пруст, 1799 − 1809 гг.) − любое определенное химически чистое соединение, независимо от способа его получения, состоит из одних и тех же химических элементов, причём отношения их масс постоянны, а относительные числа их атомов выражаются целыми числами. Это один из основных законов химии. Он справедлив только для веществ с молекулярным строением. **Закон кратных отношений** открыт в 1803 г. Дж. Дальтоном и истолкован им с позиций атомизма. Он гласит: если два элемента образуют друг с другом более одного соединения, то массы одного из элементов, приходящиеся на ту же массу другого элемента, относятся как целые числа, обычно небольшие. Эти числа не зависят от способа получения данных соединений. Предположение о непостоянстве состава соединений и изменчивости сил химического сродства впервые высказал Клод Луи Бертолле в работе «Опыт химической статики» (1803г.) Он утверждал, что элементы могут соединяться друг с другом в любых пропорциях в зависимости от массы реагирующих веществ. В начале XIX в. эта дискуссия завершилась в пользу Пруста и Закон постоянства состава получил признание большинства химиков Однако в начале *XX* в. *Н. С. Курнаков* открыл существование предвиденных Бертолле химических индивидуальных веществ переменного состава и назвал их *бертоллидами*

Бертоллиды − нестехиометрические соединения переменного состава, не подчиняющиеся законам постоянных и кратных отношений, состав которых зависит от способа получения. Н. С. Курнаков доказал, что в некоторых двойных металлических сплавах образуются химически индивидуальные вещества переменного состава. Новейшие физические методы исследования позволили установить существование соединений, не подчиняющихся законам стехиометрии. К ним относятся твердые оксиды, сульфиды, карбиды, гидриды, нитриды и другие соединения переходных металлов. Представителями природных бертоллидов являются полевые шпаты, цеолиты, шпинели и др. Их обозначают тильдой перед стехиометрической формулой или чертой над формулой, например:

$$\sim FeS \text{ или } \overline{FeS}.$$

Количественные границы состава нестехиометрических соединений указывает степень нестехиометричности x (например, α-FeS_x, где $1{,}02 < x < 1{,}10$, и β-FeS_x, где $1{,}11 < x < 1{,}14$). Например ,оксид ванадия(II), например, может иметь в зависимости от условий получения состав от $V_{0,9}$ до $V_{1,3}$, оксид марганца имеет переменный состав $MnO_{1,6}$. Однако условно для простоты состав многих бертоллидов записывают как постоянный. Например, состав

оксида железа(II) записывают в виде FeO (вместо более точной формулы $Fe_{1-x}O$).

Дальтониды − научный термин, которым обычно обозначают вещества постоянного качественного и количественного состава, который не зависит от способа получения.

Исторически понятие «дальтониды» связано с законом постоянства состава вещества. Постоянство состава естественно для молекулярных веществ, поскольку молекулы состоят из вполне конкретных атомов, определённого вида и определённой массы. Для немолекулярных веществ, в частности, для кристаллов с дефектами могут быть большие отклонения от идеального соотношения между числом атомов (стехиометрии). Поэтому в узком смысле (устаревшем) к дальтонидам относят так называемые **стехиометрические соединения**, у которых вообще не наблюдается переменного состава (*области гомогенности)*.

В широком смысле к дальтонидам также относят соединения, у которых область гомогенности имеет ненулевую величину, но содержит также и стехиометрический состав.

Состав дальтонидов выражается простыми формулами с целочисленными стехиометрическими индексами, например, HCl, MgO, состав которых удовлетворяет законам постоянства состава и кратных отношений. Однако только по одному составу нельзя строго отнести вещество к классу дальтонидов. Например, область гомогенности оксида титана включает стехиометрический состав, где соотношение компонентов точно 1:1.

Однако ни при этом составе, ни при каком-либо другом не достигаются идеальные (единичные) заселённости позиций титана и кислорода. То есть данное соединение является бертоллидом, немолекулярным веществом. В современном смысле это соединения, область гомогенности которых вообще не включает *стехиометрический состав.*

Дальтониды и бертоллиды, термины, введённые Н. С. Курнаковым в 1912—1914 гг. Термин «дальтониды» предложен в память Дж. Дальтона, а термин «бертоллиды» − в память К. Л. Бертолле. Это открытие разрешило противоречие между казавшимися несовместимыми взглядами Бертолле и Пруста на Закон постоянства состава химических соединений.

1.1.2. Структурные характеристики твердых веществ

Подход к решению задач химии твердых веществ базируется на современных представлениях о пространственной структуре вещества.

Твердые тела отличаются постоянством формы и объема, но при этом делятся на кристаллические и аморфные. **Твердые аморфные тела** не имеют строгого порядка в расположении атомов и молекул (стекло, смола, янтарь, канифоль). В аморфных телах наблюдается изотропия − их физические свойства одинаковы по всем направлениям. При внешних воздействиях аморфные тела обнаруживают одновременно упругие свойства (при ударах

раскалываются на куски как твердые тела) и текучесть (при длительном воздействии текут как жидкости). При низких температурах аморфные тела по своим свойствам напоминают твердые тела, а при высоких температурах − подобны очень вязким жидкостям. Аморфные тела не имеют определенной температуры плавления, а значит, и температуры кристаллизации. При нагревании они постепенно размягчаются. Аморфные тела занимают промежуточное положение между кристаллическими твердыми телами и жидкостями.

Кристаллические тела (кристаллы) − это твердые тела, атомы или молекулы которых занимают упорядоченные положения в пространстве. Частицы кристаллических тел образуют в пространстве правильную кристаллическую пространственную решетку. Каждому химическому веществу, находящемуся в кристаллическом состоянии, соответствует определенная кристаллическая решетка, которая задает физические свойства кристалла. В природе существуют: а) монокристаллы − это одиночные однородные кристаллы, имеющие форму правильных многоугольников и обладающие непрерывной кристаллической решеткой; б) поликристаллы − это кристаллические тела, сросшиеся из мелких, хаотически расположенных кристаллов. Любое кристаллическое вещество плавится и кристаллизуется при строго определенной температуре плавления.

По одному только составу нельзя строго отнести вещество к классу дальтонидов. Например, область гомогенности оксида титана включает стехиометрический состав (где соотношение компонентов точно 1:1). Однако ни при этом составе, ни при каком-либо другом не достигаются идеальные (единичные) заселённости позиций титана и кислорода. То есть данное соединение является бертоллидом, немолекулярным веществом, нестехиометрическим (но с практически стехиометрическим составом 1:1). В современном смысле это соединения, область гомогенности которых вообще не включает стехиометрический состав.

Многие вещества могут находиться и в аморфном**,** и в кристаллическом состояниях. К ним относятся кварц и целлюлоза.

Кварц SiO_2 – один из самых распространённых минералов в земной коре, породообразующий минерал большинства магматических и метаморфических пород. *Кристаллы кварца* − шестигранные псевдогексагональные призмы, с одного конца (реже с обоих) увенчанные шести- или трёхгранной пирамидальной головкой, сочетающей грани двух ромбоэдров. Монокристаллы кварца могут иметь правую и левую хиральные формы. В то же время кварц относится к группе стеклообразующих оксидов, то есть может быть главной составляющей стекла. Однокомпонентное *кварцевое стекло* из чистого оксида кремния получают плавлением горного хрусталя, жильного кварца и кварцевого песка. Диоксид кремния обладает полиморфизмом. Стабильна при нормальных условиях полиморфная модификация − α-кварц (низкотемпературный). Соответственно β-кварцем называют высоко-температурную модификацию. Переход α-кварца в β-кварц происходит при температуре 573 °C.

Целлюлоза $(C_6H_{10}O_5)_n$ − широко распространенный материал биологического происхождения, составляющий основу бумаги, древесины и большинства используемых текстильных волокон. Следует отметить, что целлюлоза является гомохиральным полимером, то есть обладает структурными свойствами, присущими биосфере (живому веществу) в целом. Кристаллографическое исследование целлюлозы проводилось еще до открытия ее химической структуры. Она обладает сложным мицеллярным строением. Наиболее распространенным из современных взглядов на мицеллярную структуру целлюлозы является представление о ее мицеллах, как об участках, сближенных весьма длинных нитевидных молекул целлюлозы. Такие участки, благодаря ориентации, обладают правильной кристаллографической решеткой и поэтому рассматриваются как области *кристаллической целлюлозы.* Те же участки структуры, где молекулы расположены не упорядоченно, принимаются как области *аморфной целлюлозы.* Аморфная целлюлоза − подходящий стандартный материал для структурных исследований. Она имеет низкую степень полимеризации, обусловленную ее измельчением в сухом состоянии, и легко рекристаллизуется снова в кристаллический материал.

Аллотропия в твердых телах. Одни и те же вещества могут существовать в разных кристаллических формах. Это явление называется аллотропия. Например, углерод имеет две кристаллические формы: графит и алмаз. *Графит* − это кристаллический углерод, находящийся в sp^2 − гибридизации. Он непрозрачен, имеет черный цвет и обладает высокой электропроводностью. Из графита сделаны электроды, стержни карандашей.

Типы кристаллических решеток. Если соединить частицы условными линиями, то получится пространственный каркас, называемый кристаллической решёткой. Точки, в которых размещены частицы кристалла, называют узлами решётки. В зависимости от природы частиц, расположенных в узлах, и характера связи между ними различают четыре типа кристаллических решёток: **ионную, металлическую, атомную и молекулярную.**

Ионные кристаллические решётки имеют соли, щёлочи, оксиды активных металлов. Ионы могут быть простые или сложные. Например, в узлах кристаллической решётки хлорида натрия находятся простые ионы натрия Na^+ и хлора Cl^-, а в узлах решётки сульфата калия чередуются простые ионы калия K^+ и сложные сульфат-ионы SO_4^{2-}. Связи между ионами в таких кристаллах прочные. Поэтому ионные вещества твёрдые, тугоплавкие, нелетучие. Такие вещества часто хорошо растворяются в воде.

Металлическими называют решётки, которые состоят из положительных ионов и атомов металла и свободных электронов. Их образуют вещества с металлической связью. В узлах металлической решётки находятся атомы и ионы (то атомы, то ионы, в которые легко превращаются атомы, отдавая свои внешние электроны в общее пользование). Такие кристаллические решётки характерны для простых веществ металлов и сплавов. Температуры плавления металлов могут быть разными (от –37 °С у ртути до двух-трёх тысяч градусов). Но все металлы имеют характерный металлический блеск, ковкость, пластичность, хорошо проводят электрический ток и тепло.

Атомными называют кристаллические решётки, в узлах которых находятся отдельные атомы, соединённые ковалентными связями. Такой тип решётки имеет алмаз − одно из аллотропных видоизменений углерода. К веществам с атомной кристаллической решёткой относятся графит, кремний, бор и германий, а также сложные вещества, например, карборунд SiC и кремнезём, кварц, горный хрусталь, песок, в состав которых входит оксид кремния (IV) SiO_2. Таким веществам характерны высокая прочность и твёрдость. Так, алмаз является самым твёрдым природным веществом. У веществ с атомной кристаллической решёткой очень высокие температуры плавления и кипения. Например, температура плавления кремнезёма − 1728 °С, а у графита она выше − 4000 °С. Атомные кристаллы практически нерастворимы.

Молекулярными называют решётки, в узлах которых находятся молекулы, связанные слабым межмолекулярным взаимодействием. Несмотря на то, что внутри молекул атомы соединены очень прочными ковалентными связями, между самими молекулами действуют слабые силы межмолекулярного притяжения. Поэтому молекулярные кристаллы имеют небольшую прочность и твёрдость, низкие температуры плавления и кипения. Многие молекулярные вещества при комнатной температуре представляют собой жидкости и газы. Такие вещества летучи. Например, кристаллические иод и твёрдый оксид углерода (IV) («сухой лёд») испаряются, не переходя в жидкое состояние. Некоторые молекулярные вещества имеют запах. Такой тип решётки имеют простые вещества в твёрдом агрегатном состоянии: благородные газы с одноатомными молекулами (He, Ne ,Ar ,Kr, Xe, Rn), а также неметаллы с двух- и многоатомными молекулами (H_2, O_2, N_2, Cl_2, I_2, O_3, P_4, S_8). Молекулярную кристаллическую решётку имеют также вещества с ковалентными полярными связями: вода − лёд, твёрдый аммиак, кислоты, оксиды большинства неметаллов. Большинство органических соединений тоже представляют собой молекулярные кристаллы (нафталин, сахар, глюкоза).

1.1.3. Дефекты кристаллической решетки. Их роль в химическом взаимодействии твердых веществ

Дефекты того или иного вида присущи всем твердым телам и часто оказывают большое влияние на многие свойства материалов: электрическую проводимость, механическую прочность, реакционную способность Образование дефектов влияет не только на структуру кристаллической решетки, но иногда, сопровождается изменением состава твердой фазы.

В реальных условиях состав большинства кристаллических веществ отличается от стехиометрического. Для твёрдых веществ стехиометрия – это скорее исключение, которое выполняется только при строго определенных условиях (температура и давление паров компонентов).

Нестехиометрия – это нарушение численных соотношений между компонентами химического соединения, определяемых основными законами стехиометрии (законы постоянства состава и кратных соотношений). Нестехиометрическими называются кристаллы, у которых отношение числа разнородных атомов не равно отношению кристаллографических узлов, которые эти атомы должны занимать. При отклонении состава ионного кристалла от стехиометрического происходит нарушение идеальной структуры кристалла. Это явление называется **дефектом кристаллической решетки.** В

стехиометрическом соединении (истинном дальтониде) дефекты в макроскопических количествах отсутствуют.

С учётом структурных данных (концентрации *дефектов*, заселённости кристаллографических позиций) различают *точечные дефекты,* размеры которых не превышают одного или нескольких межатомных расстояний, и *протяженные* (дислокации).

Способы классификации дефектов кристаллической решетки

Классификация дефектов кристаллической решетки по Ван Бюрену.

1. *Нульмерные (точечные) дефекты:*

– Собственные точечные дефекты, при которых нарушения локализованы в отдельных точках кристалла:

- вакансия (отсутствие атома ,иона или молекулы в узле решётки);
- межузельный атом – атом, смещенный из своей кристаллографической позиции в межузельную позицию, которая в исходной структуре не занята.

– Примесный атом – размещение атома примеси в узле или в межузельной позиции (раствор внедрения).

– Антиструктурный дефект – нахождение одного из атомов(молекул) кристалла в узлах «чужой» подрешётки.

2. *Одномерные (линейные дефекты* – цепочки точечных дефектов, (дислокации, микротрещины).

3. *Двумерные (поверхностные) дефекты* – дефекты упаковки, границы блоков мозаики, двойников, зерен, межфазные границы, поверхность кристалла.

4. *Трёхмерные (объёмные) дефекты* – поры, включения второй фазы.

Образование точечных дефектов обычно сопровождается восстановлением или окислением кристалла: образуются электроны или дырки. В нестехиометрических соединениях обычно доминирует один тип дефектов. Увеличение содержания неметалла приводит к образованию катионных вакансий или межузельных анионов, а при увеличении содержания металла образуются анионные вакансии или межузельные катионы. Доминируюшими являются те дефекты, образование которых сопряжено с наименьшими затратами энергии

По механизму возникновения собственные точечные дефекты подразделяются на две группы: **Точечные дефе́кты по Шо́ттки** − вакансия атома (иона) в кристаллической решётке, образование которой не сопровождается образованием междоузельного атома (иона). Этот тип дефектов получил название по имени В. Шоттки, впервые рассмотревшего дефекты этого сорта.

Точечные дефе́кты по Фре́нкелю (пара Френкеля) − представляет собой пару, состоящую из вакансии и междоузельного атома (иона). Такой дефект образуется в результате перемещения атома (иона) из узла кристаллической решётки в *междоузлие*, то есть в такое положение, которое в идеальной решётке атомы (ионы) не занимают. Дефекты по Френкелю образуются в результате нагрева кристаллов, а также при облучении кристаллов потоками частиц или высокоэнергичными квантами электромагнитного излучения.

Квазихимический принцип описания дефектов

Для описания дефектов, ответственных за нарушение упорядоченной

структуры кристаллов, используется *метод структурных элементов,* согласно которому точечные дефекты рассматриваются как **квазичастицы**, к которым применимы законы сохранения заряда, вещества и количества, окружающих данную позицию «противо»узлов (образование вакансии катиона должно автоматически привести к эквивалентным изменениям в анионной подрешётке и наоборот). Такой подход называется **квазихимическим.** В его основе лежат классические представления физической химии о теории растворов: дефектный кристалл рассматривается как разбавленный раствор дефектов в идеальной кристаллической решетке. При этом точечные дефекты и решетка выступают как независимые компоненты системы**.** При записи квазихимических реакций выполняются следующие правила:

1. Принцип постоянства отношения количества узлов кристаллической решётки разного сорта: отношение числа кристаллографических узлов разного сорта в кристаллической решётке данного соединения всегда постоянно независимо от действительного состава вещества.

2. Принцип электронейтральности кристалла.

Точечные дефекты в реакциях обозначаются следующим образом (рис. 1):

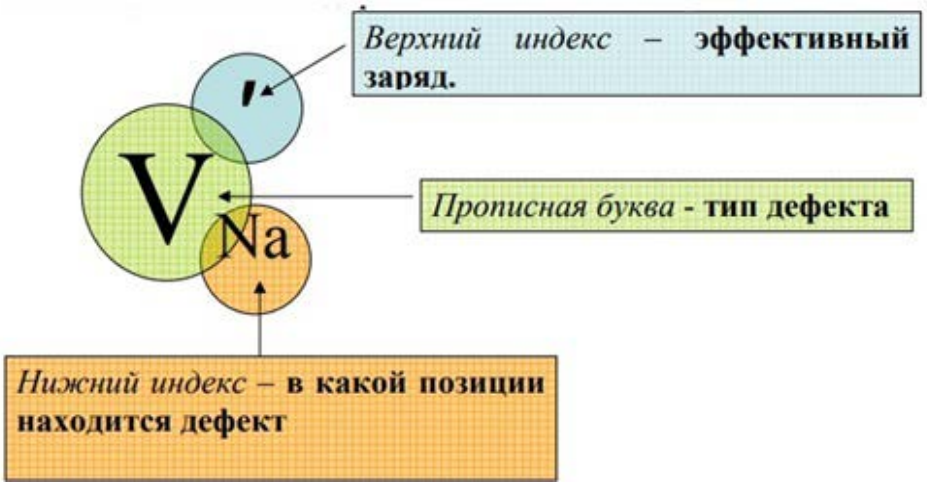

Рис. 1. Обозначение точечных дефектов по Крегеру-Винку.
Прописная буква –тип дефекта:
A, B,… − атомы, V – вакансия (h – дырка, e – электрон).
Нижний индекс − в какой позиции находится дефект:
A_A – атом в регулярном узле, A_B – атом в «чужой подрешетке, A_i – атом в междоузлии, V_i – свободное междоузлие.
Верхний индекс – эффективный заряд – заряд атомов или вакансий по отношению к нормальным составляющим решетки:
^{x} – нейтральный, $^\cdot$ − положительный, $'$ – отрицательный
(количество надстрочечных индексов соответствует величине заряда).

Собственные точечные дефекты (вакансии и междоузельные атомы) образуются в ионных кристаллах при введении примесного атома, имеющего эффективный заряд. Эффективный заряд примесного атома равен разности между зарядом примесного атома и зарядом атома кристалла, который примесный атом заместил в узле кристаллической решётки. Тип и количество образующихся дефектов определяется эффективным зарядом примесного атома

и собственной дефектностью кристалла. Принцип компенсации: в кристалле всегда возникают процессы, приводящие к компенсации эффективного заряда примесного атома. Кристалл всегда остаётся электронейтральным. Примесь с отрицательным эффективным зарядом приводит к образованию точечных дефектов с положительным эффективным зарядом – анионных вакансий или междоузельных катионов, примесь с положительным эффективным зарядом вызывает образование катионных вакансий или межузельных анионов. Примесь с отрицательным эффективным зарядом приводит к окислению кристалла и увеличению содержания кислорода, а примесь с положительным эффективным зарядом способствует восстановлению оксида и уменьшению содержания кислорода. Принцип контролируемой валентности: добавление определенного количества иновалентной примеси приводит к изменению валентности заданного количества ионов в кристалле.

Различают следующие варианты нестехиометрии (на примере «чистых» оксидов металлов):

а) недостаток металла – внедрение кислорода;

б) влияние примесных атомов на дефектность кристаллов.

Примеры написания квазихимических уравнений:

Дефектность по Шоттки в кристалле $A^{+}X^{-}$:

$$«O» \leftrightarrow V'A + V^{\bullet}X.$$

Дефектность по Френкелю в катионной подрешётке в кристалле $A{+}X^{-}$:

$$O» \leftrightarrow A^{\bullet}i + V'A.$$

Дефектность по Френкелю в анионной подрешётке (по анти-Френкелю) в кристалле $A{+}X^{-}$:

$$«O» \leftrightarrow X'I + V^{\bullet}X.$$

Таблица 1 − Типы точечных дефектов в кристаллах

Обозначение	Дефект	Примечания
«O»	-	Идеальный неразупорядоченный кристалл.
A^{x}_{A}, X^{x}_{X}	-	Атомы в собственных позициях ионного соединения A^{+} X^{-}.
V'_{A} V''_{A} $V^{\bullet}_{X}$	Вакансии	Отрицательно заряженная вакансия в подрешётке метала A. Двухкратно отрицательно заряженная вакансия подрешётке метала A. Положительно заряженная вакансия в подрешётке метала X.
$A^{\bullet}i$ $X'i$	Атомы в междоузлиях	Положительно заряженный атом металла A в междоузлии. Отрицательно заряженный атом металла X в междоузлии.

Окончание табл. 1

$V'_A + V^{\bullet}_X$	Дефект Шоттки	Стехиометрический ионный кристалл: парные вакансии в металлической и неметаллической подрешётках.
$A^{\bullet}i + V'_A$	Дефекты по Френкелю: в катионной подрешётке; в анионной (по анти-Френкелю	Атом, смещённый из своего положения в междоузельную позицию, которая в бездефектном состоянии не занята.
Обозначение	Дефект	Примечания
B^x_A	Дефекты замещения	Замещение атомов решётки примесными атомами в узлах.
$A_B + B_A$	Антиструктурные дефекты	Обмен атомов (ионов) между подрешетками).
$h^{\bullet}$	Дырочные носители заряда	Недостаток электронной плотности, локализованный в решётке
e'	Электроны	Избыток электронной плотности или свободные электроны

Контрольные вопросы и задания к разделу 1.

1. В чем состоит предмет и задачи химии твердого тела, его история и основные вехи развития?
2. Сформулируйте закон постоянства состава и определите границы его применения.
3. Что такое бертоллиды и дальтониды, каково значение этих терминов в теории и на практике?
4. Назовите основные типы кристаллических решеток и опишите их строение.
5. Какой тип кристаллической решетки образуют вещества: RbF, NH_3, H_2, $SrCl_2$?
6. На основании строения кристаллических решеток NaCl и NaBr определите, какое из веществ имеет более высокую температуру плавления ?
7. Назовите основные типы классификации дефектов кристаллической решетки.
8. Определите, какие из приведенных формул не относятся к индивидуальным веществам: Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeS_2, Pb_3O_4, Pb_2O_3, Cu_2OCl_2? Определите степени окисления всех элементов в них.
9. В чем заключается квазихимическое описание дефектов кристаллической решетки?

10. Что такое квазихимическая реакция? Перечислите правила ее написания?

1.2. Примеры решения задач к разделу 1

Задача 1

Определить, какая максимальная и какая мининимальная температуры плавления у веществ: фторида натрия, фтороводорода и фтора.

Решение:

Из рассматриваемых веществ ионную кристаллическую решётку имеет только фторид натрия. Значит, его температура плавления будет максимальной. Фтороводород и фтор имеют молекулярные кристаллические решётки. Поэтому их температуры плавления будут невысокими. Молекулы фтороводорода полярные, а фтора − неполярные. Значит, межмолекулярное взаимодействие у фтороводорода будет сильнее, и его температура плавления будет выше чем у фтора. Экспериментальные данные подтверждают эти предположения: температуры плавления NaF, HF и F_2 составляют соответственно 995 °С; – 83 °С; –220 °С.

Задача 2

Равные навески оксидов металлов CaO и CuO смешали с одинаковым количеством Al_2O_3. После прогрева произошло изоморфное растворение Al_2O_3 в оксидах. При этом в CaO повысилась ионная проводимость, а в CuO – электронная. Как при помощи точного взвешивания определить в каком оксиде какой тип проводимости? Следует отметить, что до введения примеси исходные оксиды имели стехиометрический состав. Напишите квазихимические уравнения происходящих процессов.

Решение:

CaO является оксидом, в котором преобладают катионные и анионные вакансии (дефекты Шоттки). Кроме того, CaO относится к стехиометрическим оксидам, т. е. независимо от внешних условий химический состав оксида слабо отличается от стехиометрического. Повышение ионной проводимости в CaO при допировании Al_2O_3 свидетельствует об увеличении концентрации вакансий. Ион алюминия в решётке CaO имеет положительный эффективный заряд. Поэтому растворение Al_2O_3 в CaO должно сопровождаться образованием отрицательно заряженных вакансий кальция.

$$Al_2O_3 \rightarrow 2Al^{\bullet}Ca + V''Ca + 3O^{x}O.$$

CuO относится к кислород-дефицитным оксидам т.е. содержание меди обычно больше содержания кислорода. Замещение меди алюминием способствует удалению кислорода из оксида и ещё большему отклонению от стехиометрического состава.

$$Al_2O_3 \rightarrow 2Al^{\bullet}Cu + 2e' + ½\,O_2 + 2O^{x}O, e' = Cu'Cu$$

Образующиеся при этом электроны увеличивают электронную проводимость оксида. При растворении Al_2O_3 в CuO будет происходить

удаление кислорода и уменьшение массы образца. При растворении Al_2O_3 в CaO масса образца меняться не будет.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 1

1. Известно, что скорость реакции гидрирования магния с образованием MgH_2 при степени окисления свыше 30% определяется диффузией аниона через слой образовавшегося гидрида. Предложит, катион какого металла необходимо ввести в гидрид, чтобы

а) увеличить скорость гидрирования;

б) уменьшить скорость гидрирования.

Напишите соответствующие квазихимические уравнения. Гидрид магния MgH_2 дефектен по Шоттке.

2. Известно, что скорость реакции окисления никеля до оксида NiO определяется диффузией катиона через слой образовавшегося оксида. Предложите, катион какого металла необходимо ввести в оксид, чтобы

а) уменьшить скорость окисления;

б) увеличить скорость окисления.

Напишите соответствующие квазихимические уравнения. Оксид никеля дефектен по Шоттке.

3. Оксид церия CeO_2 разупорядочен по анти-Френкелю. При допировании его BaO весь барий изоморфно замещает церий. Степени окисления церия, бария и кислорода при этом не меняются. Число переноса катиона в CeO_2 равно нулю. Схематически изобразите, как будет меняться ионная проводимость CeO_2 в зависимости от концентрации BaO. Рассмотреть два случая, когда подвижность межузельного кислорода:

а) больше подвижности кислородной вакансии;

б) меньше подвижности кислородной вакансии.

4. Известно, что скорость реакции бромирования серебра определяется диффузией катиона через слой продукта реакции AgBr. Предложите способы увеличения и уменьшения бромирования.

5. Как ввести катионные вакансии в AgCl? Как можно экспериментально подтвердить, что в кристалл введены вакансии?

6. В каком случае удается ввести больше Ag^+ в CdS:

а) если вводить Ag^+ в виде AgCl?

б) если вводить Ag^+ в виде Ag_2S?

6. Чистая окись никеля NiO – диэлектрик. Введение в NiO 10 ат. % Li^+ приводит к появлению дырчатой проводимости, которая в 10 раз больше проводимости нелегированного материала. Напишите квазихимические уравнения, объясняющие данный экспериментальный факт.

7. Как изменится концентрация вакансий в алюминии, если его продопировать:

а) магнием;

б) титаном?

8. Оксид алюминия Al_2O_3 был продопирован небольшим количеством оксида магния MgO. Какие дефекты образовались в кристалле, если:

а) катионы Mg^{2+} заместили катионы Al^{3+} в узлах решётки;

б) катионы Mg^{+2} разместились в междоузлиях решётки.

9. Почему увеличение давления кислорода над CuO уменьшает проводимость, а в Cu_2O производит обратный эффект?

10. При прогревании KCl в парах калия кристалл окрашивается в синий цвет. Чем вызвано появление окраски? Какого типа электронная проводимость будет наблюдаться в этом случае? Запишите протекающие при этом процессы с помощью квазихимических уравнений. Что произойдёт при прогревании KCl в парах хлора?

11. Равные навески оксидов алюминия и индия (Al_2O_3, In_2O_3) смешали с одинаковым количеством ZrO_2. После термообработки произошло изоморфное растворение ZrO_2 в оксидах. При этом в Al_2O_3 повысилась ионная проводимость, а в In_2O_3 − электронная. Напишите квазихимические уравнения происходящих процессов. Объясните полученные данные.

12. Известно, что скорость термического разложения $Ag_2C_2O_4$ прямо пропорциональна концентрации междоузельных ионов серебра. Как будут влиять на скорость разложения добавки Cu^{2+}. Для $Ag_2C_2O_4$ характерна дефектность по Френкелю в катионной подрешётке.

13. Оксид гафния HfO_2 разупорядочен по анти-Френкелю. При допировании его оксидом BaO весь барий изоморфно замещает гафний. Напишите квазихимические уравнения происходящих процессов.

14. Известно, что оксид Li_2O характеризуется френкелевским разупорядочением. Предположите, какова природа ионной проводимости этой фазы. Как будет меняться проводимость при допировании оксида примесью MgO?

15. Предложите и обоснуйте возможные методы перевода оксида Al_2O_3 в фазу:

а) с ионной проводимостью;

б) электронной проводимостью.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К РАЗДЕЛУ 1

1. Шептунова З. И. Химическое соединение и химический индивид (очерк развития представлений) // Нестехиометрические соединения. − 1972. [Электронный ресурс]. − URL: https://www.booksite.ru/fulltext/ 1/001/008/ 081/395.htm

2. Матвиенко, А. А. Типовые задачи по химии твердого тела [Текст] : учебно-методическое пособие / А. А. Матвиенко. − Новосибирск, 2011. – [Электронный ресурс]. − URL: http://window.edu.ru/resource/856/74856/files/Posobie_Deffecty.pdf

3. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии [Текст] / Н. Л. Глинка. − М.: Интеграл-Пресс, 2005.

4. Иванов, А. Р. Основы химии твердых веществ. Синтез и изучение свойств сорбентов [Текст] : учебное пособие / А. Р. Иванов. – СПб: ВШТЭ СПбГУПТД, 2020. – 69 с.

5. Неймарк, И. Е. Силикагель, его получение, свойства, примените [Текст] / И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн. – Киев: Наукова думка, 1973.

6. Лейкин Ю. А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов [Текст] / Ю. А. Лейкин.– М.: Наука, 2015.

7. Цифровой образовательный ресурс для школ «Якласс». – 2021. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.yaklass.ru/p/himija/89-klass/stroenie-veshchestva-18844/ kristallicheskie-reshetki-1860/re-a6ccb0b0-4b1a-4645-897f-e8a126bdc853

8. Экология справочник [Электронный ресурс].. – URL: https://ru-ecology.info/term/24916/

9. Ivanov, A. R., Prilepsky E. B., *Italian Science Review*. 2014; 4 (13). pp.361-367.

2. СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Все процессы, протекающие на поверхности твердого тела, локальны по природе, то есть они протекают избирательно на определенной совокупности функциональных группировок − кислотных или основных, протонных или апротонных, различающихся по кислотной силе и по их количеству. В связи с этим особое значение приобретает задача изучения распределения и оценка силы центров адсорбции по кислотно-основному типу. Сегодня считается общепризнанным, что одной из характеристик, наилучшим образом отражающих реакционную способность поверхности в донорно-акцепторных взаимодействиях, являются кислотно-основные свойства, в которых проявляются практически все фундаментальные параметры твердого тела. Изменение кислотно-основных свойств поверхности при термообработке, гидратации, химическом модифицировании, дроблении, прессовании, разных видах облучения и т.д. позволяет использовать их в качестве контролируемого параметра при определении оптимальных условий на разных этапах технологических процессов.

2.1. Кислотно-основные свойства поверхности твердого тела

Поверхность твердых веществ представляет собой обрыв кристаллической решетки, нарушение целостности структуры твердого тела, т.е. его дефект. Ее можно рассматривать как совокупность центров Льюиса и Бренстеда как основного, так и кислотного типов. Принадлежность центров к льюисовскому (апротонному) типу определяется наличием акцепторного, или донорного, поверхностного состояния, локализованного на неполностью координированных атомах вещества на его поверхности. Кислоты и основания Бренстеда образуются в результате адсорбции молекул воды или ее фрагментов на соответствующих центрах Льюиса. В случае акцепторного состояния $Э^+$

образуется кислота, а в случае донорного состояния ЭО: − основание. Сила кислотных центров поверхности твердого тела определяется способностью поверхностных групп переводить адсорбированные молекулы основания из нейтральной в сопряженную кислотную форму.

При протекании реакции с переносом протона от поверхности к адсорбату кислотная сила выражается функцией кислотности Гаммета H_0:

$$H_0 = pK_a + \lg([B]/[BH+]),$$

где pK_a – характеризует активность протона; это отрицательный логарифм константы кислотности адсорбата;

[B] и [BH+] – соответственно, концентрации нейтрального основания и сопряженной кислоты.

Перенос электронной пары от адсорбата к поверхности, соответствующий функции кислотности H_0, определяется уравнением:

$$H_0 = -\lg\alpha_A,$$

где α_A – активность кислоты Льюиса или акцептора электронной пары.

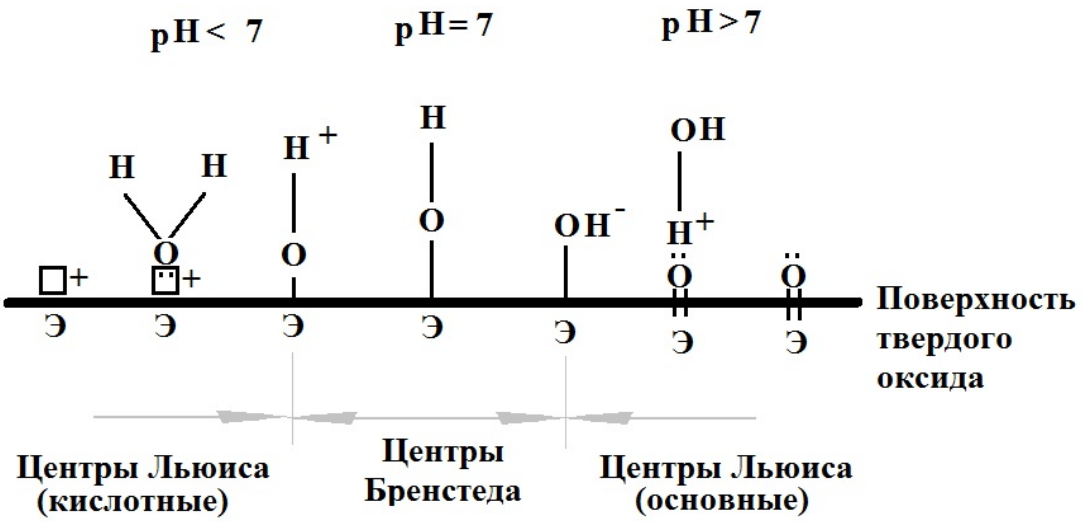

Рис. 2. Распределение активных центров на поверхности твердого оксида по силе ионизации и кислотно-основным свойствам.

Силу кислотно-основных центров поверхности твердых веществ обычно оценивают визуально или инструментально по изменению окраски адсорбированного индикатора или методом потенциометрического титрования.

2.1.1. Способы оценки кислотно-основных центров поверхности твердых веществ

Визуальная оценка кислотно-основных центров по абсорбции индикатора

Силу кислотно-основных центров поверхности твердых веществ можно оценить визуально по изменению окраски адсорбированного индикатора. Это простой способ, основанный на том, что, адсорбируясь на поверхности

твердого вещества за счет взаимодействия с ее функциональными группами, кислотно-основные индикаторы (индикаторы Гаммета) переходят в свою сопряженную форму. В качестве критерия оценки кислотно-основных центров поверхности используется **функция кислотности Гаммета** «H_0», характеризующая способность среды ионизировать введенное в нее малое количество кислотно-основного индикатора. Появление окраски, соответствующей кислотной форме адсорбированного индикатора, указывает на то, что функция кислотности поверхности H_0 ниже значения pK_a применяемого индикатора. Аналогично при десорбции на твёрдом основании кислотного индикатора появляется окраска, характерная для его сопряженной основной формы. Это говорит о том, что на поверхности твёрдого тела имеются центры основной силы, достаточной для передачи пары электронов молекуле кислоты. Наблюдая за изменением цвета индикаторов в определенном интервале значений pK_a, можно оценить кислотно-основную силу поверхности твердого вещества. Промежуточная окраска адсорбированного на поверхности индикатора соответствует равному содержанию его кислотной и основной форм, т.е. [Ind--] / [HInd] = 1. И тогда приближенно можно принять, что в момент изменения цвета $H_0 \approx pK_a$. Константа диссоциации индикатора pK_a является мерой энергии химической связи между реагирующими компонентами, в качестве которых выступают центр адсорбции и молекула индикатора. Таким образом, подбирая и применяя большое количество индикаторов с различными значениями pK_a, можно визуально оценить силу кислотно-основных центров, присутствующих на поверхности твердого тела, и получить их распределение по типу и силе.

Существует ряд других способов оценки кислотно-основных характеристик центров твердых веществ с применением инструментальных методов анализа.

Определение кислотно-основных свойств поверхности твердых веществ фотометрическим методом с применением индикаторов

Количественно оценить число кислотно-основных центров на поверхности твердых веществ и дифференцировать их по типу позволяет индикаторный метод, базирующийся на фотометрических измерениях.

Он основан на селективной адсорбции кислотно-основных индикаторов с заданными значениями pKa и спектрофотометрическом определении изменения оптической плотности их растворов. Набор используемых для этой цели индикаторов и их характеристики приведены в таблице 2. Эти реактивы позволяют регистрировать кислотно-основные центры в диапазоне кислотности pKa от –4,4 до 17,2. Адсорбция индикатора в условиях анализа происходит как на центрах Бренстеда (=Э – OH), так и на центрах Льюиса, на которых по координационному механизму адсорбированы молекулы воды.

Данный метод позволяет проводить количественное определение суммарной кислотности по Льюису и Бренстеду с дифференциацией реакционных центров по типу и силе в зависимости от pK_a применяемого индикатора:

$$\equiv/Me^{\sigma+} \ldots H_2O \text{ и } \equiv/MeO^{-} \ldots H\,OH.$$

Количественное определение центров адсорбции проводят в УФ- и видимой областях спектра с использованием фотоколориметра или спектрофотометра. Для этого растворы фотометрируют в кюветах ллиной 1 см относительно растворителя при длине волны, соответствующей максимальному поглощению каждого индикатора (λ max). Изменение оптической плотности в процессе адсорбции индикатора (ΔD) на поверхности образца находят по уравнению:

$$\Delta D = (|D_0 - D_1|) \pm (|D_0 - D_2|)$$

Таблица 2 – Индикаторы для определения кислотно-основных групп поверхности

Индикатор	pK_a	Индикатор	pK_a
2,4-Динитроанилин	-4,4	2,4,6-Трихлорфенол	+6,0
2,4-Дихлор-6-нитроанилин	-3,22	Бромкрезоловый пурпурный	+6,4
2-Нитродифениламин	-2,1	о-Нитрофенол	+6,9
4-Хлор-2-нитроанилин	-0,91	п-Нитрофенол	+7,1
о-Нитроанилин	-0,29	Бромтимоловый синий	+7,3
Пикриновая кислота	+0,71	Феноловый красный	+8,0
Кристаллический фиолетовый	+0,8	м-Нитрофенол	+8,4
м-Нитроанилин	+1,1	м-Хлорфенол	+9,02
Бриллиантовый зелёный	+1,3	п-Хлорфенол	+9,38
Фуксин(основание)	+2,1	Пирокатехин	+9,45
п-Нитроанилин	+2,5	Фенол	+10,0
о-Хлорнитроанилин	+2,64	Нильский голубой А	+10,5
м-Хлорнитроанилин	+3,34	Тропеолин О	+11,8
Метиловый оранжевый	+3,46	Индигокармин	+12,9
п-Хлорнитроанилин	+3,98	Гликоль	+14,18
Бромфеноловый синий	+4,1	2,4,6-Тринитро-м-ксилол	+16,50
Метиловый красный	+5,0	м-Динитробензол	+16,8
Хризоидин	+5,5	2,4-Динитротолуол	+17,12

Содержание активных центров данной кислотной силы, эквивалентное количеству адсорбированного индикатора, рассчитывают по формуле:

$$q_{pKa} = \frac{CInd \bullet VInd}{D0} \bullet \left[\frac{(/D0 - D1/}{m1} \pm \frac{/D0 - D2/)}{m2} \right],$$

где q_{pKa} – количество индикатора, адсорбированного на поверхности образца, моль/г;

C_{Ind} – концентрация раствора индикатора, моль/мл;

V_{Ind} – объем раствора индикатора, взятого для анализа, мл;

D_0 – оптическая плотность раствора индикатора до сорбции;

D_1 – оптическая плотность раствора индикатора после сорбции;

D_2 – оптическая плотность «холостого» раствора;

m1, m2 – навески образца, г.

Знак «–» соответствует однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0, т.е. D_1 и $D_2 < D_0$ или $D_1 > D_0$ и $D_2 > D_0$.

Знак «+» соответствует разнонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0, т.е. $D_1 > D_0$, $D_2 < D_0$ или $D_1 < D_0$ и $D_2 > D_0$

На основании полученных данных **строят кривую распределения** кислотно-основных центров на поверхности исследуемого образца в координатах:

$$q_{pKa} = f(pKa),$$

где $p_{Ka} = -\lg Ka$ – показатель кислотности, характеризующий кислотную силу индикаторов, являющихся слабыми кислотами или основаниями.

Определение кислотно-основных свойств поверхности твердых веществ методом потенциометрического титрования

Метод потенциометрического титрования позволяет установить как общую концентрацию кислотно-основных групп твердого вещества, так и концентрацию их отдельных типов. Он широко применяется для оценки сорбционной способности полимерных сорбентов, которая зависит от содержания функциональных групп и их реакционной способности.

Значение констант диссоциации и поверхностной концентрации кислотно-основных групп находят обработкой кривых титрования, используя метод отдельных навесок. Для этого в ряд мерных колб помещают равные навески твердого вещества, приливают к ним одинаковые объемы раствора хлорида калия для создания постоянной ионной силы и добавляют различное количество титранта (соляной кислоты или щелочи). Растворы перемешивают и выдерживают до достижения ионного равновесия. Затем в каждом растворе измеряют значение pH с помощью ионометра, оснащенного стеклянным и хлоридсеребряным электродами. На основании полученных данных строят интегральные кривые потенциометрического титрования в координатах pH от V (где V – количество добавленного титранта). Интегральные кривые обычно имеют ступенчатую форму, что свидетельствует о полифункциональности поверхности изучаемых тел. Для точного определения эквивалентных точек по интегральной кривой строят дифференциальную кривую в координатах $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$ от V. Значения объемов титранта, определяемые по проекции максимумов кривой на ось абсцисс (точек полунейтрализаций функциональных групп) соответствуют точкам эквивалентности для отдельных типов групп в исследуемом образце твердого вещества.

Константы ионизации функциональных групп рассчитываются по уравнению Гендерсона – Гассельбаха:

$$pK = pH - n \lg\frac{a}{1-a},$$

где pK − отрицательный десятичный логарифм констант ионизации функциональных групп;

n − параметр, характеризующий электростатическое взаимодействие функциональных групп в сорбенте. Он определяется как тангенс угла наклона прямой, отражающей графическую зависимость pH= f { $\lg\frac{a}{1-a}$};

a − степень нейтрализации функциональных групп кислоты, которую находят как отношение объема добавленного раствора титранта к его объему, соответствующему точке эквивалентности.

2.2. Структура и величина поверхности твердых веществ

Важным направлением в изучении химии твердых тел является оценка структуры и величины их поверхности. Фактор поверхности особенно важен для характеристики и прогнозирования свойств сорбентов, принцип действия которых основан на явлении адсорбции на границе гетерогенных фаз. Роль поверхности также чрезвычайно важна в тех случаях, когда на ней осуществляются реакции (катализ твердыми веществами, коррозия, поверхностные процессы на полупроводниках и т.д.). При изучении величины и структуры поверхности твердых веществ широко применяются методы адсорбции.

Известно, что поверхность твердых тел, как и жидкостей, обладает избыточной свободной энергией Гиббса. Однако твердые тела, в отличие от жидкостей, не могут изменять площадь поверхности самопроизвольным изменением формы. Поэтому тенденция к уменьшению избыточной поверхностной энергии Гиббса в системах, где твердая фаза находится в контакте с газом или с жидким раствором, проявляется главным образом в способности кудерживанию на поверхности молекул газа или растворенного вещества. Это возможно, только когда молекулы растворенного вещества взаимодействуют с поверхностью сильнее, чем с молекулами растворителя (адсорбция). Величина адсорбции зависит от природы адсорбента и адсорбата и от условий протекания процесса: от давления газа или концентрации растворенного вещества и от температуры.

Зависимость адсорбируемого количества вещества (А) от концентрации адсорбата при постоянной температуре называется изотермой адсорбции.

В соответствии с характером адсорбции (мономолекулярная, полимолекулярная) изотермы описываются различными математическими моделями. Наиболее известные из них – изотерма Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции, эмпирическая формула изотермы Фрейндлиха и модель *Брунауэра*, *Эммета* и *Теллера* (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции.

2.2.1. Сорбционные модели для определения удельной поверхности твердого вещества

Изотерма адсорбции Ленгмюра. Уравнение Фрейндлиха

Для описания адсорбции на однородной твердой поверхности используется теория **мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра,** которая базируется на следующих постулатах:

1. Адсорбция молекул адсорбата происходит на активных центрах, всегда существующих на поверхности адсорбента. Активные центры адсорбента энергетически равноценны.
2. Каждый активный центр может адсорбировать только одну молекулу адсорбата. В результате этого на поверхности адсорбента образуется мономолекулярный слой адсорбата.
3. Адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом. Поэтому время пребывания молекул на активных центрах не зависит от того, заняты молекулами соседние активные центры или нет.
4. Адсорбция носит динамический характер. Адсорбат удерживается на поверхности адсорбента некоторое время, а потом десорбируется.

На основе положений Лэнгмюром было предложено уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции:

$$A = A_\infty \frac{K}{K+1}, \qquad (1)$$

где К – константа адсорбционного равновесия, характеризующая энергию взаимодействия адсорбата и адсорбента;

А∞ – предельная адсорбция (емкость адсорбционного монослоя).

Типичный вид мономолекулярной изотермы Лэнгмюра (A=f(C)) показан на рис. 3 (а).

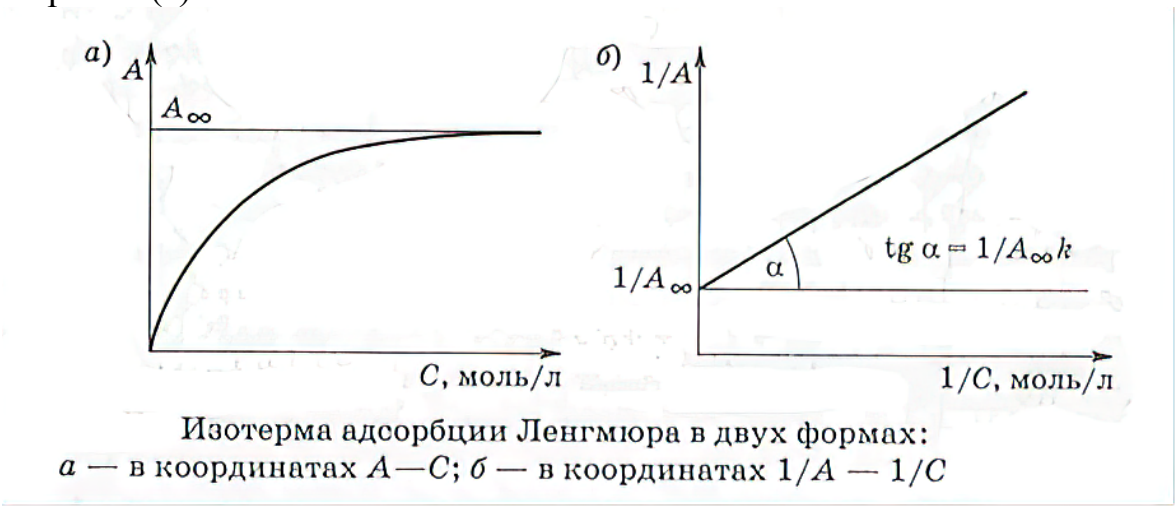

Рис. 3. Изотерма адсорбции Ленгмюра

На ней выделяют три участка:

- в области малых концентраций (C→0, K<1) A=A∞·K величина адсорбции линейно возрастает с увеличением концентрации (уравнение Генри);
- в области средних концентраций выполняется уравнение 1;
- в области больших концентраций (K>>1), тогда: A=A∞ и вся поверхность адсорбента занята молекулами адсорбата.

Расчет констант уравнения Лэнгмюра

Константы (К и А∞) уравнения Лэнгмюра рассчитывают графическим способом, для этого уравнение (1) приводят к линейному виду: y = a+bx.

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A\infty} + \frac{1}{A\infty K} \cdot \frac{1}{C}.$$

Строят изотерму адсорбции в координатах линейной формы 1/А от 1/С (Рис. 3б), которая выражается прямой, пересекающей ось ординат. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, определяет величину, обратную ёмкости монослоя 1/А∞.

Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен 1/А∞·К, что позволяет найти константу адсорбционного равновесия К.

Уравнение Ленгмюра можно использовать только при мономолекулярной адсорбции. Это условие выполняется достаточно строго при хемосорбции, физической адсорбции газов при небольших давлениях и температурах выше критической, а часто и при адсорбции из растворов. Указанные ограничения связаны не столько с формальным описанием адсорбции, сколько с невозможностью получить правильные значения адсорбционного коэффициента и емкости монослоя, соответствующие их физическому смыслу. В большинстве случаев реальная поверхность твердого тела энергетически не однородна и поэтому адсорбция, как правило, строго не локализована. Ленгмюром было показано, что если адсорбционные центры считать энергетически неоднородными, то суммарная адсорбция на всех центрах может быть выражена следующим уравнением:

$$a = a_{\infty 1}\frac{b_1 P}{1+b_1 P} + a_{\infty 2}\frac{b_2 P}{1+b_2 P} + a_{\infty 3}\frac{b_3 P}{1+b_3 P} + \ldots + a_{\infty i}\frac{b_i P}{1+b_i P}.$$

где a_∞ – максимальная емкость абсорбционных центров;

p – давление газа;

b – константы, зависящие от энергии адсорбционных центров.

В этом уравнении подстрочные символы 1, 2, 3,..., i относятся к разным группам одинаковых по энергии центров

Уравнение Фрейндлиха

Опытные данные показывают, что в области малых и средних концентраций и давлений вместо уравнения Ленгмюра удобнее использовать эмпирическое *уравнение Фрейндлиха*:

$$A = K \cdot C_p^{1/n},$$

где К и n – постоянные.

Физический смысл К определяется как величина адсорбции при. равновесной концентрации, равной единице (если с = 1 моль/л, то k = A). Постоянная константа адсорбции К зависит от природы адсорбента и адсорбата. Показатель степени 1/n – правильная дробь, характеризует степень приближения изотермы к прямой. Константы уравнения Фрейндлиха легко находятся графическим способом после его логарифмирования:

$$\ln A = \ln K + 1/n \ln Cp.$$

Для этого строят линейную зависимость lnA = f (ln Cp) и графически определяют постоянные К и n (рис. 4).

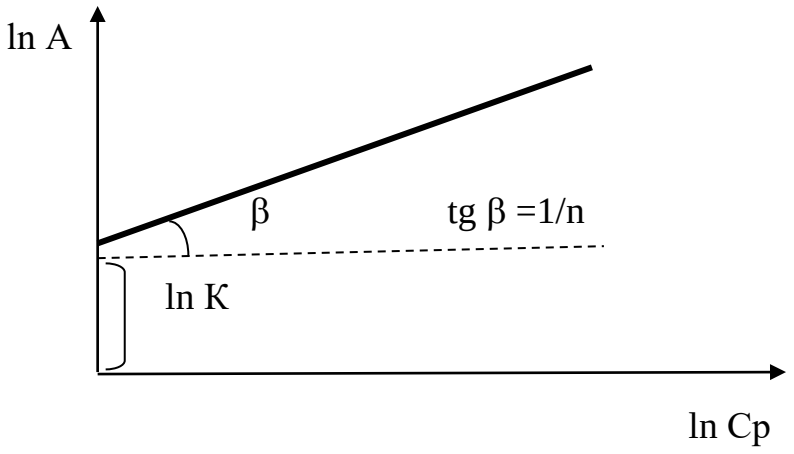

Рис. 4. График лагорифмической зависимости уравнения Фрейдлиха

Экстраполяция прямой до оси ординат даёт отрезок, равный lnK. Тангенс угла наклона прямой tg β =1/n.

Уравнение Фрейндлиха в силу его простоты и лёгкости определения констант используется очень широко. Особенно часто его используют при исследовании адсорбции на пористых и порошкообразных адсорбентах.

Модель полимолекулярной адсорбции. Уравнение БЭТ

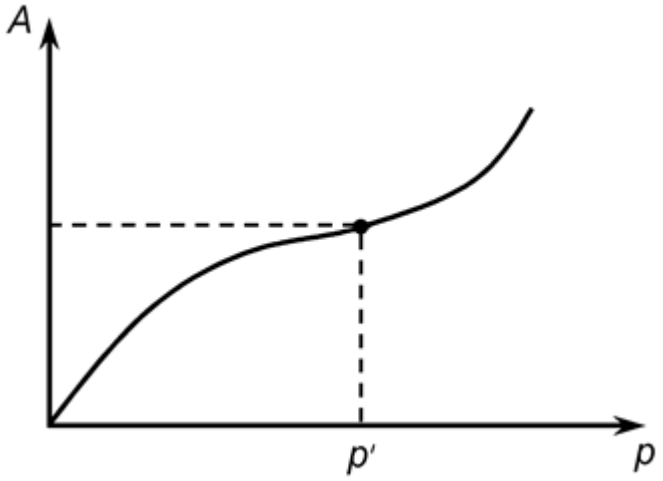

Рис. 5. Изотерма полимолекулярной адсорбции

В большинстве случаев мономолекулярный адсорбционный слой не компенсирует полностью избыточную поверхностную энергию и поэтому остается возможность влияния поверхностных сил на второй и последующие адсорбционные слои. Это наблюдается, когда газы и пары адсорбируются при температуре ниже критической. После образования мономолекулярного слоя связывание адсорбата продолжается, образуются полимолекулярные слои адсорбата, что можно представить как вынужденную конденсацию. Такой процесс называется *полимолекулярной адсорбцией* и *описывается уравнением*

БЭТ (уравнение Брунауера–Эммета−Теллера), изотерма полимолекулярной адсорбции. В отличие от изотермы Ленгмюра на изотерме полимолекулярной адсорбции отсутствует горизонтальный участок, соответствующий насыщению адсорбента (рис. 5).

Основные положения теории БЭТ:

- молекулы первого слоя адсорбируются на поверхности адсорбента в результате межмолекулярного взаимодействия адсорбент − адсорбат;
- каждая адсорбированная молекула первого адсорбционного слоя может являться вторичным центром адсорбции для молекул второго слоя, а те в свою очередь − молекул третьего и т.д. (формируются второй и последующие адсорбционные слои). Адсорбция считается полислойной;
- теплота адсорбции в первом слое определяется взаимодействием адсорбат − адсорбент, во всех последующих слоях − взаимодействием адсорбат − адсорбат. Поэтому теплота адсорбции во всех слоях, начиная со второго, равна теплоте конденсации;
- начало образования второго и последующих слоев возможно при неполном формировании первого слоя;
- каждый адсорбционный слой находится в динамическом равновесии с окружающей средой и соседними слоями. Теория БЭТ сохраняет ленгмюровскую концепцию о динамическом характере адсорбции.

На рисунке 6 представлена модель БЭТ для полимолекулярного адсорбционного слоя.

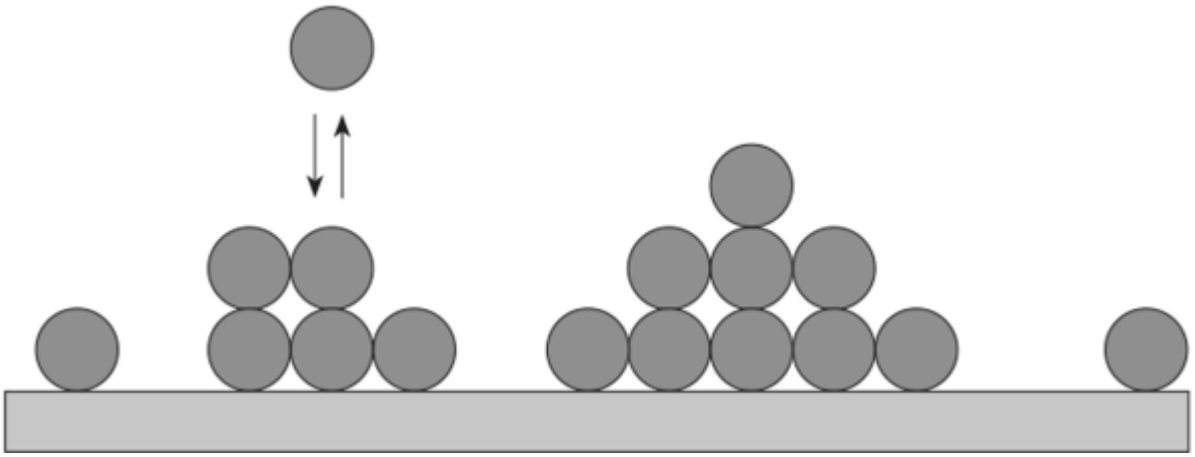

Рис. 6. Модель адсорбционного слоя по теории БЭТ

Составив уравнение адсорбционного равновесия для каждого слоя и просуммировав их, авторы теории получили **уравнение изотермы адсорбции (*основное уравнение теории БЭТ):***

$$\frac{P/P_S}{a(1-P/P_S)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{c-1}{a_m c} P/P_S,$$

где P/P_S − относительное давление пара адсорбата (P_s − давление насыщенного пара при данной температуре);

a_m − величина адсорбции при монослойном заполнении поверхности, т.е. емкость монослоя;

c − константа.

Значение константы c определяет форму начального участка изотермы. Обратим внимание на то, что, несмотря на схожесть обозначений, в уравнении БЭТ c − не концентрация. Константу c можно рассчитать термодинамически:

$$c = e^{\frac{Q_{адс} - Q_{конд}}{RT}}.$$

Уравнение БЭТ широко используется для определения удельной поверхности адсорбента. Наиболее распространенным адсорбентом для определения $S_{уд}$ является азот, поскольку он показывает близкие значения константы c для большинства твердых поверхностей.

В координатах $\frac{P/PS}{a(1-p/PS}$ от $P/P_{\$}$ изотерма адсорбции выражается прямой линией, позволяющей по отрезку, отсекаемому на оси ординат, и тангенсу угла наклона к оси абсцисс (рис. 7) вычислить адсорбцию в монослое a_m и константу c.

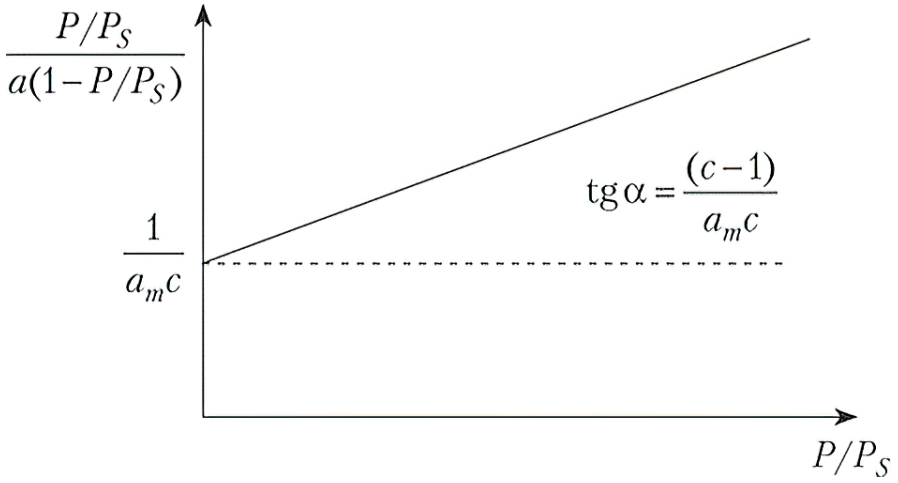

Рис. 7. Изотерма адсорбции в координатах уравнения БЭТ

2.2.2. Расчет удельной поверхности твердого вещества по величине предельной адсорбции

По результатам построения изотермы адсорбции твердого вещества определяется величина предельной адсорбции A_∞. Зная площадь, занимаемую одной молекулой адсорбируемого вещества S_0 и A_∞, рассчитывается удельная поверхность исследуемого образца по формуле:

$$S_{уд} = A_\infty \cdot N_A \cdot S_0,$$

где $S_{уд}$ − удельная поверхность адсорбента, $м^2/кг$;

N_A − число Авогадро, равное $6{,}02 \cdot 10^{23}$ $моль^{-1}$;

S_o − площадь, занимаемая одной молекулой сорбируемого вещества, $м^2$;

A_∞ − величина предельной адсорбции, моль/кг.

Контрольные вопросы и задания

1. Что характеризует функция кислотности Гаммета?
2. Напишите выражение для функции кислотности Гаммета H_0 в реакции с переносом протона между поверхностью твердого вещества и адсорбатом.
3. Напишите выражение для функции Гаммета H_0 в реакции с переносом электронной пары от адсорбата к поверхности.
4. Назовите способы определения кислотно-основных центров на поверхности твердых веществ.
5. Что служит критерием оценки силы кислотно-основных центров в методе визуального контроля поверхности твердого вещества при адсорбции индикатора?
6. При визуальной оценке кислотно-основных центров твердого тела цвет индикатора соответствует его кислотной форме. Как в этом случае соотносятся функция кислотности поверхности H_0 и pK_a индикатора?
7. Какие методы позволяет количественно дифференцировать кислотно-основные центры твердого вещества по типу и силе?
8. В каких координатах строится дифференциальная кривая потенциометрического титрования кислотно-основных центров?
9. Как выглядят дифференциальные кривые потенциометрического титрования функциональных групп твердого вещества.
10. Опишите причины и механизм адсорбции поверхностью твердого вещества.
11. Что такое изотерма адсорбции?
12. Назовите основные модели процессов адсорбции.
13. Изложите основные понятия теории адсорбции Ленгмюра.
14. Запишите уравнение Ленгмюра и поясните входящие в него величины.
15. Проведите анализ уравнения Ленгмюра для малых, средних и больших концентраций адсорбтива.
16. Изобразите изотермы адсорбции для мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции. Поясните их характер.
17. Запишите уравнения Фрейндлиха. Определите границы его применения.
18. Изложите основные положения теории БЭТ. Изобразите соответствующую изотерму адсорбции.
19. Напишите основное уравнение теории БЭТ.
20. Как рассчитывается удельная поверхность твердого вещества по величине предельного насыщения адсорбционного слоя?
21. Охарактеризуйте влияние на свойства поверхности твердого тела атмосферы, концентрации растворов и соотношения реагентов при его синтезе.
22. Напишите в виде совокупности оксидов следующие соединения: $H_4Si_3O_8$ и $H_8Si_6O_{16}$.

2.3. Примеры решения задач к разделу 2

Задача 1

Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность силикагеля по данным адсорбции азота, представленным в таблице. Площадь молекулы азота а плотном монослое S_0 примите равной 0,16 нм^2.

$\frac{p}{p_s}$	0, 01	0,05	0,10	0, 20	0,30
A, $\frac{моль}{кг}$	0, 558	0,837	0,945	1,116	1,251

Решение:

В соотвествии с линейной формулой уравнения БЭТ рассчитывают значения:

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{A-(1-\frac{p}{p_s})}$$

Результаты расчетов приведены в таблице.

$\frac{p}{p_s}$	0,01	0,05	0,10	0,20	0,30
$\frac{\frac{p}{p_s}}{A-(1-\frac{p}{p_s})}$, $\frac{кг}{моль}$	0,018	0,063	0,117	0,224	0,342

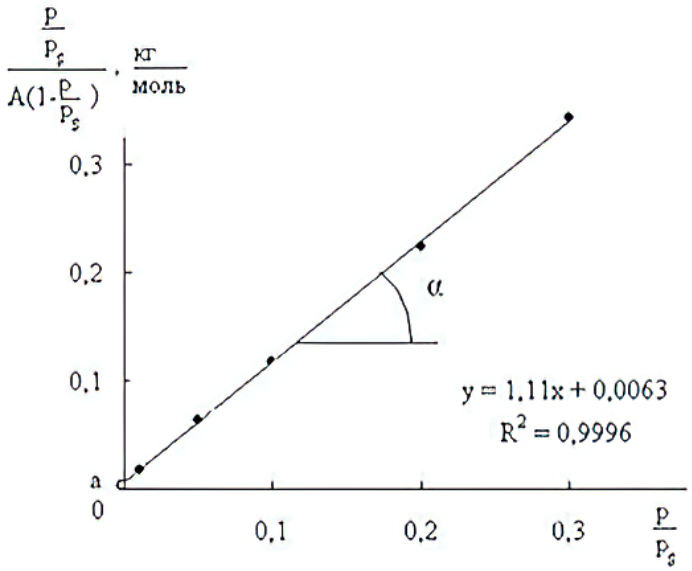

Рис.8. Изотерма адсорбции азота в координатах линейной формы уравнения БЭТ

Из графика находят отрезок а, отсекаемый на оси ординат и тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс tgα:

$$a = 1/(A_\infty C) = 0{,}0063 \text{ кг/моль};$$

$$tg\alpha = (C-1)/(A_\infty C) = 1{,}11 \text{ кг/моль},$$

Отсюда $A_\infty = 0{,}895$ моль/кг; C = 177,19.

Удельную поверхность адсорбента рассчитывают по формуле

$$S_{уд} = A_\infty N_A S_0$$

Соответственно S=0,875 моль/кг ·6,02 · 10^{23} 1/моль ·16· 10^{-20} $м^2$=8,62· $10^3 м^2$/кг.

Задача 2

Определить константы уравнения Ленгмюра, используя данные об адсорбции изоамилового спирта на активированном угле:

с, $\frac{моль}{л}$	0,005	0,001	0,02	0,03	0,05
А, $\frac{кг}{моль}$	0,65	1,00	1,5	1,9	2,4

Решение:

Для определения констант следует использовать уравнение Ленгмюра в линейной форме. В начале рассчитывают значения 1/А и 1/с для построения зависимости 1/А = ∫(1/с).

Результаты расчета представлены в таблице:

$\frac{1}{с}$, $\frac{моль}{л}$	0,2	0,1	0,005	0,003	0,002
$\frac{1}{А}$, $\frac{кг}{моль}$	1,545	1,0	0,67	0,53	0,42

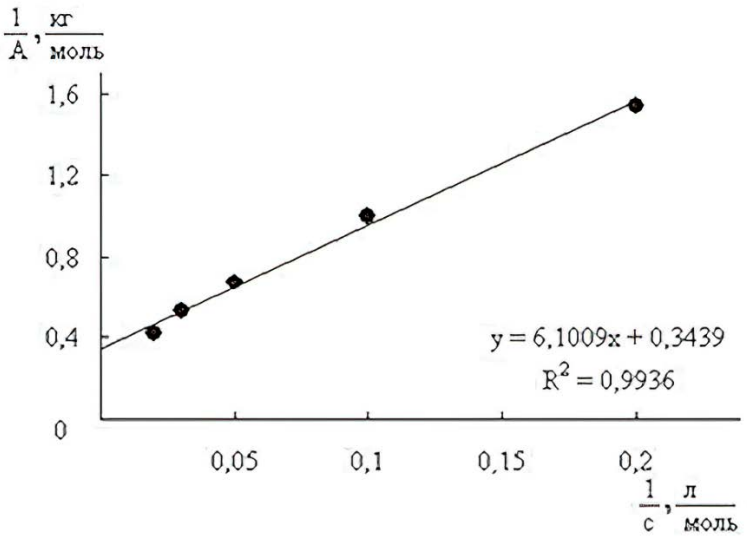

Рис. 9. Изотерма адсорбции изоамилового спирта в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

Из полученного графика находят отрезок а, отсекаемый на оси ординат, и тангенс угла наклона прямой tgα. В соответствии с линейной формой уравнения Легмюра, $\frac{1}{A} = \frac{1}{A\infty} + \frac{1}{A\infty K} \cdot \frac{1}{C}$ получаем:

$$a = 1/A_\infty = 0{,}3439 \text{ кг/моль}; \; A_\infty = 1/a = 1/0{,}3439 = 2{,}91 \text{ моль/кг}$$

$$tg\alpha = 1/(A_\infty K) = 6{,}1 \text{ кг/л, откуда}$$

$$K = 1/(A_\infty \, tg\alpha) = 1/(2{,}91 \text{ моль/кг} \cdot 6{,}1 \text{ кг/л}) = 0{,}056 \text{ л/моль}$$

Задачи для самоконтроля

1. Рассчитайте удельную поверхность двуокиси титана по адсорбции азота при 750 К по линейному уравнению БЭТ, найдите A_∞ и С на основании следующих данных:

$P \cdot 10^{-2}$, Па	60,94	116,41	169,34	218,65	272,25;
А, моль/кг	0,367	0,117	0,467	0,512	0,567 ,

если давление насыщенного пара азота при указанной температуре $Ps = 78{,}3 \cdot 10^3$ Па, площадь, занимаемая одной молекулой азота So = 0,16 нм ^{2} .

Ответ: $36{,}51 \cdot 10^3$ м ^{2} /кг.

2. Удельная поверхность непористой сажи равна 73,7 м ^{2}/кг. Рассчитайте площадь, занимаемую молекулой бензола в плотном монослое, исходя из данных об адсорбции бензола на этом адсорбенте при 293 К:

Р, Па	1,03	1,29	1,74	2,50	6,67
$A \cdot 10^2$, моль/кг	1,57	1,94	2,55	3,51	7,58.

Предполагается, что изотерма адсорбции описывается уравнением Ленгмюра.

Ответ: 0,48 нм ^{2}.

3. Известно, что кремний сорбируется анионитом из 0,005 моль/л раствора HF на 80 %. При анализе питьевой воды 2 л её подкислили до указанного значения концентрации плавиковой кислотой и пропустили через колонку с анионитом. Далее анионит десорбировали 10 мл раствора NaOH и фотометрическим анализом обнаружили, что в последнем растворе концентрация кремния составляет 0,2 мг/л. Найти содержание кремния в питьевой воде и степень концентрирования его в щелочном растворе.

Ответ: C(Si)=0,00125 мг/л, 160 раз.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 2

1. По изотерме адсорбции азота определите удельную поверхность адсорбента

($T = 77K$, $S_0 = 16{,}2 \cdot 10^{-20}$ м ^{2}):

P/Ps	0,029	0,05	0,11	0,14	0,20
А, моль/кг	2,16	2,39	2,86	3,02	3,33

2. По изотерме адсорбции азота определите удельную поверхность адсорбента

(T=77 К, S_0=16,2. 10^{-20}м ^{2}):

P/Ps 0,02 0,04 0,08 0,14 0,16 0,18

А, моль/кг 1,86 2,31 2,72 3,07 3,12 3,23

3. Вычислите площадь, занимаемую 1 молем ПАВ при образовании насыщенного монослоя, если известно, что молекулярная масса ПАВ равна М=97, ρ=0,93 г/см3, толщина слоя δ = 7,5Å.

4. При обработке данных по адсорбции азота на графитованной саже при 77 К с помощью графика, соответствующего линейному уравнению БЭТ, найдено, что тангенс угла наклона прямой составляет $1,5 \cdot 10^3$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен 5 единицам (адсорбция выражена в м^3 на 1 кг адсорбента при нормальных условиях). Рассчитайте удельную поверхность адсорбента, предполагая, что площадь, занимаемая одной молекулой азота, равна 0,16 нм ^{2}.

5. Используя уравнение Ленгмюра, рассчитайте адсорбцию азота на цеолите при равновесном давлении $P=2,8 \cdot 10^2$ Па, если $a_8= 39 \cdot 10^{-3}$ кг/кг; $k=0,156 \cdot 10^{-2}$

6. Используя константы эмпирического уравнения адсорбции Фрейндлиха ($a = kp^{1/n}$) $k = 1,5 \cdot 10^{-4}$ и 1/n=0,32 построить изотерму для пропионовой кислоты на угле при 2900 К в интервале концентраций от 0 до $0,03 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м^3.

7. По уравнению Ленгмюра вычислите величину адсорбции азота на цеолите при давлении p=1,5102 н/м ^{2}, если Г макс = 38,9 10^{-3} кг/кг, К = 0,156. 10^{-2}.

8. Определите в эмпирическом уравнении Фрейндлиха $a = kp^{1/n}$ константы k и 1/n для адсорбции бензойной кислоты на активированном угле по следующим данным:

С,кмоль/м ^{3} 0,01 0,02 0,03 0,04 0,053

А. 10^3, кмоль/кг 0,50 0,66 0,80 0,93 1,040

9. При адсорбции углекислого газа на саже с удельной поверхностью 73,7·103 м ^{2}/кг были получены следующие данные:

$P \cdot 10^{-2}$, н/м 9,9 4 9,7 99,8 200,0

$A \cdot 10^2$, моль/кг 7,27 15,9 20,67 23,17

Рассчитайте площадь, занимаемую молекулой углекислого газа в плотном монослое.

10. При адсорбции газообразного азота на активированном угле при 194,4 К были получены следующие данные:

$P \cdot 10^{-3}$, Па 1,86 6,12 17,96 33,65 68,9

$A \cdot 10^3$, м^3 /кг 5,06 14,27 23,61 32,56 40,8

Значения А даны для азота при нормальных условиях. Рассчитайте постоянные в уравнении Ленгмюра и удельную поверхность активированного угля, принимая плотность газообразного азота равной 1,25 кг/м ^{2}, а площадь, занимаемую молекулой азота на поверхности адсорбента, равной 0,16 нм ^{2}.

11. Удельная поверхность непористой сажи равна 73,7 м ^{2}/кг. Рассчитайте площадь, занимаемую молекулой бензола в плотном монослое, исходя из данных об адсорбции бензола на этом адсорбенте при 293 К.

P, Па 1,03 1,29 1,74 2,50 6,67

$A \cdot 10^2$, моль/кг 1,57 1,94 2,55 3,51 7,58

12. В ходе натурных экспериментов над пустыней Кара-Кум были собраны образцы песчаной пыли: в области стратосферы (высота более 20 км, солнечная радиация с $\lambda \geq 254$ нм), в области тропосферы (высота 1-20 км, солнечная радиация с $\lambda \geq 310$ нм) и в приземном слое пустыни. Далее провели фотометрические исследования адсорбции кислотно-основных индикаторов на поверхностях полученных образцов песчаной пыли, результаты которой приведены в таблице. В чем разница адсорбционных свойств этих аэрозолей? Какая фракция наиболее активна? Как влияет солнечная радиация на свойства поверхности образцов песчаной пыли?

Таблица − Данные к задаче 12.

Индикатор	Песок приземного слоя адсорбция мг-экв/г	Тропосферная песчаная пыль адсорбция мг-экв/г	Стратосферная песчаная пыль адсорбция мг-экв/г
Бромкрезоловый пурпурный	-	151,0	61,7
Бромтимоловый синий	-	31,0	-
Индигокармин	27,0	-	-
2,4,6-Тринитро-м-ксилол	-	44,2	-

13. Определение удельной поверхности пористого стекла проводилось по адсорбции паров воды. В результате построения изотермы адсорбции в координатах уравнения БЭТ установлено, что величина участка, отсекаемого прямой на оси абсцисс, составляет 485 кг/моль, а тангенс угла наклона ее к оси абсцисс 2950. Вычислить удельную поверхность образца стекла, принимая площадь молекулы воды равной $25 \cdot 10^{-20}$ м^2/молекулу.

14. При изучении адсорбции азота на поверхности TiO_2 (рутиле) при 75 К. были получены следующие данные:

P/Ps 0,078 0,149 0,217 0,279 0,348

A, моль/кг 0,367 0,417 0,467 0,512 0,567

Вычислите константы в уравнении БЭТ и рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой азота, равна 0,16 нм^2.

15.Сколько бренстедовских адсорбционных центров содержится в 1 г каждого образца целлюлозы, если первый получен из льняного волокна и имеет молярную массу $5{,}9 \cdot 10^6$ г/моль, а второй получен из хлопка и имеет массу $1{,}75 \cdot 10^6$ г/моль, при условии, что оба полимера имеют линейное строение.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К РАЗДЕЛУ 2.

1. Карпов С. И. Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографичес-ком анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. −2013. −Т. 13, Вып. 2 138 45. С. 125-135. – [Электронный ресурс]. − URL: http://www.sorpchrom.vsu.ru/ articles/20130201.pdf

3. Конькова Т. В. и др. Синтез силикагелей с контролируемой пористой структурой // Журнал неорганической химии. − 2014. − Т 59, № 11. − С. 1457-1461.

4. Potapov, V. N., 1976. Stereo and organic chemistry. Moscow, (In Russian).

5. Ivanov A. R., Prilepsky E.B., Tentativo di ottenere il selettivo sorbent rispetto ai componenti biologicamente attiva della essencial olio di eucalipto immersion. Italian Science Review.; 4 (13) 2014., pp.361-367.

6. Nebel B., 1993. Environmental science. How is the world arranged. Moscow.

7. Isidorov V. A., 1999. Introduction to the chemical ecotoxicology. St-Petersburg.

8. Yan S., Sloane B. F., 2003. Molecular regulation of human cathepsin B: implication in pathologies. Biology Chemistry, 384, pp. 845-854.

9. Fuxman I. L., Isidorov V. A., Krutov V. I, Ivanov A. R., 1999. Metabolism of organic compounds in affected plants. Symposium "Phisiology of plants is a science of Millenium." Moscow. p.32. (In Russian).

10. Thomas L., Doyle L. A. Edelman M. J., 2005. Lung cancer in women: emerging differences in epidemiology, biology, and therapy. Chest, 128, pp. 70-81.

11. Shaitan K. V., Tourleigh Y. V., Golik D. N., Kirpichnikov M. P., Computeraided molecular design of nanocontainers for inclusion and targeted deliv of bioactive compounds.

12. J. Drug Delivery Science Technology, 16(4) 2006., pp.253-258.

13. Postnov V. N., Novikov A. G., Vahrutdinov A. G., Chemical assembling of organic compounds on silicia. Symposium "Surface chemistry and nano-technology". St.Petersburg. 1996. p.56. (In Russian)

14. Дмитревич, И. Н. Физико-химические методы анализа. Ч.1. Электрохимические методы анализа [Текст] : учебное пособие / И. Н. Дмитревич и др. – СПб: СПбГТУРП, 2014.

15. ГОСТ 16187-70-ГОСТ 16190-70. Сорбенты. Методы испытаний [Текст]. – Введ. 06–30–1971.

16. ГОСТ 12597-67 Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе [Текст]. – Введ. 01–07–1967.

17. Комиссаренков, А. А. Сорбционные технологии [Текст] / А. А. Комиссаренков и др. – СПб: СПбГТУРП, 2015.

18. Нечипоренко, А. П. Кислотно-основные свойства поверхности твердых веществ [Текст]: методические указания / А. П. Нечипоренко. − Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1989.

Учебное издание

Дмитревич Ирина Николаевна
Иванов Антон Рубенович

Основы химии твердых веществ

Редактор и корректор М. Д. Баранова
Техн. редактор Д. А. Романова

Учебное электронное издание сетевого распространения

Системные требования:
электронное устройство с программным обеспечением
для воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=202016, по паролю.
- Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 06.07.2022 г. Изд. № 5028/22

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.