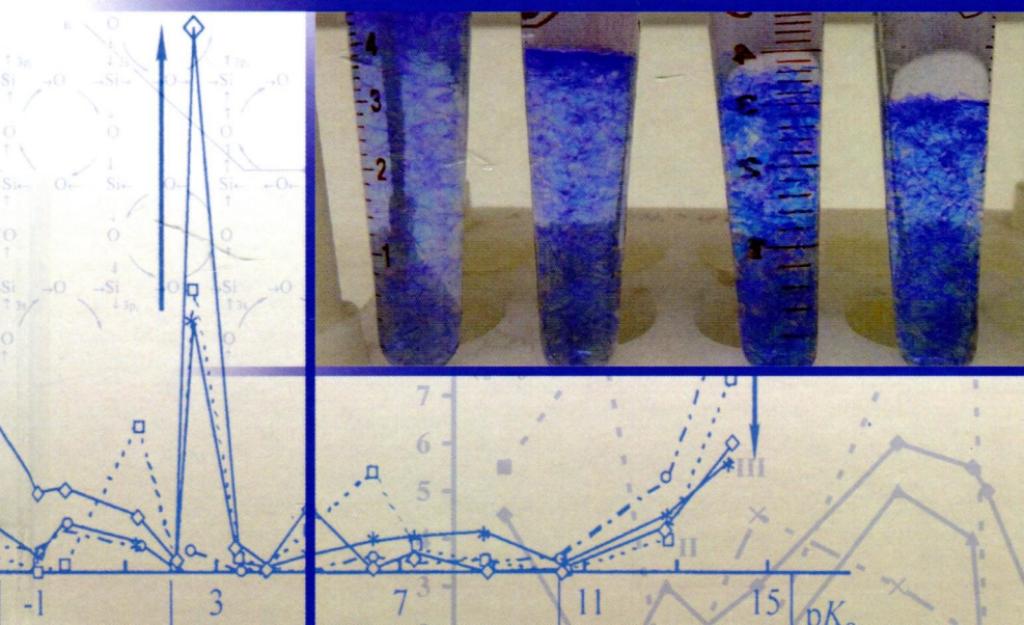


А. П. Нечипоренко

# Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем

Индикаторный метод



**А. П. НЕЧИПОРЕНКО**

**ДОНОРНО-  
АКЦЕПТОРНЫЕ  
СВОЙСТВА  
ПОВЕРХНОСТИ  
ТВЕРДОФАЗНЫХ  
СИСТЕМ.  
ИНДИКАТОРНЫЙ  
МЕТОД**

*Учебное пособие*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
МОСКВА · КРАСНОДАР  
2021

ББК 24.5я73

Н 59

Нечипоренко А. П.

Н 59 Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2021. — 284 с.: ил. (+ вклейка, 8 с.). — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-2309-5

Изложены методические и теоретические основы «Индикаторного метода — РЦА», используемого при исследовании и анализе комплекса кислотно-основных характеристик поверхности твердых тел и веществ, таких как функция кислотности, дискретно-локальная кислотность активных центров (функциональных группировок), распределение центров по кислотной силе с дифференцированной идентификацией принадлежности к протонному или апротонному типу и примеры алгоритмов расчета их локальных структурно-химических параметров. Приведены примеры практического применения метода к исследованию материалов неорганического и биологического происхождения различного целевого назначения.

Полезно студентам, магистрантам, аспирантам, преподавателям и научным сотрудникам, так или иначе связанным по роду своей профессиональной деятельности или научных интересов с твердофазными системами неорганического, растительного, животного происхождения (катализаторы, сорбенты, оgneупоры, люминофоры, оптическая керамика, композиты на основе полимерных материалов, пищевое сырье, продукты его переработки и многое другое).

ББК 24.5я73

Рецензенты:

В. И. ЗАРЕМБО — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (ТУ); Т. С. МИНАКОВА — кандидат химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета.

Обложка  
Е. А. ВЛАСОВА

Охраняется законом РФ об авторском праве.  
Воспроизведение всей книги или любой ее части  
запрещается без письменного разрешения издателя.

Любые попытки нарушения закона  
будут преследоваться в судебном порядке.

© Издательство «Лань», 2021  
© А. П. Нечипоренко, 2021  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |    |
|---|----|
| СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....  | 3  |
| ПРЕДИСЛОВИЕ.....  | 4  |
| ВВЕДЕНИЕ. Краткий экскурс в историю развития<br>индикаторного метода.....   | 8  |
| 1. ПОВЕРХНОСТЬ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ.....   | 16 |
| 1.1. Неоднородность поверхности твердофазных систем.....  | 17 |
| 1.2. Твердые кислоты и основания.....   | 20 |
| 1.3. Донорно-акцепторная модель поверхности<br>твёрдого тела.....   | 22 |
| 1.4. Кислотно-основная схема твердой поверхности.....   | 27 |
| 2. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОВЕРХНОСТИ<br>ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМ .....   | 32 |
| 2.1. Локальная кислотность поверхности твердого тела.....   | 32 |
| 2.1.1. Спектрофотометрическое определение<br>локальной кислотности поверхности<br>твёрдофазных систем индикаторным методом..... | 33 |
| 2.1.2. Методика анализа локальной кислотности.....  | 36 |
| 2.2. Распределение центров адсорбции по кислотной силе<br>на поверхности твердых веществ.....                                   | 40 |
| 2.3. Функция кислотности поверхности.....   | 42 |
| 2.3.1. Спектрофотометрическое определение функции<br>кислотности жидких и твёрдофазных систем<br>индикаторным методом.....      | 45 |
| 2.3.2. Определение функции кислотности поверхности<br>по адсорбции кислотно-основных индикаторов<br>методом ЭСДО.....           | 49 |
| 2.4. Кислотно-основные индикаторы –<br>энергетические зонды.....  | 53 |
| 2.5. Дифференцированная идентификация центров<br>Льюиса и Бренстеда на поверхности твердофазных<br>систем .....                 | 56 |
| 2.5.1 Адсорбция индикаторов на поверхности<br>без изменения pH среды.....   | 58 |

|  |            |
|--|------------|
| <i>Адсорбция индикаторов на центрах Льюиса и Бренстеда обоих типов.....</i>  | 58         |
| <i>Адсорбция индикаторов на одноэлектронных аprotонных центрах с участием молекул воды, диссоциирующих по гомолитическому механизму.....</i> | 58         |
| 2.5.2. Адсорбция индикатора на поверхности с изменением pH среды.....  | 60         |
| <i>Адсорбция индикатора на диссоциирующих центрах Бренстеда.....</i>   | 60         |
| <i>Адсорбция индикатора на центрах Льюиса с участием молекул воды, диссоциирующих по гетеролитическому механизму.....</i>                    | 60         |
| <b>3. ПРИРОДА ДИСКРЕТНОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО И КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО СПЕКТРА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ.....</b>                                 | <b>62</b>  |
| 3.1. Структурно-химические параметры поверхностных центров.....  | 67         |
| 3.1.1 Кислотно-основные центры на поверхности халькогенидов цинка.....   | 68         |
| 3.1.2 Структурно-химические параметры центров на поверхности кремнезема.....   | 75         |
| <b>4. МЕТОД pH-МЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИИ КИСЛОТНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМ.....</b>  | <b>81</b>  |
| 4.1. Точки изосостояния поверхности.....   | 81         |
| 4.2. Кинетика гидратации твердой поверхности .....   | 88         |
| <b>5. ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ.....</b>   | <b>97</b>  |
| 5.1. Зонная модель поверхности твердого вещества.....  | 98         |
| 5.2. Быстрые и медленные поверхностные состояния.....  | 103        |
| <b>6. АТОМ ВОДОРОДА И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЙ СПЕКТР ПОВЕРХНОСТИ.....</b>  | <b>107</b> |
| <b>7. ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ИНДИКАТОРНОГО МЕТОДА И МЕТОДА pH-МЕТРИИ.....</b>  | <b>122</b> |
| 7.1. Неводные среды.....   | 122        |

|   |            |
|---|------------|
| <b>7.2. Объекты неорганического происхождения.....</b>  | <b>125</b> |
| <b>7.2.1. Исследование поверхности твердых веществ<br/>в реакциях с полимерами.....</b>   | <b>125</b> |
| <i>a) Рекомбинационное взаимодействие кислотно-<br/>основных центров Льюиса при термообработке<br/>оксида циркония.....</i>                       | <i>126</i> |
| <i>b) Взаимодействие силоксанового каучука<br/>с поверхностью диоксида титана.....</i>  | <i>130</i> |
| <i>в) Катализатор низкотемпературной очистки<br/>газа от паров стирола.....</i>   | <i>133</i> |
| <i>г) Донорно-акцепторные и влагопоглощительные<br/>свойства композиционных материалов<br/>на основе ЭНБС и модифицированных силикагелей.....</i> | <i>135</i> |
| <i>д) Адсорбция клеток <i>Brevibacterium SP-22</i><br/>на поверхности кремнеземного носителя.....</i>   | <i>137</i> |
| <b>7.2.2. Очистка вентиляционных выбросов производства<br/>оптических материалов.....</b>   | <b>142</b> |
| <b>7.2.3. Прогнозирование физико-механических<br/>свойств бетонов с учетом свойств поверхности<br/>наполнителей и заполнителей.....</b>           | <b>145</b> |
| <b>7.2.4. Фундаментальные подходы к созданию новых<br/>природозащитных технологий.....</b>  | <b>149</b> |
| <b>7.2.5. Взаимопревращение и эволюция донорно-<br/>акцепторных центров поверхности твердых тел.....</b>  | <b>158</b> |
| <b>7.2.6. Кислотно-основные центры в межфазных<br/>взаимодействиях компонентов гетерофазных<br/>систем.....</b>                                   | <b>162</b> |
| <b>7.2.7. Кислотно-основные свойства поверхности<br/>цинк-сульфидных электролюминофоров.....</b>  | <b>166</b> |
| <b>7.2.8. Прогнозирование и направленное<br/>регулирование кислотно-основных свойств<br/>поверхности твердофазных систем.....</b>                 | <b>173</b> |
| <b>7.2.9. Люминофоры фотодинамической терапии.....</b>  | <b>177</b> |
| <b>7.3. Объекты биологического происхождения.....</b>   | <b>179</b> |
| <b>7.3.1. Кислотно-основные свойства поверхности<br/>тканей растительных культур.....</b>   | <b>182</b> |
| <b>7.3.2. Кислотно-основные свойства поверхности<br/>тканей животного происхождения.....</b>  | <b>191</b> |

|   |            |
|---|------------|
| 7.3.3. Влияние электронно-лучевой обработки на кислотно-основные свойства поверхности мышечной ткани животного происхождения..... | 199        |
| 7.4. Кислотно-основные свойства поверхности полимерных гелеобразующих материалов на основе акриловой кислоты.....                 | 213        |
| 7.4.1. Влияние спивающего агента на свойства поверхности гидрогелей полиакрилата натрия и полиакриламида.....                     | 221        |
| 7.4.2. Метод ЭСДО в исследовании поверхности гидрогелей полиакрилата натрия и полиакриламида.....                                 | 223        |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>  | <b>229</b> |
| <b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>   | <b>235</b> |