

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

В.Н. Вернигорова, К.Н. Махамбетова

ХИМИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

ЧАСТЬ 1

**Химия агрегатных состояний веществ строительного
назначения**

Химическая равновесная термодинамика

Термодинамика необратимых процессов

Пенза 2014

УДК 54:69(035.3)
ББК 24:38
В35

Рецензенты: проректор по непрерывному образованию Пензенского технологического университета, кандидат технических наук, профессор В.А. Худяков;
доктор химических наук, профессор кафедры «Информационно-вычислительные системы» А.Н. Кошев (ПГУАС)

Вернигорова В.Н.

В35 Химия в строительстве: моногр. / В.Н. Вернигорова, К.Н. Махамбетова. – Пенза: ПГУАС, 2014. – Ч.1. – 164 с.
ISBN 978-5-9282-1092-2 (Ч.1)
ISBN 978-5-9282-1091-5

В монографии, структурно состоящей из трех частей, в комплексной форме рассмотрена «Химия в строительстве».

В первой части рассмотрена химия агрегатных состояний веществ строительного назначения. Даются понятия химического соединения, химического индивида, фазы – основного носителя химических свойств твердых тел. Большое внимание уделено равновесной химической термодинамике, так как все процессы, приводящие к формированию структуры материала протекают в определенном направлении, которое задается химической термодинамикой. Все строительные вещества и материалы системы неравновесные, поэтому в первой части даются сведения о термодинамике необратимых процессов. Приводится термодинамика основной силикатной системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Монография подготовлена на кафедре «Технология строительных материалов и деревообработки» и предназначена для студентов, обучающихся по направлению 08.03.01, 08.04.01 «Строительство» аспирантов, преподавателей, научных работников, занимающихся вопросами химии в строительстве.

ISBN 978-5-9282-1092-2 (Ч.1)
ISBN 978-5-9282-1091-5

© Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 2014
© Вернигорова В.Н., Махамбетова К.Н., 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	6
Глава 1. ХИМИЯ АГРЕГАТНЫХ СОСТОЯНИЙ ВЕЩЕСТВ	8
1.1. Химическое соединение, химический индивид, фаза, твердые растворы.....	8
1.2. Типы химических реакций, протекающих в процессах химической строительной технологии.....	14
1.3. Кристаллическое состояние твердого тела.....	22
1.3.1. Элементы симметрии	23
1.3.2. Формы элементарных ячеек различных сингоний	24
1.3.3. Плотные упаковки	27
1.3.4. Радиусы ионов. Координационные числа.....	29
1.3.5. Координационное число и плотность упаковки. Количество частиц в элементарной ячейке	31
1.3.6. Ближний и дальний порядок в кристаллической решетке	32
1.3.7. Виды химических связей в кристаллах	33
1.3.8. Дефекты кристаллической решетки	36
1.3.9. Теплоемкость кристаллов	40
1.3.10. Диффузия в кристаллах.....	42
1.4. Стеклообразное состояние вещества	44
1.5. Физико-химические состояния аморфных полимеров.....	46
1.6. Физико-химическое состояние битума и битумных эмульсий	50
1.7. Коллоидно-ультрадисперсное состояние	60
1.8. Силикаты	63
1.8.1. Природные силикаты и алюмосиликаты.....	65
1.8.1.1. Каркасные алюмосиликаты	74
1.8.1.2. Метасиликаты и диметасиликаты с радикалами кольцевого строения	76
1.8.1.3.Ортосиликаты и диортосиликаты.....	76
1.8.1.4. Метасиликаты с цепочечным радикалом.....	78
1.8.1.5. Метасиликаты с ленточными радикалами.....	78
1.8.1.6. Диметасиликаты со слоистым радикалом	79
1.8.1.7.Изоморфизм в структуре силикатов.....	80
1.8.1.8. Твердость силикатов	84
1.8.1.9. Вода в силикатах	86
1.8.1.10. Действие кислоты на силикаты.....	90
1.9. Жидкое состояние вещества.....	91
1.9.1. Структура жидкости.....	91
1.9.2. Поверхностное натяжение жидкости	93
1.9.3. Вязкость жидкостей.....	96
1.9.4. Давление насыщенного пара	99
1.9.5. Теплоемкость жидкостей.....	100

Глава 2. РАВНОВЕСНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА	102
2.1. Общие сведения.....	102
2.2. Системы и их классификация	104
2.3. Первое начало термодинамики.....	106
2.4. Термодинамические процессы.....	108
2.5. Энтальпия системы и ее связь с внутренней энергией и теплоемкостью	109
2.6. Теплоемкость	111
2.7. Закон Гесса.....	113
2.8. Зависимость теплового эффекта от температуры (закон Кирхгофа)	116
2.9. Второе начало термодинамики	117
2.9.1. Сущность второго начала термодинамики	117
2.9.2. Цикл Карно.....	118
2.9.3. Обратимые и необратимые процессы	122
2.9.4. Энтропия.....	123
2.9.5. Изменение энтропии в необратимых процессах	125
2.9.6. Изменение энтропии как критерий равновесия и самопроизвольности протекания процессов в изолированной системе.....	126
2.9.7. Статистический смысл второго начала термодинамики	127
2.10. Изохорно-изотермический потенциал	130
2.11. Изобарно-изотермический потенциал	131
2.12. Уравнение Гиббса – Гельмгольца	132
2.13. Химический потенциал	133
2.14. Характеристические функции.....	135
2.15. Термодинамика агрегатных превращений. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.....	137
2.16. Третий закон термодинамики (постулат Планка).....	139
2.17. Расчет изобарно-изотермического потенциала ΔG_{298}° реакций в силикатных системах по термодинамическим данным.....	140
2.18. Расчет ΔG_T° по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ при высоких температурах	141
2.19. Термодинамика необратимых процессов	142
2.20. Термодинамическая характеристика и условия самопроизвольного протекания процесса диссоциации молекул воды на поверхности кремнезема	145
2.21. Термодинамика системы CaO–SiO ₂ –H ₂ O	148
2.22. CaO–SiO ₂ –H ₂ O – динамическая самоорганизующаяся и диссипативная система	152
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	162
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	163

Предисловие

Курс «Химия в строительстве» имеет большое значение в химической подготовке бакалавров по направлению 08.03.01 «Строительство» и магистров по направлению 08.04.01 «Строительство». Современное строительство использует великое множество самых разнообразных строительных материалов, из которых при помощи определенных строительных технологий строятся здания и сооружения. Строительная технология основана на фундаментальных физических, химических и электрических законах природы. При возведении зданий учитываются химические, физико-химические и физические процессы, которые протекают в материалах при строительстве, сразу же после него и в процессе эксплуатации зданий. Наиболее важную роль в современном строительстве играют химические процессы. Это химический состав, приготовление реакционных строительных составов, а также преобразование веществ и происходящие при этом процессы. Поэтому издание монографии «Химия в строительстве» является весьма актуальным, тем более что ни монографии, ни учебные пособия, ни учебники не имеются в библиотечном фонде ПГУАС.

Введение

В течение многих веков химия и строительство развиваются в тесном контакте, взаимно проникая друг в друга. Современное строительство трудно представить без использования продукции химической промышленности: применения как классических неорганических вяжущих веществ и отделочных материалов, так и пластмасс, синтетических волокон, каучуков различных видов топлива, воды и других ценных продуктов. Техника строительства реконструируется по направлению не только интенсификации и модернизации процессов строительного производства, но и повышения значимости роли химических и физико-химических процессов. В строительное производство внедрены такие химические процессы как склеивание, полимеризация, схватывание и твердение, сварка, формование и это указывает на химизацию строительства. Использование быстротвердеющих бетонов и растворов в строительной технологии стало возможным после тщательного исследования химических реакций между их компонентами.

Дисциплина «Химия в строительстве» по направлению 08.03.01, 08.04.01 «Строительство» появилась в 2012/2013 учебном году. Существует множество учебных пособий, учебников и монографий по строительному материаловедению и строительным материалам. Однако, все они ориентированы на технологию, свойства и применение по каждому, отдельно взятому строительному материалу. В настоящее время это стало определенным тормозом для внедрения в учебный процесс современных научных достижений в области неорганической, физической, коллоидной и органической химии. Дисциплина «Химия в строительстве» включает все перечисленные разделы химии.

В основе технологии строительных материалов лежат физические, физико-химические и химические процессы, в результате протекания

которых строительные материалы приобретают определенные физико-механические, механические, технологические и эксплуатационные свойства. Перечисленные процессы приводят к формированию структуры материала. Структура зависит от состава сырьевой смеси, перечисленных процессов и условий их протекания. Какой из перечисленных процессов превалирует зависит в свою очередь от структуры и свойств компонентов сырьевой смеси и условий синтеза материала.

Таким образом, структура строительного материала и её предназначение в строительстве зависит от состава, агрегатного состояния компонентов сырьевой смеси, условий преобразования их в строительный материал. Любой строительный материал находится в том или ином агрегатном состоянии: кристаллическом, жидком, растворенном, коллоидно-химическом, органическом и высокомолекулярном.

Поэтому первая глава посвящена агрегатному состоянию компонентов строительных материалов, а точнее их химической организации. Все процессы в природе протекают в определенном направлении и до определенного предела. Таким пределом является состояние равновесия. Поэтому вторая глава посвящена равновесной химической термодинамике. Однако все строительные материалы системы неравновесные, но стремящиеся к равновесию, поэтому для достижения равновесия, они с течением времени разрушаются.

Во второй главе излагается также и термодинамика необратимых процессов бельгийского ученого Ильи Пригожина.

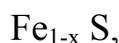
Неорганическим вяжущим веществам и их компонентам, в том числе портландцементу, его получению, свойствам и его разновидностям отведена третья глава второй части монографии.

В пятой и шестой главах третьей части монографии рассмотрены процессы схватывания и твердения и химия гидросиликатов кальция – нестехиометрических соединений переменного состава с дефектной структурой.

Глава 1. ХИМИЯ АГРЕГАТНЫХ СОСТОЯНИЙ ВЕЩЕСТВ

1.1. Химическое соединение, химический индивид, фаза, твердые растворы

Химическое соединение – это качественно определенное вещество, состоящее из одного или нескольких химических элементов, атомы которых за счет химической связи объединены в частицы – молекулы, комплексы, нанокластеры, первичные кристаллы и другие агрегаты. Алмаз, графит, H_2 , O_2 , O_3 являются химическими соединениями. Определение, данное в начале раздела не раскрывает истинную природу и сущность химического соединения. Давая такое определение химического соединения, предполагается, что состав любых химических соединений неизменен и подчиняется стехиометрическим законам химии. Действительно, такие соединения как CO_2 , SO_2 , CO_3 , H_2 , N_2 имеют постоянный состав. Возьмем кристаллическое соединение FeS . Согласно химической формуле в этом соединении должно быть 1 атом Fe и один атом S или 50% (атомных) Fe и 50% (атомных) S. Однако исследования показывают, что FeS – соединение нестехиометрического состава. В этом соединении всегда не хватает атомов Fe и в соединении 45% (атомных) Fe и 55% (атомных) S. Действительная формула соединения



где $x=0,05\%$.

Возьмем природное соединение пирротин FeS . Это соединение имеет 10-20% вакансий атомов железа. Почему больше, чем в предыдущем соединении, потому что пирротин образовался в других условиях.

Рассмотрим соединение TiO . В зависимости от температуры и давления состав TiO изменяется очень широко. Действительный состав: $TiO_{0,58-1,33}$, в котором содержание кислорода может быть как меньше, чем положено, так и больше, чем положено. В соединении $TiO_{1-1,33}$ все составы содержат избыточное количество атомов кислорода, чем эквимольные. Здесь: 1-1,33 – область нестехиометрии. Составы, которые находятся внутри граничных значений $TiO_{0,58}$ и $TiO_{1,33}$, представляют собой нарушения стехиометрии, поэтому называются областью нестехиометрии или областью гомогенности.

Рассмотрим соединение оксида кальция CaO – это также нестехиометрическое соединение. В кристаллической решетке CaO имеются вакансии по кислороду. Силикаты кальция $\beta-2CaO \cdot SiO_2(\beta-C_2S)$ и $3Ca \cdot SiO_2(C_3S)$, содержащиеся в портландцементе, также являются нестехиометрическими соединениями. $\beta-Ca_2SiO_4$ в портландцементе – это

твердый раствор с другими компонентами цемента. Силикат кальция Ca_3SiO_5 тем более нестехиометрическое соединение. Гидросиликаты кальция:



или



или



также нестехиометрические соединения. Известное всем кристаллическое соединение NaCl является типичным нестехиометрическим соединением. В кристаллической решетке NaCl имеются вакансии хлора и отношение Na/Cl больше единицы. Все оксиды, нитриды, бориды, гидриды (идосоединения) – это соединения с нарушенной стехиометрией. Однако все современные физические методы исследования показывают нам, что во всех твердых кристаллических веществах стехиометрия нарушена. Все химические и физические свойства кристаллических твердых веществ зависят от их состава. Целый ряд поколений химиков изучали нестехиометрию. В результате было сформулировано представление о соединениях переменного состава, не как об исключительных и экстраординарных случаях, а как о типичном и естественном явлении для всех твердых веществ.

Нестехиометрия – это одно из проявлений общих законов природы. Результаты тончайших физических экспериментов приводят нас к переосмыслению целого ряда представлений вплоть до таких фундаментальных понятий как фаза.

К понятию о нестехиометрических соединениях можно прийти с двух противоположных точек зрения: с одной стороны, исходя из представления о соединениях постоянного состава, и с другой – из представления о твердом растворе.

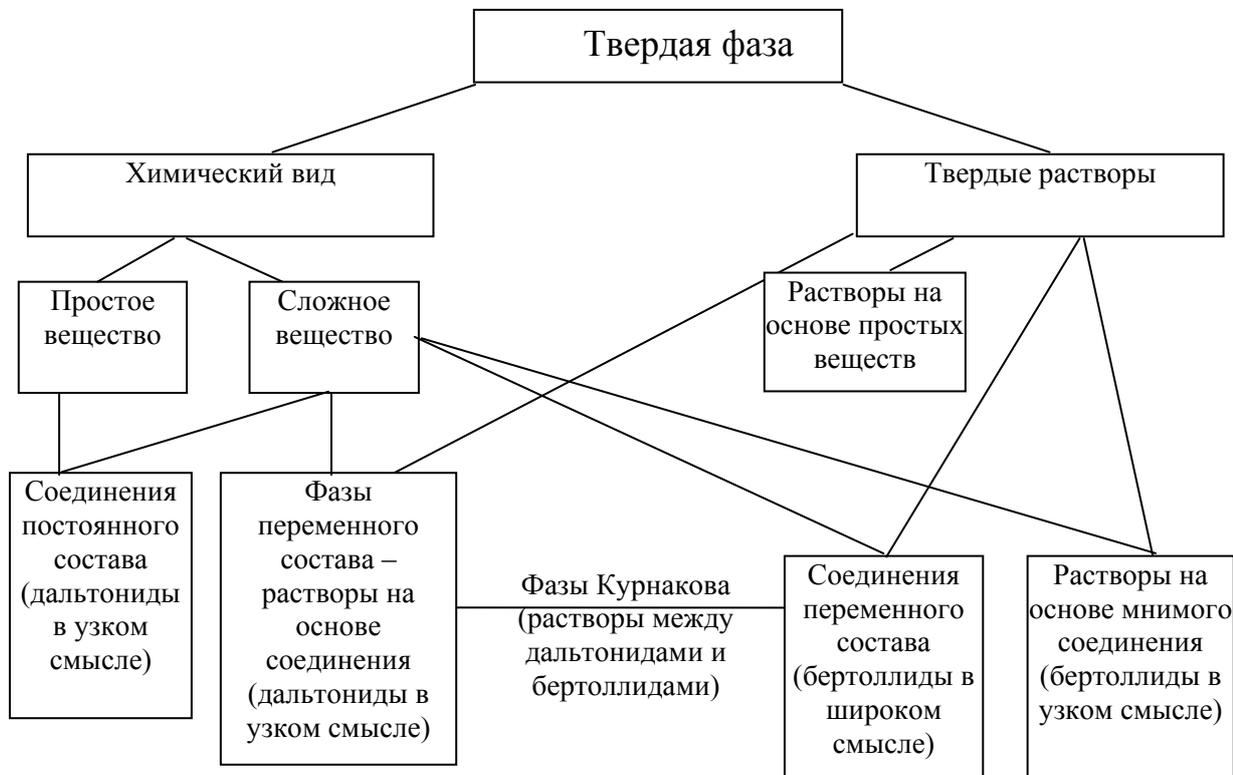
Главный вопрос в химии в строительстве – это вопрос химической организации вещества:

- 1) изолированный атом – низшая форма;
- 2) молекула – более высокая форма;
- 3) фаза – высшая форма химической организации вещества.

Фаза – это действительно гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других ощутимой поверхностью раздела бесконечного радиуса кривизны, находящаяся в состоянии термодинамического равновесия со средой и обладающая во всей своей массе, исключая поверхность, статически одинаковыми термодинамическими и прочими свойствами. Для твердых кристаллических веществ носителем химических свойств является фаза.

Классификация твердых фаз

В данной классификации предельно общим является понятие о твердой фазе. В основу классификации положены два признака: кристалло-химическая индивидуальность и постоянство или переменность состава фазы. Между различными фазами существует взаимосвязь.



Химический индивид – это определенный вид вещества, характеризующийся свойственным только ему комплексом качеств. Дальтонида и постоянного и переменного состава качественно характеризуются своеобразной кристаллической структурой. Структура бертоллидных фаз идентична структуре компонента-растворителя и свойства их качественно не отличаются от свойств компонентов.

Каждую фазу подробно можно рассмотреть с позиций учения Курнакова о фазах переменного состава.

Простое вещество – это частный случай соединений постоянного состава, которые целесообразно называть дальтонидами в узком смысле слова. На диаграмме «состав-свойство» им соответствует сингулярная точка. Дальтонидные фазы переменного состава или дальтонида в широком смысле слова представляют собой твердый раствор компонентов в определенном химическом соединении, состав которого лежит в пределах области гомогенности фазы и отмечен сингулярной точкой на кривых диаграммы «состав-свойство».

На кривых «состав-свойство» бертоллидной фазы сингулярной точки нет, и это приводит к разноречивым толкованиям химической природы этих фаз. У Курнакова встречаются три разных толкования:

1. Бертоллидная фаза есть химическое соединение в духе учения французского ученого Бертолле (1802-1804 гг.) и отсюда название бертоллид или бертоллидная фаза. Все составы, входящие в область гомогенной фазы, равноправны и каждый представляет собой химическое соединение. Вся фаза в целом есть непрерывный набор химических соединений;

2. Бертоллидная фаза есть диссоциированное химическое соединение, состав которого изменяется в пределах области гомогенности с изменением факторов равновесия, приводя к перемещению несингулярных экстремумов свойств с составом фазы на диаграмме «состав-свойство»;

3. Бертоллидная фазы есть твердый раствор одного из ее компонентов в «мнимом» соединении постоянного состава, но состав этого соединения не входит в область гомогенности фазы, а лежит за ее пределами и потому соединение называется мнимым. Как видно, из изложенного Курнаков давал широкую трактовку бертоллидных фаз. По Курнакову бертоллиды занимают промежуточное положение между химическими соединениями и твердыми растворами. Курнаков не проводил резкого различия между дальтонидами и бертоллидными фазами и предсказывал возможность непрерывных переходов между ними.

В настоящее время бертоллиды делятся на два типа: бертоллиды в узком смысле слова – это твердые растворы на базе «мнимого» соединения. Они обладают всеми признаками твердых растворов, но их структура отличается от структуры компонентов, поэтому они относятся к химическим соединениям. Бертоллиды в широком смысле слова, в пределах области гомогенности которых имеется и «стехиометрический» состав, однако ему не отвечает экстремальное значение свойств. В то же время кристаллическая структура этих бертоллидов качественно индивидуальна.

Твердые растворы

Твердый раствор – это система, состоящая как минимум из двух компонентов, один из которых является растворителем, поэтому твердый раствор имеет кристаллическую решетку растворителя и является однофазной системой.

В термодинамическом отношении между жидкими и твердыми растворами различия нет. В кинетическом отношении между ними большое различие. Вследствие тесноты расположения частиц в твердых растворах взаимодействие частиц более сильное. Имеется дальний порядок. Поэтому для твердых растворов характерны большие отклонения от идеальности и применимо понятие активности. По этим же причинам состояние равновесия в твердых растворах достигается медленнее. Как правило, твердые растворы системы неравновесные. Особенно это относится к твердым растворам, компоненты которых обладают неметаллическими свойствами. Взаимодействие таких компонентов определяется преимуще-

ственно ковалентной связью, для которой характерны жесткость и пространственная направленность, затрудняющие диффузионные процессы в твердом растворе. Растворимость компонентов в твердом состоянии, в твердых растворах в первую очередь определяется характером химической связи. Однако заметную роль при этом играют подобие кристаллических решеток и размерный фактор – соотношение атомных радиусов, взаимодействующих компонентов.

В соответствии с эмпирическим правилом Руайе различие в размерах атомов компонентов при образовании неограниченных твердых растворов не должно превышать 8-15%. Последний критерий необходим, но недостаточен для образования твердых растворов.

Минералоги и петрографы называют твердые растворы изоморфной смесью. Однако название «изоморфная смесь» указывает на наличие некоторой неоднородности в системе. В действительности мы имеем дело с однофазной системой, однородной во всех своих точках, если достигнуто равновесие, к которой понятие смеси неприменимо. Определение «твердый раствор» указывает на то, что положение отдельных атомов, входящих в решетку кристаллов недостаточно устойчиво, что отдельные могут замещаться друг другом, что пространство между отдельными атомами может заполняться другими и что кристаллы твердого раствора имеют переменный состав.

Твердые растворы обладают способностью изменять свой состав с температурой, составляющие их атомы обладают способностью к диффузии, если концентрация различных элементов в разных точках раствора неодинакова. Как и жидкий раствор, твердый раствор можно получить ненасыщенным, насыщенным и перенасыщенным. В твердых растворах возможно расслоение.

Свойства твердых растворов являются функцией их концентрации. При образовании различных твердых растворов меняются в зависимости от концентрации такие, казалось бы, постоянные величины, как размеры элементарной кристаллической ячейки. На это указывают результаты исследований твердых растворов рентгенографическим методом. При растворении компонента В в компоненте А и наоборот линии фазы растворителя смещаются в сторону меньших углов, если растворение В происходит с увеличением периодов идентичности растворителя или в сторону больших углов, если растворение В происходит с уменьшением периодов идентичности в соответствии с уравнением Вульфа-Брэгга:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta,$$

где λ – длина волны рентгеновского луча; n – главное квантовое число; d_{hkl} – межплоскостное расстояние; h, k, l – индексы Миллера; θ – угол падения рентгеновского луча (угол Брэгга).

Если образуется непрерывный твердый раствор В в А, то линии растворенного В исчезают и остаются только линии А. Если образуется эвтектическая система с твердыми растворами, то на рентгенограмме остаются линии обеих фаз А и В, смещенные в той или иной мере, поскольку вместо чистых фаз А и В в системе имеются только фазы твердых растворов В в А и А в В.

По механизму образования твердые растворы делятся на следующие основные типы:

1. Твердые растворы замещения. Возникают в результате статистического замещения одних атомов другими в узлах кристаллической решетки растворителя. При образовании твердых растворов замещения возможна полная взаимная растворимость.

2. Твердые растворы внедрения. Образуются в результате встраивания атомов растворяемого вещества в междуузлах кристаллической решетки растворителя. Растворы такого типа могут быть только ограниченными, поскольку при определенной концентрации растворенного вещества напряжения в решетке становятся столь значительными, что само существование твердого раствора маловероятно.

3. Твердые растворы вычитания. Образуются только, но основе химических соединений при недостатке одного из компонентов в соответствующей подрешетке. Типичным примером является рассмотренный выше твердый раствор вычитания $TiO_{1,0-0,7}$ и $TiO_{0,77-1,0}$.

Твердые растворы образуются в том случае, когда силы связи между одноименными атомами равны силам связи между разноименными атомами. В твердых растворах самопроизвольно протекают два явления: явление распада и явление упорядочения, которые приводят к выделению новых фаз внутри твердого раствора. Теория этих явлений разработана Гинье, который ввел представление о ближнем распаде твердых растворов на компоненты и о ближней сегрегации одноименных атомов. Эти явления рассматриваются как крайние возможные случаи, как два возможных пути распада неупорядоченных твердых растворов, между которыми возможны непрерывные соотношения.

Твердые растворы образуются при затвердевании расплавов. Смешиваемые вещества сначала нагревают и расплавляют, а затем расплавы смешивают, полученный расплав затвердевает в твердый раствор. Большинство минералов портландцемента получены при затвердевании ионного раствора и представляют собой твердые растворы, полученные при соотношении компонентов сырья известняка и глины, равном 3:1.

Если смешиваемые вещества растворить в воде и смешать растворы, а затем выпарить воду, то твердый раствор при этом может получиться, а может и не получиться. Твердый раствор – это редкость. В природе твердыми растворами являются полевые шпаты, слюды, стекла. Сталь

твердый раствор внедрения углерода в железе Fe и другие сплавы металлов также твердые растворы.

Упомянутые ранее гидросиликаты кальция $1,5-2,25\text{CS}\cdot 0,3-0,4\text{H}_2\text{O}$, $0,8-1,5\text{CS}\cdot 0,5-2,0\text{H}_2\text{O}$ и $1,8-2,4$ являются твердыми растворами внедрения. Растворителем является кремнезем SiO_2 . Курнаков подчеркивал, что именно твердые растворы – это тот фактор, который делает возможным сосуществование нескольких форм валентности и, следовательно, нескольких соединений в состоянии взаимного перехода в твердой кристаллической фазе. Установление химической природы гидросиликатов кальция имеет существенное значение для выяснения механизма их образования и их вяжущих свойств. Высокую реакционную способность нестехиометрических соединений гидросиликатов кальция можно объяснить с позиций химической теории фаз переменного состава, согласно которой нестехиометрические соединения – это фазы, содержащие элементы с непрерывно изменяющейся под влиянием факторов равновесия валентностью. В качестве исходных активных веществ гидросиликаты кальция являются нестехиометрические соединения – оксид кремния SiO_2 , оксид кальция – CaO , минералы $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_3S и H_2O , которые являются бертоллидными фазами. В основе реакционной способности бертоллидных фаз лежит изменение валентности элементов, образующих фазы. Именно поэтому бертоллидные фазы являются более реакционноспособными, чем соединения постоянного состава. Сочетание различных форм валентности элементов делает фазу не только более реакционноспособной, но и более устойчивой в отношении изменения значений факторов равновесия в значительном диапазоне.

1.2. Типы химических реакций, протекающих в процессах химической строительной технологии

Химическая реакция – это процесс превращения веществ, в результате которого изменяется состав, структура или заряд частиц при неизменной природе их атомов. Процесс связан с разрывом одних и образованием других, новых связей. Для того, чтобы химическая реакция смогла пройти, необходимо соблюдение следующих условий:

1. Сближение взаимодействующих частиц на расстояние, сопоставимое с длиной химической связи между ними;

2. Преодоление существующего между ними энергетического барьера;

Химические реакции сопровождаются следующими физическими процессами:

1. Столкновение молекул реагирующих веществ;

2. Колебания атомов в молекулах;

3. Вращение молекул;

4. Колебательная релаксация.

В результате химических реакций получают смесь продуктов: целевых, побочных, попутных и непрореагировавших реагентов. Ядра атомов не принимают участия в таких превращениях, однако, в некоторых химических превращениях наблюдается химическая поляризация ядер.

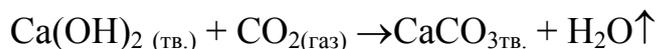
Характерные признаки химических реакций: выделение или поглощение энергии в виде теплоты, выделение газов, изменение цвета реакционной смеси, если это раствор, появление запаха, изменение агрегатного состояния смеси реагентов (отверждение бетонной смеси), появление воды, выпадение твердого осадка, отверждение мономеров и др. Химические реакции инициируются активными частицами исходных веществ: ионами, радикалами или координационно-ненасыщенными соединениями. Некоторые реакции протекают при нагревании, температура начала других реакций ниже комнатной. Большинство реакций прекращаются с понижением температуры, а другие реакции начинаются при температуре ниже температуры начала реакции, не под влиянием трения, давления или удара. Таковыми являются реакции, протекающие при склеивании материалов. Реакции могут протекать при смешении или физическом контакте реагентов. В реакции участвуют как минимум два реагента. Первый участник реакций называется «реагент», второй – «субстрат».

Уравнение химической реакции – это условная запись в символическом виде реагентов в левой части и продуктов реакции в правой части уравнения посредством формул веществ и математических знаков. Уравнение определяет качественную и количественную информацию о химической реакции, показывает начальное состояние (продукты реакции) системы. Однако химическое уравнение не отражает механизма процесса, который может быть сложным, многостадийным. Число атомов элементов в левой и правой частях уравнения должны быть равны. При необходимости в уравнении реакции указывают энтальпию реакции и другие характеристики.

Основу неорганических вяжущих веществ составляют силикаты и алюмосиликаты. Основной компонент силикатов является кремнезем SiO_2 , обладающий кислотными свойствами. Кроме SiO_2 в состав минералов бетона входит обладающий основными свойствами, оксид кальция CaO . Следовательно, реакции, протекающие при синтезе неорганических вяжущих веществ и при их взаимодействии с водой, это кислотно-основные реакции (протолитические), протекающие с переносом протона. В ходе этих реакций изменяются кислотные и основные свойства веществ.

Реакции, протекающие в химической строительной технологии, являются гетерогенными, многофазными, неоднородными, так как реагирующие вещества и продукты реакции находятся в разных фазах. Эти реакции, протекающие в неоднородной среде, то есть на границе раздела

фаз, например, «жидкость-твердое вещество» или на поверхности твердого катализатора. Например, реакция твердения известкового отделочного раствора:

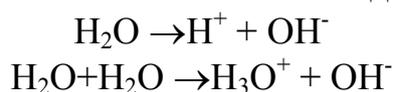


Скорость гетерогенной реакции определяется количеством вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции, за единицу времени на единице площади поверхности фазы (моль/с·м²). Любая гетерогенная реакция многостадийна.

Реакция диссоциации – это обратимый процесс распада сложных комплексов частиц на составляющие компоненты. В случае электролитической диссоциации происходит распад молекулы электролита на положительно заряженные и отрицательно заряженные ионы под воздействием молекул растворителя. Диссоциация обратима для веществ с полярными молекулами. При диссоциации двух атомной молекулы по одной из её связей могут образоваться либо два незаряженных атома, либо два иона (катион и анион).

В зависимости от механизма реакции может образоваться пара радикалов или свободных атомов в синглетном или триплетном состоянии. Если потенциальная энергия двух разделенных ионов меньше, чем потенциальная энергия двух разделенных атомов, то наблюдается гетеролитическая диссоциация. Эта реакция связана с перемещением пары электронов, суммарный спин которой равен нулю. В противном случае – гомолитический разрыв связи – разделение пары электронов, которые составляли химическую связь и образование двух атомов и радикалов.

Автоионизация или собственная диссоциация – это процесс ионизации молекулы или иона при взаимном влиянии вещества друг на друга или в сильном внешнем электрическом поле. Автоионизация характерна для веществ, имеющих молекулы, связанными между собой водородными связями. Например, у воды, аммиака электролитическая диссоциация растворенных электролитов, но распад молекул растворителя на ионы, взаимодействующие друг с другом, не только в растворах, но и в чистых растворителях. При собственной диссоциации часть молекул растворителя ведет себя как кислота, а часть – как основание. Чем сильнее собственная диссоциация растворителя (больше константа автопротолиза), тем выше его кислотность. Примером является собственная диссоциация воды:



Собственная диссоциация воды является основой процессов гидролиза веществ в водных растворах. Количественной характеристикой собственной диссоциации воды является ионное произведение автопротолиза.

Реакции диффузно-контролируемые – реакции, скорость которых определяется диффузным сближением реагирующих частиц, которые в дальнейшем взаимодействуют практически мгновенно. К ним относят

процессы биомолекулярной рекомбинации атомов и ионов в растворах, рекомбинации и диспропорционирования радикалов и ион – радикалов, взаимодействия молекул со свободными атомами или радикалами в твердом теле. Примером биомолекулярной реакции является реакция:



Реакции сопряженные (индуцированные) – две сложные химические реакции, протекающие только совместно, в одной среде или при наличии одного общего реагента, когда одна из реакций дает заметный выход продуктов при условии протекания другой. Реакция, индуцирующая протекание другой реакции называется первичной, а индуцируемая ею, то есть сопряженная ей – вторичной. Общий реагент обеих реакций называется актором. Реагент, взаимодействие которого с актором, индуцирует вторичную реакцию, называется индуктором, а реагент, участвующий во вторичной реакции с актором, называется акцептором:

$\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{продукты}$ (первичная реакция)

$\text{A} + \text{C} \rightarrow \text{продукты}$ (вторичная реакция, сопряженная с первой)

Участие в реакции индуктора приводит к появлению в системе промежуточного продукта, который обуславливает протекание вторичной реакции (реакцию превращения акцептора). Индуктор является как бы катализатором для вторичной реакции, однако он расходуется в процессе реакции, превращаясь в другое вещество, и не генерируется. Многие индуцированные реакции протекают по радикально-цепному механизму. Эти реакции близки к автокаталитическим. Характерным для индуцированных реакций является то, что после образования первичного радикала дальнейшие превращения акцептора (акцептор – вещества, взаимодействие которого в системе возможно только при наличии химической индукции) происходят без участия индуктора, то есть индуцированные реакции являются разновидностью цепных реакций.

Индукция химическая – способность самопроизвольно протекающей реакции ускорять другую, медленно или совсем не идущую. Реакцию при совместном их протекании в одной среде. Причиной индукции является возникновение в среде реакции активных частиц (ионов, радикалов, лабильных молекул или комплексов), которые могут реагировать как с индуктором, так и с акцептором. Механизм индукции состоит в участии в одних и тех же активных частиц промежуточных веществ в каждой из реакций (одна из реакций порождает активные частицы в количестве, достаточном для протекания обеих сопряженных реакций). Свободная энергия, выделяющаяся при самопроизвольной реакции, базирующейся на явлении индукции, может скомпенсировать затрату энергии, необходимой для образования веществ с большим запасом свободной энергии. Количественной характеристикой химической индукции является фактор индукции (грамм-молекул, грамм-эквивалентов) – отношение скорости

расходования количеств акцептора к скорости расходования индуктора. Другими словами, фактор индукции есть отношение числа эквивалентов вещества, участвующих в индуцируемой реакции, к числу его эквивалентов, участвующих в индуцирующей реакции. Для сопряженной индуцированной реакции он приближается к определенному небольшому значению (не более 2), а для цепной – увеличивается до бесконечности с возрастанием соотношения акцептор: индуктор (или возрастанием длины распространения цепи); фактор индукции стремится также к бесконечности при идеальном катализе. Значение фактора индукции соответствует определенному типу сопряженных реакций. Так, фактору индукции, равном бесконечности соответствуют каталитические и стационарные неразветвленные цепные реакции; если фактор индукции больше нуля, то этому соответствует затухание (уменьшение скорости) процесса; если фактор индукции меньше нуля, то это соответствуют самоиндуктивные реакции, протекающие с начальным ускорением, и разветвленные цепные реакции (концентрация индуктора или промежуточного вещества в процессе реакции увеличивается).

Реакции гидролиза – это реакции разложения солей и солеобразных соединений водой на сильные кислоты, сильные основания, кислые и основные соли. В зависимости от силы кислоты и основания, образующих соль, гидролиз может протекать по разному. Если соль образована сильной кислотой и слабым основанием, то гидролиз протекает по аниону. Если слабой кислотой и сильным основанием – то гидролиз идет только по катиону. Если соль образована и слабой кислотой и слабым основанием, то гидролиз протекает до конца, разлагая соль на слабую кислоту и слабое основание.

Минералы портландцемента представляет собой твердые растворы, при замешивании с водой подвергаются разложению на слабую кислоту $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и основание средней силы – $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Реакции гидратации – разновидность реакций присоединения воды к атомам, ионам или молекулам или процесса взаимодействия вещества с водой с образованием гидратов. Подробно изучена гидратация ионов в растворах электролитов. Гидратация может происходить без разрушения вещества (образуются гидраты) или с разрушением вещества и молекул воды (гидратация минералов портландцемента). По виду процесса гидратация может быть:

а) физической (процесс образования продуктов взаимодействия между молекулами растворителя и растворного вещества за счет физических сил);
б) химической (процесс образования продуктов взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества за счет химических сил);

в) гидратация ионов соли по Самойлову. Эта гидратация может быть положительной, при которой молекулы гидратной оболочки менее

подвижны, чем свободной воды; эта гидратация характерна для ионов с высоким значением эффективного заряда: Be^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , и др. При растворении солей с такими ионами энтропия системы уменьшается. При отрицательной гидратации молекулы гидратной оболочки более подвижны, чем молекулы свободной воды. Эта гидратация характерна для ионов с низким значением эффективного заряда: K^+ , Rb^+ , Γ , и др. При растворении солей, содержащих такие ионы, энтропия системы возрастает. Гидратация бывает трех видов:

- 1) прямые реакции соединения веществ с водой;
- 2) реакции соединения веществ с водой с участием вспомогательного вещества;
- 3) реакции гидролиза или разложения с участием или без участия вспомогательного вещества.

Прямые реакции гидратации обычно быстро протекают при соприкосновении с водой или растворении в ней кислотных или основных ангидридов, безводных солей и сопровождаются выделением теплоты. Другие виды реакции гидратации протекают медленно и без существенных проявлений тепловых эффектов. Вспомогательное вещество, используемое при гидролизе, может реагировать с одним из продуктов реакции, а гидратирующее вещество в конце превращений может оказаться неизменным. При первичной гидратации происходит взаимодействие ионов с соседними молекулами воды, а при вторичной – с более удаленными. Границей полной гидратации является концентрация раствора, при которой вся вода расходуется только на образование первичных гидратов. В зависимости от природы оксидов в результате гидратации могут образовываться амфотерные гидроксиды, кислоты и щелочи. Гидратация в воде является частным случаем сольватации. При схватывании и твердении полуводного гипса и минералов портландцемента главной является гидратация. Гидратация многих безводных солей приводит к образованию твердых гидратов определенного состава: $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и др.

Реакции автоколебательные (осциллирующие или периодические) (Белоусов, 1951 г.) – особый вид сложных двух- или многостадийных автокаталитических реакций с участием нескольких веществ, в ходе которых концентрации промежуточных соединений и скорость реакции испытывают колебания. Основой колебательных реакций являются циклические процессы: роль положительной обратной связи выполняет автокатализ, а роль отрицательной обратной связи – автоингибирование (без обратных связей автоколебания в системе не возникают). Обратная связь – влияние образующихся продуктов на кинетику протекающего процесса: изменяющаяся среда оказывает влияние на скорость отдельных стадий и всего процесса. Частота и форма колебаний зависят от концентрации исходных веществ, кислотности и температуры среды.

Реакции ионообменные – обратимые химические реакции, происходящие с обменом ионами между твердым веществом (ионитом) и раствором электролита. Обмен ионами может происходить в гомогенной в случае истинного раствора нескольких электролитов, или в гетерогенной среде, когда один из электролитов твердый, то есть контактирует с раствором электролита с ионитом или осадком. Процесс разрыва связей называется гетеролитическим, а вновь образующиеся частицы являются ионами-нуклеофилами и электрофилами. Ионообменные реакции в водных растворах могут быть обратимыми и необратимыми. Частным случаем ионного обмена является катионный обмен.

Реакции ионные – реакции между ионами в растворах, происходящие с гетеролитическим разрывом связей и образованием промежуточных частиц ионного типа.

По характеру действующего на молекулу реагента они делятся на электрофильные и нуклеофильные. На скорость ионных реакций не влияет действие электромагнитного и радиоактивного излучения. Такие реакции характерны для соединений с полярными связями и протекают при невысокой температуре в полярных растворителях, способных к сольватации образующихся ионов. В ионных реакциях не изменяются степени окисления реагирующих атомов. Ионные реакции сопровождаются выделением в продукты:

- а) легколетучего вещества (газа);
- б) малодиссоциирующего вещества (воды или очень слабого электролита);
- в) малорастворимого соединения – осадка.

Реакции протекают с участием заряженных частиц – ионов (интермедиатов или исходных соединений). При реакции в растворах происходит такой разрыв ковалентной связи, при котором оба её электрона остаются у одного из фрагментов ($A+B \rightarrow A+B^+$). Отличительной особенностью ионных реакций от окислительно-восстановительных является протекания их без изменения степеней окисления (зарядов) участвующих в реакции частиц. Ионные реакции практически необратимы.

Реакции между ионами могут быть двух типов:

1. Реакции стяжения ионов в нейтральные молекулы или комплексные ионы без изменения их зарядности. Ослабление сил стяжения между ионами зависит от диэлектрической проницаемости растворителя.

2. Реакции связанные с переходом электронов от одних ионов или атомов на другие, приводящие к изменению зарядности. Примером являются реакции окисления-восстановления.

Правила стяжения ионов следующие:

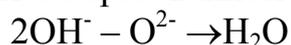
- а) в кислой среде избыточные ионы кислорода стягивают с ионами водорода малодиссоциированные молекулы воды: $O^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O$

б) в нейтральной или щелочной среде избыточные ионы кислорода стягивают с ионами OH – группы: $O^{2-} + H_2O \rightarrow 2OH^-$

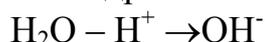
в) в щелочной среде избыточные ионы водорода стягивают с ионами OH⁻ молекулы воды: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

г) в кислой и нейтральной средах недостающие ионы кислорода берутся из молекул воды с образованием ионов водорода: $H_2O - O = 2H^+$

д) в щелочной среде недостающие ионы кислорода компенсируются двумя ионами гидроксидов OH⁻ с образованием молекулы воды:



Е) в щелочной среде недостающие ионы водорода берутся из молекул воды, при этом образуются ионы гидроксидов OH⁻:



Реакции механохимические – реакции, протекающие при механическом воздействии на вещества при проведении таких операций как: перемешивание, растирание реагентов в ступке, ударной волной в мельницах, экструдерах. Механохимическое разложение веществ может быть полным или в большинстве случаев частичным. Например, при растирании Pb с порошком S образуется сульфид Pb₂S со взрывом.

Реакции лиганднообменные – реакции, в ходе которых происходит перенос электронной пары с образованием ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Например, $Fe + CO \rightarrow [Fe(CO)_5]$.

Реакции переноса протона – химические реакции, в которых происходит межмолекулярный или внутримолекулярный перенос протона от одного реакционного центра к другому. Они имеют недробный порядок реакции и большую скорость протекания. В таких реакциях всегда участвует пара сопряженных кислот и оснований. Особенностью процесса переноса протона является то, что он протекает без существенной перестройки связывающих электронов и без участия сил отталкивания между несвязывающими электронами. Реакции переноса частиц:

а) протона при кислотном-основном взаимодействии;

б) электрона в окислительно-восстановительных реакциях;

в) электронных пар с образованием донорно-акцепторных связей в реакциях комплексообразования.

Реакции радикальные – реакции с участием интермедиатов или реагентов, имеющих неспаренные электроны с участием радикального центра свободных радикалов. В результате из двух электронов, образывавших ковалентную связь, один остается у одного фрагмента молекулы, а другой – у другого, оба фрагмента имеют неспаренный электрон, поэтому электро-нейтральны. Такие фрагменты – частицы называются свободными радикалами, а процесс их образования из стабильной молекулы – гомолитическим разрывом связи. Реакции характеризуются малыми энергиями активации и протекают по цепному механизму, с переносом радикального центра с одной молекулы на другую в две стадии:

1. Образование свободных радикалов вследствие разрыва химической связи, при этом на обоих фрагментах молекулы или на одном из них остается по одному неспаренному электрону;

2. Гибель радикалов. Гибель свободных радикалов происходит в реакциях рекомбинации, диспропорционирования, переноса электрона. Свободные радикалы, участвующие в цепной реакции, являются активными центрами. Радикальные реакции инициируются при нагревании, электромагнитном излучении, действии восстановителей и др. Радикалы обладают различной реакционной способностью, зависящей от их природы, типа реакции, влияния растворителя. Скорость радикального взаимодействия на 2 порядка выше молекулярного. Радикальные реакции – реакции диффузно-контролируемые. При радикальных реакциях возможно диспропорционирование (перенос атома водорода или галогена).

3. Реакция горения – разновидность химической реакции окисления, при которой происходит выделение тепла и света. Если реагирующие вещества не образуют между собой жидкого или газового раствора, то реакция протекает только на поверхности соприкосновения этих веществ. Скорость такой реакции зависит от площади этой поверхности. Чем больше поверхность, тем больше скорость. Таким образом, скорость этих реакций зависит от следующих факторов:

- температуры;
- концентрации реагентов в растворе;
- давления, если в реакции участвуют газы;
- площади поверхности соприкосновения реагентов.

В основе окисления и горения всех видов топлива и веществ лежит сильный окислитель – кислород. Например, реакции горения угля: $C+O_2 \rightarrow CO_2$ или $2C+O_2 \rightarrow 2CO$

При сжигании веществ в озоне температура горения выше, чем в молекулярном кислороде, например: $3C_4N_2+4O_3 \rightarrow 12CO+3N_2$.

1.3. Кристаллическое состояние твердого тела

Кристаллическое состояние – это подлинно твердое состояние вещества. По определению Г.В. Вульфа, кристаллом называется тело, ограниченное в силу своих внутренних свойств плоскими поверхностями – гранями. Частицы в кристаллах (атомы, ионы, молекулы) располагаются закономерно, образуя пространственную кристаллическую решетку. В физической химии кристаллы изучаются главным образом с точки зрения выяснения зависимости свойств и форм кристаллов от характера химической связи между частицами, образующими кристалл. Для кристаллов характерны правильные формы и их симметрия. Явление симметрии в геометрических формах широко известно. Русский кристаллограф

Е.С. Федоров так определил это понятие: «Симметрия есть свойство геометрических фигур в разных положениях приходиться в совмещение с первоначальным положением». Симметрия внешней формы кристалла должна соответствовать симметрии его внутренней структуры. Следствием же последней должна являться симметрия физического процесса в кристалле.

Одним из основных свойств кристалла является *анизотропия*, то есть неравносвойственность. Под этим термином понимается изменение свойств в зависимости от направления в кристалле. Согласно закону анизотропии, справедливому для всех без исключения кристаллов, кристаллическое вещество однородно и анизотропно: его векторные свойства в любой внутренней точке кристалла в параллельных и симметричных направлениях одинаковы, в других направлениях – различны. Значения векторных свойств монокристалла (теплопроводность, электропроводность) в разных направлениях могут отличаться в тысячи и более раз. Поликристаллические вещества изотропны в массе, но каждый микрокристалл анизотропен. Например, при изучении скорости растворения кристаллов кварца, известкового шпата в кислотах найдено, что скорость растворения разных граней различна. Грань призмы имеет в 7 раз большую скорость растворения, чем грань базиса, а скорость растворения плоскости кварца более чем в 100 раз превышает скорость растворения грани призмы. Кристаллы обладают также и скалярными свойствами, например теплоемкостью, которые не зависят от направления.

1.3.1. Элементы симметрии

Кристаллы обладают четырьмя видами симметрии, которые можно рассмотреть на примере куба:

а) **оси вращения**. Если кристалл при вращении на 360° вокруг собственной оси совмещается с первоначальным положением n раз, то говорят, что он имеет ось вращения n -го порядка. Число n может быть равным 2, 3, 4 или 6, но не 5. Оси 5-го или выше 6-го порядков в кристаллах не существуют, так как эти оси несовместимы с пространственным расположением атомов в кристаллической решетке;

б) **плоскости симметрии**. Плоскости симметрии – это воображаемые плоскости, делящие кристалл на две половины, которые являются зеркальным отображением одна другой. Плоскость симметрии обозначается буквой m ;

в) **центр инверсии**. Кристалл обладает центром инверсии, если для каждой точки имеется другая идентичная точка на равном расстоянии от нее с другой стороны центра инверсии. Центр инверсии обозначается буквой i ;

г) **поворотнo-инверсионные оси**. Кристалл имеет поворотнo-инверсионную ось, если после вращения на 60° , 90° , 120° или 180° , сопровож-

даемого инверсией каждой оси через центр, происходит совмещение с первоначальным положением. Инверсионные оси второго, третьего, четвертого и шестого порядков обозначаются цифрами $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$. Инверсионная ось второго порядка представляет собой тоже самое, что и плоскость симметрии.

1.3.2. Формы элементарных ячеек различных сингоний

Кристалл состоит из повторения в трех измерениях определенной группы атомов. Эта повторяющаяся картина подобна рисунку обоев, взятому в трех измерениях. Удобно изображать кристалл с помощью пространственной решетки. На рис.1.3.2.1 представлена пространственная кристаллическая решетка. Пространственная решетка – это такое расположение атомов, ионов, молекул в пространстве, когда вокруг данной определенной названной частицы находится такое же количество частиц, как и вокруг любой другой. Это множество частиц в пространстве мысленно можно представить как некоторое образование, получающееся при пересечении трех рядов плоскостей в пространстве.

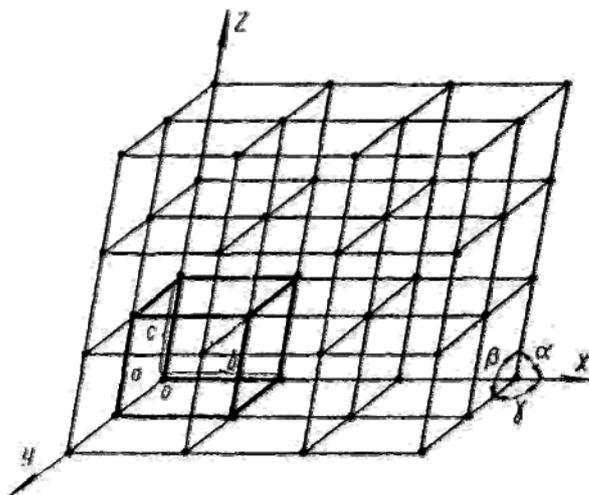


Рис. 1.3.2.1. Пространственная кристаллическая решетка

Плоскости в каждом ряду параллельны друг другу и расположены на равных расстояниях. Таким образом, пространство разделено на ряд одинаковых параллелепипедов. Один такой параллелепипед называется элементарной ячейкой. Размер и форму элементарной ячейки изображают с помощью длин трех сторон a , b и c и трех углов между ними – α , β и γ . Весь кристалл можно представить как смещение элементарной ячейки вдоль направлений трех осей. Элементарная ячейка имеет такую же симметрию и свойства, как и весь кристалл. Существуют различные виды элементарных ячеек, соответствующие семи кристаллографическим

системам, или сингониям. В табл. 1.1 представлены семь кристаллографических систем координат.

Т а б л и ц а 1 . 1

Семь кристаллографических систем координат

№ п/п	Кристаллографическая система координат	Отличительные признаки системы	Константы
1	Кубическая	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a
2	Тетрагональная	$a=b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a, c
3	Гексагональная	$a=b; \alpha=\beta=90^\circ; \gamma=120^\circ$	a, c
4	Ромбоэдрическая	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma$	a, α
5	Ромбическая	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a, b, c
6	Моноклинная	$\alpha=\gamma=90^\circ$	a, b, c, β
7	Триклинная		$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

В кубических кристаллах имеются 4 оси третьего порядка, три взаимно перпендикулярные и эквивалентные друг другу оси четвертого порядка. Таким образом, свойства кристаллов кубической системы одинаковы вдоль этих трех осей: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ; a = b = c$. В гексагональных кристаллах три оси пересекаются под прямыми углами; две из них одинаковой длины, а третья ось или длиннее или короче первых двух; $a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$. В гексагональных кристаллах имеется одна ось шестого порядка и три оси одинаковой длины, расположенные под углом 120° друг к другу и лежащие в одной плоскости, перпендикулярной главной оси. Поэтому для описания грани кристалла необходимо четыре оси: $a=b \neq c; \alpha=\beta=90^\circ; \gamma=120^\circ$. В ромбоэдрических кристаллах одна ось третьего порядка; $a=b=c; \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$. В ромбоэдрических кристаллах три оси неравной длины пересекаются друг с другом под прямыми углами; $a \neq b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. В моноклинных кристаллах имеются три оси неодинаковой длины, две из них пересекаются под прямым углом, а третья перпендикулярна только к одной из них; $\alpha=\beta=90^\circ; a \neq b \neq c; \gamma \neq 90^\circ$. В триклинных кристаллах плоскости и оси симметрии отсутствуют. Здесь может быть только центр симметрии; $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$. Параметры, необходимые для полного описания кристаллографической системы координат, называются константами решетки. На рис.1.3.2.2 представлены формы элементарных ячеек различных сингоний.

Для более полной характеристики кристаллов полезно ввести понятия об атомных плоскостях, межплоскостных расстояниях d_i между двумя соседними идентичными плоскостями данного семейства плоскостей относительно выбранной системы координат. Для каждой сингонии выбирают свою систему координат. Кристаллографические индексы hkl характеризуют ориентацию атомных плоскостей относительно координатных осей (ребер элементарной ячейки) кристаллографической структуры. Эти индексы называются индексами Миллера. При установлении индексов

Миллера исходят из величины отрезков, отсекаемых атомной плоскостью на трех выбранных осях. Эти отрезки измеряют не в мерах длины, а в периодах элементарной ячейки (1 ребро, 2 ребра, 3 ребра и т.д.).

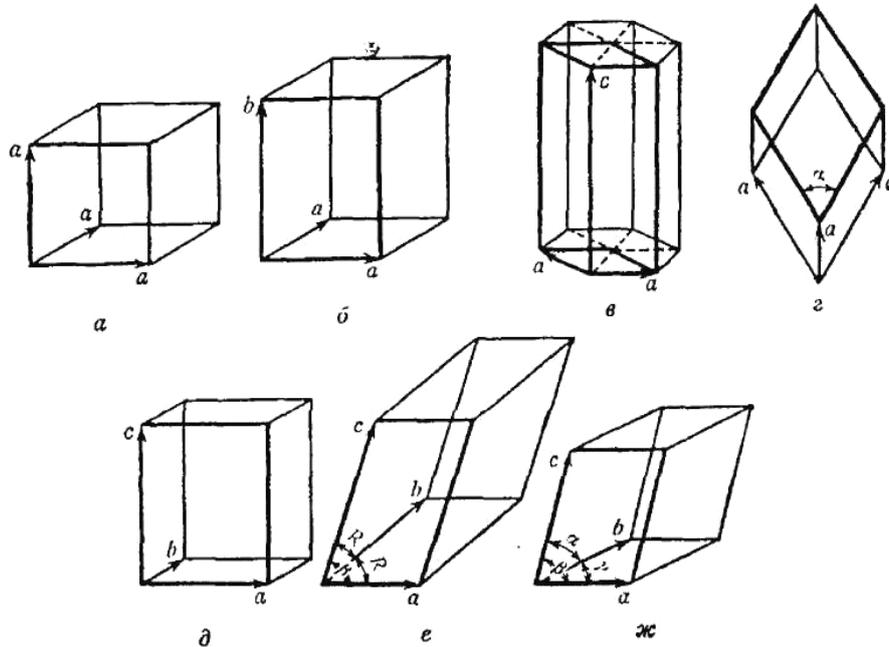


Рис. 1.3.2.2. Типы элементарных ячеек

Чтобы определить кристаллографические индексы плоскости, необходимо:

- а) найти отрезки, отсекаемые плоскостью на осях координат;
- б) взять обратные численные значения этих отрезков;
- в) привести отношение трех обратных численных значений к отношению трех взаимно простых чисел.

Полученные таким образом три индекса hkl являются индексами, как для данной атомной плоскости, так и для всего семейства параллельных ей идентичных атомных плоскостей. На рис.1.3.2.3 представлены наибольшие расстояния d_{hkl} в кубических простой, объемно-центрированной и гранецентрированной решетках.

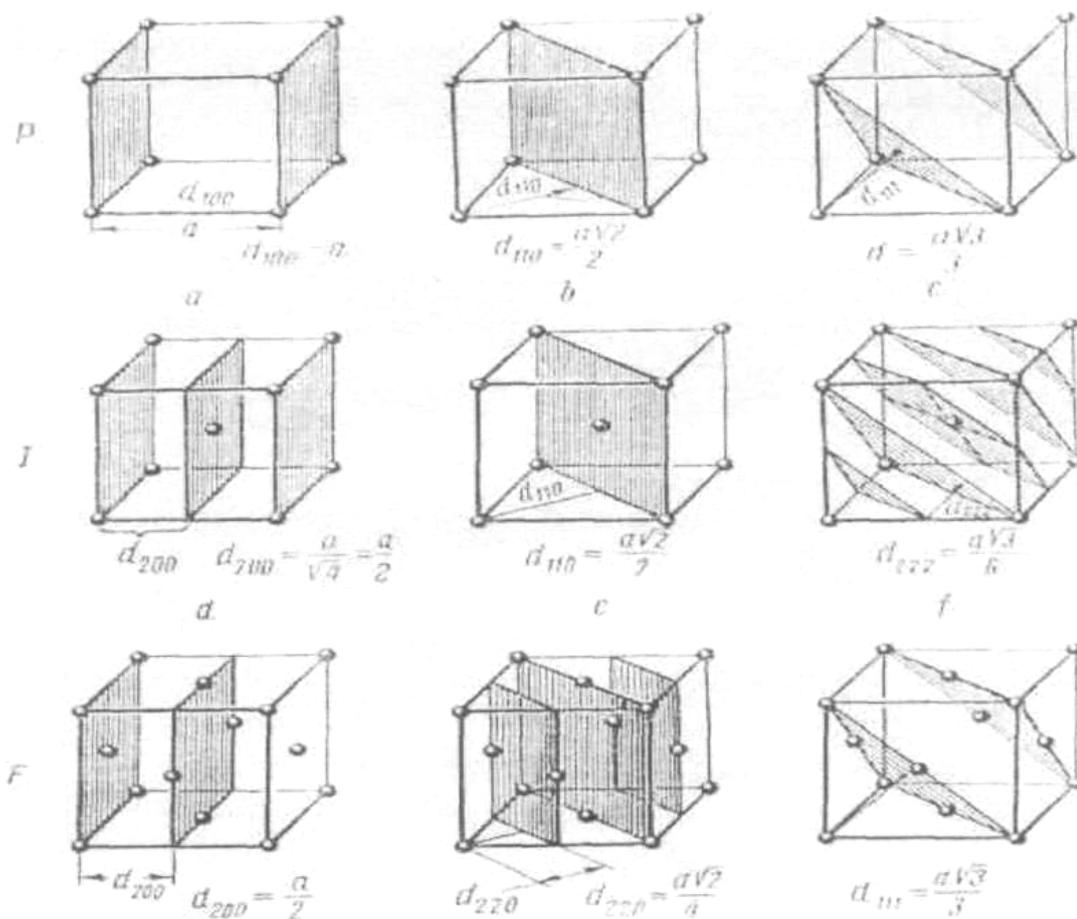


Рис.1.3.2.3. Наибольшие расстояния d_{hkl} в кубических решетках

1.3.3. Плотные упаковки

Если атомы в кристалле рассматривать как касающиеся друг друга шары, то возникает вопрос, как из них создать структуру с максимально плотной упаковкой. Возможны только две плотнейшие упаковки: кубическая и гексагональная. Существует только одно решение задачи плотнейшей упаковки шаров одинакового диаметра в одной плоскости: вокруг центрального шара должно быть расположено шесть шаров в вершинах правильного шестиугольника. Если следующий ряд укладывать на первый так, чтобы центры тяжести шаров находились друг над другом, то плотная упаковка не получится.

Для ее получения надо укладывать шары второго ряда в промежутки между шарами первого ряда. Это показано на рис. 1.3.3.1а. Если шары третьего ряда уложить так, что их центры тяжести придутся над центрами тяжести шаров первого ряда, то получится плотнейшая гексагональная упаковка (рис.1.3.3.1в).

Если шары третьего ряда уложить так, что их центры тяжести придутся над позициями, отмеченными белыми кружками на рис.1.3.3.1,а, а шары четвертого ряда – над шарами первого ряда, то получим плотнейшую

кубическую упаковку (рис.1.3.3.1,с). На рис.1.3.3.1,d,e показаны координационные сферы в плотнейшей гексагональной и плотнейшей кубической упаковках. В гексагональной упаковке треугольники верхнего и нижнего оснований повернуты в одну и ту же сторону, а в кубической – в разные. В гексагональной плотнейшей упаковке шары первого и третьего ряда кладутся друг над другом, занимая «черные» позиции.

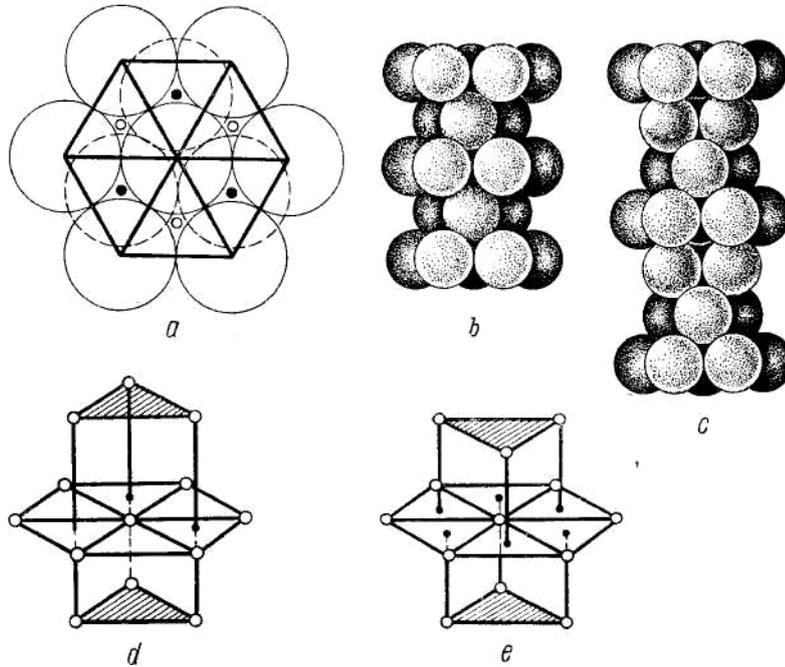
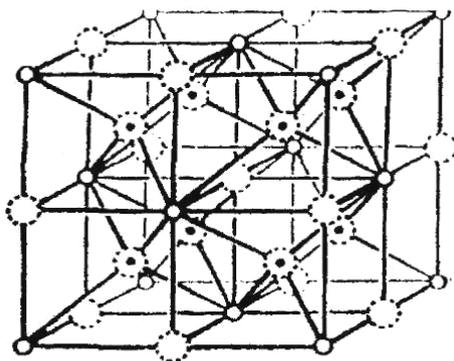


Рис.1.3.3.1. Плотные упаковки

Белые позиции остаются свободными. В результате по всей вертикали, проходящей через белые позиции, сохраняются незанятые места, так называемые люки. По этим люкам протекает диффузия примесей. В кубической упаковке шары второго и третьего, пятого и шестого рядов поочередно занимают то «белые», то «черные» позиции, уничтожая сквозные люки.



- Узлы
- ⊙ Тетраэдрические междуузлия
- ⊙ Октаэдрические междуузлия

Рис.1.3.3.2. Октаэдрические и тетраэдрические междуузлия в плотной кубической упаковке

Важной характеристикой кристаллической структуры является координационное число (к.ч.). Междуузлия (промежуточные позиции между узлами в элементарной ячейке) плотных упаковок бывают двух типов: октаэдрические и тетраэдрические. Октаэдрические междуузлия располагаются в центрах 12 ребер и в центре элементарной ячейки (рис.1.3.3.2). Всего их $(12/4+1/1)=4$, то есть столько же, сколько позиций атомов. Тетраэдри-

ческие междуузлия располагаются в центрах 8 октантов-кубов с ребром, равным $a/2$, то есть объемом, равным $1/8$ объема ячейки. Всего их имеется в элементарной ячейке $8/1=8$, то есть вдвое больше, чем позиций атомов. Роль междуузлий в протекании физических процессов очень велика. Атомы могут смещаться в междуузлия, диффундировать, передвигаясь по ним. Позиции в междуузлиях могут целиком или частично быть заняты атомами других элементов, что приводит к изменению свойств и образованию иных структур.

1.3.4. Радиусы ионов. Координационные числа

Рассмотрим более подробно структуру ионных кристаллов. Отметим, что чем проще химический состав кристалла, тем выше его симметрия. Так, 50 % элементов и около 70 % бинарных соединений образуют кубические кристаллы; 75-85 % соединений с 4-5 атомами образуют гексагональные и ромбические кристаллы и около 80 % слоистых неорганических соединений образуют ромбические и моноклинные кристаллы. Чем более однородны составные части кристаллической решетки, тем компактнее они располагаются в пространстве. Строение ионных кристаллов зависит от числа зарядов ионов и их взаимных расстояний, то есть от типа соединения и от отношения радиусов ионов. Для ионных бинарных соединений типа AB характерна кубическая решетка типа $NaCl$, основой которой служит простой куб или гранецентрированный куб. В кубической решетке типа $NaCl$ кристаллизуются почти все галогениды щелочных металлов и большая часть оксидов, сульфидов, селенидов и теллуридов щелочноземельных металлов. Реже встречается разновидность кубической решетки – объемно-центрированная кубическая решетка. Ее называют решеткой типа хлористого цезия. Такую решетку можно получить путем внедрения простой кубической решетки, образованной ионами цезия, в такую же кубическую решетку, образованную ионами хлора. В решетке типа $NaCl$ каждый положительный ион натрия окружен шестью отрицательными ионами хлора, а каждый ион хлора – шестью ионами натрия. В решетке типа $CsCl$ каждый ион одного знака окружен 8 ионами противоположного знака. Ряд бинарных соединений, таких как HgS , AgJ , CdS и др., образуют структуру сфалерита и вюрцита, которые представляют собой полиморфные модификации сульфида цинка ZnS . Структура сфалерита называется также структурой алмаза. В структурах сфалерита и алмаза каждый ион тетраэдрически связан с четырьмя ионами противоположного знака. Соединения из трех атомов типа AB_2 кристаллизуются в решетках типа флюорита CaF_2 и рутила TiO_2 . Современная кристаллохимия, как правило, исходит из представления, что ионы и атомы представляют собой шары, то есть имеют сферическую форму, а пространственная кристаллическая решетка формируется по принципу

плотнейшей упаковки шаров, в которой ионы стремятся принять наиболее устойчивую конфигурацию, соответствующую минимуму потенциальной энергии. Этому отвечает состояние наибольшего сближения разноименных ионов и наибольшего удаления одноименных ионов. Если кристаллические структуры рассматривать как плотнейшие шаровые упаковки, то можно определить расстояние между центрами двух соседних ионов в кристалле и вычислить величину эффективных радиусов этих соседних ионов или атомов. Следовательно, под эффективными радиусами следует понимать наименьшее расстояние, на которые ионы могут приблизиться друг к другу. Зная эффективные радиусы ионов, можно решить вопрос о внутреннем расположении ионов в кристаллической решетке и построить модель кристалла. Для этого достаточно знать координационное число, которое характеризует количество ионов или атомов непосредственно взаимодействующих с данным ионом или атомом в кристаллической решетке. Координационное число, как правило, имеет значения 4, 3, 6, 8. Координационное число тем больше, чем меньше различие в размерах ионов. Если размеры ионов одинаковы, то координационное число может достигать 12. Каждой координации ионов отвечает определенное предельное отношение между радиусом катиона и аниона. С изменением этого отношения изменяется координационное число и тип решетки. В табл. 1.2 приводится зависимость между предельным отношением R_A -катиона и R_B -аниона с координационным числом и формой кристалла. Надо сказать, что отношение радиусов ионов является не единственным фактором, обуславливающим величину координационного числа и вместе с ним определенную структуру. Во многих случаях существенное влияние на взаимодействие и на характер связи между частицами в кристалле оказывает поляризуемость ионов.

Т а б л и ц а 1 . 2

Зависимость формы кристаллов от отношения радиусов ионов.

Координационное число	Геометрическая фигура координации (тип сочленения)	Пределы отношения r_A/r_B
2	Один против другого (гантель)	0–0,155
3	Треугольник	0,155–0,225
4	Тетраэдр или квадрат	0,225–0,414
6	Октаэдр	0,414–0,732
8	Куб	0,732–1,0
12	Плотная кубическая или гексагональная упаковка	1,0 и выше

Эта таблица применима для решеток самого простого типа, например, типа NaCl, где число координации одинаково как для катионов, так и для анионов.

1.3.5. Координационное число и плотность упаковки.

Количество частиц в элементарной ячейке

Плотность упаковки атомов можно характеризовать как отношение объема касающихся шароподобных атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку, к объему всей ячейки. Плотность упаковки P обычно выражают в процентах. Если расстояние между центрами двух одинаковых шаров в элементарной ячейке равно R и радиус шара $r=R/2$, то объем шара будет равен $V=\pi R^3/6A^3$, а объем n шаров, входящих в элементарную ячейку, равен:

$$V_n = \frac{\pi}{6} n R^3 A^3.$$

Если объем элементарной ячейки равен $V_0 A^3$, то плотность упаковки P равна:

$$P = \frac{V_n}{V_0} 100\%.$$

В табл. 1.3 представлены плотности упаковок для некоторых структур.

Т а б л и ц а 1.3

Плотность упаковок для некоторых структур

Тип решетки	Координационное число	Плотность упаковки P
Алмаза	4	$\frac{\pi}{6} \frac{\sqrt{27}}{8} 100 = 34\%$
Кубическая простая	6	$\frac{\pi}{6} \sqrt{1} \cdot 100 = 52\%$
Кубическая объемноцентрированная	8	$\frac{\pi}{6} \frac{\sqrt{27}}{4} 100 = 68\%$
Кубическая гранецентрированная	12	$\frac{\pi}{6} \sqrt{2} \cdot 100 = 74\%$
Гексагональная плотная	12	$\frac{\pi}{6} \sqrt{2} \cdot 100 = 74\%$

Из табл. 1.3 видно, что плотность упаковки с увеличением координационного числа увеличивается. Число частиц Z в элементарной ячейке может быть найдено из уравнения:

$$Z = \frac{\sigma \cdot N_0 \cdot v_0}{A} = \frac{\sigma \cdot V_0}{1.6602 \cdot A},$$

где v_0 – объем элементарной ячейки в см^3 ; V_0 – в A^3 ; A – атомная масса элемента; σ – плотность.

Уравнение (4) может быть использовано для решения различных задач. Если рентгенографическим методом определен тип кристаллической

решетки и объем элементарной ячейки, то можно рассчитать теоретическую (рентгеновскую) плотность σ_x :

$$\sigma_x = 1.66020 \frac{ZA}{V_0}.$$

1.3.6. Ближний и дальний порядок в кристаллической решетке

Возьмем в кристалле NaCl любой из ионов, например, ион Na^+ , за нулевой и представим, что из него, как из центра, распространяется сферическая волна. Сначала она достигнет первого слоя из 6 ионов Cl^- в центрах граней элементарной ячейки (к.ч. 6), как показано на рис.1.3.6.1.

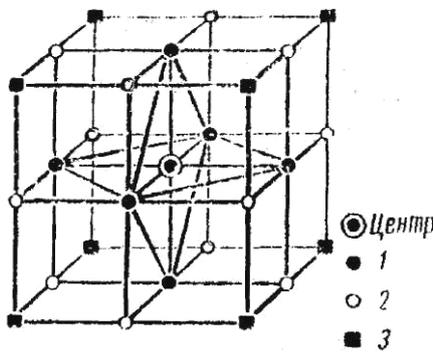


Рис.1.3.6.1. Координационные сферы (1, 2, 3) в структуре типа NaCl

Форма фигуры из 6 ионов, лежащих на этой первой координационной сфере, – октаэдр; затем форма второго слоя из 12 ионов Na^+ в центрах ребер (к.ч.12); затем – третьего слоя из 8 ионов Cl^- в вершинах куба (к.ч.8); в четвертой координационной сфере 6 ионов Na^+ (к.ч.6), в пятой – 24 иона Cl^- (к.ч.24), вследствие чего образуется как бы слоистый шар, состоящий из множества концентрических разноименных шаров. Приняв радиус первой сферы за единицу или за $\sqrt{1}$, находим, что радиусы последующих сфер соответственно равны $\sqrt{2}$; $\sqrt{3}$; $\sqrt{4}$; $\sqrt{5}$ и т.д.

Под ближним порядком в кристаллической решетке следует понимать: состав первой координационной сферы (а иногда и следующих ближайших) AB_n , количество n соседей, входящих в состав координационной сферы, определяемое координационным числом; межатомные расстояния $A-B$; валентные узлы между связями $B-A-B$; конфигурацию и объем фигуры, образованной атомами, лежащими на координационной сфере; характер и прочность химических связей в ней. В стеклах и жидкостях ближний порядок ограничивается первой, изредка второй координационными сферами.

Под дальним порядком в пространственной решетке следует понимать бесконечную совокупность кристаллографических точек (узлов), возникающую при действии данного вида трансляции на кристаллографическую точку или элементарную ячейку. Трансляция – это операция бесконечного количества смещений в направлении и на расстояние некоторого вектора τ , приводящая к образованию из каждой данной точки или узла бесконечного ряда точек (узлов). Все возникающие точки имеют параллельно одинаковое окружение и называются параллельно равными, или идентичными. Расстояние между двумя ближайшими идентичными точками ряда называ-

ется периодом идентичности. В идеальном кристалле под дальним порядком следует понимать не только бесконечную совокупность структурных узлов (атомов, молекул), но и ее физическую сущность: распределение центров тяжести ядер и электронной плотности в периодическом поле кристалла, характер и прочность химических связей в последнем. Отсюда вывод: кристаллической является фаза, атомы которой образуют структуру с дальним порядком. Структура NaCl является примером дальнего порядка.

1.3.7. Виды химических связей в кристаллах

Кристаллическое состояние веществ объясняется наличием различных типов связей внутри кристалла. Физические свойства кристалла в большей степени зависят от типа связи. В некоторых кристаллах связь является промежуточной между различными типами, приведенными ниже.

1. *Ионные кристаллы.* Ионные кристаллы образованы правильно чередующимися в решетке противоположно заряженными ионами, связанными между собой электростатическими силами притяжения разноименных зарядов. Силы взаимодействия в ионных кристаллах весьма значительны, благодаря чему соединения с ионной решеткой обладают высокой прочностью, сравнительно высокими температурами плавления, малой летучестью, большой растворимостью большинства из них в воде и высокой электропроводностью. Для соединений с ионной решеткой понятие обособленной молекулы утрачивает смысл. Ионный тип решетки характерен для полярных соединений, для большинства солей.

2. *Ковалентные кристаллы.* Эти кристаллы образованы атомами, связанными между собой ковалентными силами в трех измерениях, прочные и твердые и имеют высокие точки плавления. Примером этого типа кристаллов служит алмаз. У него каждый атом углерода связан с четырьмя другими, расположенными в углах правильного тетраэдра, насыщенными и равными, жесткими. Ковалентные кристаллы отличаются большой компактностью, прочностью, твердостью, высокой температурой плавления и малой летучестью.

3. *Вандерваальсовы кристаллы (молекулярные кристаллы).* Кристаллы, состоящие из нейтральных молекул, удерживаются вместе силами такого же типа, которые действуют между молекулами в реальных газах. Поскольку такие взаимодействия слабые, молекулярные кристаллы обычно очень мягкие и обладают сравнительно низкими температурами плавления, большой летучестью, малой растворимостью в воде и плохой электропроводностью. В качестве примера таких кристаллов, удерживающихся силами Ван-дер-Ваальса, служат CO₂, CCl₄, аргон, бензол, нафталин и другие органические соединения.

4. *Кристаллы с водородной связью.* Во многих кристаллах атом водорода связан довольно значительными силами не с одним каким-либо

атомом, а с двумя. Вторым атомом должен обязательно быть либо атом О, либо N, либо F, либо S. Водородная связь характерна только для водорода. Ее можно считать преимущественно электростатической, но она отличается от других электростатических связей тем, что обязательно направлена к атому водорода. Она обладает свойствами как ионных, так и ковалентных связей. Водородная связь встречается в белках, неорганических кристаллах. Структуры льда и воды определяются исключительно водородной связью. Это относительно слабая связь.

5. Металлические кристаллы. В металлах положительно заряженные ионы удерживаются электронным облаком, и поскольку связь не имеет направленного характера, то расположение атомов часто соответствует наиболее плотной упаковке ионов. Электроны, вращаясь вокруг ядра то одного, то другого атома, постепенно переходят от одного атома к, тем самым осуществляя связь между ними. Такая связь является металлической. Наличием свободных электронов объясняются характерные оптические, электрические и другие свойства металлов и сплавов. Металлическая связь обуславливает у большинства металлов большую твердость, высокие температуры кипения и плавления и малую летучесть.

Значительный интерес представляют кристаллы, образующие так называемые слоистые решетки, характерные для графита, слюды, каолина, йодистого калия и других веществ. Например, в решетке графита действуют два типа химической связи – ковалентные и вандерваальсовы. В плоских и параллельных слоях атомы расположены в виде гексагонального пакета, находятся на расстоянии 0,14 нм и образуют сетку жестких атомных связей. В каждой из таких сеток насыщаются все четыре валентные связи углерода с образованием сопряженных двойных связей. Между слоями (расстояние 0,336 нм) действуют слабые межмолекулярные силы типа вандерваальсовых, чем и обусловлена способность графита распадаться на отдельные атомные монослои. Благодаря этому свойству графитом можно писать на бумаге, доске. В силу делокализации и подвижности π -электронов двойных сопряженных связей, графит обладает электропроводностью, поглощает свет, в то время как алмаз – прекрасный изолятор. Наряду с кристаллами, отвечающими типичным формам указанных четырех видов связи, существуют кристаллы с различными переходными и смешанными формами связи. Например, в кристаллогидратах встречаются одновременно ионная связь между катионом и анионом соли, ковалентная связь между атомами, входящими в состав аниона, полярная связь внутри молекулы воды и ионодипольная связь молекул с ионами. Ионные, ковалентные и металлические решетки образуют очень важный класс координационных решеток, в которых силы связи между центральными атомами и всеми его соседями в координационной сфере одинаковы и молекулы в решетках отсутствуют. Перечисленные в табл. 1.3 типы элементарных ячеек образуют не только

координационные кристаллические решетки, но и другие структуры. Структуры цепные и слоистые отличаются от координационных наличием неограниченных по протяженности в одном или двух измерениях групп атомов, на которые как бы разбивается вся решетка. Если протяженность такой группы атомов во всех измерениях конечна, структура является островной (рис. 1.3.7.1а) если протяженность группы атомов бесконечна в одном направлении (вдоль некоторого вектора), структура называется цепной (рис. 1.3.7.1в).

Состав цепей и сеток, состоящих из сложных узлов, определяют следующим образом. Пусть в центре тетраэдра или октаэдра находится атом A , а в вершинах – атомы B . Каков химический состав группы AB_n бесконечной цепи, то есть каково значение индекса n в зависимости от структуры цепей? Для определения индекса n надо сложить структурные дроби атомов B каждой позиции.

Если октаэдры соединяются в цепи так, что четыре вершины принадлежат только данной координационной сфере, а две являются общими между данными и соседними октаэдрами (рис. 1.3.7.2а), то на один атом A приходится n атомов B , $n = 4/1 + 2/2 = 5$ и координационная сфера имеет стехиометрический состав AB_5 .

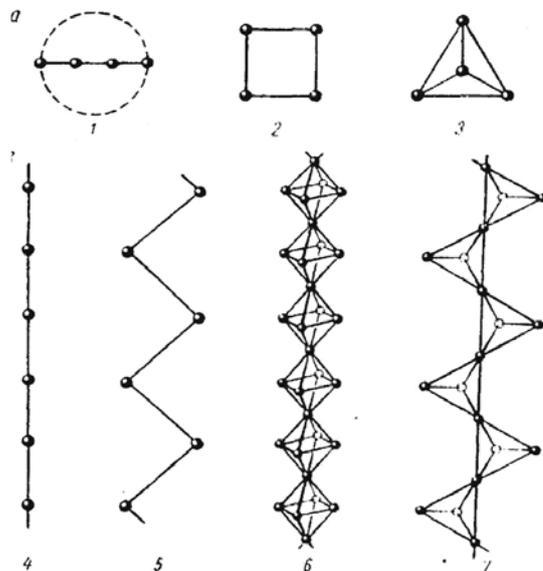


Рис. 1.3.7.1. Островные и цепные структуры

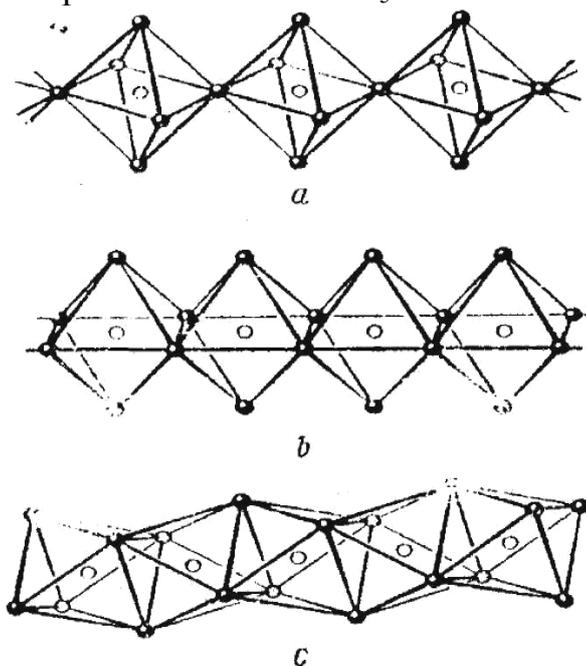


Рис. 1.3.7.2. Цепи из октаэдров и стехиометрический состав фаз:
 $a - AB_5$; $b - AB_4$; $c - AB_3$

Если октаэдры соединяются в цепи противоположными ребрами (рис. 1.3.7.2в), то $n=2/1+4/2 = 4$ и координационная сфера имеет стехиометрический состав AB_4 . В случаях октаэдров, соединенных гранями (рис. 1.3.7.2с) $n=6/2 = 3$ и координационная сфера имеет стехиометрический состав AB_3 и т.д. Образование той или иной структуры является следствием пространственного распределения физических и химических сил, ведущих к уменьшению потенциальной энергии, а значит, к наибольшей устойчивости именно определенной структуры, определенной фазовой модификации вещества в данных условиях температур и давлений.

Главной особенностью материальной кристаллической решетки является ее динамический характер, возможность образования метастабильных структур и различных дефектов в стабильной структуре в зависимости от условий ее образования. Способностью образования различных структур обладают силикаты и алюмосиликаты, являющиеся основой литосферы.

1.3.8. Дефекты кристаллической решетки

Согласно представлению о дальнем порядке, характеризующему идеальный кристалл, во всех трех направлениях трехмерной трансляционной группы простирается бесконечная совокупность идентичных точек, находящихся друг от друга на расстояниях, измеряемых периодом идентичности. В реальных кристаллах наблюдаются нарушения этой идеализированной картины, которые называются дефектами, или несовершенствами кристаллической решетки.

Различают два вида дефектов кристалла: точечные, или дефекты *I* рода, охватывающие один-два структурных узла или междуузлия в элементарной ячейке, и протяженные – дефекты *II* рода – дислокации, трещины, микрокаверны. Поверхностные дефекты следует рассматривать особо.

1. Точечные дефекты.

Такие дефекты бывают 3-х видов:

а) Структуры по Шоттки, или структуры разрыхления. Из части идеальной кристаллической решетки простого вещества атомы перемещаются на поверхность кристалла, оставляя пустые узлы – вакансии. При нагревании это явление усиливается, поэтому такие вакансии называют тепловыми. Структуры по Шоттки могут возникать и у бинарных соединений типа AB . Так, у ТЮ (структурный тип $NaCl$) не занято 15 % узлов в подрешетке титана и 15 % узлов не занято в подрешетке кислорода.

б) Структуры по Френкелю, или структуры смещения, образуются когда атомы смещаются из узлов в междуузлия. Подобный процесс возможен как в кристаллах простых веществ, так и в кристаллах сложных соединений. Дефекты по Френкелю возникают с большим трудом, чем дефекты по Шоттки. Их образование затрудняется тем, что в большинстве

структур диаметр междуузлия гораздо меньше, чем узла, и тем меньше, чем больше координационное число, то есть, чем плотнее упаковка.

Образование дефектов по Френкелю в простых веществах описывается уравнением $[A] + () \rightarrow [] + (A)$, то есть одновременно образуются два типа дефектов: **вакансии** $[]$ и атомы в междуузлиях (A) .

в) Структуры внедрения (дефекты по Вагнеру). Такие структуры образуются, когда примеси попадают в междуузлия, образуя структуры внедрения или твердые растворы внедрения (твердые растворы II рода). Например, литий или медь в германии образуют подобные твердые растворы. Когда диаметр атомов примеси достаточно мал и не вызывает заметного расширения решетки, то образование твердого раствора II рода сопровождается значительным повышением пикнометрической плотности вещества. Примесные атомы могут ионизоваться. Если они ионизируются с отрывом электрона, то они называются **донорами**. Те примесные атомы, которые ионизируются в результате захвата валентных электронов от основных атомов, образующих кристаллическую решетку, называются **акцепторами**.

Перечисленные точечные дефекты могут существовать в термодинамическом равновесии в кристалле при конечной температуре. Каждый вид точечного дефекта оказывает соответствующее влияние на величины различных структурно-чувствительных свойств.

2. Линейные дефекты.

Эти дефекты называют дислокациями. Это область дефектов решетки, простирающиеся вдоль некоторой линии (линии дислокации). Различают краевые и винтовые дислокации. Краевая дислокация – это дополнительная неполная атомная плоскость, расположенная в решетке так, как показано на рис. 1.3.8.1.

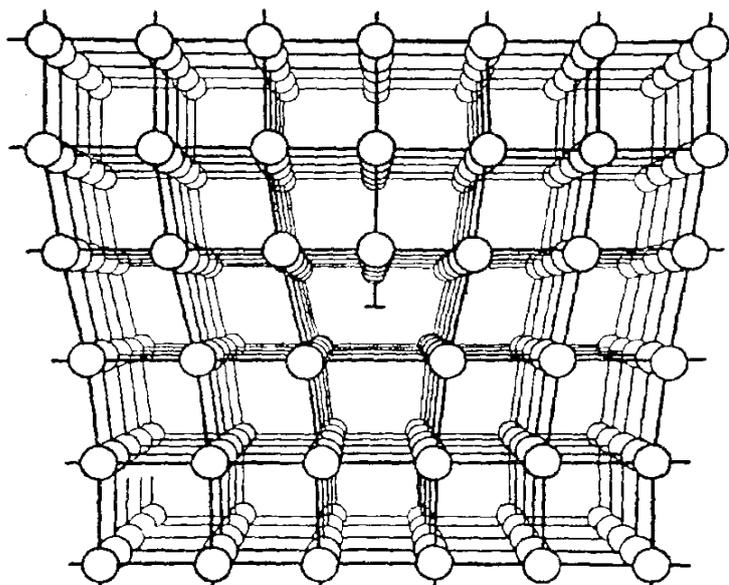


Рис. 1.3.8.1. Краевая дислокация

Из рис. 1.3.8.1 видно, что дислокация распространяется вдоль линии, перпендикулярной плоскости бумаги. Кристалл в непосредственной близости от дислокации находится в напряженном состоянии, так как в нем должно разместиться дополнительное число атомов. Краевые дислокации могут двигаться в кристалле, и это движение приводит к скольжению. Если кристалл подвергается деформации сдвига, смещение атомов в плоскости скольжения происходит таким образом, что атомы, находящиеся на одной плоскости скольжения, постепенно сдвигаются относительно другой плоскости (рис. 1.3.8.2.).

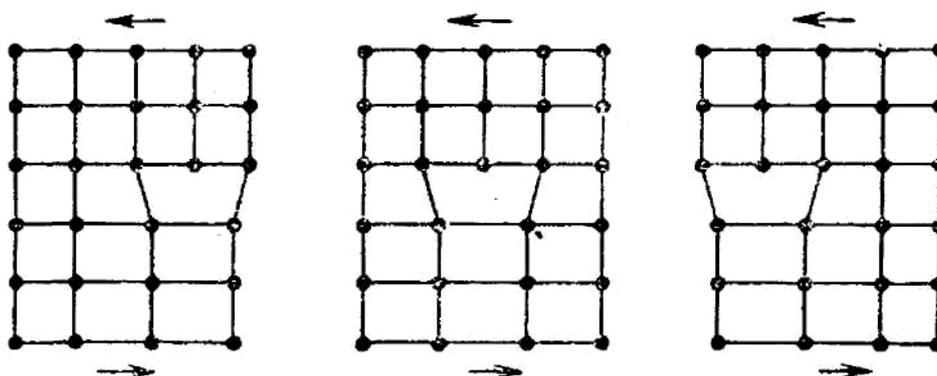


Рис. 1.3.8.2. Движение краевой дислокации при сдвиге, приводящее к скольжению

Так появляется дислокация, которая движется через кристалл до его противоположной плоскости. Движение дислокаций путем скольжения обуславливает пластичность кристаллов. Дислокации возникают не только при деформации сдвига, но и вследствие образования различных дефектов во время роста кристаллов. Плотность краевых дислокаций определяется числом дислокационных линий, проходящих через единицу поверхности в кристалле. В обычных кристаллах содержится 10^6 см^{-2} (и больше) дислокаций. Если краевая дислокация движется не в направлении плоскости скольжения, а перпендикулярно ей, то такой вид движения называется переползанием. Переползание приводит к образованию или исчезновению вакансий (или ионов) в междуузлиях, поскольку чтобы продолжить или сократить неполную атомную плоскость, образующую дислокацию (на один ряд атомов), требуется присоединить к ней или удалить с нее определенное число атомов.

Винтовые дислокации образуются в результате смещения атомов в одной части кристалла по отношению к оставшейся части кристалла, в результате которого вокруг линии дислокации образуется наклонная плоскость в виде спирали, как показано на рис. 1.3.8.3.

В отличие от краевой дислокации, где край неполной атомной плоскости наблюдается внутри кристалла, при образовании винтовой дислокации смещение элементарных ячеек происходит только лишь в

непосредственной близости от дислокации. Смещение винтовой дислокации параллельно дислокационной линии. Реально существующие дислокации представляют комбинации краевых и винтовых дислокаций.

3. Трещины, мозаика, микрокаверны.

Дефекты в виде трещин возникают в результате небольшой разориентации двух прилегающих частей монокристалла, как показано на рис. 1.3.8.4.

Мозаика возникает вследствие статистически беспорядочной ориентировки под любыми, чаще под очень малыми углами отдельных монокристаллических зерен. В процессе роста кристаллов из расплава, из пара и в других случаях между зернами и внутри них могут остаться незанятые атомами полости – микрокаверны.

Микрокаверны могут быть открытыми (внешними) и закрытыми (внутренними). Первые сообщаются с внешней средой, окружающей кристалл, вторые – нет. Если определить рентгеновскую плотность вещества σ_x , то можно найти теоретический формульный объем, приходящийся на молярно-формульную массу (ф.м.) вещества, то есть на сумму молярных масс всех атомов, входящих в формулу соединения:

$$(\text{ф.о.})_x = \text{ф.м.}/\sigma_x, \text{ см}^3. \quad (1)$$

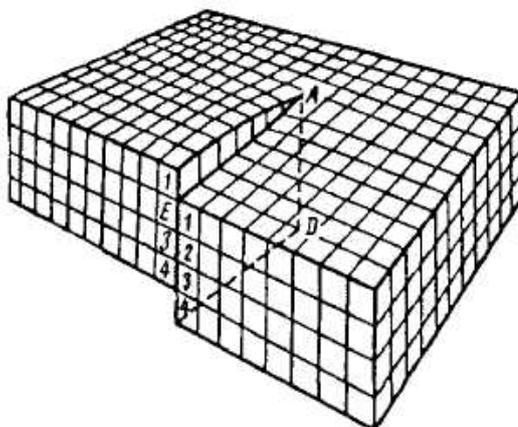


Рис. 1.3.8.3. Винтовая дислокация

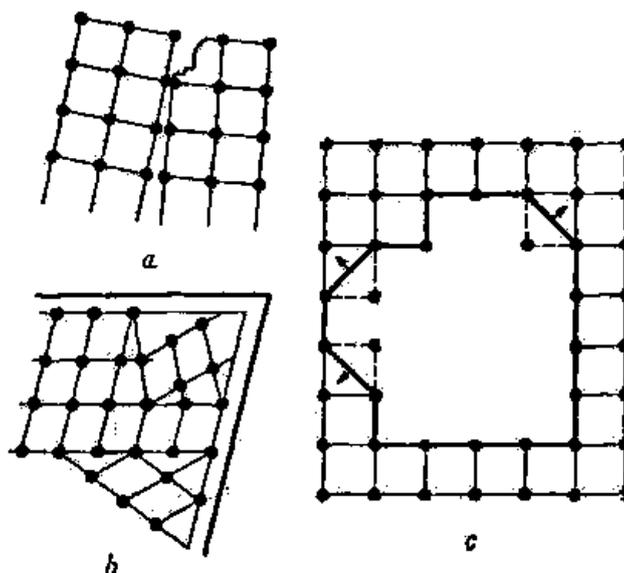


Рис. 1.3.8.4. Трещины (а), мозаика (в), микрокаверна (с)

1.3.9. Теплоемкость кристаллов

Молекулы, атомы или ионы в кристаллической решетке совершают тепловые движения в форме пространственных колебаний около узла кристаллической решетки. Если допустить, что при данной температуре средняя кинетическая энергия колебательного движения атомов в твердом одноатомном веществе будет одинакова с величиной кинетической энергии газовых молекул, то теплоемкость C_v также должна быть равна $3/2 R$. Кроме того, следует учитывать, что колеблющиеся в кристаллической решетке и взаимодействующие между собой атомы обладают средней потенциальной энергией, величина которой равна средней кинетической энергии. Суммарная энергия одного моля атомов твердого кристаллического вещества, следовательно, должна быть в 2 раза больше, чем энергия моля одноатомного газа. Это значит, что и теплота, необходимая для нагревания одного моля атомов простого твердого вещества на 1° (теплоемкость), будет соответственно в 2 раза больше:

$$C_v = 3R = 5,96 \text{ кал} = 24,9 \text{ Дж.} \quad (2)$$

Теплоемкость кристаллов зависит от температуры. Различие между C_v и C_p для твердого тела тем меньше, чем ниже температура. При низких температурах теплоемкость быстро падает, стремясь к нулю при температуре абсолютного нуля, а для некоторых веществ и не доходя до него. При нагревании твердого тела C_p неограниченно растет, а C_v стремится к пределу $3R$ для твердых простых веществ и $3Rn$ для твердых соединений, молекулы которых состоят из n атомов. В начале прошлого столетия Дюлонг и Пти экспериментальным путем нашли, что изобарная теплоемкость C_p при комнатной и более высоких температурах различных простых веществ в кристаллическом состоянии одинакова и равна приблизительно $26,3 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{град})$. Однако есть отступления от этого закона, в особенности у легких элементов, в частности, у неметаллов.

Согласно закону Коппа-Неймана молярные теплоемкости твердых соединений равны сумме атомных теплоемкостей, входящих в них элементов. С учетом закона Дюлонга и Пти изобарная теплоемкость соединения $C_p = n \times 26,3$, где n – число атомов в молекуле. Зависимость теплоемкости кристаллов от температуры в данное время дается на основе квантовой теории. Если классической теорией теплоемкости для газов принимается, что вся теплота, идущая на нагревание, расходуется, главным образом, на увеличение энергии поступательного движения молекул, то у твердых кристаллических тел она идет полностью на увеличение колебательной энергии составных частей кристаллической решетки около положений равновесия. Квантовая механика исходит из того, что колебательная энергия каждой части изменяется целыми квантами. Это приводит к необходимости замены классических методов расчета теплоемкости, основанных на законе равномерного распределения

энергии по степеням свободы, квантовой статистикой. На каждую степень свободы приходится не одинаковая, а зависящая от частоты колебаний доля энергии. Квантовая теория теплоемкости привела к выводу, что для интервалов температур, разно отступающих от 0 К, наиболее пригодны различные функции. Температурный ход теплоемкостей C_v и C_p от 0 К показывает значительный рост к комнатной температуре, однако ход кривых различен. Если каждому веществу приписать его собственную температурную шкалу, то кривые совпадают. Для этого надо принять, что каждому веществу отвечает своя характеристическая температура $\theta = \beta \cdot \nu$, град, где ν – частота колебаний атомов в решетке. Частота колебаний ν вычисляется по формуле Линдемана:

$$\nu = 2,8 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_s}{A \cdot V^{2/3}}}, \quad (3)$$

где T_s – температура плавления; A – атомная масса; V – объем одного моля атомов.

Теоретическая интерпретация температурного хода теплоемкости для разных интервалов температур основывается на разных функциональных зависимостях. Так, Дебаем предложено уравнение, известное как закон T -кубов:

$$C_v = 3RA \left(\frac{T}{\theta} \right)^3. \quad (4)$$

Это уравнение дает для температур, близких к 0 К, хорошие результаты. При более высоких температурах ход значения C_v практически совпадает с температурным ходом функции Эйнштейна. Уравнение Эйнштейна имеет вид:

$$C_v = 3R \frac{e^{\frac{\beta \nu}{T}} \cdot \left(\frac{\beta \nu}{T} \right)^2}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1 \right)^2} = 3R \frac{e^{\frac{\theta}{T}} \cdot \left(\frac{\theta}{T} \right)^2}{\left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1 \right)^2}, \quad (5)$$

где $\beta = \frac{h}{k} = \frac{6,62 \cdot 10^{-27}}{1,38 \cdot 10^{-16}} = 4,7 \cdot 10^{-11}$ с·град; h – квант действия Планка; $k = R/N_A$ – константа Больцмана; R – универсальная газовая постоянная; N_A – число Авогадро; $K = \frac{8,315 \cdot 10^7}{6,0247 \cdot 10^{23}} = 1,3805 \cdot 10^{-16}$ эрг-град⁻¹; e – основание натуральных логарифмов.

Множитель справа от R в уравнении (8) легко вычисляется и табулирован.

1.3.10. Диффузия в кристаллах

В кристаллических твердых телах процесс диффузии может протекать по разным механизмам.

I. Внутри элементарных ячеек диффузия протекает по точечным дефектам:

а) смещение атома в междуузлие, при этом возникает структура Френкеля, затем идет процесс диффузии атома по междуузлиям (рис. 1.3.10.1а);

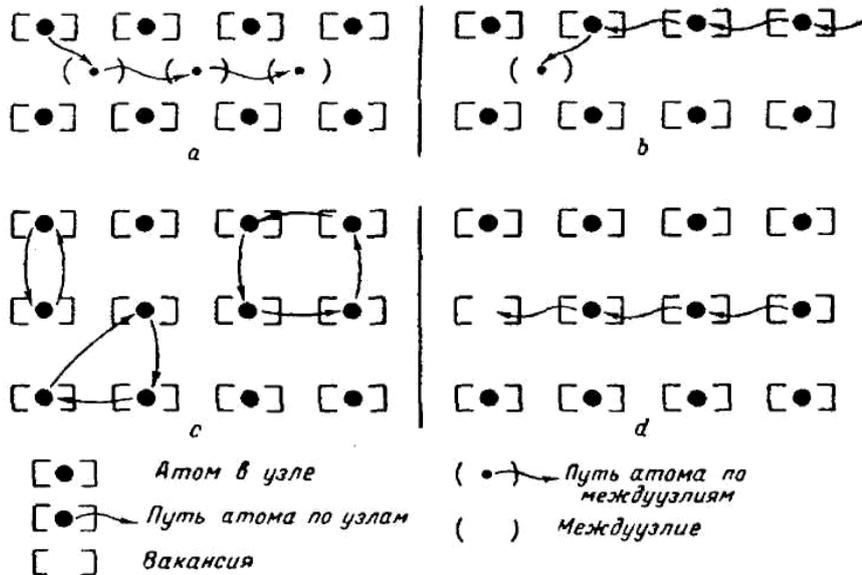


Рис. 1.3.10.1. Равновероятные механизмы диффузии в кристалле

б) смещение атома в междуузлие с последующей диффузией соседа 2 в вакансию 1, оставленную атомом 1, и дальнейшей диффузией атома 3 в вакансию 2, атома 4 – в вакансию 3 и т.д. (диффузия по вакансиям с начальным образованием структуры Френкеля (рис.1.3.10b);

в) одновременное смещение двух, трех или четырех атомов в междуузлия с последующим занятием ими вакансий, оставленных друг другом (рис. 1.3.10с) – дублетная, триpletная, квадруплетная круговая диффузия по междуузлиям и вакансиям;

г) смещение атома 1 в свободную вакансию, смещение атома 2 в вакансию 1, атома 3 – в вакансию 2 и т.д. – диффузия по вакансиям в структуре Шоттки.

Первые три механизма могут иметь место в кристаллах с полностью занятыми узлами.

II. Диффузия вне элементарных ячеек, по протяженным дефектам:

а) смещение атома из поверхностного или подповерхностного узла на поверхность (в первом случае происходит переход атома в новый наружный слой; во втором случае происходит переход атома в поверхностный наружный слой) с образованием структуры Шоттки и диффузия по поверхности монокристалла или зерна поликристалла – поверхностная однофазная диффузия;

б) диффузия по границам многих зерен, в том числе в случае сосуществования термодинамически равновесных фаз или двух пришедших в соприкосновение термодинамически неравновесных фаз. В последнем случае возможна диффузия «в гору» – поверхностная межфазная диффузия;

в) диффузия по внутренним закрытым порам, трещинам и дислокациям – внутренняя поверхностная диффузия. В процессах этой группы диффузия по поверхности (наружной или внутренней) может сопровождаться последующей диффузией по дефектам I рода.

Твердые вещества поликристаллически, а следовательно, изотропны. Для изотропной в отношении диффузии системы материальный диффузионный поток через плоскость, где имеется градиент концентрации, описывается соотношением

$$D = \frac{vl^2}{c}, \quad (6)$$

где v – средняя частота колебаний атомов; l – расстояние, которое атом проходит в одном элементарном акте; c – геометрический фактор, характеризующий строение данной кристаллической решетки.

Для диффузии по междуузлиям v определяется по уравнению

$$v = v_0 \cdot g \cdot e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = v_0 \cdot g e^{\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}}, \quad (7)$$

где v_0 – средняя частота колебаний атомов при температуре 273 К; g – число направлений возможного перемещения атома в междуузлии; ΔG – изобарно-изотермический потенциал; ΔS – энтропия; ΔH – энергия активации перехода 1 моля частиц через потенциальный барьер, разделяющий соседние междуузлия. Δv_0 дается выражением

$$\Delta v_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (8)$$

где m – масса атома; K – силовая константа смещения междуузельного атома.

Из уравнений (9) и (10) вытекает зависимость процесса диффузии от температуры:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H}{\Delta T}}, \quad (9)$$

где D_0 – константа, характеризующая данную кристаллическую решетку.

Диффузия по дефектам I рода требует большей энергии активации, чем диффузия по границам зерен и блоков. Диффузия по границам зерен и блоков протекает с большей легкостью за счет ослабления связей и образования дефектов в этих местах решетки, представляющих собой агломерат мелких монокристаллов, вакансий, дислокаций и прочих дефектов. При высоких температурах, когда тепловое движение помогает преодолению потенциальных барьеров диффузии m_0 , течение последней мало зависит от дефектов II рода, то есть от формы границ зерен и т.п. При

понижении температуры диффузия через дефекты *I* рода «замерзает» и исключительную роль начинает играть диффузия по дефектам *II* рода, то есть по границам зерен. Например, известный в металловедении наклеп кристаллов, увеличивает концентрацию подобных дефектов, вследствие чего увеличивается скорость диффузии при низких температурах. Возможна и смешанная диффузия по поверхностям и в объемах фаз.

1.4. Стеклообразное состояние вещества

Жидкости простых структур, например металлы, с отнятием от расплава энергии, по достижении $T_{пл}$ кристаллизуются и переохладить их трудно. Напротив, жидкости, состоящие из сложных, (например, длинных цепных молекул) образований, имеющие большую вязкость и особенно вязкость быстро растущую с падением температуры, например в случае силикатных стёкол, легко переохлаждаются ниже точки плавления $T_{пл}$ и фазовый переход первого рода: «жидкое – твердое» не имеет места образуется стекло.

Стекло – это переохлажденная жидкость с исключительно высокой вязкостью, что делает его при комнатной температуре внешне подобным твердому телу. Часто разными исследователями стеклообразное состояние отождествляется с аморфным состоянием. Это неверно. Аморфное состояние в принципе возникает двумя путями:

1. Из твердого состояния в результате далеко зашедшего диспергирования до внешнего размера кристаллитов порядка 10^{-6} см и меньше, причем образуется огромная внешняя поверхность. Так, если мы измельчим тело объемом в 1 см^3 имеющее форму куба, а значит поверхность 6 см^2 , на кубики с длиной ребра в 10^{-6} см, то поверхность увеличится до $F=6\cdot 10^{-12}\cdot 10^{18}=6\cdot 10^6\text{ см}^2$, то есть в миллион раз. К этой огромной внешней поверхности добавится возникшая при диспергировании значительная внутренняя поверхность того же порядка величины. По мере увеличения отношения поверхности фазы к её объёму упругость пара фазы растёт. Это связано с тем, что отрыв атомов с поверхности и особенно с выступов на ней (вершины, рёбра) значительно облегчается ибо такие атомы удерживаются гораздо меньшим количеством соседей и связей.

Но фазы с большей упругостью пара неустойчивы в отношении перехода в фазы с меньшей упругостью пара. Этим вызван известный факт, что мелкие кристаллы «съедаются» крупными.

2. Из пара, то есть из аморфно-дисперсного состояния, при конденсации, причем образуются обрывки твердой структуры. Примером последней реакции является появление сажи при коптящем горении углеводородов: $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{C}_{\text{сажа}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$. Аморфное состояние отличается от

твёрдого набором структур с разной, но заметно более высокой упругостью пара.

Аморфным называется агрегатное состояние, характеризуемое обрывками структуры твёрдого состояния и весьма развитой поверхностью.

Таким образом, мы видим, что стеклообразное и аморфное состояния это не одно и то же и путать их нельзя.

Стеклообразное состояние отличается от кристаллического своей изотропностью, то есть независимостью свойств от направления в котором исследуется данное свойство. Стекло обладает способностью к значительному изменению в некоторой температурной области ряда физико-химических свойств: теплоемкости, диэлектрической постоянной, объёма, оптических констант вязкости, электропроводности. Эта температурная область резкого изменения физико-химических констант получила название аномальной области или аномального интервала.

Стеклообразному состоянию веществ отвечает более высокий запас внутренней энергии по сравнению с кристаллическим. Поэтому может происходить самопроизвольный переход из стеклообразного состояния в кристаллическое.

Вопрос о строении стекол очень сложный. До недавнего времени стёкла считали как системы с беспорядочным расположением частиц, как переохлажденные жидкости, у которых вследствие понижения температуры вязкость настолько возрастает, что препятствует кристаллизации.

Методы рентгеновского, электронографического и спектроскопического анализов позволили расширить представление о природе стеклообразного состояния и показали, что стёклам несвойственна полная беспорядочность частиц.

Основные положения о внутреннем строении стекол были впервые высказаны А.А. Лебедевым (1921 г.), который пришел к выводу о наличии в структуре стекла микрокристаллических образований. По А.А. Лебедеву, силикатное стекло представляет собой агрегат высокодисперсных кристалликов (кристаллитов), среди которых имеются преимущественно кристаллики кварца. Структура стекла представляет собой каркас из беспорядочно расположенных атомов или ионов составляющего основную массу вещества. Этот каркас включает в себя участки, в которых степень упорядоченности постепенно возрастает, причем в структуре стекол появляются элементы упорядоченности, приближающиеся к кристаллическим структурам. Последующие исследования Ботвинкина, Воленкова, Порай-Кошица подтвердили такие представления. Основываясь на успехах кристаллохимии, в 1932 году Захариасеном был высказан новый взгляд на структуру стекла. По его мнению, атомы в стекле и в монокристалле должны образовывать трехмерную непрерывную решетку. Однако решетка стекла, в отличие от решетки кристалла, не симметрична и не периодична. Поэтому внутренняя энергия стекла больше внутренней энергии

кристалла, но для труднокристаллизирующихся веществ эта разница невелика. Способность веществ к переходу в стеклообразное состояние зависит от возможности образования трехмерной беспорядочной решетки (каркаса) с энергосодержанием, мало отличающимся от энергосодержания соответствующей кристаллической (симметричной) решетки. Решетка простейших стекол (SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 и др.) должна состояться из взаимно связанных полиэдров (тетраэдры, треугольники). В более сложных силикатных стеклах катионы металлов размещаются между тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$, не нарушая структуры остова. Вещества, образующие стекла, имеют очень большую вязкость, которая резко снижает скорость движения и переориентировки атомов молекул, необходимых для образования кристаллических зародышей. Этим обусловлено торможение процесса кристаллизации.

Органические стекла образуются в большинстве случаев высомолекулярными соединениями, содержащими гидроксильные или другие группы, способные к образованию водородной связи.

Большие молекулы таких веществ под влиянием сил химической связи утрачивают способность к переориентировке при охлаждении жидкости и сохраняют неупорядоченное состояние при отвердевании.

1.5. Физико-химические состояния аморфных полимеров

Линейные макромолекулы состоят из большого количества последовательно соединенных химическими ковалентными связями мономеров, или звеньев цепи, положение которых в пространстве ограничено соседними звеньями. Вследствие теплового движения одно звено цепи может изменять свое положение, то есть вращаться относительно соседнего звена. Это приводит к гибкости цепи, изменению энергии молекулы, расположения атомов в пространстве. Различные формы одной и той же гибкой цепной макромолекулы получили название конформации. Большое

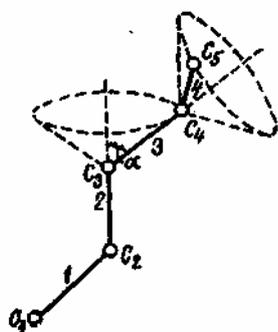


Рис.1.5.1. Вращение звеньев в цепочке макромолекулы

число звеньев цепи делает возможным образование в процессе теплового движения ее частей огромного числа различных конформаций. На рис. 1.5.1. показано вращение звеньев в цепочке макромолекулы.

При свободном вращении каждого звена около связи $C - C_1$ оно описывало бы полный конус, определяемый валентным углом $(\pi - \alpha)$. Из рис.1.5.1. видно, что в различных конформациях расстояния между атомами C_1 и C_4 или C_1 и C_3 различны и поэтому некоторые положения могут быть более энергетически выгодными. Для перехода молекулы из положения с

минимальным значением потенциальной энергии в положение, соответствующее максимальной величине энергии, требуется затрата энергии E_0 , которая характеризует потенциальный барьер вращения; чем выше E_0 , тем более устойчивым является данное расположение звеньев в цепи. В табл. 1.4 приведены величины E_0 для некоторых соединений по Волькенштейну.

Т а б л и ц а 1 . 4

Величины E_0 для некоторых соединений по Волькенштейну

Молекула	Связь, около которой происходит вращение	E_0 , кДж/моль
$H_3C - CH_3$	$H_3C - CH_3$	11,50
$H_3C - CH_2 - CH_3$	$H_3C - CH_2$	14,21
$HC - (CH_3)_3$	$H_3C - CH$	16,17
$C(CH_3)_4$	$H_3C - C$	19,65
$H_2C \equiv C(CH_3)_2$	$H_3C \equiv C$	7,5

В процессе теплового движения взаимное расположение звеньев изменяется, причем эти изменения происходят тем легче, чем выше температура. Поэтому высоту потенциального барьера E_0 надо оценивать относительно тех температурных условий, при которых находится полимер. Вероятность изменения положения звена при барьере вращения E_0 пропорциональна $l^{-E_0/kT}$. При обычных температурах величина kT близка к 2,5 кДж/моль и значения E_0 , приведенные в табл. 1.4, соответственно около 3-8 kT , при более высоких температурах отношение E_0/kT меньше и степень свободы вращения звеньев возрастает.

При значительной свободе вращения (низкие E_0 , высокие kT) положение атомов C_3 , C_4 и тем более последующих атомов мало зависит от положения звена $C_1 - C_2$, что проявляется в сильной изогнутости и гибкости цепи: практически цепи с $E_0 = 3 - 4 kT$ еще достаточно гибкие. Если же $E_0 \gg kT$, звенья совершают преимущественно колебательные движения около положения равновесия и взаимная зависимость положения звеньев может охватывать значительные участки цепей, в этом случае цепь является более вытянутой и жесткой. При повышении температуры отношение E_0/kT уменьшается, и цепи становятся гибкими. Например, молекулы полистирола, довольно жесткие при комнатной температуре, становятся гибкими при 80 °С. Если звено при вращении может занимать не одно, а несколько определенных положений равновесия с различными потенциальными барьерами вращения E_0 , то полимер в каждом из положений можно рассматривать как поворотный изомер; по Волькенштейну полимеры являются равновесными смесями поворотных изомеров. Они

отличаются от цис- и трансизомеров этиленовых углеводородов в десятки раз меньшей высотой барьеров и высокой скоростью взаимного вращения (до 10^{10} раз в 1 сек); при этом поворотные изомеры с наиболее высокими E_0 преобладают. В полиэтиленовых цепях величины E_0 сравнительно невелики. Наличие в молекулах полимеров полярных групп $-OH$, $-COOH$, $-CN$, $-Cl$, сильно поляризующихся или больших по размеру групп, заметно ограничивает свободу вращения и повышает жесткость цепей; например поливиниловый спирт и поливинилхлориды обладают сравнительно жесткими цепями при комнатной температуре. По мере понижения температуры вращение звеньев все более ограничивается вследствие увеличения отношения (E_0/kT) и усиления межмолекулярного взаимодействия, пока наконец, при некоторой температуре T_c вращательное движение звеньев не перейдет полностью в колебания звеньев около фиксированных положений равновесия. Для аморфных тел температура T_c называется температурой стеклования. В полимерах охлаждение до температур, при которых сохраняются только колебания их застеклования, а не кристаллизации. В полимерах при охлаждении резко возрастает внутренняя вязкость, а укладка длинных цепей в правильную решетку встречает дополнительные затруднения, поэтому кристаллизация полимеров при охлаждении наблюдается гораздо реже, чем их переход в застеклованное состояние, при котором в полимере не только цепь, но и все звенья находятся в фиксированном положении; деформация материала сильно затруднена; он становится неэластичным и хрупким как стекло. Таким образом, для полимера при низких температурах характерно стеклообразное состояние. При нагревании полимера до $T > T_c$ звенья полимера восстанавливают подвижность и возможность осуществлять вращательные движения, но благодаря существованию межмолекулярных связей, поведение полимеров в том случае отличается от поведения низкомолекулярных веществ. В определенном интервале температур сумма межмолекулярных связей по длине цепи остается настолько значительной, что цепи не могут перемещаться друг относительно друга и их взаимное расположение остается неизменным. В то же время цепи благодаря подвижности отдельных звеньев приобретают гибкость. В этом состоянии полимер обладает высокоэластическими свойствами, он легко деформируется и способен к значительным удлинениям. Лишь при дальнейшем повышении температуры полимера T_T межмолекулярное взаимодействие цепей настолько ослабляется, что они получают возможность взаимного смещения или изменения их взаимного расположения; это состояние соответствует течению полимера и называется вязкотекучим, а величина T_T – температурой текучести.

Таким образом, аморфные ВМВ в отличие от низкомолекулярных характеризуются не двумя, а тремя физическими состояниями: стеклообразным, высокоэластичным и вязкотекучим, разделенными температурами T_c и T_T ; эти состояния не следует смешивать с агрегатными состояниями тел – твердым, жидким и газообразным. Температура T_c определяет восстановление подвижности и вращательного движения звеньев или отдельных участков цепи при нагревании и поэтому почти не зависит от общей длины цепи; напротив, температура T_T соответствует началу движения молекулярных цепей и зависит от общей длины.

Каргин и Слонимский показали, что величина интервала $(T_T - T_c)$ связана с молекулярной массой полимера; например, для полиизобутилена:

$$\lg n = 1,35 + \frac{6,7(T_T - T_c)}{263 + (T_T - T_c)}, \quad (10)$$

где n – число звеньев в макромолекуле.

Метод позволяет определять молекулярную массу полимера без его растворения.

При охлаждении в полимерах возрастает внутренняя вязкость и укладка длинных цепей в правильную решетку встречает затруднения, поэтому кристаллизация полимеров при охлаждении наблюдается реже, чем их переход в застеклованное состояние; деформация материала сильно затруднена, так как он становится неэластичным и хрупким, как стекло.

Полимерные материалы, используемые в строительстве, должны обладать хорошей морозостойкостью, то есть должны сохранять эластичность при низких температурах; именно поэтому температура стеклования T_c определяет морозостойкость эластичных полимерных материалов и имеет большое техническое значение; технические пределы морозостойкости обычно на несколько градусов выше T_c . Ниже, в табл. 1.5 представлены температуры стеклования T_c некоторых полимеров, а на рис. 1.5.2 представлена термомеханическая кривая полимера.

Таблица 1.5

Температура стеклования T_c полимеров

№ п/п	Полимер	Температура стеклования, T_c , °С
1	Натуральный каучук	-73
2	Цис-полибутадиеновый каучук	-90
3	Транс-полибутадиеновый каучук	-40-60
4	Стирол-бутадиеновый каучук	61
5	Поливинилацетат	28
6	Этилцеллюлоза	43
7	Найлон	47
8	Нитроцеллюлоза	52,6
9	Полиметилметакрилон	57-68
10	Полистирол	81
11	Поливиниловый спирт	85
12	Полиакриловая кислота	85-95

Табл. 1.5 показывает, что у полимеров с жесткими цепями значения T_c выше, чем у неполярных полимеров с гибкими цепями.

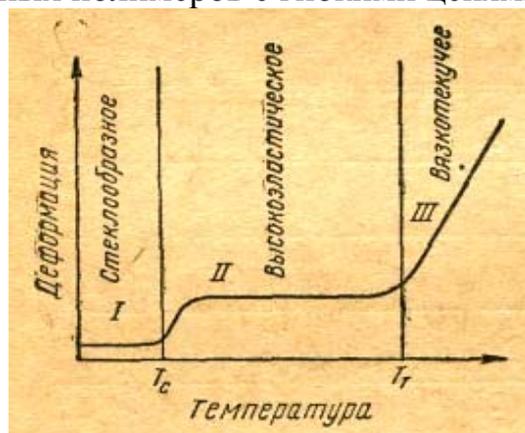


Рис. 1.5.2. Термомеханическая кривая полимера

1.6. Физико-химическое состояние битума и битумных эмульсий

Битумы – органические вещества черного или темно-бурого цвета, состоящие из смеси сравнительно высокомолекулярных углеводородов и их неметаллических производных. Битумы бывают природные и искусственные, полученные окислением мазута и гидрона. Компонентами битумного вяжущего являются групповые углеводороды, которые образуют сложную коллоидно-дисперсную систему. Ее основу составляют частицы, по своему строению сходные с многокомпонентной мицеллой.

Структура мицеллы битума в полной мере не изучена и у битумов различных марок она не вполне одинакова. Ядро мицеллы битума имеет кристаллическое строение и состоит из труднорастворимых наночастиц асфальтенов, карбенов и карбоидов. Наночастицы асфальтенов имеют диаметр от 10 до 100 нм, а количество атомов в таком ядре равно 10^6 - 10^9 . В состав молекул асфальтенов входят ароматические системы, состоящие из двумерных дискообразных пластин, имеющих диаметр от 0,85 до 1,5 нм. Эти величины соответствуют размерам поликонденсационных полиядерных ароматических углеводородов приблизительно с 7-18 кольцами. В молекулу может входить от 3 до 7 таких пластин. Битум имеет наноструктуру из масел, смол, асфальтенов, состоящих из 80-85% углерода, 8-11,5% водорода; 0,2-0,4% кислорода; 0,5-7,0% серы; 0,2-0,5% азота.

Молекулы масел и смол также имеют наноразмеры и в целом битум представляет собой коллоидный наномицеллярный раствор асфальтенов в нанодисперсной дисперсионной среде из масел и смол. Степень полидисперсности асфальтенов очень высока. Асфальтеновые молекулы представляют собой полициклическую ароматическую сильно конденсированную систему с короткими алифатическими цепями в качестве заместителей ароматического ядра; среди циклических структурных элементов молекулы, наряду с карбоциклами, присутствуют также пяти- и шестичленные гетероциклы. Изучение спектров ЭПР битумов показало, что основным источником парамагнетизма битумов являются асфальтены. В 1 г асфальтенов содержится $2-4^{10}$ свободных радикалов, что соответствует примерно одному парамагнитному центру на 100 молекул при молекулярной массе 2000. Свободные радикалы имеются и в смолах. Повышенная концентрация свободных радикалов приводит к старению битума.

Входящие в состав битумов группы веществ, различаются по растворимости: асфальтены растворимы в хлороформе, сероуглероде и четыреххлористом углероде и не растворяются в спирте, эфире, ацетоне. Асфальтены обуславливают твердость и высокую температуру размягчения битума. Смолы обуславливают эластичность битума и цементирующие свойства; масла- морозостойкость.

По Ричардсону в битумах различают следующие фракции:

1. Петролены – парафины C_9 - C_{12} (маслянистые вещества), способные улетучиваться из битумов при температуре ниже 180°C .

2. Мальтены – жидкие маслянистые вещества, которые не улетучиваются при температуре ниже 180°C и растворимы в петролейном эфире, четыреххлористом углероде CCl_4 и сероуглероде CS_2 . Мальтены и петролены имеют молекулярную массу невысокую, они снижают твердость и температуру размягчения битума.

3. Асфальтены – твердые неплавящиеся хрупкие вещества с молекулярной массой 1200-200000. Асфальтены – продукты полимеризации, де-

гидрогенизации и окисления смол. При температуре выше 300°C асфальтены разлагаются на газы и кокс.

Фракция асфальтенов – карбены растворимы только в сероуглероде.

Фракция асфальтенов – карбоиды нерастворимы ни в каких растворителях. Карбены и карбоиды уменьшают растворимость битумов.

Маркуссон предложил групповой состав битумов иначе:

1. Масла минеральные- жидкие углеводороды: парафиновые с C_{26} и более, нафтеновые $C_{20}-C_{35}$, со средней молекулярной массой $M=350-500$. С увеличением содержания масел увеличивается пластичность, растяжимость, адгезия битума, но снижаются твердость и температура размягчения. Масла являются легкой частью битума. Состав масляного компонента битума зависит не только от природы исходной нефти, но и от условий получения остатка. С повышением соотношения масло: асфальтены повышается пенетрация, понижается температура размягчения и температура хрупкости, уменьшается вязкость. Максимальное значение дуктильности достигается при соотношении масло: асфальтен, равном 2:5. Увеличение содержания масел в битумах одной марки, но из разного сырья, понижает когезию.

2. Асфальтогеновые кислоты и ангидриды – смолистые продукты окисления отдельных компонентов битума, например нафтенов. Хорошо растворяются в спирте и не растворяются в бензине. В битумах содержатся в небольших количествах и являются поверхностно-активными веществами. Адсорбируясь на поверхности наночастиц асфальтенов, асфальтогеновые кислоты придают битумам высокую адгезию к минеральным наполнителям и стабилизируют коллоидную структуру битума.

3. Смолы – твердые вещества, состоящие из высокомолекулярных углеводородов $C_{80}-C_{100}$ циклической и гетероциклической структуры, связанные между собой алифатическими цепями с молекулярной массой $M=600-1000$, растворимые в петролейном эфире на холоду, сероуглероде, четыреххлористом углероде. Смолы обеспечивают битумам высокую вязкость и пластичность. Смолы растворяются также в нефтяных маслах, уплотняются при нагревании и кислотной обработке в асфальтены.

При переходе от масел к асфальтенам происходит постепенное изменение свойств компонентов битума. Это показано в табл. 1.6 (по Успенскому).

Состав нефтяных битумов характеризуется содержанием следующих фракций, % по массе:

Минеральные масла – 43-46;

Смолы – 15-39;

Асфальтены – 16-41;

Карбены и карбоиды – 0,5-0,8.

Т а б л и ц а 1.6

Изменение свойств компонентов битума

Фракция	Консистенция (вязкость)	Цвет	Плотность, г/см ³	Молекулярная масса
Масла	От подвижно-жидких до вязких	От бесцветных до слегка окрашенных	0,60-1,00	100-500
Низшие, низкомолекулярные смолы	От вязких до твердых легкоплавких	От желтых до оранжевых	1,00-1,05	300-700
Высшие, высокомолекулярные смолы	Твердые, хрупкие, плавкие	От буро-красных до темно-бурых	1,05-1,10	500-1000
Асфальтены	Твердые, неплавкие	Бурые, бурочерные до черных	1,10-1,15	2000-6000 и более

Вокруг ядер мицелл располагаются адсорбированные низкомолекулярные асфальтогеновые кислоты, а вокруг последних - смолы, причем на периферии находятся наиболее растворимые смолы, молекулы которых связаны между собой за счет полярных кислородосодержащих групп. В отличие от мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) и коллоидных частиц мицеллы битумного вяжущего не имеют резко выраженной поверхности раздела с дисперсионной средой. Раствор различных низкомолекулярных продуктов превращения углеводов, а также парафина в масле, образуют дисперсионную среду битума. Концентрация частиц велика, поэтому битумные вяжущие являются концентрированными коллоидно-дисперсными системами. Стабилизаторами битумных дисперсных систем являются смолы. Они не препятствуют формированию структуры битума, но снижают силу связи между частицами. Деформируемость периферического слоя частиц и слабые связи между ними обеспечивают высокую эластичность битумного вяжущего и его способность растягиваться. Ниже на рис. 1.6.1 представлена структура смол битумов и асфальтенов.

В состав молекул асфальтенов входят атомы таких металлов как V, Ni, Co, Cr в виде металлоорганических комплексов, например ванадиловый комплекс.

Управление свойствами битума должно основываться на рациональном построении его структуры, составе и структуре его частиц, их концентрации, величине сил, действующих между частицами, и их расположении в структуре.

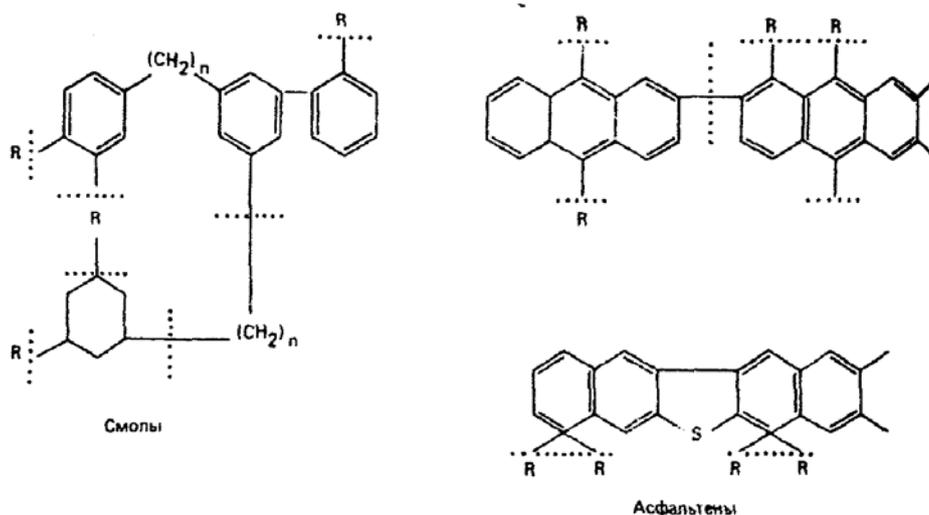


Рис. 1.6.1. Структура смол и асфальтенов в битуме

Таким образом, асфальтены в мицеллах являются своеобразными центрами структурообразования. При большой концентрации мицеллы контактируют между собой с образованием мицеллярной пространственной сетки. При плотной упаковке объема мицеллами образуется структура «гель» и битум характеризуется высокой вязкостью и твердостью при комнатной температуре. Если в битуме имеется избыток дисперсионной среды и частицы не контактируют между собой, свободно перемещаются под действием теплового броуновского движения, то структура битума именуется как «золь». Такая структура характерна для жидких битумов при нормальной температуре и для вязких битумов - при повышенных температурах. Под влиянием охлаждения и нагревания возможен переход структуры «золь» в структуру «гель» и обратно. Существуют и промежуточные структуры «золь-гель». Под влиянием длительного воздействия кислорода воздуха или другой окислительной среды, особенно в условиях повышенных температур асфальтены могут переходить в карбены и карбоиды, постепенно теряя способность набухать и растворяться в дисперсионной среде, а следовательно, образовывать и мицеллы. Длительное воздействие этих факторов приводит к закоксовыванию битума. Происходит глубокая полимеризация и окислительная модификация смол и масел с нарастанием вязкости и появлением у битума хрупких свойств. Происходят необратимые фазовые превращения и химическое старение битума.

Вязкость характеризует сопротивление внутренних частиц битума перемещению относительно друг друга. Большинство битумов обладают непостоянной вязкостью; с увеличением напряжения сдвига или градиента скорости деформации вязкость уменьшается. Поэтому битумы нельзя относить к идеально жидким телам, у которых вязкость является истинной или ньютоновской, не зависящей от величины приложенного усилия.

Только при высоких температурах, когда наномицеллярная структура полностью разрушается, битумы становятся жидкостями с истинной вязкостью. Битумы не являются также и идеально твердыми телами. При низких отрицательных температурах, когда концентрация твердой фазы достигает предельного заполнения объема, битумы подобно твердым телам, показывают постоянную величину модуля упругости. При всех других условиях битумы являются упруго-вязко-пластичными телами, основной характеристикой которых служит структурная вязкость. Пластичность также является важным свойством битумов. При увеличении содержания масел, с повышением температуры, с увеличением длительности нагрузки пластичность повышается.

Температура размягчения битума определяется на стандартном приборе «кольцо и шар» и соответствует такому состоянию битума при его постепенном нагревании, при котором слой в стандартном кольце вязко деформируется под воздействием свободно лежащего металлического шарика. При повышении вязкости битума увеличивается и его температура размягчения.

Температура хрупкости – это температура, при которой образуется первая трещина на изгибаемом тонком слое битума, нанесенном на латунную пластинку специального прибора (метод Фрааса).

Твердость битума определяется путем проникания иглы в битум на приборе пенетрометре. Дуктильность битума определяется на приборе дуктилометре.

Температура вспышки битума характеризует степень его огнеопасности при разогревании в котлах. Она определяется в момент вспышки паров, выделяемых в открытом тигле из битума с приближением огня. В зависимости от технологии производства различают нефтяные битумы остаточные, получаемые путем глубокого отбора масел из гудронов; окисленные, получаемые окислением крекинг-остатков, образующихся при переработке мазута при высоких температурах до $450\div 600^{\circ}\text{C}$ и давлениях до 50атм; экстрактные, получаемые путем осаждения тяжелой асфальто-смолистой части гудрона пропаном или другими слабыми растворителями; кислотные, получаемые нейтрализацией кислых гудронов, как остатков от очистки горючих и смазочных масел при помощи серной кислоты. Для дорожного строительства используются нефтяные битумы вязкие (БНД) пяти марок, отличающиеся своей вязкостью: БНД-200/300, БНД-130/200, БНД-90/130, БНД-60/90 и БНД-40/60. Цифры показывают допустимые пределы отклонений глубины проникания иглы при 25°C .

Битумные эмульсии

Эмульсией называется дисперсная система, состоящая из двух или нескольких несмешивающихся жидких фаз, хотя бы одна из которых

равномерно распределена в виде мельчайших капелек в другой. В эмульсиях дисперсная фаза и дисперсионная среда должны сильно отличаться по своей полярности. Наибольшее распространение и практическое применение получили эмульсии, в которых одна из фаз – вода. Вторая неполярная или малополярная жидкость в общем случае называется маслом. Например, бензол, хлороформ, керосин, растительные и минеральные масла. Возможность диспергирования каждой из двух жидких фаз приводит к образованию эмульсий двух типов: прямых – дисперсные масла в воде (м/в) и обратных – дисперсии воды в масле (в/м). При определенных условиях можно получить и множественные эмульсии, в которых капли дисперсной фазы являются в свою очередь эмульсией более мелких капелек противоположного типа. В зависимости от концентрации дисперсной фазы C_d эмульсии делятся на: разбавленные ($C_d < 0,1\%$), концентрированные ($C_d < 74\%$) и высококонцентрированные ($C_d > 74\%$). Высококонцентрированные эмульсии – это эмульсии полиэдрические, в которых капли дисперсной фазы превращаются в многогранники различной формы.

Эмульсиями, распространенными в природе и используемыми на практике, являются молоко, сливочное масло, латексы, лимфа, нефть, магма, битумы, консистентные смазки, масла, кремы, мази и т.д. Эмульсии – это грубодисперсные системы, поскольку очень мелкие капельки быстро исчезают вследствие изотермической перегонки, заключающейся в испарении наиболее малых капель, и конденсации пара на более крупных и плоских поверхностях.

Эмульсии получают диспергационными и конденсационными методами. Механическое диспергирование – это получение эмульсии встряхиванием, перемешиванием, воздействием ультразвука, продавливанием одной жидкости в другую через пористые фильтры или капилляры. Конденсационные методы получения – это методы замены растворителя и взаимной конденсации паров. Эмульсии битума в воде приготавливают в мешалках. Для этого тонкой струей при непрерывном перемешивании в воду добавляют расплавленный битум. Перемешивание производят до тех пор, пока битум в виде мельчайших капелек не распределится равномерно в воде.

Разбавленные эмульсии – это системы относительно устойчивые, поскольку вероятность столкновения частиц при малых C_d невелика. Однако, если капельки незащищены, то в большинстве случаев эффективность столкновений оказывается высокой. Разбавленные эмульсии с незащищенными капельками могут существовать в метастабильном состоянии лишь в очень благоприятных условиях, при малой концентрации электролита. Устойчивой разбавленной эмульсией является сырая нефть, в которой капельки воды образуют обратную эмульсию, а также прямые эмульсии масла в воде, образующиеся при конденсации отработанного пара в паровых двигателях.

Концентрированные эмульсии, в которых C_d составляет несколько десятков процентов, имеют большой практический интерес. Однако эти эмульсии неустойчивы. Длительное существование концентрированных эмульсий возможно лишь в условиях их стабилизации, связанной с образованием адсорбционно-сольватного или адгезионного слоя на межфазной границе. Вещества, стабилизирующие эмульсии, называются эмульгаторами. Неустойчивость эмульсий прежде всего обуславливается избытком межфазной свободной энергии, поскольку эмульгаторами могут быть только ПАВ, снижающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз. В некоторых случаях ПАВ снижают величину σ настолько, что происходит самопроизвольное диспергирование с образованием лиофильных бесконечно устойчивых эмульсий. К ним относятся смазочно-охлаждающие смеси – эмульсолы. Наилучшей эмульгирующей способностью обладают ПАВ с числом атомов углерода n_c в неполярном углеводородном радикале, равном от 10 до 18. При большем значении n_c эмульгирующая способность ослабевает. Такая закономерность приводит к представлению об оптимальном соотношении гидрофильных и гидрофобных свойств дифильных молекул ПАВ, необходимом для эмульгирующего действия. Гидрофильные свойства, одинаковые для всего гомологического ряда, определяются взаимодействием полярной группы с водой, гидрофобные свойства – взаимодействием неполярного углеводородного радикала с маслом. Если в молекулах ПАВ преобладают гидрофильные свойства, то происходит втягивание их из пограничного слоя в водную фазу. Если преобладают гидрофобные свойства, то длинноцепочечные неполярные радикалы втягиваются в масляную фазу. При полной сбалансированности гидрофильных и гидрофобных свойств образуются множественные эмульсии, совмещающие прямую и обратную эмульсии. Для хорошего эмульгирующего действия необходимо, чтобы в молекулах ПАВ был некоторый дебаланс в пользу полярной гидрофильной или неполярной гидрофобной частей.

Это свойство эмульгатора отражено в понятии гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Хорошими эмульгаторами являются мыла с $n_c = 12 \div 18$. Молекулы олеатов и стеаратов адсорбируются на межфазной границе и образуют вследствие сильной боковой когезии неполярных углеводородных цепей, структурированные ориентированные слои, которые по механическим свойствам подобны гелеобразным конденсационным структурам. Слои обращены полярными группами к воде, а неполярными – к маслу. Следовательно, стабилизирующее действие эмульгатора сводится не столько к снижению поверхностного натяжения σ , сколько к образованию структурно-механического барьера, обеспечивающего устойчивость эмульсии. Хорошей стабилизирующей способностью обладают не только ПАВ, но и тонко измельченные порошки, не обладающие поверхностной активностью, такие как мел, сажа, глина. Частицы порошка

собираются на межфазной границе и образуют прочную пространственную коагуляционную структуру, которая препятствует коалесценции частиц.

Для практических целей необходимо знать, какой тип эмульсии образуется при совместном диспергировании масла и воды. Тип концентрированной эмульсии определяется гидрофильно-липофильным балансом эмульгатора. Если ГЛБ сдвинут в сторону гидрофильности, то образуется прямая эмульсия (м/в), и наоборот.

Существует несколько моделей, позволяющих в упрощенной форме получить представление о механизме влияния эмульгаторов на тип эмульсии. По одной из таких моделей, после диспергирования сравнимых между собой объемов воды и масла в первый момент существуют совместно капельки воды и масла, а потом капли одного типа, менее устойчивые, коалесцируют, образуя дисперсионную среду; более устойчивые капли выживают и образуют дисперсную фазу. Если защитный барьер расположен вне капли, на подступах к ней – в дисперсионной среде, то устойчивость эмульсии будет обеспечена. Гидрофильные твердые эмульгаторы типа глины или мела хорошо смачиваются водой ($0 < \Theta < 90^\circ$) и оттягиваются на границе раздела в водную фазу, в положение III (рис.1.6.2).

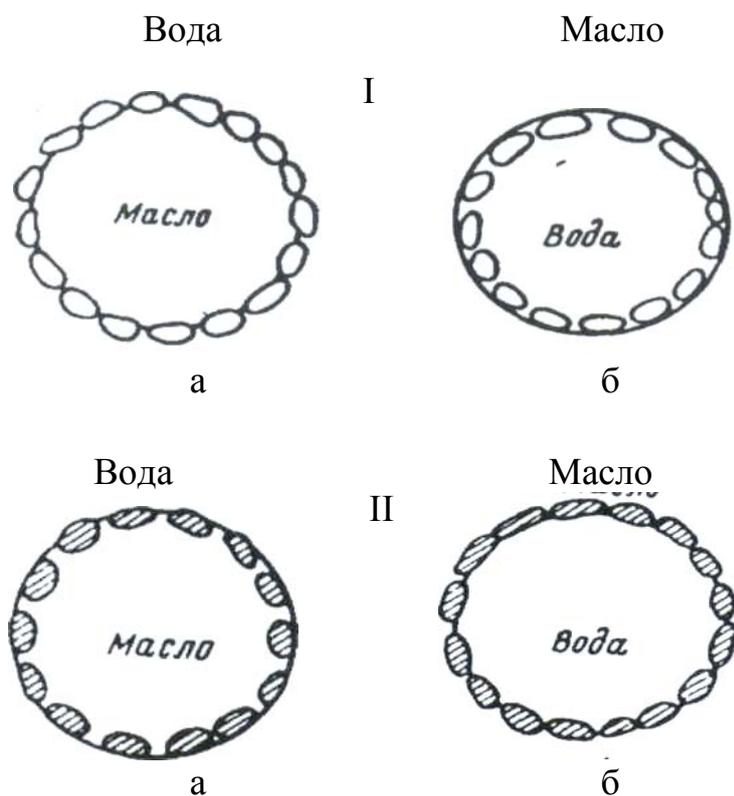


Рис. 1.6.2. Модель эмульгирующего действия порошковых эмульгаторов:

I – гидрофильный эмульгатор (каолин);
 II – гидрофобный эмульгатор (сажа)

В этом случае капелька масла, окруженная защитным слоем из частиц, не может сблизиться с другой капелькой. Эмульсия обратного

типа в/м в этих условиях будет неустойчивой. Гидрофобный эмульгатор (сажа) ($\theta < 90^\circ$), наоборот, будет располагаться в неводной фазе. В этом случае устойчивой будет обратная эмульсия в/м, капельки же м/в легко сольются.

Прямые эмульсии стабилизируются гидрофильными веществами, а обратные – гидрофобными. Влияние ГЛБ особенно проявляется в явлении обращения фаз эмульсии. Например, если к прямой эмульсии, стабилизированной олеатом или стеаратом натрия, прибавить раствор CaCl_2 и сильно встряхнуть, то образуется обратная эмульсия. Причиной обращения эмульсии является изменение природы эмульгатора в результате ионного обмена. Образуется нерастворимый в воде стеарат кальция, который слабо гидратируется водой, вследствие чего он не образует защитного барьера в водной фазе. Действие эмульгатора, заключающееся в снижении поверхностного натяжения σ и повышении дисперсности, ведет к увеличению агрегативной и седиментационной устойчивости эмульсий. Энергичное механическое воздействие в присутствии эмульгаторов делает эмульсии гомогенными и высокодисперсными; такие эмульсии не подвержены изотермической перегонке и расслаиванию. По академику Ребиндеру, критическое значение поверхностного натяжения $\sigma_{\text{мин}}$, необходимое для образования любой самопроизвольной эмульсии, определяется выражением:

$\sigma_{\text{мин}} < 30 \text{ кТ}/r^2$, при $r \approx 10^{-6}$ см и 25°C величина $\sigma_{\text{мин}}$ должна быть меньше $0,1 \text{ эрг}/\text{см}^2$.

Устойчивость эмульсии измеряют по продолжительности её существования τ , с, в столбе высотой H , см: $\tau = H/V$, где V – скорость расслоения эмульсии, см/с. Таким образом, устойчивость эмульсий носит кинетический характер. Частицы эмульсий имеют размеры $0,1 \div 1,0$ мк и выше, поэтому испытывают действие силы тяжести, вследствие чего оседание или всплывание частиц может быть исследовано методами седиментационного анализа для определения размеров и кривых распределения частиц. Кривые распределения размеров частиц могут быть также определены по подсчетам на микрофотографиях эмульсий. Лоуренс и Миллс этим методом исследовали кинетику медленной коагуляции разбавленной прямой эмульсии и определили энергетические барьеры коагуляции E_k : для чистой эмульсии $E_k = 16,3 \text{ кДж}/\text{моль}$; для эмульсии, стабилизированной олеатом натрия, $E_k = 27,3 \text{ кДж}/\text{моль}$.

В промышленности эмульсии часто бывают нежелательными, и возникает необходимость их разрушать. Прямые эмульсии, стабилизированные ионогенными эмульгаторами, разрушают добавлением электролитов с поливалентными ионами. Такие электролиты переводят эмульгатор в мало растворимое в воде соединение. Эмульгатор можно нейтрализовать другим эмульгатором, способствующим образованию обратных эмульсий. При добавлении в эмульсию более поверхностно-активного

вещества, чем эмульгатор, которое вытесняет и растворяет их пленки, происходит коалесценция (слияние) капель эмульсии. Эмульсии можно разрушать повышением температуры, центрифугированием, фильтрованием через пористые фильтры, электрическими методами.

Эмульсии имеют большое практическое значение. Битумные эмульсии, используемые в дорожном строительстве, при заливке улиц, должны быть достаточно стабильны при хранении. Поэтому при стабилизации битумных асфальтовых эмульсий используют эмульгаторы – омыленные жирные кислоты, омыленную канифоль, сульфитно-спиртовую барду – смесь лигносульфонатов. В мешалку сначала вливают подогретый водный раствор эмульгатора, а затем тонкой струей при непрерывном перемешивании добавляют расплавленный битум. В битумной эмульсии содержится от 40 до 60% битума, 60-40% воды и 0,01-2% эмульгатора. Для эмульгирования можно применять мыла, образующиеся из содержащихся в асфальте нафтеновых кислот. Битумные эмульсии можно получать с помощью продуктов оксиэтилирования додецилового спирта. К оксиэтилированным веществам можно добавлять (3-5) оксиэтилированные жирные амины (0,1%) с числом атомов углерода от 12 до 18. В качестве эмульгаторов битумных эмульсий можно использовать пеназолины 17-20 – смесь имидазолинов с примесью аминокамидов с алкильным радикалом $C_{10}-C_{16}$. Смесь оксиэтилалкилимидазолинов на основе кубовых остатков синтетических жирных кислот фракции C_{20} и выше является хорошим эмульгатором битумных эмульсий. Битумные эмульсии находят широкое применение. Их применяют для грунтовки основания под дорожное покрытие, вводят в бетонные смеси для повышения водонепроницаемости и коррозионной стойкости. Битумная эмульсия наносится на поверхность свежееуложенного бетона для образования сплошной тонкой битумной пленки для замедления испарения воды из бетона в начальный период его твердения.

1.7. Коллоидно-ультрадисперсное состояние

Вещества, находящиеся в ультрадисперсном состоянии, являются объектом исследования коллоидной химии. Системы с предельно высокой степенью дисперсности, называются ультрадисперсными (УДС). Размер d частиц твердых, жидких, газообразных в УДС лежит в интервале 1-100 нм. Как научный, так и технологический интерес к этим системам возник в связи с тем, что при переходе от микро- к наночастицам происходит качественное изменение многих физико-химических свойств веществ: температуры плавления и затвердевания, растворимости, давления, необходимого для перестройки кристаллической структуры, характера кинетики химических процессов, протекающих на поверхности частиц.

Это связано с тем, что для частиц, размеры которых хотя бы по одному из направлений соизмеримы или меньше с радиусом корреляции какого-либо физического или химического свойства, например длиной свободного пробега электронов, размером зародыша новой фазы, размером магнитного домена и т.д., начинают проявляться размерные эффекты. Наличие перечисленных специфических свойств, служит основанием для утверждения, что ультрадисперсное состояние есть пятое состояние вещества. Специфические свойства наночастиц обусловлены тем, что доля атомов, находящихся на поверхности, сопоставима с общим числом атомов, составляющих частицу. Так, для частиц размером около 1 нм, по форме близких к сферическим, отношение числа поверхностных и внутренних атомов составляет примерно 1. При увеличении размера d до десятков нанометров, а в некоторых случаях и до нескольких микрон, влияние этого отношения на свойства вещества еще остается достаточно сильным, хотя доля поверхностных атомов уменьшается. Высокая дисперсность и связанная с ней высококаразвитая удельная поверхность

$$S_{уд} = K/d \cdot \rho, \quad (11)$$

где K – безразмерный коэффициент (для сфер и кубов $K=6$); ρ – плотность дисперсной фазы, которая обуславливает избыточную энергию Гельмгольца

$$\Delta E_s = \sigma_{1,2} \cdot S_{уд}, \quad (12)$$

где $\sigma_{1,2}$ – поверхностное натяжение межфазной границы;

Величина избытка ΔE_s определяет интенсивность и направление процессов, протекающих в УДС. Поэтому ультрадисперсное состояние, за исключением лиофильных систем, далеки от термодинамического равновесия. В ультрадисперсном состоянии могут протекать самопроизвольные процессы, ведущие к уменьшению поверхностной энергии F_s .

В области УДС значительную роль играют размерные и масштабные эффекты. Физические, физико-химические и химические свойства вещества зависят от размеров объекта. Механизмы такой зависимости различны, они определяются конкретным физическим или химическим свойством. Некоторые размерные эффекты обнаруживаются при $d < 1000$ мкм, но особенно сильно они проявляются в ультрадисперсном состоянии.

В случае очень малых частиц сказывается влияние кривизны межфазной поверхности «дисперсная фаза-дисперсионная среда». Большое значение имеют также особенности строения УДС. Сравнительно крупные частицы в целом сходны по своему строению с твердой или жидкой макрофазой. В области УДС частицы могут иметь иную структуру – кластеры, фракталы, наночастицы. Всем известен эффект адсорбционного понижения прочности академика Ребиндера, который проявляется в хрупком разрушении металлов в контакте с металлическими расплавами,

сильно снижающими поверхностную энергию твердого металла σ_s . Это относится к таким металлическим системам как Zn-Sn, Zn-Hg, Cu-Bi и др.

Теоретическим условием жидкометаллической хрупкости является выражение:

$$P_c \tau_c = (G_\tau \cdot \sigma_{SL} / d)^{1/2} \quad (13)$$

где P_c и τ_c – нормальная и сдвиговая компоненты предельного напряжения; G_τ – модуль сдвига; σ_{SL} – поверхностная энергия системы твердый металл-расплав; d – диаметр образца.

Из выражения (13) видно, что хрупкая прочность пропорциональна $d^{1/2}$. Причиной этой зависимости является то, что критический размер дислокационного скопления L , необходимый для образования трещины, прямо пропорционален диаметру образца d . Выражение (13) хорошо выполняется при $d=0,1-1,0$ мм. Размерный эффект характерен и для зависимости поверхностного натяжения σ от радиуса кривизны r межфазной поверхности. Термодинамический анализ зависимости $\sigma=f(r)$ приводит к следующим выводам. Для однокомпонентных систем при малой кривизне обычно пользуются приближенным уравнением Толмена:

$$\sigma_r / \sigma_0 = 1 / (1 + 2d/r) \quad (14)$$

где σ_r и σ_0 – поверхностные натяжения при радиусе кривизны r и для плоской поверхности; толщина поверхностного слоя d соответствует расстоянию между поверхностью натяжения и эквимолекулярной поверхностью, на которой автоадсорбция $\Gamma_A=0$ и $d=1$ нм. Из уравнения следует, что при $d>0$ поверхностное натяжение уменьшается по мере уменьшения радиуса кривизны поверхности натяжения, вплоть до одновременного обращения их в ноль в соответствии с уравнением:

$$\sigma = K \cdot r, \quad (15)$$

где K – коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры и состава фазы.

Размерный эффект оказывает влияние и на такое поверхностное явление как смачивание. Основная характеристика смачивания – это равновесный краевой угол Θ_0 , который согласно закону Юнга определяется из условия механического равновесия на линии контакта трех фаз – твердого тела, смачивающей жидкости и газа. Для капли, нанесенную на горизонтальную подложку – это окружность основания капли:

$$\cos \Theta_0 = (\sigma_s - \sigma_{SL}) / \sigma_L, \quad (16)$$

где σ_s и σ_{SL} – удельные поверхностные энергии твердого тела на границе с газом и жидкостью; σ_L – поверхностное натяжение жидкости.

Хотя линейные размеры капли, мениска в капилляре в закон Юнга не входят, тем не менее, во многих исследованиях обнаружена зависимость

краевого угла смачивания от радиуса кривизны капли, мениска в капилляре.

$$\Theta = f(r). \quad (17)$$

Впервые эту зависимость установили Веселовский и Перцов и ввели в уравнение Юнга дополнительный параметр – линейное натяжение α создает двумерное давление α/R – аналог капиллярного давления, описываемого законом Лапласа. Краевые углы смачивания, образуемые каплями достаточно малых размеров, рассчитываются с включением в уравнение Юнга двумерного давления:

$$\cos \Theta_r = \cos \Theta_0 + \alpha/r \cdot \sigma. \quad (18)$$

Линейная зависимость $\cos \Theta_r = f(1/2)$ выполняется не для всех систем, а только для систем с однородной и гладкой твердой поверхностью, однокомпонентной жидкости, химически инертной к веществу твердой фазы. Электронно-микроскопические исследования показывают, что в наномасштабе линия трехфазного контакта представляет не гладкую окружность радиуса R , а нерегулярное чередование выступов и впадин сложной формы, то есть она состоит из малых участков значительной положительной и отрицательной кривизны. Это очень важно для развития микроскопической теории смачивания.

1.8. Силикаты

Силикаты являются одним из наиболее сложных по химическому составу классов неорганических веществ. Они включают вещества, содержащие Si и O вместе со многими элементами. Большинство силикатов нерастворимо в воде и это затрудняло структурно-химическое изучение их обычными химическими методами. Рентгеноструктурный анализ позволил выяснить правильные структурные формулы этих соединений. Силикаты составляют более трети всех минералов. Почти все порообразующие минералы, составляющие земную кору, являются силикатами. Не меньшее значение силикаты имеют и в промышленности. Керамическая промышленность, промышленность строительных материалов, использующая кирпич, цемент, целиком базируются на силикатах. Трудность химического изучения силикатов связана со сложностью их химического состава. В силикатах отношение кислотного ангидрида к основаниям колеблется в широких пределах. В силикатах встречаются одновременно 3, 4 и больше катионов.

Силикаты занимают промежуточное положение между солями более сильных кислот и двойными оксидами.

Основные черты строения силикатов

Экспериментальные данные по строению силикатов связаны, главным образом, с именем В.Л. Брэгга, который в период 1926–1931 гг. исследовал многие структуры силикатов. Эти работы показали, что в силикатах нет молекул. Атом кремния всегда имеет координационное число 4, то есть ближайшими атомами, окружающими его, являются 4 атома кислорода, окружающие тетраэдр. Если сравнить ортосиликатный ион SiO_4^{4-} с другими тетраэдрическими ионами, такими как PO_4^{3-} и SO_4^{2-} , то выясняется, что он имеет наибольший размер и характеризуется наименьшей внутренней силой связи, то есть является менее устойчивым. Однако связи Si-O, играющие главную роль в силикатах, можно считать ковалентными. Основным элементом пространственной группировки кристаллических силикатов является тетраэдр SiO_4^{4-} . Он же называется еще радикалом. Радикалы SiO_4^{4-} охотно объединяются друг с другом через общие атомы кислорода, нейтрализуя валентность последних. В результате образуются более сложные радикалы поликремниевых солей. Такое объединение радикалов SiO_4^{4-} происходит только путем обобщения вершин тетраэдра, а не ребер или граней. Однако в каждом тетраэдре SiO_4^{4-} могут быть обобщены 1, 2, 3 или все 4 вершины. В результате получается большое разнообразие отношений Si:O в силикатах. Различные по форме сочетания взаимно связанных SiO_4 - тетраэдров носят название кремнекислородного мотива структуры. Не все атомы кислорода в силикате обязательно входят в кремнекислородный мотив, часть из них может оставаться вне этого мотива – это так называемые свободные ионы кислорода. Силикаты такого строения особенно близки к оксидам. Одновалентные ионы OH^- , F^- и нейтральные молекулы, например H_2O почти никогда не входят в кремнекислородные мотивы. Алюминий и некоторые другие элементы могут замещать в кремнекислородном мотиве часть атомов Si.

Все силикаты по классификации Махачки – Брэгга и Соболева могут быть разбиты на 5 групп:

1) К первой группе относятся силикаты, содержащие изолированные тетраэдры SiO_4^{4-} , то есть ортосиликаты.

2) Ко второй группе относятся силикаты, содержащие комплексы тетраэдров кремния-кислорода, характеризующиеся анионами $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ и $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ и т.д. С химической точки зрения это сложные кислотные радикалы. Группа $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ образована двумя тетраэдрами, связанными через атом кислорода. Представителем этой группы может быть назван минерал берилл.

3) Третья группа силикатов, группа метасиликатов, характеризуется тем, что два кислородных атома связывают каждый атом кремния с двумя другими атомами кремния и два атома кислорода на каждый атом кремния, имеют ионную связь с катионами металла и придают тем самым соответствующий заряд атому в целом. К этой группе относятся мета-

силикаты (пироксены – простые цепочки, амфиболы – двойные цепочки). Силикатная цепь для метасиликата составлена из анионов SiO_3^{2-} , состоящих из 4-х тетраэдров.

4) Силикаты четвертой группы представляют собой соединения тетраэдров через три общие кислородные атомы. Силикаты, относящиеся к этому типу, образуют сложную структуру и раскалываются параллельно плоскости, образованной шестичленными кольцами. К этой группе относятся слюды, тальк, каолинит.

5) К пятой группе относятся силикаты, у которых связь между тетраэдрами осуществляется через четыре общих атома кислорода. Если каждая вершина тетраэдра принадлежит другому тетраэдру, валентности кислорода насыщены. При этом на каждый атом кремния приходится по два атома кислорода. Такую структуру имеют кремнезем SiO_2 , полевые шпаты, кварц.

1.8.1. Природные силикаты и алюмосиликаты

Силикаты – сложная группа кристаллов, составляющих земную кору планеты земля. Силикаты и алюмосиликаты почти всецело строят ту твердую среду, которая господствует за пределами биосферы. Но и для биосферы они являются ее основным скелетом, той твердой средой, в которой развивается жизнь и из которой жизнь черпает нужные ей элементы. В верхней земной оболочке господствуют силикатные минералы и составляют 7-8 десятых ее массы. Химические, физические и механические свойства этих минералов определяют в первом приближении свойства всего земного вещества. Резкое преобладание силикатов и алюмосиликатов, как считал Вернадский, не является случайностью. Оно обусловлено в первую очередь их химическим составом и физическим состоянием, которое может быть сведено к химическому составу, к пространственному распределению атомов в кристаллической решетке или молекуле. В природе наиболее распространенными являются те соединения, которые имеют наиболее устойчивые системы распределения, своих атомов в условиях своего образования, в ходе земных химических реакций, в разных термодинамических оболочках, существующих на планете, то есть определяющих их организованность.

Химический состав силикатов необычно снижен. Сложность химического состава силикатов обусловлена колебаниями в широких пределах отношения кислотного оксида SiO_2 основаниям; широким распространением силикатов с двумя и даже с тремя типами катионов, занимающих особое место в кристаллической решетке; распространением изоморфных замещений, захватывающих не только катионы оснований, но и сам атом кремния Si; вхождением в силикаты других анионов; наличием во многих силикатах воды H_2O , роль которой здесь выяснить гораздо

труднее; чем в других химических соединениях, например в солях; широким распространением полиморфизма.

Полиморфизм является общим свойством силикатов и алюмосиликатов.

В настоящее время точно установлено, что основным элементом пространственной группировки кристаллических силикатов является радикал SiO_4^{4-} в форме тетраэдра, в котором каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода. Связь Si–O ковалентная, но со значительной долей ионности. Вторую валентность атомы кислорода используют или на связь со вторым атомом кремния или на связь с атомом металла. SiO_4^{4-} -тетраэдр имеет наибольший заряд и наибольший размер по сравнению со всеми другими тетраэдрическими ионами, такими как PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- и др. и, следовательно, обладает наименьшей устойчивостью. Наличие в кристаллической структуре силикатов SiO_4^{4-} -анионов позволяет отнести их к солям; однако целый ряд признаков: значительная доля ионности связи Si–O в комплексном анионе, образование поликремниевых солей с ассоциацией кремнийкислородных тетраэдров в бесконечные цепочки и слои, возможность замены атома Si^{4+} , на Al^{3+} и Ti^{4+} приближает силикаты к оксидам.

Наиболее часто в силикатах встречаются следующие химические элементы: Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Ti, Zr, Mn, Fe, Zn, B, Al, Si, O, OH, F.

Менее часто встречаются элементы: Cs, Ba, Sc, J, Th, Nb, Cr, Co, Ni, Cu, C, Ge, Sn, Pb, P, As, Bi, S, Cl.

В составе многих силикатов принимают участие так называемые дополнительные анионы O^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , CO_3^{2-} и др.

Допускают, что OH^- и F^- могут заменять ионы кислорода в кремнийкислородных радикалах.

Элементами, имитирующими в силикатах атом кремния, являются Se, P, Al, B, Be. Когда в кремнийкислородном мотиве часть атомов кремния замещена атомами с меньше валентностью, то их можно толковать двояко.

Например, берилл будет каркасным силикатом, если считать Be и Si вместе, и кольцевым, если считать только кремний, Al, B, Be входят неотъемлемой частью в состав силикатных минералов, придавая им особую специфику. Наиболее важным элементом является алюминий. Вернадский считал, что глинозем и кремнезем играют в силикатах одинаковую роль и что оба они являются кислотными ангидридами. Установлено, что в одном минерале Al может образовывать как тетраэдры $[\text{AlO}_4]^{5-}$, так и октаэдры $[\text{AlO}_6]^{9-}$.

Силикаты можно выделить в особый тип "мезодесмических" соединений, занимающих переходное положение между соединениями с одинаковыми и с различными типами связи. Атом кремния всегда имеет координа-

ционное число 4 и координационный многогранник тетраэдра. Отношения Si к O различны и определяются обобщением вершин тетраэдров. Тетраэдры SiO_4^{4-} в гораздо большей степени, чем радикалы сильных кислот, такие, как SO_4^{4-} , PO_4^{3-} , ClO_4^- и др., обладают тенденцией к соединению в группы через общие атомы кислорода. Именно поэтому из всех солей кислородных кислот силикаты наиболее близки к оксидам и группы $[\text{SiO}_4]$ обладают наибольшей тенденцией к соединению через общие атомы кислорода, образуя радикалы поликремниевых солей. При этом кислород полностью компенсирует свою валентность.

Обобщение тетраэдров через вершины атомов кислорода приводит к образованию ионов (радикалов) бесконечной протяженности. Атомы металлов присоединяются к боковым сторонам цепей радикалов.

Расстояние между центрами двух атомов O^{2-} , принадлежащих к одному кремнекислородному тетраэдру, составляет 0,26 нм, а между ближайшими кислородами, не принадлежащими к одному тетраэдру, в среднем около 0,28-0,29. Это позволяет рассматривать силикаты как кристаллическую решетку оксидов и применить теорию плотнейшей упаковки шаров, разработанную академиком Беловым. Во всех плотнейших упаковках имеется два типа пустот: октаэдрические пустоты между шестью шарами, центры которых располагаются по вершинам октаэдра, и тетраэдрические пустоты между четырьмя шарами, центры которых образуют тетраэдры. При постройке бесконечного типа количество октаэдрических пустот равняется числу шаров – анионов (n), а число тетраэдрических пустот вдвое больше ($2n$). Так как отношение числа катионов, к числу анионов в соединении всегда меньше, чем 3:1, то часть указанных пустот всегда остается свободной, и даже далеко не всегда заполняются пустоты данного типа. В результате, отвечая той или иной плотнейшей упаковке анионов, структуры кристаллических решеток силикатов могут отличаться друг от друга по расположению заполненных и пустующих октаэдров и тетраэдров. Мотив расположения катионов определяет ряд важнейших свойств кристаллов, причем особенно интересны кристаллические решетки, в которых слои заполненных полиэдров чередуются со слоями пустующих полиэдров или в каждом слое прямолинейные ряды заполненных полиэдров чередуются с пустующими рядами.

Соприкосновение шаров-анионов в кристаллической решетке возможно только в том случае, если радиус катионов точно отвечает радиусу шаров, вписанных в соответствующие полиэдры, что для тетраэдров равняется 0,22 радиуса аниона, для октаэдра – 0,41. При большей величине радиусов катионов шары упаковки несколько раздвигаются, что может привести к деформации самой упаковки и появлению, пустот с более высокими координационными числами. Академику Белову удалось показать, что такие решетки часто легко сводятся к типу плотнейшей упаковки,

что имеет очень большое значение как при расшифровке структур, так и при изучении свойств кристаллов. Если радиус катиона равен или больше радиуса аниона, то катион может занимать одно из мест плотнейшей упаковки, что отвечает простейшему случаю координационного числа 12.

С точки зрения плотнейшей упаковки кислородных анионов и отклонений от нее структуры силикатов делятся на следующие типы:

1. Силикаты, построенные по типу плотнейшей упаковки. Это возможно при соблюдении следующих условий: координационные числа катионов должны быть равными 4 и 6; ионные радиусы катионов должны быть такими, чтобы отношение $r_k:r_A$ отвечало нижнему пределу устойчивости данного координационного числа. Последнее имеет место лишь для ионов бора B^{3+} и бериллия Be^{2+} в четвертной координации и ионов Al^{3+} в шестерной координации; например, дистен, топаз, эвклаз. Отклонения от плотнейшей упаковки в этом случае связаны лишь с разницей межкислородных расстояний внутри и вне кремнекислородных тетраэдров.

2. Силикаты с "раздвинутыми анионами". Их расположение отвечает законам плотнейшей упаковки, но отношение $r_k:r_A$ значительно превышает нижний предел устойчивости соответствующего координационного числа; например, для оливина $r_k:r_A = 0,78:132 = 0,59$ вместо 0,41.

3. Силикаты с катионами, обладающими координационным числом больше 6. Их структуру можно свести к деформированной плотнейшей упаковке; например диопсид или гранаты.

4. Силикаты с радикалами кольцевого строения, структура которых сводится к несколько искаженной плотнейшей упаковке. К ним относятся слюды, антофиллит.

5. Силикаты, отвечающие плотнейшей упаковке с пустотами в один или несколько атомов кислорода (шаров), в которых обычно размещаются крупные катионы или другие анионы. К ним относятся группа садолита.

6. Силикаты, структура которых не сводится к плотнейшей упаковке. Это полевые шпаты.

При прочих равных условиях наименьшим удельным объемом и наименьшим удельным весом обладают силикаты со структурой первого и третьего типов.

Силикаты отличаются значительной сложностью строения, как в отношении радикала, так и по распространенности двойных солей, поэтому большая часть силикатов относится к низшим сингониям, особенно к моноклинной.

В тоже время необходимо отметить и кубическую сингонию многих силикатов весьма сложного строения, например группа граната или группа содалита.

Кубическая сингония возможна лишь для каркасных алюмосиликатов и ортосиликатов и совершенно исключается при наличии в структуре

кремнекислородных колец, цепочек, лент и листов. Гексагональная сингония возможна с шестерным кольцом, а тригональная - как с тройным, так и с шестерным кольцом.

Все минералы 4, 5 и 6 подклассов относятся исключительно к низким сингониям. Это несколько странно для слоистых силикатов, где наличие правильных шестерных колец из кремнекислородных тетраэдров позволяет ожидать гексагональной сингонии, но ее отсутствие становится понятным в связи с открытым академиком Беловым фактом, что упаковка кристаллической решетки этих силикатов относится не к гексагональному, а к кубическому типу. Однако бросается в глаза псевдогексональность всех многочисленных минералов, входящих в 6-й подкласс, несмотря на кубический тип упаковки, так как радикалы здесь построены из правильных шестерных колец.

На рис. 1.8.1.1 и 1.8.1.2 представлены цепочки кремния – кислорода в пироксенах и амфиболах.

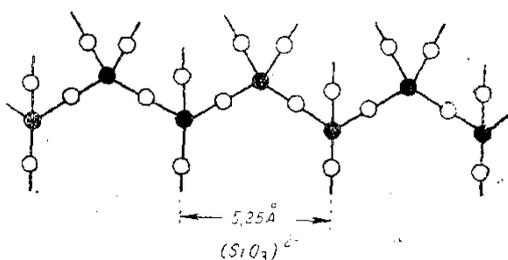


Рис.1.8.1.1. Цепочки кремния-кислорода в пироксенах

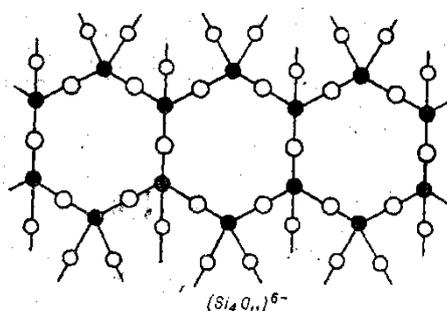


Рис. 1.8.1.2. Цепочки кремния-кислорода в амфиболах

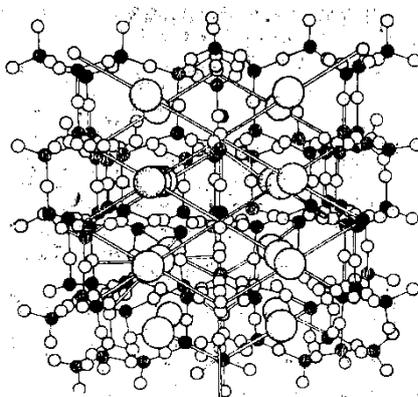


Рис. 1.8.1.3. Представлены модели решетки полевого шпата с моноклинным расположением атомов

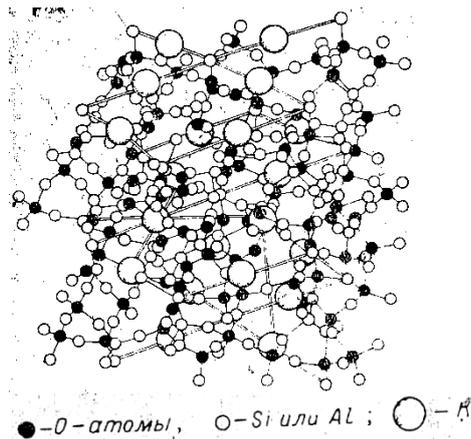


Рис. 1.8.1.4. Модель полевого шпата с моноклинным расположением атомов

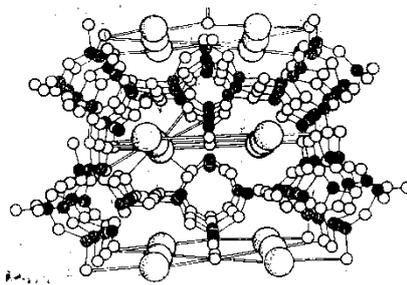


Рис. 1.8.1.5. Модель решетки полевого шпата с моноклинным расположением атомов. Вид в направлении псевдотетрагональности оси a

Габитус кристаллов зависит от их структуры и химического состава, с одной стороны, и от условий кристаллизации – с другой. Структура оказывает преобладающее влияние на морфологические признаки кристаллов. Однако следует учитывать анизотропию химических связей, особенно в кристаллах ионного строения. Эту зависимость открыл русский кристаллограф Вульф. По Вульфу наиболее важные габитусные грани или пояса развиваются параллельно направлению наиболее прочной химической связи в кристаллической решетке. Наиболее прочная химическая связь почти всегда отвечает кратчайшим расстояниям между атомами. Наиболее резко анизотропия химической связи проявляется в кристаллических решетках, в которых могут быть выделены молекулярные комплексы бесконечной протяженности, связанные между собой более слабыми остаточными силами, например, плоские в решетках слоистого типа (брусит, тальк, пирофиллит и др.) и реже линейчатые (некоторые органические вещества). В этом случае наблюдается всегда характерный габитус листовой или игольчатый, соответственно форме указанных частиц. В минералах чаще встречаются такие решетки, в которых могут быть выделены плоские слои или цепочки, связь внутри которых гораздо прочней, чем связь между ними, но и последняя имеет ионный характер. Примером могут служить слюды, где пакеты, близкие к пакетам талька или пирофиллита, оказываются электрически не нейтральными, но связь

между ними весьма слаба, так как осуществляется крупными и малозарядными ионами калия.

При отсутствии резко выраженной анизотропии химической связи в решетке эта анизотропия всегда проявляется в различии плоских стенок, сложенных одноименными ионами.

В силикатах влияние распределения химических связей в первую очередь сказывается в роли кремнекислородного радикала и эта зависимость особенно наглядна в силикатах, имеющих радикал в виде цепочки, ленты или плоского слоя.

В цепочечных метасиликатах главное значение приобретают грани, параллельные кремнекислородным цепочкам, и кристаллы обладают характерным призматическим габитусом. Эта зависимость больше подчеркивается в случае ленточного радикала, где мы обычно имеем игольчатый и даже волокнистый габитус. Для силикатов со слоистым радикалом, с одной стороны, характерен пластинчатый и даже чешуйчатый габитус, с другой стороны – псевдогексагональная форма пластинок, отвечающая форме колец, слагающий слой. В силикатах слоистый радикал построен из четверных колец, связь габитуса с общей формой слоистого радикала менее выражена, хотя таблитчатый габитус и здесь является преобладающим, но форма колец обычно вызывает тетрагональность силикатов со слоистым радикалом помимо чешуйчатого, возможен также волокнистый габитус, как это видно на примере хризотила, а также в мусковите, тальке, пирофиллите, также и в хлоритах. В данном случае мы имеем не просто иголки, а своеобразные, обычно скрученные волокна, параллельные соответствующим слоям, образование которых, подобно халцедону, почти всегда связано с раскристаллизацией коллоидов. В силикатах с кольцевым строением радикала габитусную роль всегда играет форма колец; так как в природных силикатах установлены пока лишь шестерные и тройные кольца, минералы, сюда относящиеся, являются либо гексагональными и тригональными, либо приближаются по углам к соответствующим сингониям, причем различие минералов с шестерными и тройными кольцами по габитусу затруднительно. Здесь мы имеем удлиненные призматические кристаллы, развитые перпендикулярно к плоскости колец; но встречаются также и пластинки, параллельные плоскости колец, как у минерала катаплеита. В алюмосиликатах каркасного типа габитус определяется распределением химической связи внутри каркаса. Облик кристаллов игольчатый или призматический (группа натролита). В ортосиликатах, где отсутствуют сложные кремнекислородные радикалы, тип габитуса (формы) кристаллов является более индивидуальным для отдельных групп минералов. В целом здесь преобладают минералы игольчатой или пластинчатой формы. На форму кристаллов оказывают влияние условия кристаллизации.

Как считает Соболев, различие в строении плоских сеток кристаллов, связано с равномерностью притока и подвижностью вещества. При высокой подвижности компонентов, строящих кристалл при его образовании, важнейшие габитусные грани не развиваются параллельно плоским сеткам, сложенными обноименными ионами, и главную роль в формировании габитуса играют грани, отвечающие плоским сеткам с максимальной плотностью, считая и анионы и катионы. При низкой и различной подвижности компонентов габитусная роль обычно принадлежит граням, отвечающим плоским сеткам, сложенными одноименными ионами и главное значение приобретает плотность сеток, вычисленная по отношению к одноименным ионам; в частности ведущую роль играют слои плотнейшей упаковки анионов. При изменении кислотности среды происходит изменение подвижности и катионов и анионов, то есть при формировании кристаллов силикатов наблюдается дифференциальная подвижность.

При образовании минералов и силикатов в частности, наблюдаются два важнейших генетических типов габитусов. Первый отвечает кристаллизации в условиях значительной равномерной подвижности, что характерно для высокотемпературных метасоматических минералов, минералов глубинных магматических пород, а также легко растворимых солей, кристаллизующихся из водных растворов. Второй тип – это габитусы минералов, образовавшихся в условиях низкой подвижности, что характерно для метаморфического процесса и кристаллизации в твердой среде вообще. Вернадский указывал, что химические реакции протекают в твердой кристаллической среде, в пространственной решетке, а также при быстрой кристаллизации магматических пород в эффузионных условиях. При метасоматических и гидротермальных процессах изменение габитуса связано с чисто химическими причинами, главным образом, с кислотностью, точнее с изменением кислотности среды. Особенно резко различие этих типов габитусов сказывается при гексагональной плотнейшей упаковке.

Во втором генетическом типе наблюдаются либо характерные таблитчатые формы (корунд, гематит) либо игольчатые кристаллы при выражении гексагонального типа в решетку рутила.

То же самое относится к плотнейшей кубической упаковке при слоистом распределении катионов, как в брусите $Mg(OH)_2$ или слюдах. В первом генетическом типе теряются указанные характерные черты и габитус становится либо изотермическим (касситери в пегматитах), либо даже обратном, как например, игольчатые кристаллы корунда.

В силикатах с габитусом второго генетического типа особенно подчеркивается значение кремнекислородных радикалов цепочечного или слоистого типа, являющимися здесь бесконечными анионами. Таким образом, указанные выше, характерные габитусы отдельных подклассов относятся преимущественно ко второму генетическому типу, более распределенному для важнейших пороодообразующих минералов – силик-

атов. Знание структуры кристаллической решетки позволяет определить генетический тип габитуса данного минерала и высказывать суждения об условиях его образования. С другой стороны, учет генетического типа, характерного для данного минерала, лучше позволяет использовать его габитус для суждения о его структуре.

Как показал Вульф, важнейшую роль играет анизотропия химической связи. Почти всегда плоскости спайности отвечают тем плоским сеткам, которые сложены разноименными ионами, даже если эти сетки находятся друг от друга на наибольших расстояниях. По теории Вульфа плоскости спайности, особенно совершенной спайности, почти никогда не отвечают слоям плотнейшей упаковки анионов.

Большинство силикатов представляют собой двойные соли, в решетке которых имеются два или несколько типов катионов, занимающих особые места. Химическую роль этих солей определил Менделеев: "Чтобы видеть природу и причину образования двойных солей, достаточно взглянуть на них с той стороны (хотя она не обнимает всей сущности дела), что один из металлов таких солей (например К) легко дает кислые соли, другой (например Mg) – основные; в первом преобладают свойства резких основных элементов, во втором они ослаблены и образуемые им соли носят на себе характер кислот, например соли алюминия или магния во многих случаях действуют как кислоты. При взаимном соединении оба эти свойства соединяющихся солей как бы находят удовлетворение".

С кристаллохимической точки зрения условия, благоприятствующие образованию двойных солей обратным условиям изоморфизма, то есть образованию двойных солей благоприятствуют: увеличение разности ионных радиусов катионов; увеличение разницы в валентности; различие типа катионов.

С точки зрения образования двойных солей главные катионы, входящие в силикаты делятся на три группы (по силе основания):

1. Сильные катионы – K^+ , Na^+ , Ca^{2+} .
2. Катионы средней силы – Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} .
3. Слабые катионы – Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} и др.

Катионы первой группы образуют двойные соли с катионами третьей и отчасти второй группы; катионы третьей группы образуют двойные соли с катионами первой и второй группы: катионы второй группы могут образовывать двойные соли как с катионами третьей, так и с катионами первой группы, могут находиться с ними в изоморфных замещениях. Сильные катионы входят в двойные соли в строго определенном порядке. Так как кремниевая кислота и ее производные являются слабыми кислотами, то силикаты сильных оснований, калия и натрия в природе не встречаются в виде простых солей. Их спутником является алюминий, причем калий ведет себя активнее натрия. В случае нехватки алюминия для образования щелочных алюмосиликатов часть натрия остается без

алюминия, образуя разнообразные силикаты с другими слабыми катионами, такими как Fe^{3+} (эгирин), Ti^{4+} (астрофиллит), Zr^{4+} (эвдиалит, катаплеит), Nb^{5+} (ферсманит), Fe^{2+} (арфведсонит).

Кальцию достается остаток алюминия и он часто входит в двойные соли с Mg^{2+} , а иногда образует и самостоятельные силикаты, чаще всего волластонит.

При понижении температуры благодаря обычному повышению кислотности растворов большей частью происходит разрушение двойных солей. Сильные основания выносятся растворами и образуются богатые водой основные силикаты слабых оснований, в первую очередь глинозема (Al^{3+} в шестерной координации). При щелочных растворах двойные соли устойчивы до самых низких температур, при этом образуются силикаты богатые водой (цеолиты).

Классификация силикатов.

По Соболеву класс силикатов делится на следующие подклассы:

1. Каркасные силикаты, алюмосиликаты.
2. Метасиликаты и диметасиликаты кольцевого строения.
3. Ортосиликаты и диортосиликаты.
4. Метасиликаты с цепочечным радикалом.
5. Метасиликаты с ленточным радикалом.
6. Диметасиликаты и алюмосиликаты со слоистым радикалом.

Соболев считает, что каркасные силикаты и алюмосиликаты должны занимать первое место, так как они являются переходным звеном между оксидами и силикатами.

Каркасы не являются завершающим звеном цепи, так как их нельзя вывести из обычных радикалов слоистого типа, которые слои завершают определенный ряд.

1.8.1.1. Каркасные алюмосиликаты

Радикал $[\text{Al}_{m2} + \text{Si}_{n-m} \text{O}_{2n}]^{-m}$. Катионы – K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , реже Ba^{2+} , Rb^+ , Sr^{2+} , Cs^{2+} . Удельный вес – $2 \div 2,7$ г/см³. Твердость по шкале Мооса – $5 \div 6$. Кристаллы бесцветные, светлые. Кристаллизуются как при наиболее высоких (важнейшие магматические минералы), так и при наиболее низких температурах.

Таблица 1.7

Каркасные алюмосиликаты

Алюмосиликаты без добавочных анионов и воды H ₂ O	Алюмосиликаты с добавочными анионами	Алюмосиликаты с водой H ₂ O (цеолиты)
Группа полевых шпатов: плагиоклаз (триклинная сингония) $\text{Na}\{\text{AlSi}_3\text{O}_8\}-\text{Ca}\{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\}$	Группа скаполита (тетрагональная сингония) $3\text{Na}\{\text{AlSi}_3\text{O}_8\}-\text{Na}\{\text{Cl}_2\text{SO}_{41/2}\}-3\text{Ca}\{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\}-\text{Ca}\{\text{CO}_4\text{SO}_4\}$	Группа натролита, цеолиты. Сколецит (моноклинная сингония) $\text{Ca}\{\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Калинатровый полевой шпат (К, Na)·{AlSi ₃ O ₈ }	Группа канкринита (гексагональная сингония); канкринит $3\text{Na}\cdot\{\text{AlSiO}_4\}\cdot\text{CaCO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	Мезолит (триклинная сингония) $(\text{Ca}, \text{Na}_2)\cdot\{\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
Калиевый полевой шпат (триклинно-моноклинная сингония) К·{AlSi ₃ O ₈ }	Сульфат-канкринит $3\text{Na}\cdot\{\text{AlSiO}_4\}\cdot\text{CaCO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	Натролит (ромбическая сингония) $\text{Na}_2\cdot\{\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Калиево-бариевый полевой шпат (моноклинная сингония) К·{AlSi ₃ O ₈ }-Ba{Al ₂ Si ₂ O ₈ }	Натродавин $3\text{Na}\cdot\{\text{AlSiO}_4\}\cdot\text{NaCl}$	Эдингтонит (ромбическая сингония) $\text{Na}_2\cdot\{\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Группа нефелина (гексагональная сингония) нефелин Na·{AlSiO ₄ }-калиофелит К·{AlSiO ₄ }эвкриптит Li·{AlSiO ₄ }	Группа содалита (кубическая сингония) содалит: $3\text{Na}\cdot\{\text{AlSiO}_4\}\cdot\text{NaCl}$ или $\text{Na}_4\cdot\{\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\}\cdot\text{Cl}$ нозеан - $3\text{Na}\cdot\{\text{AlSiO}_4\}\cdot 0,5\text{Na}_2\text{SO}_4$	Томсонит (ромбическая сингония): $\text{NaCo}_2\cdot\{\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}\}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_3\text{Ca}\cdot\{\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}\}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ группа филипсита (моноклинная сингония)
Группа нефелина (гексагональная сингония) нефелин Na·{AlSiO ₄ }-калиофелит К·{AlSiO ₄ }эвкриптит Li·{AlSiO ₄ } группа лейцита (псевдокубическая сингония) лейцит К·{AlSi ₂ O ₆ } поллукс Cs·{AlSi ₂ O ₆ } анальцим Na·{AlSi ₂ O ₆ }·H ₂ O	Гаюин- $3\text{Na}\cdot\{\text{AlSiO}_4\}\cdot\text{CaSO}_4$ Лазурит $3\text{Na}\cdot\{\text{AlSiO}_4\}\cdot(\text{Ca}, \text{Na})\text{SO}_4$	Филипсит $(\text{Ca}, \text{K})_3\cdot\{\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Гармотом $(\text{Ba}, \text{K}_2)\cdot\{\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}\}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Группа пегалита (моноклинная сингония) Li·{AlSi ₄ O ₁₀ } Группа данбурита (ромбическая сингония) Ca·{B ₂ Si ₂ O ₈ } Группа эпидидилита (моноклинно-ромбическая сингония) – Na·{BeSi ₃ O ₇ ·(F, OH)}	Группа лейфита (гексагональная сингония) Na·{AlSi ₅ O ₁₂ }·NaF Группа уссингита Na·{AlSi ₁₃ O ₈ }·NaOH	Группа жисодита (Ca, K ₂)·{Al ₂ Si ₂ O ₈ }·4H ₂ O Группа ломонтита (моноклинная сингония) Ca·{Al ₂ Si ₄ O ₁₂ }·4H ₂ O Группа хабазита (триклинная сингония) хабазит – (Ca, Na)·{Al ₂ Si ₄ O ₁₂ }·6H ₂ O Гмеленит – Na ₂ Ca·{Al ₂ Si ₄ O ₁₂ }·6H ₂ O Группа гейладита (листоватые цеолиты)

1.8.1.2. Метасиликаты и диметасиликаты с радикалами кольцевого строения

Радикал-кольцо $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$, возможно также $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$, и двойные кольца типа $[\text{Si}_{12}\text{O}_3]^{12-}$, а также слои из четверных колец $[\text{Si}_2\text{O}_5]^2$. Удельный вес от 2,8 г/см³. Нередко окрашены. Данные метасиликаты характерны для ультращелочных магматических пород, метаморфических пород и отчасти пегматитов.

Т а б л и ц а 1 . 8

Метасиликаты и диметасиликаты с радикалом кольцевого строения

Тип катиона	Силикаты без добавочных анионов	Силикаты с добавочными анионами O^{2-} , F^{1-} , OH^-	Силикаты с другими анионами	Силикаты с водой H_2O
R^{4+}	Группа бенитоита (гексагональная сингония) $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$	Группа велерита (Na, Ca)·(Ca, Mn, Fe) (Zr, Nb, Ti)·(F, OH·O) ₃ · $[\text{Si}_3\text{O}_9]$	Группа эвдиалита (тригональная сингония) Na_3CaFe_2 $\text{Zr}·[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\text{Cl}$	Группа катаплеита $\text{Na}_2\text{Zr}·[\text{Si}_3\text{O}_9]·2\text{H}_2\text{O}$
R^{2+}	Группа воллостонита (триклинная сингония) Волластонит $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$	Группа куспидина (моноклинная сингония) $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]·3\text{CaF}_2$	Группа фриделита (тригональная сингония) Фриделит: Mn_3 $[\text{Si}_3\text{O}_9]·0,5\text{MnCl}_2·3\text{H}_2\text{O}$	Группа кресмореита $\text{Ca}_2 [\text{Si}_3\text{O}_9]·n\text{H}_2\text{O}$

1.8.1.3.Ортосиликаты и диортосиликаты

Радикал – отдельный тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и двойные тетраэдры $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$. Удельный вес высокий, более 3,2 г/см³.

Твердость по шкале Мооса – 6÷8. Нередко интенсивно окрашены. Характерны преимущественно для высоких и средних температур (магматические и метаморфические минералы).

Т а б л и ц а 1 . 9

Ортосиликаты и диортосиликаты

Тип катиона	Силикаты без добавочных анионов	Силикаты с добавочными анионами O^{2-}	Силикаты с ионами F^{1-} , OH^-	Силикаты с другими анионами
1	2	3	4	5
R^{4+}	Группа циркона (тетрагональная сингония) $\text{Zr}·[\text{SiO}_4]$ и др.	Группа сфена (моноклинная сингония) $\text{CaTiO}·[\text{SiO}_4]$	Подгруппа ставролита (ромбическая сингония) $2\text{Al}_2\text{O}·[\text{SiO}_4]$ $\text{Fe}(\text{OH})_2$	Группа зушинита (кубическая сингония) $\text{Al}_{12}(\text{OH}, \text{F})_{18}\text{Cl}·[\text{AlSi}_4\text{O}_{16}]·[\text{SiO}_4]$ Группа кресмореита $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]·n\text{H}_2\text{O}$

Окончание табл. 1.9

1	2	3	4	5
R ³⁺	Группа тортвейтита (моноклинная сингония) (Sc, Y) ₂ Таленит: Y ₂ [Si ₂ O ₇] Группа эвлитина (кубическая сингония) Bi ₄ [SiO ₄] ₃	Группа дистена (триклинная сингония) Al ₂ O[SiO ₄] Группа андалузита (ромбическая сингония) андалузит: AlOAl [SiO ₄] Виридин: (Al, Fe, Mn)(O, OH) Al[SiO ₄]	Группа топаза (ромбическая сингония) Al ₂ (F, OH) ₂ SiO ₄ Подгруппа плазолита (кубическая сингония) Ca ₃ Al ₂ (OH) ₄ [SiO ₄] ₂	
R ³⁺	Группа граната (кубическая сингония) альмадинпироп (Fe, Mg) ₃ Al ₂ [SiO ₄] ₃ Спессартин-альмандин: (Mn, Fe) ₃ Al ₂ [SiO ₄] ₃	Группа силимонита (ромбическая сингония) Силлиманит: AlOAl [SiO ₄] Муллит: 6AlOAl [SiO ₄] ₂ ·2AlO _{0,5} Al ₂ O ₄	Группа везувиана (тетрагональная сингония) Ca ₁₀ Al ₄ (Mg, Fe) ₂ (OH, F) ₄ ·[Si ₂ O ₇] ₂ [SiO ₄] ₅	
R ²⁺	Гроссуляр-андрадит: Ca ₃ (Al, Fe)[SiO ₄] ₃ Уваровит: Ca ₃ Cr[SiO ₄] ₃ Шорломит: Ca ₃ (Fe, Ti) ₂ [(Si, Ti)O ₄] ₃	Группа сапфирина (моноклинная сингония) Al ₂ O[SiO ₄] ₂ ·Mg Al ₂ O ₄	Группа эпидота (ромбо-моноклинная сингония) Цоизит (ромбическая сингония) Ca ₄ Al ₆ [OH] ₂ O ₃ ·[Si ₂ O ₇] ₃ Эпидот (моноклинная сингония) Ca ₄ (Al, Fe) ₆ [OH] ₂ O ₃ ·[Si ₂ O ₇] ₃	Группа бриттолина (гексагональная сингония)
R ²⁺	Группа мелилита (тетрагональная сингония) Мелилит: Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ – Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (ромбическая сингония) Группа оливина (ромбическая сингония) Оливин: (Mg, Fe) ₂ [SiO ₄] Ларнит (моноклинная сингония) Ca ₂ [SiO ₄] Монтichelлит: Ca(Mg, Fe) ₂ [SiO ₄]	Группа юмита (моноклинная и ромбическая сингония) Аорбергит: Mg ₂ [SiO ₄] ₂ ·Mg(F, OH) ₂ Хондродит: 2Mg ₂ [SiO ₄] ₂ ·Mg(F, OH) ₂	Пьемонтит Ca ₄ (Al, Mn) ₆ [OH] ₂ O ₃ ·[Si ₂ O ₇] ₃ Ортит (Ce, Ca) ₄ (Al, Mg, Fe)[OH] ₂ O ₃ [Si ₂ O ₇] ₃	Тиллеит Ca ₂ SiO ₄ ·CaCO ₃

1.8.1.4. Метасиликаты с цепочечным радикалом

Радикал – бесконечная цепочка из кремнекислородных тетраэдров $[SiO_3]^{2-}$. Возможны только низшие сингонии.

Характерен призматический габитус и спайность по призме. Удельный вес такой же как и у ортосиликатов. Соляная кислота не разлагает метасиликаты. Преимущественно высокотемпературные минералы, в том числе породообразующие минералы-силикаты пироксены.

Т а б л и ц а 1 . 1 0

Метасиликаты с цепочным радикалом

Силикаты без добавочных анионов		Силикаты с добавочными анионами O^{2-} , OH^-
1	2	3
Группа пироксена Подгруппа ромбического пироксена: $(Mg, Fe)_2[Si_2O_6]$ Подгруппа моноклинного пироксена: Диопсид-геденбергит: $Ca(Mg, Fe)[Si_2O_6]$ Эгирин: $NaFe[Si_2O_6]$ Федорович: $Ca(Fe, Mg)[Si_2O_6]$ – $NaFe[Si_2O_6]$ Жадеит: $NaAl[Si_2O_6]$ Сподумен: $LiAl[Si_2O_6]$	Авгит: $Ca(Mg, Fe)[Si_2O_6]$ – $Ca Fe[AlSiO_6]$ до 50%	Рамзаит (ромбическая сингония): $Na_2Ti_2O_3[Si_2O_6]$ Ильваит: $CaFe_2Fe[OH]O_2[Si_2O_6]$ Кентролит (ромбическая сингония): $Pb_3 [Si_3O_9] \cdot 2Mn_2O_3$ Меланотекит: $Pb_3 [Si_3O_9] \cdot 2Fe_2O_3$

1.8.1.5. Метасиликаты с ленточными радикалами

Радикал – бесконечная лента из шестерных колец кремнекислородных тетраэдров $[Si_4O_{11}]^{6-}$. Обязательно присутствие анионов OH^- , F^- и O^{2-} одному на кольцо ленты, дополняющих формулу до метасиликата. Габитус кристаллов призматический до игольчатого менее выражен в алюмосиликатах. Спайность по призме с углом 124° .

Удельный вес такой же как и у минералов второго класса. Данные минералы преимущественно средних и даже низких температур. Сюда же относится водосодержащий магматический минерал – роговая обманка.

Таблица 1.11

Метасиликаты с ленточными радикалами

Силикаты	Алюмосиликаты
Группа амфибола: Подгруппа ромбических амфиболов: Антрофиллит – $(Mg, Fe)_7 \cdot [OH]_2 \cdot [Si_8O_{22}]$	Жедрит – $(Mg, Fe)_5 \cdot (Al, Mg)_2 \cdot [OH]_2 \cdot [(Al, Si)_2 \cdot Si_8O_{22}]$
Подгруппа моноклинных амфиболов: Грюнерит – $(Fe, Mg)_7 \cdot [OH]_2 \cdot [Si_8O_{22}]$	Роговая обманка – $Ca_2 \cdot (Mg, Fe)_5 \cdot (OH, F)_2 \cdot [Si_8O_{22}]$ –
Тремолит-актинолит – $Ca_2 \cdot (Mg, Fe)_5 \cdot [OH]_2 \cdot [Si_8O_{22}]$	$NaCa_2 \cdot (Mg, Fe)_4 (Fe, Al) \cdot (OH, F)_2 \cdot [Al_2Si_6O_{22}]$ более 50%
Рибекит-родузит – $Na_2 \cdot (Fe, Mg)_3 \cdot Fe_2 \cdot [OH]_2 \cdot [Si_8O_{22}]$	Катафит – $Na_2Ca \cdot (Mg, Fe)_4 (Fe, Al) \cdot (OH, F)_2 \cdot [AlSi_7O_{22}]$
Литиевый глакоуфан – $(Li, Na)_2 \cdot (Mg, Fe)_3 \cdot (Al, Fe)_2 \cdot [OH]_2 \cdot [Si_8O_{22}]$	
Рихтерит – $Na_2Ca \cdot (Mg, Mn)_5 \cdot [OH]_2 \cdot [Si_8O_{22}]$	

1.8.1.6. Диметасиликаты со слоистым радикалом

Радикал – бесконечный слой, построенный из шестерных колец кремне-кислородных тетраэдров направленных вершинами в одну сторону $[Si_2O_5]^{2-}$ причем Si^{4+} нередко (до половины) замещается ионом Al^{3+} . Характерна весьма совершенная спайность. Габитус пластинчатый псевдогексагональный. Резко пониженная твердость. Обязательно присутствие добавочного или OH^- -иона, или иона F^- (по одному на кольцо). Удельный вес такой же как и у метасиликатов 2-го класса. При разложении не выделяют студенистой кремнекислоты. Характерны для средних и низких температур, и только биотит является высокотемпературным минералом.

Таблица 1.12.

Диметасиликаты со слоистым радикалом

Силикаты		Алюмосиликаты	
С минимальным содержанием OH^- -ионов	С добавочными слоями OH^- -ионов	С минимальным содержанием OH^- -ионов	С добавочными слоями OH^- -ионов
1	2	3	4
Группа талька:	Группа каолинита: $Al_2[OH]_4 \cdot [Si_2O_5]$	Группа слюд:	Группа хлоритов: $(Mg, Fe)_2(Al, Fe) \cdot [OH]_4 \cdot [AlSiO_5]$ –
Тальк – $Mg_3[OH]_2 \cdot [Si_4O_{10}]$	Группа антигорита: $Mg_3[OH]_4 \cdot [Si_2O_5]$	Мусковит: $KAl_2[OH]_2 \cdot [AlSi_3O_{10}]$	$(Mg, Fe)_3 \cdot [OH]_4 \cdot [Si_2O_5]$ 60%
Пирофиллит – $Al_2[OH]_2 \cdot [Si_4O_{10}]$	Непуит: $Ni_3[OH]_4 \cdot [Si_2O_5]$	Парагонит: $NaAl_2[OH]_2 \cdot [AlSi_3O_{10}]$	
		Биотит: $K \cdot (Mg, Fe, Al)_{3-2,5} (OH, F)_2 \cdot [AlSi_3O_{10}]$	

1.8.1.7.Изоморфизм в структуре силикатов

Высокая температура образования большинства силикатов и сложность строения кристаллической решетки, допускающая значительные изменения ее размеров без разрушения, благоприятствуют широкому развитию в силикатах различных изоморфных замещений. С изоморфизмом связано важное свойство силикатов – образовывать ряды кристаллов смешанного состава. Если два вещества образуют непрерывный ряд смешанных кристаллов, то такой изоморфизм называется совершенным, если образуется ряд смешанных кристаллов с разрывом, то изоморфизм – несовершенный. Понятие изоморфизма идентично физико-химическому понятию твердых растворов.

С точки зрения химизма и строения кристаллической решетки для кристаллов ионного типа различают следующие случаи изоморфизма и образования смешанных кристаллов:

1. Изовалентный изоморфизм – в кристаллической решетке происходит замена ионов одинаковой валентности.

2. Гетеровалентный изоморфизм – в кристаллической решетке происходит замена ионов разной валентности, причем электростатический баланс восстанавливается:

а) путем одновременной замены другого типа ионов, так что сумма валентности замещаемых пар равна, например, по схеме $\text{NaSi}-\text{CaAl}$;

б) путем изменения числа ионов в кристаллической решетке, например, по схеме: $\text{Mg}_3 - \text{Al}_2$ или $\text{Na Al} - \text{Si}$.

3. Изоморфизм особого рода – в кристаллической решетке одного вещества включены слои или блоки другого вещества субмикроскопических размеров.

Наиболее простым случаем является изовалентный изоморфизм. Химические формулы изоморфных веществ совершенно подобны, отличаясь лишь одним ионом, преимущественно катионом, например: $\text{Mg}_2\text{SiO}_4-\text{Fe}_2\text{SiO}_4$.

Возможность и пределы изовалентного изоморфизма зависят: от свойств замещаемых ионов – ионного радиуса и типа иона; от внешних факторов равновесия.

Способность ионов к взаимозамещению в кристаллической решетке при одинаковой валентности и типа ионов убывает с увеличением

разности ионных радиусов: при $\frac{r_1 - r_2}{r_2}$ – до 15% изоморфизм является

совершенным: при этом образуется непрерывный ряд твердых растворов не наблюдается. Непрерывные ряды смешанных кристаллов или твердых растворов образуются при кристаллизации при низких температурах их водных растворов. Увеличение разности радиусов до 25-40% приводит к ограниченному изоморфизму.

При $\frac{r_1 - r_2}{r_2} > 25 \div 40\%$ смесимость минералов становится несовершен-

ной уже при температуре плавления. При низкой температуре смесимость становится равной нулю. Случаи близости радиусов, отвечающие совершенному изоморфизму при одинаковом типе ионов очень редки и связаны с лантаноидным сжатием. Более существенное значение имеют пары ионов, относящиеся к разным типам, но обладающие совершенным изоморфизмом, особенно важнейшая в силикатах пара $Mg^{2+}-Fe^{2+}$ и пары $Mg^{2+} - Ni^{2+}$, $Fe^{2+} - Mn^{2+}$. Для пары $Mg^{2+} - Mn^{2+}$ изоморфизм стоит на грани несовершенного и нередко наблюдается соответствующий разрыв. Характерны отношения первых трех катионов к катиону Ca^{2+} . Для пары $Mn^{2+} + Co^{2+}$ изоморфизм приближается к совершенному и образуются смеси в широких пределах (родонит) или даже непрерывными рядами. С Mg^{2+} и Fe^{2+} широкий изоморфизм возможен лишь при очень высокой температуре. Изоморфная замена анионов в силикатах играет меньшую роль. Принадлежность катионов к разным типам затрудняет их изоморфную замену, причем наименее благоприятным случаем является замена катионов типа благородного газа на катион типа купро.

Влияние химического состава и структуры соединения на изоморфизм сводится к следующему:

1. Увеличение поляризуемости аниона затрудняет изоморфную замену катионов разного типа, так как они обычно образуют соединения с разной структурой кристаллической решетки.

В связи с этим в сульфидах изоморфизм ограничен, а силикаты находятся в благоприятных условиях, занимая переходное положение между оксидами и солями более сильных кислот.

2. Увеличение радиуса аниона, а также наличие других, кроме замещаемых, катионов, то есть усложнение состава соединения и увеличение размеров этих катионов благоприятствует изоморфному замещению, что расширяет развитие изоморфизма в силикатах. Примером является изоморфизм пары $Al^{3+}-Fe^{3+}$, весьма ограниченный в оксидах Al_2O_3 и Fe_2O_3 и совершенный в кальциевых гранатах и в некоторых других силикатах кальция. Благодаря сложности решетки и большому радиусу катиона Ca^{2+} .

3. Наличие в кристаллической решетке крупных пустот в прочном каркасе благоприятствует изоморфизму.

4. Большое значение имеет смена координационного числа в кристаллической решетке, сильно затрудняющая изоморфные замещения. Примером является различный характер изоморфного замещения алюминия. Когда алюминий находится в шестерной координации, то он нередко замещается катионами Fe^{3+} , Se^{3+} , а также Mg^{2+} . В четверной координации такая замена катиона Al^{3+} не происходит, однако характерна замена $Al^{3+} - Si^{4+}$.

Академиком Ферсманом в свое время была установлена полярность изоморфизма, под которой он понимал различие в поведении ионов A при замене ионов B и наоборот.

Для случая изовалентного изоморфизма приводит следующие правила:

а) при одинаковом типе иона катионы меньшего радиуса легче входят в решетку соединения с катионами большего радиуса, чем наоборот;

б) при разном типе катионы типа купро легче входят в решетку соединения с катионами т особенно с катионами благородных газов, чем наоборот.

В структуре силикатов, кроме кремнекислородных радикалов, нередко принимают участие другие анионы, простые и комплексные, а именно OH , O^{2-} , не входящие в кремнекислородные тетраэдры, F^- , реже Cl , $[\text{CO}_3]^{2-}$ редко $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{MoO}_4]^{2-}$, $[\text{AsO}_3]^{3-}$, S^{2-} . По химической роли анионы, входящие в состав силикатов, делятся на две группы: анионы более слабых кислот, чем кремниевые, $-\text{O}^{2-}$ и OH^- ; анионы более сильных кислот, куда относятся все остальные анионы.

Так как кремниевая кислота относится к наиболее слабым, то основные силикаты будут характерны для наиболее слабых оснований и то в условиях низких температур, особенно для Al^{3+} и меньше для Mg^{2+} . Основные соли более сильных оснований, в частности Ca^{2+} весьма редки и образуются в условиях сильно щелочной среды.

Добавочные анионы O^{2-} , не связанные с кремнием входят в минералы только с наиболее слабыми основаниями Ti^{4+} , Al^{3+} , Nb^{5+} , Fe^{3+} , V^{3+} и исключительно редко с двухвалентными катионами. Различие в химической роли – анионов O^{2-} и OH^- выражается в отношении к условиям образования минералов. Анионы O^{2-} характерны для высоко- и среднетемпературных минералов, анионы OH^- – для низкотемпературных.

Все остальные приведенные анионы являются радикалами более сильных кислот, что кремниевая и усиливают последнюю. Вхождение анионов сильных кислот в минералы наблюдается совместно с более сильными основаниями. F^- наиболее характерен для силикатов Mg^{2+} , Li^+ , Ca^{2+} , хотя встречается и в силикатах Al^{3+} , образующихся в результате высокой концентрации фтора при отсутствии сильных катионов. Примером является минерал топаз.

Комплексный анион ортофосфат $[\text{PO}_4]^{3-}$ известен совместно с редкоземельными элементами (минерал бритоцит) и натрием (минерал мурманит). Карбонат-анион $[\text{CO}_3]^{2-}$ – более распространен в силикатах и всегда входит в состав вместе с катионом Ca^{2+} в виде частицы CaCO_3 , хотя никаких подобных молекул в кристаллической решетке не имеется. Анионы наиболее сильных кислот входят в силикаты с более сильными основаниями, например, анион $[\text{SO}_4]^{2-}$ с Na^{2+} , реже с Ca^{2+} , Cl^- , с Na^+ . Анион сульфид S^{2-} редкий в силикатах анион и входит в состав лишь одного

редкого силиката – гельвина совместно с характерными для класса сульфидов катионами – Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} .

Кристаллохимическое положение анионов в решетке силикатов связано с величиной их ионного радиуса. Добавочные анионы O^{2-} , как и почти равные им по радиусу анионы OH^- , F^- , а также молекулы воды в кристаллогидратах, занимают определенное положение в общей плотнейшей упаковке кислородов, иногда образуя отдельные слои, например в разайте O^{2-} или каолине OH^- , чаще располагаясь между кислородами, входящими в кремнекислородный радикал (фен, топаз, слюды, группа юмита). Вследствие близости радиусов анионов O^{2-} , OH^- , F^- нередко наблюдаются изоморфные замещения указанных ионов. Чаще всего наблюдается изоморфизм $OH^- - F^-$.

Так как эти анионы имеют близкие радиусы, но и одинаковую валентность. Однако вследствие различной химической роли этих анионов, этот изоморфизм ограничен: для силикатов очень слабого основания (глинозема) группа OH^- почти не замещается фтором; наоборот, в сравнительно редких фторсиликатах кальция (куспидин) и силикатах лития (литиевые слюды, турмалин) анион F^- почти не замещается OH^- . Наиболее характерен указанный изоморфизм в силикатах магния, причем вероятность замены аниона OH^- на F^- резко понижается для низкотемпературных силикатов; например, такая замена невозможна в серпентине и группе хлорита и вообще в силикатах, где анионы OH^- слагают отдельные слои плотнейшей упаковки.

Изоморфизм и $O^{2-} - OH^-$ и $O^{2-} - F^-$ ограничен условием компенсации валентности. Замена гидроксила OH^- на O^{2-} чаще всего происходит по схеме: $Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-}$.

Такой процесс протекает в силикатах при повышении температуры в условиях свободного доступа кислорода, особенно в биотите и роговой обманке, причем эти минералы являются исключением, так как их формирование, возможно лишь за чет изменения других определенных минералов.

Изоморфная замена O^{2-} на гидроксил OH^- и F^- является возможной в значительных пределах лишь для анионов O^{2-} , не входящих в кремнекислородные тетраэдры.

Крупные комплексные анионы в решетке силикатов могут занимать два различных положения:

1. Крупные анионы находятся в больших пустотах решетки совместно с катионами и кислороды комплексов входят в общую плотнейшую упаковку. Это характерно для целого ряда комплексных алюмосиликатов – групп содалита, скаполита, канкринита. Здесь наблюдается очень широкий изоморфизм анионов, например, $CCl^- - CO_3^{2-} - SO_4^{2-}$ в скаполитах.

2. В общей плотнейшей упаковке кислородов наблюдается как бы чередование кремнекислородных тетраэдров или производных от них радикалов радикалами других кислот, то есть в данном случае образуются настоящие двойные соли с двумя или более анионами – карбонато-силикаты (спурит, тиллеит, скоутит), карбонасульфосиликаты (гаусманит).

Изоморфизм анионов здесь не характерен, так как мы имеем дело с обычным типом структур.

Изоморфизм кремнекислородных тетраэдров с другими анионами наблюдается очень редко и в очень узких пределах.

Этот редкий изоморфизм особого ряда, так как вызван субмикроскопическими вростками минералов сходной структуры, например, ксенотима в цирконе. В большинстве случаев, другие анионы занимают в решетке силикатов особые места и возможность их переменного содержания связано с изоморфной заменой их друг другом, а не тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

1.8.1.8. Твердость силикатов

Твердость любых кристаллов связана с энергией кристаллической решетки. Силикаты как соли наиболее слабой кремниевой кислоты, относятся к числу очень твердых минералов и по своей средней твердости уступают лишь оксидам и превосходит в этом отношении все другие соли. В решетке силикатов имеются различные типы кремнекислородных радикалов однако твердость мало изменяется при изменении характера радикала и весьма незначительно понижается от ортосиликатов к силикатам с прогрессивной ассоциацией кремнекислородных тетраэдров: например, твердость форстерита 6-7, твердость энстатита и антофалита 5,5-6, для тефронта – 6 и родонита 5,5-6,5 разница совсем исчезает. Эта закономерность нарушается при переходе к радикалам слоистого типа, где очень низкая, вплоть до:

1. Твердость является кажущейся и связана с резкой анизотропией кристаллической решетки.

Как показал академик Ферсман, твердость кристаллов, содержащих одинаковый анион, зависит от следующих факторов:

1. От валентности катиона, возрастая с ее увеличением;
2. От ионного радиуса катиона, возрастая с уменьшением радиуса;
3. От координационного числа катиона, увеличиваясь с увеличением последнего.

Относительно меры твердости не существует единого мнения.

Так, Шатольд считает, что приблизительной мерой твердости силикатов служит плотность упаковки структуры. Однако это положение справедливо, когда плотность упаковки уменьшается с увеличением радиуса или с увеличением координационного числа, но не оправдывается при переходе к структуре иного типа, в частности к каркасным алюмо-

силикатам. Если с переходом от ортосиликатов к ленточным метасиликатам наблюдается некоторое незначительное понижение твердости, то твердость алюмосиликатов каркасного типа полностью определяется их составом и четверной координацией алюминия.

Академик Ферсман установил общее правило о связи твердости с энергией кристаллической решетки, что одновременно учитывает роль валентности и ионного радиуса, но здесь остается неучтенной значение координации. Наибольшая твердость принадлежит силикатам тех катионов, для которых отношение $r_K : r_A$ отвечает нижнему пределу устойчивости присущей им координации. Таковы минералы бериллия (в четверной координации) – фенакит, алюминия (в шестерной координации) – топаз; циркония (в восьмерной координации) – циркон. Для этих силикатов твердости равна 8, то есть возрастание ионного радиуса компенсируется возрастанием валентности и координации числа.

Влияние координационного числа пролеживается на силикатах, содержащих алюминий. Переход Al к четверной координации резко снижает твердость последних и если твердость алюмосиликатов колеблется в пределах 5,5-6,0, то твердость соответствующих силикатов алюминия (жадеита и гроссуляра) равна 6,5÷7,5. Изменение координационного числа компенсирует в отношении твердости увеличение ионного радиуса на 50%. Твердость, таким образом, оказывается одним из важных признаков для определения координации алюминия в силикатах с неизученной структурой.

Влияние величины ионного радиуса обнаруживается в ряде силикатов, если сравнивать минералы, содержащие различные катионы в одинаковой координации, например фортерит и монтichelлит, где замена половины ионов Mg^{2+} на ионы Ca^{2+} приводит к резкому снижению твердости с 7 до 5.

Однако эта разница скрывается при изменении координационного числа (5,5 и 3-6), например в паре энстатит-диопид, где аналогичная замена сопровождается изменением координационного числа кальция 6 до 8. Замена катиона Al^{3+} на катион F^{3+} приводит к значительному снижению твердости, например, в ряде гроссуляр-андрадит. Присутствие воды в структуре несколько снижает твердость силикатов. В случае конституционной воды это связано уменьшением валентности аниона, например, корунд-9, диапор-7. В случае между катионом и анионом или вследствие расстояний, либо в результате уменьшения координационного числа по отношению к ионам кислорода (часть вершин координационных полиэдров занимают молекулы воды). Например, твердость цеолитов ниже, чем полевых шпатов. Но понижение твердости силикатов, содержащих воду, сравнительно невелико. Например, гроуляр-7, эпидот-6-6,5, а водные лейцит-5,5 и анальцит-5.

Твердость резко понижается в силикатах слоистой структуры.

Особенно низкая твердость, равная 1, характерна для настоящих слоистых решеток, где связь между отдельными слоями осуществляется остаточными силами, например, в тальке и пирофиллите. Большая твердость наблюдается в слюдах (2-2,5), где слои связаны крупными катионами калия, и еще выше в слюдах, в которых катионы калия заменены кальцием.

Твердость силикатов с резко выраженной анизотропией кристаллической решетки понижена, как например, у дистена.

В зависимости от состава и структуры все силикаты по твердости можно разделить на пять групп:

1. Твердость высокая, равная 7÷8, – силикаты алюминия в шестерной координации, бериллия, циркония в восьмерной координации.

2. Твердость средняя, равная 6-7, – силикаты магния, железа, кальция при координационном числе больше 6; силикаты алюминия, содержащие воду.

3. Твердость ниже средней, равной 5-6, – алюмосиликаты каркасного типа; силикаты кальция с координационным числом, равным 6, циркония с координацией 6, силикаты меди и цинка с низким координационным числом.

4. Твердость низкая, равная 3-5, – силикаты свинца с шестерной координацией и большим ионным радиусе; пластинчатые цеолиты и цеолиты, богатые водой, (хабазит), апофиллит, хрупкие слюды.

5. Твердость очень низкая, равная 1-3, – диметасиликаты слоистой структуры.

Удельный вес кристаллов ионного типа зависит от атомной массы ионов, входящих в их состав; ионных ресурсов; от валентности ионов; от структуры кристаллической решетки.

1.8.1.9. Вода в силикатах

В структуре силикатов существует несколько типов воды. Конституционная вода входит в нее в виде отдельных ионов. Химическая роль этой воды была определена еще Менделеевым: «Составляя типический пример основных гидратов, едкий натр в отличие от многих других основных окислов, легко дает кислые соли с многими кислотами например (NaHSO_4 , NaHCO_3) и вовсе не образует основных солей, тогда как менее энергичные основания, например, окиси меди и свинца, дают легко основные соли, а трудно – соли кислые. Эту способность давать кислые соли, особенно с многоосновными кислотами, можно объяснить энергичностью основных свойств едкого натра и малым развитием этих свойств в основаниях, легко образующих основные соли. Способность основания давать кислые и основные соли составляет его характеристику, как способность давать соединения с водородом составляет характерное свойство элементов». Кристаллическое положение водорода в основных и кислых солях отличается по его связи с кислородными атомами и по отношению к

комплексным анионам. В основных солях атом водорода связан лишь с одним атомом кислорода в группу OH^- и связь с другими атомами кислорода гораздо слабее; ион гидроксила, то есть атом кислорода, с которым связан водород, не входит в комплексный анион или радикал. В типичных кислых солях и кислотах атом водорода вызывает два атома кислорода, причем усилия обеих связей близки между собой, атомы кислорода, связанные с водородом, входят в комплексный анион. Важным критерием для отличия группы OH , где H связан лишь с одним атомом кислорода, является уменьшение расстояния между последними. Однако этот признак не всегда дает определенные результаты, так как этот признак мало пригоден для различения слабых оснований от слабых кислот.

Более надежным кристаллохимическим признаком является установление комплексных анионов и отношение к ним водорода. Конституционная вода, входящая в кристаллическую решетку в виде ионов OH^- наиболее устойчива по отношению к нагреванию, выделяясь в разных соединениях при температурах от 300°C ($\text{Al}(\text{OH})_3$) и более 1000°C (NaOH не отщепляет воду до температуры кипения при 1388°C). Температура отщепления воды, а значит и разрушения решетки, увеличивается с увеличением щелочности катиона и уменьшением содержания воды. Слабейшие основания, особенно устойчивые по отношению к гидролизу, и наиболее обычные в природе, разрушаются при самых низких температурах. Понижение температуры термического разложения связано также с заменой катиона типа благородного газа на тип железа или купро. Ионы водорода H^+ менее устойчивы по отношению к нагреванию и их выделение из решетки происходит при довольно низких температурах (H_3BO_3 разлагается при 230°C).

Распространенность и значение кислых солей (минералов) в природе по сравнению с основными невелики.

Конституционная вода принимает участие во многих силикатах. Исследования показали, что во всех структурно изученных силикатах водород входит в анион OH^- , не связанный кремнекислородными тетраэдрами, то есть это силикаты представляют собой с химической точки зрения основные соли. Ионы OH^- здесь всегда связаны со слабыми основаниями, чаще всего с катионами Mg^{2+} и Al^{3+} , а также с Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , V^{3+} , иногда с Be^{2+} . Связь OH^- катионами Ca^{2+} может быть только в нескольких редких случаях, когда силикаты образуются в специфических условиях повышенной щелочности среды.

Ионы OH^- по своему размеру близки к иону O^{2-} и занимают аналогичное положение в кристаллической решетке. В одних случаях ионы OH^- лишь дополняют слои плотнейшей упаковки, чередуясь с атомами кислорода; в других случаях – слагают самостоятельные слои, причем, эти два типа силикатов резко отличаются по термической устойчивости. Подобное дополнение кислородных слоев обязательно в тех случаях, когда

кремнекислородный радикал имеет форму ленты или слоя из шестерных колец. В кристаллическую решетку этих силикатов обязательно входит ион OH^- , по одному на каждое шестерное кольцо; в некоторых случаях эти ионы замещаются на ионы F^- или O^{2-} , не входящие в радикал.

Можно считать установленным, что силикаты кислого строения среди минералов являются редким исключением и конституционная вода входит в их решетку исключительно в виде иона OH^- . Кислые соли известны среди силикатов, но только для сильных оснований, особенно калия. Однако последние неустойчивы к гидролизу, поэтому не встречаются среди минералов. Калий и натрий входят в природные силикаты в виде двойных солей и указанные кислые соли получаются только искусственно. Установлено, что вода в кристаллической решетке силикатов может быть в виде катионов оксония H_3O^+ . Это характерно для гетерополикислот (фосфорно-вольфрамовой и др.) и для некоторых органических кислот, например, щавелевой $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{HO}^+]_2^+ \cdot [\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$. Ион оксония H_3O^+ может замещаться на близкие по размеру катионы, особенно калием.

Однако нестойкость оксония и термическое отщепление воды, протекающее по схеме: $\text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$, позволяет отнести эту воду к переходному конституционно-кристаллизационному типу. Этот тип воды входит в состав силикатов слоистого типа в гидрослюдах, где ион H_3O^+ замещает удаленные ионы калия K^+ .

Другим типом воды является кристаллизационная вода, входящая в состав кристаллогидратов. Кристаллогидраты образуются при сочетаниях ионов, не соответствующих друг другу по силе основных и кислотных свойств, то есть в солях слабого основания и сильной кислоты и сильного основания со слабой кислотой. Это положение лежит в основе понимания химической роли кристаллизационной воды. В первом случае вода как бы усиливает основные свойства катиона и такие кристаллогидраты относятся к катионному типу. Во втором случае вода усиливает кислоту и такая вода относится к анионному типу.

Катионный тип воды хорошо выражен в таких кристаллогидратах как $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где каждый катион Mg^{2+} окружен 6 молекулами воды и образует с ними комплексный ион $[\text{Mg}^{2+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^2$. Анионный тип кристаллогидратов не обладает столь характерным строением, но главной чертой этих кристаллогидратов является связь каждой молекулы воды с несколькими катионами, так что решетка имеет координационное строение, но в ней нет обособленных комплексов $[\text{R} \cdot \text{H}_2\text{O}]^{\text{K}^+}$. Кристаллогидратами анионного типа являются большинство природных боратов и сода.

Термическая диссоциация кристаллогидратов с выделением воды происходит при температурах более низких, чем кристаллов с конституционной водой. В кристаллогидратах анионного типа термическая

диссоциация начинается при температуре 200-400°C и затягивается почти до 600°C, как в минерале диоптазе. В одних случаях обезвоживание происходит в узком температурном интервале с резко выраженным эндотермическим пиком на дифференциальной кривой нагревания. Отдача воды сопровождается разрушением кристаллической решетки и образованием новой фазы безводного соединения или менее богатого водой кристаллогидрата отдающего воду при более высокой температуре. В других случаях отдача воды происходит не разу и не ступенчато, а растягивается на большой температурный интервал, причем ее выделение полностью или до определенного предела происходит без нарушения кристаллической решетки. Последнее является признаком цеолитной воды, названной по соответствующей группе силикатов – цеолитов. Обезвоженные цеолиты легко вновь поглощают воду и другие вещества, в том числе и органического происхождения. Цеолитный характер может иметь лишь вода анионного типа. Так как молекулы цеолитной воды занимают в кристаллической решетке определенное положение, вода, входит в такие минералы в определенном количестве, так же как и в прочие кристаллогидраты, являясь подтипом кристаллизационной воды. Кристаллизационная вода в силикатах, представляющих собой высокотемпературные минералы, имеет меньшее значение, чем в других классах, но количество таких силикатов все-таки велико. Кристаллогидраты относятся исключительно к анионному типу, так как кремниевая кислота относится к числу наиболее слабых. Кристаллизационная вода силикатов большей частью имеет цеолитный характер, вследствие того, что находится в полостях решетки, соединенных сквозными каналами и легко выделяется без разрушения прочного силикатного каркаса. Такая вода характерна для каркасных алюмосиликатов, к которым относятся цеолиты. Межплоскостная вода относится к переходному кристаллизационно-адсорбционному подтипу. Такая вода была установлена в силикатах с типичной слоистой решеткой, имеющих особенно большое значение в почвенном комплексе (монтмориллонит). Термическая диссоциация таких силикатов происходит при низких температурах и постоянно и часто этой воде приписывают цеолитный характер.

Обычная адсорбционная вода удерживается на гранях кристалла и содержится в значительных количествах в коллоидных системах.

В настоящее время доказано, что большая часть реакций минералообразования, все реакции силикатов происходят в присутствии избытка воды, и образование минералов, содержащих воду, зависит от соотношения других компонентов и температуры. Понижение температуры способствует реакциям с поглощением воды, то есть при одинаковом составе вероятность образования водных силикатов, все более и более богатых водой, будет увеличиваться понижением температуры образования. Наиболее низкотемпературные основные силикаты, в которых ионы OH^- обра-

зуют самостоятельные слои, и силикаты с кристаллизационной водой. Водные силикаты алюминия более низкотемпературны, чем силикаты магния, образование их происходит при температурах более низких, чем температура разложения.

В табл. 1.13 показана связь добавочных O^{2-} и OH^- и кристаллизационной воды с катионами в силикатах.

Т а б л и ц а 1 . 1 3

Связь добавочных анионов O^{2-} и OH^- и кристаллизационной воды с катионами в силикатах

Номер группы катионов	Катионы
1	Элементы, входящие в силикаты в виде простых анионов или в составе комплексных анионов – H^+ , C^{4+} , O^2 , F^- , Cl^- , S^{6+} , P^{5+} , Ge^{4+} , As^{3+} , Mo^{6+}
2	Катионы, для которых обычны кислые соли (добавочными O^{2-}) – Fe^{3+} , Mn^{3+} , Be^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+}
3	Катионы, для которых обычны основные соли (OH^-) – Li^{3+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}
4	Катионы, для которых основные соли являются исключением, – Ca^{2+}
5	Катионы, для которых известны кристаллогидраты в природных силикатах, – Ca^{2+} , Cs^{1+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , K^+ , Na^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+}

1.8.1.10. Действие кислоты на силикаты

Силикаты – соли слабой кремниевой кислоты, поэтому являются наименее растворимыми в воде веществами. Растворимыми являются лишь силикаты щелочей, но вследствие гидролиза в природе они не встречаются. Следовательно, силикаты можно считать практически нерастворимыми минералами. Вода также разрушает силикаты, но этот процесс протекает очень медленно.

На силикаты действуют кислоты и наибольшее действие из них оказывает фтористоводородная кислота HF вследствие образования летучего соединения тетрафторида кремния SiF_4 . Самыми устойчивыми по отношению к HF являются силикаты алюминия. Почти совершенно нерастворимы в HF силикаты, богатые глиноземом Al_2O_3 – силлиманит, андалузита, дистен, который обладает наибольшей устойчивостью, так как в его решетке алюминий Al^{3+} находится в шестерной координации. Растворимость силикатов в соляной кислоте HCl различна. Ортосиликаты легче растворяются в HCl , чем метасиликаты, причем выделением студнеобразной кремниевой кислоты. Это является характерным признаком присутствия в кристаллической решетке силикатов конечных групп кремнекислородных тетраэдров – изолированных тетраэдров, двойных тетраэдров, колец. Силикаты алюминия более устойчивы к действию HCl , чем алюмосиликаты.

Присутствие Al^{3+} в шестерной координации резко повышает прочность кристаллической решетки силиката, в то время как Al^{3+} в четверной координации понижает прочность алюмокремнекислородных решеток.

Устойчивость силикатов к действию кислот зависит от следующих факторов:

1. Кислотоустойчивость понижается при уменьшении валентности катиона и увеличении его радиуса. К числу наиболее растворимых силикатов в соляной кислоте HCl относятся силикаты кальция.

2. Кислотоустойчивость повышается при повышении координационного числа катиона. Это относится не только к Al^{3+} в шестерной координации, но и к катиону циркония Zr^{4+} в шестерной и в восьмерной координации;

3. Кислотоустойчивость сильно понижается при замене катионов типа благородных газов на катионы переходного типа, например, Mg^{2+} на Fe^{2+} или Al^{3+} на Fe^{3+} и особенно катионы типа купро и для разложения силикатов алюминия кислотой производится их сплавление с карбонатами натрия и калия; при этом алюминий переходит в четверную координацию и Кислотоустойчивость понижается вследствие наличия в структуре крупных однозарядных катионов Na^+ и K^+ . Силикаты в кислотах не растворяются, они ими разлагаются. В раствор переходит большая часть катионов, а кремниевая кислота в виде студенистого осадка выпадает из раствора.

1.9. Жидкое состояние вещества

1.9.1. Структура жидкости

В идеальном кристалле атома, ионы или молекулы находятся на определенных расстояниях от любого другого атома (иона или молекулы), который принят за начало координат. В газе молекулы в каждый данный момент находятся в произвольных положениях. Что касается жидкостей, то они занимают промежуточное положение между кристаллами и газами: хотя молекулы в жидкостях и не располагаются в виде определенной решетки, но некоторый порядок все же имеется. У кристаллических твердых тел упорядочение распространяется на огромное количество межатомных расстояний, то есть ближний порядок переходит в дальний. В жидкости вследствие высокой подвижности частиц упорядоченность ограничивается небольшими островками, так называемыми «кластерами». Последние ориентированы относительно друг друга беспорядочно, и часть пространства между ними остается незаполненной веществом. Кластеры нестабильны, связи в них постоянно разрушаются и вновь возникают. При этом происходит обмен частицами между кластерами. Таким образом, для жидкости характерно наличие мобильного подвижного равновесия, обусловленного относительно свободой перемещения молекул. Образо-

вание мобильных кластеров в жидкости наблюдается даже при температурах, намного превышающих температуру кристаллизации. При понижении температуры стабильность таких кластеров увеличивается и вблизи температуры кристаллизации жидкость имеет квазикристаллическое строение, то есть возрастает количество кластеров, они становятся больше по размерам и начинают определенным образом ориентироваться относительно друг друга. Однако в отличие от кристаллов жидкости изотропны, то есть их физические свойства одинаковы в различных направлениях. При температурах, близких к критической точке, строение и свойства жидкости напоминают газообразное состояние. Силы межмолекулярного взаимодействия в жидкостях выражены намного сильнее, поэтому удельный объем жидкостей в тысячи раз меньше удельного объема газа, вследствие чего член $\frac{a}{V^2}$ в уравнении состояния реальных газов в жидкостях в миллионы раз больше, чем в газах.

Молекулярное давление $P = \frac{a}{V^2}$ в жидкостях очень велико. Большой величиной молекулярного давления объясняется ничтожно малая сжимаемость жидкостей. Находясь под молекулярным давлением в тысячи атмосфер, жидкость очень незначительно реагирует на изменение давления в десятки или даже сотни атмосфер, которым она подвергается в обычных технологических аппаратах. Молекулы многих жидкостей полярны и свойства их зависят не только от межмолекулярного взаимодействия, но и от дипольного взаимодействия между молекулами. В результате взаимного притяжения полярных молекул в жидкости могут образоваться ассоциаты, устойчивость которых зависит от температуры. К ассоциированным жидкостям относятся вода, спирты, аммиак и др. Ассоциация молекул является причиной увеличения теплоты испарения, уменьшения летучести жидкостей. Диффузия в жидкостях существенно отличается от диффузии в газах. Коэффициент диффузии в газах порядка $0,1-0,9 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, в жидкостях он на 4-5 порядков меньше. В газах молекула от одного соударения до другого проходит расстояние, в 1000 раз превышающее средние межмолекулярные расстояния в жидкостях. В жидкостях молекула должна обладать достаточной энергией, чтобы вклиниться между соседними молекулами, либо должно освободиться место вблизи рассматриваемой молекулы, на которое она может переместиться. В обоих случаях величина перемещения очень невелика, порядка межмолекулярного расстояния в жидкости, то есть 10^{-8} см.

Внутреннее строение жидкостей изучено недостаточно, поэтому общей теории жидкого состояния нет. Рентгеновское исследование жидкостей позволило получить количественную характеристику ближнего порядка в жидкостях – функцию распределения $\rho(r)$. Эта функция определяет

среднее число атомов или молекул в единице объема на расстоянии r от выбранного атома. Число атомов или молекул в шаровом слое на расстоянии r будет определяться величиной $4\pi r^2 dr \rho$. Для больших значений r , $\rho(r)$ будет стремиться к среднему значению плотности, и число атомов в слое должно расти пропорционально квадрату радиуса. Для малых расстояний ρ будет иметь максимумы вблизи расстояний, на которых атомы находятся в решетке твердого тела.

Функция распределения $\rho(r)$ – основная структурная характеристика жидкости. Теория жидкого состояния должна включать описание ближнего порядка, передаваемое функцией $\rho(r)$.

Френкелем и Эйрингом была предложена «дырочная» теория жидкостей. В этой полукачественной теории игнорируется исчезновение дальнего порядка при плавлении, и жидкость рассматривается как решетка с большим количеством вакансий. Если при температуре плавления в твердом теле молярная доля вакансий меньше 0,001, то в жидкостях эта доля в сотни и тысячи раз больше. Резкое увеличение концентрации вакансий находится в соответствии с большой подвижностью молекул в жидкости по сравнению с твердым телом. Большой коэффициент термического расширения жидкостей может быть отнесен к уменьшению энергии образования вакансий и связанным с этим возрастанием их числа с температурой. Скачкообразное возрастание концентраций вакансий при температуре плавления в некоторой степени аналогично процессу разупорядочивания. Энергия образования вакансий зависит от числа уже имеющихся вакансий и убывает с их концентрацией. По аналогии с процессами скачкообразных изменений свойств (конденсации, расслоения растворов) можно полагать, что при некоторой температуре осуществляется скачок концентрации вакансий.

1.9.2. Поверхностное натяжение жидкости

Любая жидкость стремится принять такую форму, при которой ее поверхность при данном объеме была бы минимальной. Такой минимальной поверхностью является шар. Поверхность жидкости, граничащая с другой средой, обладает свойствами, отличными от остальной жидкости в объеме. Причина этого состоит в том, что молекулы поверхностного слоя находятся в ином энергетическом состоянии, чем молекулы внутри объема жидкости. Каждая молекула внутри жидкости окружена другими молекулами, и силы взаимодействия ее с ними распределены симметрично. Силы притяжения молекул поверхностного слоя молекулами, находящимися в объеме жидкости, не уравниваются притяжением со стороны молекул воздуха или пара, граничащего с жидкостью.

Вследствие этого возникает равнодействующая P , направленная в объем жидкости и стремящаяся втянуть молекулы поверхностного слоя в

объем жидкости. Эта равнодействующая сила, перпендикулярная к поверхности жидкости, называется внутренним давлением. Чем выше это внутреннее давление, тем больше поверхностное натяжение σ . На рис. 1.9.2.1 представлена поверхность раздела «жидкость–газ».

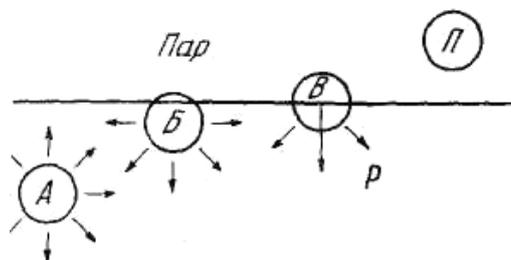


Рис. 1.9.2.1. Поверхность раздела «жидкость–газ»

Поверхностное натяжение численно равно силе, действующей в плоскости, касательной к поверхности жидкости на единицу длины контура, ограничивающего эту поверхность. Эта сила измеряется в Н/см. Поверхностное натяжение σ измеряют также работой, которую нужно затратить для того, чтобы увеличить поверхность жидкости на 1 см^2 . Эту работу выражают в Дж/см^2 . Произведение поверхностного натяжения на величину поверхности раздела называется свободной поверхностной энергией F :

$$F = \sigma \cdot S, \quad (19)$$

где S – площадь поверхности раздела жидкости и газа.

Выражение (22) показывает, что поверхностное натяжение σ есть свободная поверхностная энергия, приходящаяся на 1 см^2 поверхности раздела. Существует несколько методов определения поверхностного натяжения на границе раздела жидкость – воздух.

1) *Метод капиллярного поднятия.* В этом методе берется капиллярная трубка с радиусом r и погружается в жидкость с плотностью d . Жидкость смачивает стенки капилляра и поднимается на высоту h до тех пор, пока сила поверхностного натяжения, под действием которой поднимается жидкость, не будет уравновешена весом столба жидкости. Поверхностное натяжение рассчитывается по формуле

$$\sigma = \frac{rgh \left(h + \frac{1}{3}r \right)}{2}, \quad (20)$$

где g – ускорение силы тяжести.

Если измеряют поверхностное натяжение летучих жидкостей, то вместо d берут разность $d - d_{\text{п}}$ ($d_{\text{п}}$ – плотность насыщенного пара). Метод капиллярного поднятия является более точным методом по сравнению с другими.

2) *Метод наибольшего давления пузырьков, или метод академика П.А. Ребиндера.* На рис. 1.9.2.2 представлена схема прибора академика П.А. Ребиндера.

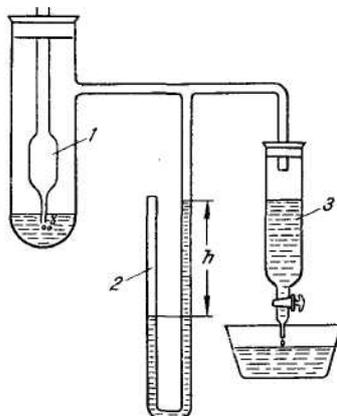


Рис. 1.9.2.2. Схема прибора академика П.А. Ребиндера

При помощи водоструйного насоса или специального резервуара с ртутью над жидкостью в сосуде создается разрежение, при котором в результате возникающей разности давлений над жидкостью в сосуде и в капилляре, сообщающемся с воздухом, пузырек воздуха проскакивает через поверхностный слой жидкости. Разность давлений P , отсчитанная по манометру, пропорциональна поверхностному натяжению. Чем больше поверхностное натяжение на границе раздела «жидкость–воздух», тем с большим давлением проскакивает пузырек воздуха через слой жидкости. Повторив такие операции со стандартной жидкостью, например водой, для которой поверхностное натяжение известно. Вычисляют поверхностное натяжение исследуемой жидкости по формуле

$$\sigma_1 = \sigma_2 \frac{P_1}{P_2}, \quad (21)$$

где σ_1 и σ_2 – поверхностное натяжение исследуемой и стандартной жидкости соответственно;

P_1 и P_2 – соответствующие разности давлений, отсчитанные по манометру.

3) *Сталагмометрический метод.* Сталагмометр, представляющий собой капиллярную трубку с делениями, наполняют до метки один раз водой, а другой раз – исследуемой жидкостью. Производят счет вытекающих капель. Если объемы стандартной и исследуемой жидкости будут одинаковы, то поверхностное натяжение можно рассчитать по формуле

$$\sigma_1 = \sigma_2 \frac{d_1 \cdot n_2}{d_2 \cdot n_1}, \quad (22)$$

где σ_1 и σ_2 – поверхностное натяжение исследуемой и стандартной жидкости соответственно;

d_1 и d_2 – плотности исследуемой и стандартной жидкости соответственно;

n_1 и n_2 – число капель исследуемой и стандартной жидкости соответственно.

Поверхностное натяжение жидкости зависит от давления пара над жидкостью. Чем выше давление насыщенного пара, тем большее притяжение будут испытывать молекулы поверхностного слоя жидкости со стороны молекул газообразной фазы и тем меньше будет поверхностное натяжение.

Поверхностное натяжение на границе раздела между двумя взаимно насыщенными жидкостями (межфазное натяжение), находящимися в равновесии, равно разности поверхностных натяжений этих насыщенных жидкостей на границе раздела их с паром (правило Антонова):

$$\sigma_{AB} = \sigma_A - \sigma_B, \quad (23)$$

где σ_A – поверхностное натяжение над жидкостью A ;

σ_B – поверхностное натяжение над жидкостью B .

Поверхностное натяжение многих жидкостей при повышении температуры убывает в большом интервале температур по линейному закону и становится равным нулю при критической температуре.

1.9.3. Вязкость жидкостей

Представим себе жидкость, состоящую из тонких слоев, и приведем в движение тонкий слой жидкости параллельно ее поверхности, сообщив ему скорость U_1 под действием силы F , так как показано на рис. 1.9.3.1.

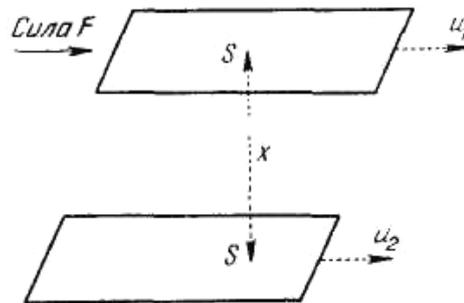


Рис. 1.9.3.1. Схема истечения жидкости

При этом нижележащие слои жидкости также придут в движение, причем скорость их будет уменьшаться по мере удаления от поверхности. Вышележащий слой стремится увлечь нижележащий, а нижележащий – задержать движение вышележащего слоя. Таким образом, создается сопротивление движению жидкости, получившее название внутреннего трения τ . Сила внутреннего трения τ выражается уравнением Ньютона

$$\tau = \eta \cdot S \frac{du}{dx}, \quad (24)$$

где η – коэффициент вязкости;

S – поверхность трущихся слоев;

$\frac{du}{dx}$ – градиент скорости в направлении, перпендикулярном движению жидкости.

Для того чтобы движение было равномерным при данном градиенте скорости, должна быть приложена сила F :

$$F = -\tau. \quad (25)$$

Вязкость жидкости, в которой для поддержания градиента скорости, равного 1 см в 1 с и при расстоянии между поверхностями 1 см, требуется сила в 1 ньютон на 1 см², принимается за единицу динамической вязкости и носит название *пуаз*. Обычно пользуются величиной в 100 раз меньшей – *сантипуазом*. Размерность вязкости $[\eta] = \text{кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В технике вязкость жидкостей выражается в *стоксах* или величиной, в 100 раз меньшей – *сантистоксах*. Стокс – единица измерения кинематической вязкости. Стокс равен величине вязкости жидкости, имеющей плотность 1 г/см³, оказывающей сопротивление силой в 1 ньютон перемещению двух слоев жидкости площадью 1 см², находящихся на расстоянии 1 см друг от друга и перемещающихся относительно друг друга со скоростью 1 см/с. Кинематическая вязкость имеет размерность $[\nu] = \text{м}^2/\text{с}$.

Вязкость жидкости зависит от температуры и давления. С увеличением температуры вязкость уменьшается. Увеличение давления вызывает увеличение вязкости. Френкелем впервые была разработана кинетическая теория вязкости. Сила, приводящая жидкость в движение, оказывает воздействие на молекулы жидкости, которые, обладая определенной подвижностью, начинают передвигаться в направлении действующей силы. В соответствии с «дырочной теорией» жидкости механизм этого движения сводится к тому, что молекула чаще перемещается в свободную вакансию в направлении действия силы, чем в обратном направлении. Отсюда следует, что величина обратная вязкости – текучесть – должна расти с числом вакансий. Суммарный объем вакансий определяется как разность между удельными объемами жидкости $V_{\text{ж}}$ и твердого тела $V_{\text{Т}}$, отсюда:

$$\frac{1}{\eta} = V_{\text{ж}} - V_{\text{Т}} \quad (26)$$

и

$$\eta = \frac{c}{V_{\text{ж}} - V_{\text{Т}}} \quad (27)$$

Уравнение (85) было найдено Бачинским как эмпирическое, $V_{\text{Т}}$ в уравнении можно рассматривать как предельный объем, а разность $V_{\text{ж}} - V_{\text{Т}}$ – как свободный объем. Если формулу Бачинского записать в виде $\frac{1}{\eta} = \frac{1}{c} \cdot V_{\text{ж}} - \frac{V_{\text{Т}}}{c}$, то из нее следует, что текучесть жидкости является линейной функцией

удельного объема. Так как текучесть и коэффициент самодиффузии жидкости определяются подвижностью, то их температурная зависимость выражается одинаковым уравнением

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (28)$$

где D – коэффициент диффузии;

D_0 – предэкспоненциальный фактор, характеризующий величину коэффициента диффузии при весьма высоких температурах;

E – энергия активации диффузии.

Согласно уравнению (86):

$$\frac{1}{\eta} = B \cdot e^{-\frac{E_B}{RT}}, \quad (29)$$

или

$$\eta = A e^{\frac{E_B}{RT}}, \quad (30)$$

где E_B – энергия активации вязкого течения;

A и B – константы.

Величина E_B также растет с увеличением теплоты испарения. Величина предэкспоненциального фактора D_0 трактуется в ряде теорий. Концепция Эйринга рассматривает диффузию как следствие случайных блужданий. Представим квази-решетку жидкости. Под действием силы возникает течение жидкости. С кинетической точки зрения это течение является результатом того, что переход молекул в соседние вакансии происходит чаще в направлении действия силы, чем в обратном. Это различие в частоте блужданий объясняется тем, что сила F , действующая на одну молекулу, уменьшает энергию активации в одном направлении и увеличивает в противоположном.

Согласно уравнению коэффициента вязкости $F = \eta \cdot S \frac{du}{dx}$ величина S , в соответствии с действующей на один атом элементарной силы, равна d^2 , так как одной молекуле отвечает сечение d^2 в плоскости, перпендикулярной направлению движения. Вследствие того, что рассматривается перемещение на расстояние d , $\frac{dU}{dx} = \frac{U}{d}$. Вязкость перемещения одной молекулы зависит от частоты колебания молекулы ν и перемещения объема одной молекулы, равного d^3 . Поэтому можно записать:

$$\eta = \frac{kT}{\nu} \cdot \frac{1}{d^3} \cdot e^{\frac{E}{kT}}, \quad (31)$$

где k – константа Больцмана.

1.9.4. Давление насыщенного пара

При любой температуре жидкость испаряется. Если сосуд, в котором находится жидкость, закрыт, то испарение прекращается тогда, когда давление пара достигает некоторой определенной для данной жидкости и данной температуры величины. В этом случае пар насыщает пространство над жидкостью, и предельное его давление называется давлением насыщенного пара. Давление насыщенного пара является одним из важнейших свойств жидкости, характеризующим способность ее к испарению. Давление насыщенного пара для каждой температуры имеет определенную величину, которая не зависит от количества жидкости и пара, а также от присутствия воздуха или другого газа. При повышении температуры давление насыщенного пара всегда возрастает. На рис. 1.9.4.1 представлены кривые давления насыщенного пара.

Из рисунка видно, что кривые давления насыщенного пара заканчиваются в критической точке, когда давление пара равно критическому давлению ($1 \cdot 10^5$ Па). Давление насыщенного пара зависит от формы кривизны поверхности жидкости. Давление пара в капилляре с вогнутым мениском меньше давления пара над плоской поверхностью и больше – над выпуклой поверхностью. Различают две формы перехода жидкости в парообразное состояние: испарение и кипение. В первом случае парообразование происходит со свободной поверхности жидкости. При кипении пузырьки пара образуются не только на поверхности, но и в объеме жидкости. Давление насыщенного пара при этом равно внешнему давлению. Температура, при которой это происходит, называется температурой кипения. Парообразование сопровождается поглощением тепла. Количество теплоты, поглощаемое единицей массы вещества при изотермическом испарении, называется теплотой испарения. Различают мольную теплоту испарения, отнесенную к испарению одного моля жидкости $L_{\text{кип}}$, и удельную теплоту испарения, отнесенную к одному грамму жидкости.

Мольная теплота испарения при температурах кипения при атмосферном давлении различных жидкостей прямо пропорциональна их температуре кипения $T_{\text{кип}}$ в градусах абсолютной шкалы (правило Трутона):

$$\frac{L_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} = K, \quad (32)$$

где K – константа, равная для неассоциированных жидкостей приблизительно 83,60–91,96 Дж/(моль·К).

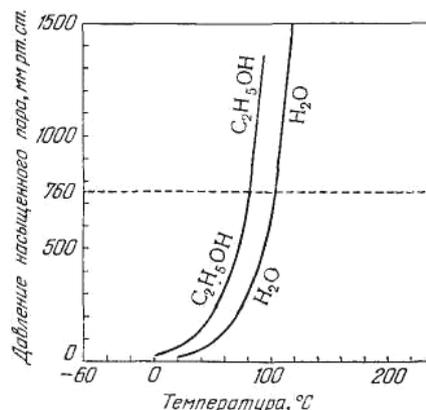


Рис. 1.9.4.1. Кривые давления насыщенного пара

Это соотношение позволяет вычислить $T_{\text{кип}}$, если известна $L_{\text{кип}}$ и наоборот. С кинетической точки зрения процесс испарения можно объяснить следующим образом. Между молекулами жидкости проявляются значительные силы притяжения. Преодолеть сцепления и оторваться от жидкости могут только те молекулы, которые обладают большим запасом кинетической энергии. В свою очередь, молекулы пара, совершающие беспорядочное движение, иногда подходят к поверхности жидкости и захватываются ею. Для каждой температуры устанавливается равновесное состояние, при котором число молекул, покидающих жидкость, и число конденсирующихся молекул оказывается одинаковым. Давление пара, отвечающее этому состоянию, называется давлением насыщенного пара. Повышение температуры смещает равновесие между жидкостью и паром. При этом давление насыщенного пара растет, так как число молекул, покидающих жидкость увеличивается до тех пор, пока не установится равновесие для новых условий.

1.9.5. Теплоемкость жидкостей

Вблизи точки плавления теплоемкости твердой и жидкой фаз вещества мало отличаются между собой. Это подтверждает сходство структуры жидкости и твердого тела. Теплоемкость жидкостей зависит от их молекулярной массы, то есть от молекулярной структуры. Жидкости с большой молекулярной массой имеют большие значения теплоемкостей. Особенно отчетливо это проявляется для органических жидкостей, молекулы которых состоят из большого числа атомов легких элементов Н, О, С, N, следовательно, они обладают большим числом степеней свободы и теплоемкость их велика. Например, при комнатной температуре молярная теплоемкость C_{mp} амилового спирта $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$, молекула которого состоит из 18 атомов, равна: $C_{mp} = 203$ Дж/(моль·К); у скипидара 26 атомов в молекуле, его теплоемкость $C_{mp} = 285$ Дж/(моль·К) Теплоемкость таких жидкостей сильно зависит от температуры, и эта зависимость имеет вид:

$$C_p = a + bT, \quad (33)$$

где a и b – коэффициенты, одинаковые для данного класса жидкостей (спиртов, эфиров и т.д.).

На величине теплоемкости сказывается характер молекулярного движения. Из табл. 1.14 видно, что теплоемкость жидкости вблизи температуры плавления близка к теплоемкости твердого тела.

Т а б л и ц а 1 . 1 4

Зависимость C_p твердых и жидких тел вблизи температуры плавления,
Дж/(моль·К)

Состояние вещества	Na	Hg	Pb	Zn	Al	H ₂	Cl ₂	Br ₂	CH ₄	HCl	NH ₃	C ₆ H ₆
Твердое	31,77	28,00	30,10	30,10	28,42	47,23	58,52	58,94	44,31	51,41	51,00	111,19
Жидкое	33,44	28,00	32,19	33,02	26,12	54,76	67,72	71,48	56,43	61,45	76,91	125,82

Следовательно, колебания молекул играют существенную роль и в жидком состоянии.

Глава 2. РАВНОВЕСНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

2.1. Общие сведения

Химическая термодинамика – это наука, которая изучает тепловую форму движения материи в связи с химическими превращениями. Можно определить термодинамику как науку, изучающую связи между превращениями вещества и превращением энергии. Химическая термодинамика помогает ответить на вопрос, возможно или невозможно протекание в системе желательных или нежелательных процессов, в каких условиях возможна или невозможна та или иная реакция, как её добиться или каким образом её можно избежать. Химическая термодинамика изучает приложения термодинамики к физико-химическим и химическим превращениям. Физико-химическими превращениями называют фазовые переходы. В этих превращениях состав вещества, образующего фазы, не меняется. Изменяется лишь структура фаз, а иногда и их агрегатное состояние. Химическими мы называем превращения, при которых происходит перераспределение атомов между фазами или образующими их веществами, т.е. изменение химического состава последних. Химическая термодинамика исследует возможность или невозможность протекания в системе строго определённых реакций, описанных химическим уравнением, точно характеризующим конечно и начальное состояние системы. Промежуточное состояние не исследуются. Механизм реакции также не изучается.

Основные общенаучные задачи химической термодинамики заключаются в следующем:

- 1) в определении тепловых эффектов реакции;
- 2) в установлении условий возможности или невозможности их протекания в том или ином направлении;
- 3) в установлении условий, при которых различные фазы одного и того же компонента или различных химических компонентов могут находиться в равновесии.

Химическая термодинамика изучает только равновесные процессы. Наконец, следует отметить одну особенность термодинамики как науки. Сравнительно нетрудно научиться применять её уравнения к конкретным задачам. Математический аппарат химической термодинамики также несложен – это система дифференциальных уравнений в частных производных, которые почти никогда не интегрируются. Объектом изучения химической термодинамики являются системы с большим числом атомов и молекул. Отдельно взятые молекулы, атомы или электроны или небольшое их число не могут быть объектом её изучения. Состояния изучаемых систем молекул характеризуются в термодинамике непосредственно изме-

ряемыми величинами, являющимися обобщёнными характеристиками вещества.

Большинство неорганических вяжущих веществ, представляют собой силикаты: цемент, керамика, стекло.

Химия силикатов – это один из сложных разделов неорганической и физической химии. Теоретическое обоснование химических проблем, с которыми встречается строитель в практической деятельности должно основываться на фундаменте физической химии, среди методов исследования, которой является химическая термодинамика. Химическую термодинамику привлекают для анализа теоретической прочности твердых тел, исследования поверхностных явлений, играющих большую роль при решении проблем, склеивания, гидратации, пленкообразования, фазовых и энергетических переходов. Химическая термодинамика и ее термодинамический метод является статическим, применим только к исследованию макросистем. Термодинамический метод позволяет определять:

1. Энергетическую возможность и направление протекания реакций.
2. Тепловые изменения, сопровождающие химические реакции, которые позволяют рассчитывать тепловые балансы процесса.
3. Устойчивость образующихся соединений.
4. Вероятность протекания различных реакций при условии идентичности исходных структурных и кинетических факторов.
5. Максимальные равновесные концентрации продуктов реакции и их предельный выход.
6. Пути подавления нежелательных реакций и устранения побочных продуктов.
7. Выбор оптимального режима протекания реакций – температуры, давления и концентрации реагирующих веществ.

Первое начало термодинамики позволяет производить расчеты энергетических балансов химических процессов, а с помощью второго начала термодинамики рассчитывают химические равновесия, используя такие термодинамические функции, как изобарно-изотермический потенциал $\Delta G (P, T=\text{const})$ энтальпии ΔH и энтропии ΔS . С помощью термохимических расчетов определяют значения энергии связей между различными атомами. Знание этих величин представляет не только научный, но и практический интерес, так как позволяет определить количество энергии, необходимой на разрыв и образование тех или иных химических связей в реакции. Химические связи веществ, которые входят в составы строительных материалов, были исследованы Бабушкиным и Мчедловым-Петросяном в книге «Термодинамика силикатов». Сравнение средних значений энергии связи Са–О в вяжущих веществах и их гидратных образований показывает, что включение молекул воды в процессе гидратации способствует увеличению энергии этой связи, и поэтому энергетически выгодно. Получение же силикатов из устойчивых

форм SiO_2 и CaO требует затраты энергии и осуществляется в автоклавах при высокой температуре и давлении.

Большое значения имеют в технологии получения бетонов и других строительных материалов реакции гидратации и коррозии силикатов в нормальных и гидротермальных условиях.

В силикатных системах реакции протекают между твердыми и жидкими веществами, достижение устойчивых равновесий в таких системах затруднено из-за высокой вязкости расплавов, малой скорости диффузии и большой склонности силикатов к образованию неустойчивых состояний – стеклообразного и коллоидного, а также соединений переменного состава – твердых растворов и нестехиометрических соединений (минералы портландцемента). В силикатных системах протекают следующие типы реакций:

1. Реакции в твердых фазах (клинкeroобразование, спекание керамических и огнеупорных материалов, полиморфные превращения и др.).
2. Реакции полиморфизма, протекающие в процессе клинкeroобразования.
3. Реакции с участием газообразных веществ (пенобетон).
4. Реакции с участием расплавов (клинкeroобразование и стеклование).
5. Реакции гидратации гидравлических вяжущих, приводящие к схватыванию и твердению.
6. Реакции взаимодействия вяжущих веществ с водой, растворами электролитов и полиэлектролитов.

2.2. Системы и их классификация

Химическая система – это мысленно выделенная из среды совокупность химических компонентов, находящаяся в том или ином фазовом состоянии. Химические системы бывают гомогенными и гетерогенными. Гомогенными называются такие системы, которые состоят из одной фазы и в них отсутствуют поверхности раздела между компонентами системы. Система называется гетерогенной, если она состоит из нескольких фаз, отличающихся по своим макроскопическим свойствам и отдалёнными физическими поверхностями раздела, в которых происходит скачкообразное изменение свойств.

Фаза представляет собой совокупность однородных частей системы, имеющую одинаковый состав, физические и химические свойства и поверхность раздела, отделяющую её от других частей системы.

Термодинамическая система – это мысленно выделенная из среды совокупность химических компонентов и продуктов реакции (в точно указанном фазовом состоянии), уравнение которой, равно как и конкрет-

ные параметры (условия) – концентрация, температура и давление заданы. Поверхность, отделяющая термодинамическую систему от окружающей среды, называется контрольной поверхностью. Термодинамическая система, контрольная поверхность которой не допускает обмена массы с окружающей средой, называется закрытой. Система, которая может обмениваться массой и энергией с окружающей средой, называется открытой. Система, лишённая возможности обмениваться с окружающей средой как массой, так и энергией, называется изолированной. Химическая термодинамика исследует только изолированные макроскопические системы. Состояние системы может быть определено совокупностью её свойств. Различают экстенсивные свойства, численное выражение которых пропорционально массе, и интенсивные, характеризующиеся независимостью количественной меры от массы. К числу первых относятся масса и объём системы, к числу вторых – температура, давление, молярный или удельный объём. Специфическими являются именно интенсивные свойства системы, так как они не зависят от количества вещества и одинаковы для всей системы и для любой конечной её части (при условии, что система находится в состоянии равновесия). Поэтому состояние системы характеризуется совокупностью её интенсивных свойств, которые называются термодинамическими параметрами состояния. К основным термодинамическим параметрам состояния относятся температура, давление, молекулярный или удельный объём, плотность, концентрация. Внутренняя энергия, теплосодержание (энтальпия), энтропия являются функциями основных параметров. Термодинамические параметры характеризуют лишь данное состояние системы, никак не свидетельствуя о её предшествующих состояниях. Поэтому при переходе системы из одного состояния в другое изменение её свойств не зависит от пути перехода (процесса), а определяется лишь начальным и конечным её состоянием, т.е. термодинамическими параметрами в этих двух состояниях. Например, каким бы путём мы не передавали тепло от одного тела с температурой T_1 к другому телу с температурой T_2 , уменьшение температуры системы определяется соотношением

$$\Delta T = T_1 - T_2. \quad (34)$$

Всякое изменение в системе, связанное с изменением одного или нескольких термодинамических параметров, называется термодинамическим процессом.

Предметом химической термодинамики являются процессы, в результате которых система из одного состояния переходит в другое, отличное от исходного. Поэтому в химической термодинамике используется метод функций, основанный на независимости изменения свойств системы от характера процесса.

2.3. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики – есть закон сохранения энергии: энергия не создаётся из ничего и не исчезает бесследно, но разные виды переходят друг в друга. Отсюда следует, что машина, работающая без сообщения ей энергии, невозможна, или вечный двигатель первого рода (перпетуум мобиле) невозможен. Расшифруем этот закон более подробно. Мерой движения материи является энергия. Изучение взаимных превращений одной формы движения в другую показало, что энергия исчезнувшего движения находится в определённом количественном соотношении к энергии возникшего движения. Эти соотношения остаются постоянными независимо от способа превращения. Так, при превращении энергии электрического тока в энергию молекулярного хаотического движения всегда один джоуль электрической энергии превращается в 0,999 Дж энергии молекулярного движения. В этом состоит смысл закона эквивалентных превращений энергии. Из закона эквивалентных превращений следует названный уже закон сохранения энергии: в изолированной системе сумма всех видов энергии остаётся постоянной независимо от каких бы то ни было изменений, происходящих в этой системе. Закон сохранения энергии был сформулирован М.В. Ломоносовым и обоснован в работах Гесса, Майера, Джоуля, Гельмгольца. Он утверждает неуничтожимость движения не только в количественном, но и в качественном смысле, т.е. сохранение у движения материи безграничной способности к качественным превращениям из одной формы в другую.

Первый закон термодинамики утверждает, что бесцельно искать пути к получению работы без затраты на это эквивалентного количества энергии. Любая термодинамическая система характеризуется определённым запасом внутренней энергии – U . Внутренняя энергия системы складывается из энергии входящих в неё атомов и молекул. Она представляет собой сумму кинетической энергии движения частиц (атомов, молекул или ионов), потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия, энергии взаимодействия электронов и ядер в молекулах и энергии, отвечающей массе покоя частиц согласно уравнению Эйнштейна. Приведённое определение внутренней энергии поясняет физический смысл этой величины, но оно непригодно для вычисления энергии системы. Внутренняя энергия системы не относится к непосредственно измеряемым на опыте величинам. У нас нет методов определения энергии отдельных молекул в макроскопической системе или энергии всей системы в целом. Если система переходит из некоторого состояния 1 в состояние 2, то изменение энергии системы можно записать в виде:

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (35)$$

где U_2 – сумма энергия молекул системы в состоянии 2;

U_1 – такая же величина для состояния 1.

Из уравнения (38) следует, что внутренняя энергия не зависит от пути процесса, а зависит только от конечного и начального состояния системы. Следовательно внутренняя энергия является функцией состояния. Уравнение (93) является мало продуктивным, поскольку у нас отсутствуют способы определения U_2 и U_1 , и эти величины нельзя измерить на опыте, однако их можно выразить через измеряемые величины. Из закона сохранения энергии следует, что если в результате некоторого процесса энергия системы изменилась на ΔU , то на такую величину изменится энергия окружающей среды. Опыт показывает, что в макроскопических системах изменение энергии наблюдается в форме теплообмена и в виде различного рода работ. Это позволяет уравнение (38) записать в виде:

$$\Delta U = q - A, \quad (36)$$

где q – теплота, полученная системой из окружающей среды;

A – работа, совершённая системой над окружающей средой.

Уравнение (36) – математическое выражение первого начала термодинамики. Это ещё одна формулировка первого закона термодинамики. Каждому состоянию соответствует определённое значение энергии, независимо от того, каким путём это состояние достигнуто, т.е. внутренняя энергия системы является однозначной функцией состояния. Так как энергия в одних случаях увеличивается, а в других случаях уменьшается, то ΔU имеет положительный знак при увеличении U и отрицательный знак при уменьшении U .

В случае бесконечно малого изменения состояния системы все энергетические эффекты будут также бесконечно малыми, и тогда уравнение (36) можно записать в виде:

$$dU = \delta q - \delta A, \quad (37)$$

где dU – полный дифференциал внутренней энергии системы;

δq и δA – бесконечно малое количество теплоты и работы.

Независимость изменения какого-нибудь свойства системы от характера протекающего процесса означает, что бесконечно малое изменение свойства является полным дифференциалом. Величина dU обладает такими же свойствами, что и ΔU , поэтому и является полным дифференциалом.

Теплота и работа являются формами передачи энергии. Работа – это упорядоченная макроскопическая форма передачи энергии от системы, совершающей работу, к системе, над которой она совершается. Теплота – неупорядоченная микроскопическая форма обмена энергии между системами вследствие хаотического (теплового) движения частиц. Работа может быть направлена на пополнение запасов любого вида энергии, теплота же без преобразования её в работу может быть направлена только на пополнение запаса внутренней энергии системы. Теплота и работа не являются производными какой-либо функции, так как между теплотой или работой, с одной стороны и термодинамическими параметрами состояния системы, с другой стороны, функциональная зависимость отсутствует,

поэтому такая запись, например, как dq , dA лишена основания и δq , δA , в данном случае, есть исчезающе малые количества теплоты и работы.

2.4. Термодинамические процессы

В зависимости от того, при каких условиях протекают термодинамические процессы, они делятся на следующие типы:

- а) изобарные, протекающие при $P = \text{const}$;
- б) изохорные, протекающие при $V = \text{const}$;
- в) изотермические, протекающие при $T = \text{const}$;
- г) адиабатические, при протекании которых система не обменивается теплотой с окружающей средой.

В любом термодинамическом процессе, кроме изохорного, часть энергии расходуется на преодоление внешнего давления – работу расширения. Наоборот, энергия системы возрастает по мере ее сжатия. Работа является одной из форм передачи энергии от одной системы к другой. Величина работы определяется суммой произведений действующих сил на соответствующий путь. В случае, когда единственной действующей силой является внешнее давление P , то работа A может быть вычислена по уравнению:

$$dA = p \cdot dv, \quad (38)$$

где dv – изменение объема.

Это уравнение приобретает простую форму при вычислении работы расширения идеального газа. Состояние идеального газа характеризуется известным уравнением $PV = nRT$. При протекании обратимого изобарного процесса давление P остается постоянным. Тогда интегрирование уравнения состояния идеального газа приводит к выражению работы расширения $A = P(V_2 - V_1)$. Если применить уравнение состояния $PV = RT$ для одного моля, то можно заменить PV_1 на RT_1 , а PV_2 на RT_2 , и тогда получим выражение для работы расширения:

$$A = R(T_2 - T_1). \quad (39)$$

При протекании обратимого изотермического процесса работа расширения может быть рассчитана, если из уравнения состояния идеального газа давление P выразить значением $P = \frac{RT}{V}$. Тогда работа расширения

может быть выражена уравнением $A = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv}{v}$. После интегрирования

этого уравнения получаем выражение для работы расширения:

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (40)$$

При постоянной температуре давление обратно пропорционально объему $\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$, поэтому можно записать:

$$A = RT \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (41)$$

Адиабатическое расширение газа протекает при одновременном изменении температуры и давления и характеризуется условием: $\delta q = 0$. Так как газ не получает теплоты извне, то работа расширения совершается за счет убыли внутренней энергии системы и газ охлаждается. Изменение внутренней энергии равно произведению теплоемкости газа при постоянном объеме C_v на изменение температуры и тогда работа при адиабатическом расширении равна:

$$A = C_v (T_2 - T_1). \quad (42)$$

Для изохорного процесса $V = \text{const}$, поэтому $dv = 0$ и работа $A = 0$.

2.5. Энтальпия системы и ее связь с внутренней энергией и теплоемкостью

Введем новую термодинамическую функцию состояния, так называемую *энтальпию*. Запишем уравнение 1-го начала термодинамики для случая, когда единственным видом работы является работа расширения:

$$\Delta U = q - \int_{V_2}^{V_1} p, dv. \quad (43)$$

Для бесконечно малого процесса

$$dU = \delta q - p \cdot dv. \quad (44)$$

Из уравнения (102) вытекает ряд важных следствий. При изохорном процессе $V = \text{const}$, выражение (102) переходит в выражение:

$$dU = \delta q_v. \quad (45)$$

Это означает, что при изохорном процессе изменение внутренней энергии эквивалентно поглощенной теплоте. Наиболее часто на практике приходится встречаться с процессами, протекающими при постоянном давлении. Рассмотрение таких процессов упрощается, если ввести новую функцию состояния H :

$$H = U + PV. \quad (46)$$

Эта функция называется энтальпией. Энтальпия является функцией состояния системы, то есть не зависит от пути процесса, а зависит от конечного и начального состояния системы. Для изобарного процесса уравнение (44) можно представить в следующем виде:

$$\Delta U = q_p - p \cdot \Delta V, \quad (47)$$

или

$$U_2 - U_1 = q_p - p(V_2 - V_1). \quad (48)$$

Далее преобразуем уравнение (51) $(U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = q_p$ что дает:

$$H_2 - H_1 = q_p, \quad (49)$$

то есть изменение энтальпии системы равно теплоте, поглощенной при изобарном процессе.

Химические и физические процессы, как правило, сопровождаются выделением или поглощением теплоты. Наибольшая теплота, которую можно получить при данной температуре, называется тепловым эффектом процесса. Процессы в химии, при которых теплота выделяется, называются экзотермическими, а процессы, при которых теплота поглощается – эндотермическими. Экзотермические тепловые эффекты положительны, а эндотермические – отрицательны. В термодинамике, наоборот, положительные значения применяются для тепла, поглощенного системой. С целью согласования системы знаков обозначим тепловой эффект процесса через Q и получим, что

$$Q = -q. \quad (50)$$

Первое начало термодинамики позволяет установить важные соотношения между тепловым эффектом и изменением внутренней энергии или энтальпией системы.

Для изохорных процессов $A = 0$ и $q_v = \Delta U$, или

$$Q_v = -\Delta U, \quad (51)$$

где Q_v – тепловой эффект при постоянном объеме.

Таким образом, тепловой эффект процесса, при постоянном объеме равен убыли внутренней энергии системы. Для изобарных процессов $A = p \cdot \Delta V$, $q_p = \Delta U + p\Delta V$, или

$$Q_p = -\Delta H, \quad (52)$$

где Q_p – тепловой эффект процесса при постоянном давлении. Он равен убыли энтальпии системы.

Так как изменение U и H не зависит от пути процесса, то тепловой эффект процесса при постоянном объеме и тепловой эффект при постоянном давлении также не зависят от пути процесса и однозначно определяются начальным и конечным состоянием системы. Разность обоих тепловых эффектов согласно уравнениям равна:

$$Q_p - Q_v = -p\Delta V. \quad (53)$$

В случае, когда реагирующими веществами являются идеальные газы, а температура остается постоянной, то:

$$Q_p - Q_v = -\Delta nRT, \quad (54)$$

где Δn – приращенное число молей газов в реакции.

Величина Δn вычисляется вычитанием из числа молей газообразных продуктов реакции в правой части уравнения числа молей газообразных продуктов, находящихся в левой части уравнения. Если реакция происходит в конденсированной фазе, то различием между Q_p и Q_v можно пренебречь ввиду малости значения ΔV .

2.6. Теплоемкость

Если система за счет получения или отдачи теплоты q изменяет свою температуру от T_1 до T_2 , то отношение

$$\ddot{C}_{T_1-T_2} = \frac{q}{T_2 - T_1}. \quad (55)$$

называется средней теплоемкостью в данном интервале температур при данных условиях нагрева или охлаждения. Так как теплоемкость зависит от температуры, то ее лучше определять как предел вышеприведенного уравнения. По мере того как разность $T_2 - T_1$ становится все меньше, теплоемкость C будет выражаться уравнением:

$$C = \frac{\delta q}{dT}. \quad (56)$$

Эта теплоемкость называется истинной теплоемкостью. Отношение $\frac{\delta q}{dT}$ не является производной, так как δq представляет собой бесконечно малое количество теплоты. Средняя и истинная теплоемкости связаны между собой уравнением:

$$\ddot{C}_{T_1-T_2} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT. \quad (57)$$

Так как количество сообщенной теплоты зависит от характера процесса, то для определения средней и истинной теплоемкости необходимо указать условие проведения процесса. Для твердых и жидких тел указание на режим нагрева или охлаждения необязательно, так как для определения их теплоемкости достаточно одной переменной – температуры. Для газов же указание условий протекания процесса совершенно необходимо. Значение теплоемкости колеблется в пределах от $+\infty$ (изотермический процесс с подводом теплоты) до $-\infty$ (изотермический процесс с отводом теплоты). Для адиабатного процесса изменение $C = 0$. В процессах, протекающих при постоянстве одного из параметров, теплоемкость приобретает конкретный смысл и зависит от физических свойств системы. Применяя уравнения для истинной теплоемкости к

практическим наиболее важным процессам, получаем для изохорного процесса $\delta q = dU$ и тогда

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \quad (58)$$

где $Q_v = -\Delta U$.

Для одного моля вещества

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v. \quad (59)$$

Для изобарного процесса $Q_p = -\Delta H$ и

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T_{T_2}} \right)_p. \quad (60)$$

Из этого уравнения вытекает соотношение

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (61)$$

Для одного моля вещества $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ и тогда средние изохорная и

изобарная теплоемкости запишутся:

$$\bar{C}_{U_{T_1-T_2}} = \frac{\Delta U}{T_2 - T_1} \quad \text{и} \quad \bar{C}_{p_{T_1-T_2}} = \frac{\Delta H}{T_2 - T_1}. \quad (62)$$

Теплоемкость при постоянном давлении C_p всегда больше, чем теплоемкость при постоянном объеме C_v . Поскольку нагревание при постоянном давлении сопровождается работой расширения, то уравнение для разности $C_p - C_v$ можно вывести следующим образом:

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \\ &= \left(\frac{\partial(U + pV)}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \end{aligned}$$

откуда $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = C_p - C_v - p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$. Приняв за независимые

переменные V и T , получим: $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$. Продиффе-

ренцируем по T при $P = \text{const}$, откуда $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$,
 подставляем $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$ в уравнение и получаем окончательно:

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (63)$$

Так как для идеального газа $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ и $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$, то

$$C_p - C_V = R. \quad (64)$$

Для газов $C_V = \frac{1}{2}R \approx 4,18$ Дж.

2.7. Закон Гесса

Тепловым эффектом процесса называется изменение внутренней энергии системы при $V = \text{const}$ и изменение энтальпии (теплосодержания) системы при $P = \text{const}$. Температура системы в исходном и в конечном состояниях предполагается при этом одинаковой. Значит, продукты реакции, обладающие внутренней энергией U_2 и теплосодержанием H_2 , имеют ту же температуру, что и исходные реагенты, обладавшие при вступлении в химическую реакцию внутренней энергией U_1 или теплосодержанием H_1 . Поэтому, подобно тепловым эффектам всех изотермических процессов, тепловые эффекты химических реакций можно назвать скрытыми. Термин «тепловой эффект реакции» не является синонимом термина «теплота процесса». Последнее, как известно, зависит от условий протекания процесса, а тепловой эффект от них не зависит. Независимость теплового эффекта реакции от пути его протекания была установлена опытным путем русским академиком Г.Г. Гессом в 1840 г. Закон Гесса гласит: тепловой эффект химических реакций не зависит от пути перехода (процесса), а зависит только от начального и конечного состояния системы. Этот закон является частным случаем 1-го начала термодинамики и строго соблюдается для процессов, в которых единственной работой, совершаемой системой является работа против внешнего давления, а P и V при протекании процессов остаются постоянными. Поясним смысл закона на примере: предположим, что реагируют три вещества по уравнению $A + B + C \rightarrow ABC + Q$; предположим также, что реакция образования ABC протекает в две стадии: $A + B \rightarrow AB + Q_1$ и $AB + C \rightarrow ABC + Q_2$. Закон Гесса позволяет связать

тепловые эффекты этих процессов простым соотношением $Q = Q_1 + Q_2$, пользуясь которым легко вычислить один из них, если 2 других известны. Тепловой эффект непосредственного превращения и через промежуточные стадии имеет одно и то же значение. Закон Гесса применяется при различных термодимических расчетах. Он дает возможность вычислить тепловые эффекты процессов, для которых экспериментальные данные отсутствуют, а также для таких процессов, непосредственное измерение тепловых эффектов которых либо затруднено, либо совершенно неосуществимо. Термодимические расчеты основаны на применении термодимических уравнений, которые представляют собой обычные уравнения химических реакций, когда в них, наряду с формулами веществ, участвующих в реакции, указываются их агрегатные состояния и тепловые эффекты процессов. С термодимическими уравнениями можно производить те же алгебраические действия, что и с алгебраическими уравнениями. Расчеты производят следующим образом: определяют, какие алгебраические действия нужно произвести, чтобы из приведенных для решения задачи уравнений получить искомое уравнение. Совершая аналогичные операции с соответствующими данным реакциям тепловыми эффектами, получают искомую величину. При расчетах различных тепловых эффектов химических реакций на основе закона Гесса особое значение имеют 2 вида теплового эффекта: теплоты образования для неорганических соединений и теплоты сгорания для органических соединений.

Теплотой образования называется тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного соединения из соответствующих простых веществ в стандартных условиях, то есть при постоянной температуре 298 К и постоянном давлении $P=1 \cdot 10^5$ Па. Для всех веществ, участвующих в реакции, учитывается то агрегатное состояние, в котором они обычно находятся в стандартных условиях. Теплоты образования непосредственно измеряют или вычисляют из тепловых эффектов, соответственно подобранных реакций и обычно относят к одному молю соединения. Сокращенно запись теплового эффекта образования сложного вещества дается так: $(\text{NaCl})_{\text{ТВ}} = +410,9$ КДж/моль.

Теплоту образования органических соединений можно найти из теплоты сгорания органических соединений и образующих их элементов. Теплотой сгорания органического соединения называется тепловой эффект реакции окисления углерода до углекислого газа, водорода до водяных паров (или жидкой воды) и других элементов (N, P, S и т.д.) до соответствующих конечных продуктов окисления. Теплоты сгорания углерода и водорода совпадают с теплотой образования CO_2 и воды. Теплоту сгорания определяют опытным путем.

Из закона Гесса можно сделать следующие выводы:

1. Теплота образования соединения из исходных веществ не зависит от способа, каким это соединение получено.

2. Теплота разложения вещества до одинаковых продуктов равна и противоположна по знаку теплоте его образования из них.

3. Если 2 разные системы в результате различных процессов дают одинаковые продукты, то разница между значениями тепловых эффектов этих процессов равна теплоте перехода первой системы во вторую. Если же, наоборот, совершается переход из одинаковых начальных состояний к различным конечным, то разница между их тепловыми эффектами равна теплоте превращения одних конечных продуктов в другие.

Отсюда вытекает важное следствие:

4. Тепловой эффект равен алгебраической сумме теплоты образования продуктов реакции за вычетом суммы теплоты образования исходных веществ.

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (\Delta H_{298}^0)_{\text{прод}} - \sum (\Delta H_{298}^0)_{\text{исход}} \quad (65)$$

5. Тепловой эффект реакции равен сумме теплоты сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплоты сгорания продуктов реакции.

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (\Delta H_{\text{сгор}}^0)_{\text{исход}} - \sum (\Delta H_{\text{сгор}}^0)_{\text{прод}} \quad (66)$$

Пример

Вычислить тепловой эффект реакции $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + Q_p$

Так как $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2 + Q_1$, (а)

$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + Q_2$, (б)

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + Q_3$, (в)

то если сложить 2 уравнения (а) и 4 уравнения (б), вычесть 3 уравнение (в), то получим $Q_p = 2Q_1 + 4Q_2 - Q_3$.

В термохимии определяют и другие тепловые эффекты: теплоту растворения, теплоту нейтрализации, теплоту плавления, теплоту испарения. Теплота, выделяющаяся и поглощающаяся при смешивании чистых веществ, называется интегральной теплотой растворения. Теплота растворения одного моля вещества в очень большом количестве растворителя называется дифференциальной или парциальной теплотой растворения. Теплоту растворения можно представить как сумму 2-х величин: теплоты разрушения кристаллической решетки Q_1 и теплоты сольватации ионов, Q_2 :

$$Q_{\text{раст}} = Q_1 + Q_2 \quad (67)$$

Разрушение кристаллической решетки является процессом эндотермическим, а процесс сольватации – экзотермическим. В зависимости от численных значений слагаемых Q_1 и Q_2 теплота растворения соли может быть как положительной, так и отрицательной. Тепловой эффект, наблюдаемый при нейтрализации одного эквивалента кислоты одним эквивалентом основания, называется теплотой нейтрализации.



Теплота нейтрализации разбавленных растворов любой сильной кислоты любым сильным основанием имеет одну и ту же величину 57,2 кДж (на эквивалент кислоты или основания). Этот закон постоянства теплоты нейтрализации был важным аргументом в пользу теории электролитической диссоциации. Непосредственно определить и собрать в таблицы значения тепловых эффектов огромного количества реакций является практически непосильной задачей.

Закон Гесса позволяет находить тепловые эффекты различных реакций из сравнительно небольшого числа исходных данных о теплоте образования неорганических веществ и теплоте сгорания органических веществ. Такие данные сосредоточены в стандартных термодинамических таблицах, в которые включены наиболее достоверные значения теплоты образования и теплоты сгорания различных веществ. Ввиду того, что расчеты в химии и химической технологии чаще приходится проводить для изобарных процессов, стандартные таблицы содержат значения $\Delta H_{298}^0 = -Q_p$, то есть изменения энтальпии при образовании данного соединения из простых веществ при температуре 25 °С (298 К и 1·10⁵ Па). При этом условно принимается, что ΔH_{298}^0 простых веществ и элементов в стандартных условиях равна 0. В расчетах тепловых эффектов реакций для условий, отличных от стандартных, учитывается изменение ΔH с температурой и давлением.

2.8. Зависимость теплового эффекта от температуры (закон Кирхгофа)

Тепловые эффекты изменяются с температурой, при которой происходит реакция. Зависимость между тепловым эффектом реакции и температурой можно найти следующим путем. Рассмотрим реакцию диссоциации: $AB \rightarrow A + B$ при $V = \text{const}$. При температурах T_1 и T_2 тепловые эффекты будут соответственно равны: Q'_v и Q''_v , а $\Delta U = U_A + U_B - U_{AB}$.

Дифференцируя это уравнение по T и принимая во внимание, что $C_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial \Delta u}{\partial T}\right)_v$, получаем:

$$\frac{dQ_v}{dT} = -\left(\frac{\partial \Delta u}{\partial T}\right) = -(C_{vA} + C_{vb} - C_{vAB}). \quad (68)$$

Интегрируя последнее выражение от T_1 до T_2 , получаем:

$$Q_v'' - Q_v' = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT. \quad (69)$$

Если процесс идет при $P = \text{const}$, то

$$Q_p'' - Q_p' = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (70)$$

Последние два уравнения есть формулы Кирхгоффа.

Если температуру T_1 считать равной абсолютному нулю, то формулы приобретают вид:

$$Q_v = Q_0 + \int_0^T \Delta C_v dT \quad \text{и} \quad Q_p = Q_0 + \int_0^T \Delta C_p dT, \quad (71)$$

где Q_0 – тепловой эффект при абсолютном нуле.

Так как $Q_p = -\Delta H_0$, то можно записать:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT, \quad (72)$$

где ΔH_0 – изменение энтальпии при абсолютном нуле.

При расчетах тепловых эффектов для различных температур, следует учитывать зависимость теплоемкости от температуры. Эта зависимость имеет степенной характер:

$$C = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots, \quad (73)$$

где a_0, a_1, a_2 – эмпирически подобранные коэффициенты.

2.9. Второе начало термодинамики

2.9.1. Сущность второго начала термодинамики

Все протекающие в природе процессы подчиняются первому началу термодинамики, но не всякий процесс, который не противоречит первому началу, осуществляется на практике. Из первого начала следует, что суммарная энергия изолированной системы постоянна, но, при этом, не определяется направление процессов. При помощи первого начала

термодинамики нельзя, например, решить, происходит ли переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому, или наоборот. Исходя из первого начала, нельзя дать точное определение температуры. С помощью второго термодинамики начала все мыслимые процессы, которые не противоречат первому началу, делятся на процессы, самопроизвольно и не самопроизвольно протекающие в данных условиях. Поэтому целесообразно сформулировать второе начало термодинамики исключением возможности некоего частного процесса. Утверждая невозможность избранного процесса, мы получим любую формулировку второго начала термодинамики. Положим в основу дальнейших рассуждений постулат Клаузиуса (1850 г.): теплота сама собой не может переходить от холодного тела к горячему, т.е. невозможен процесс, единственным результатом которого был бы переход теплоты от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой. Постулат Клаузиуса утверждает необратимость процесса перехода теплоты от более нагретого тела к менее нагретому.

2.9.2. Цикл Карно

При рассмотрении первого начала было указано, что между теплотой и работой существует коренное различие. Оно приводит к тому, что в отличие от перехода работы в теплоту протекание обратного процесса ограничено определенными условиями. Поэтому существует предел превращения теплоты в работу даже в оптимальном случае, т.е. при протекании обратимого процесса. Величина этого предела определяется обратимым циклом Карно (1824 г.). Он состоит из четырех последовательных обратимых процессов: изотермического расширения, адиабатического расширения, изотермического сжатия и адиабатического сжатия. Разберем эти процессы подробнее. Для этого рассмотрим работу тепловой идеальной машины, в которой в качестве рабочего вещества

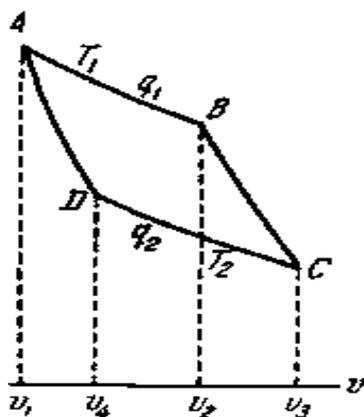


Рис. 2.9.2.1. Цикл Карно

применяется идеальный газ. За счет теплоты, поглощаемой от нагревателя, изменяется состояние газа и совершается работа. Все процессы проводятся обратимо, и газ после завершения цикла возвращается в исходное состояние. Предположим, что машина работает без трения и не теряет теплоты на лучеиспускание. Возьмем в качестве рабочего вещества 1 моль идеального газа, начальное состояние которого характеризуется температурой T_1 , давлением P_1 и объемом V_1 (рис.2.9.2.1).

1. *Изотермическое расширение.* Предположим, что газ заключен в цилиндр с поршнем и

приведен в соприкосновение с нагревателем, имеющим температуру T_1 . Предоставим газу возможность расшириться до объема V_2 . Вследствие расширения газ будет охлаждаться, но как только температура начнет падать, теплота от нагревателя перейдет через идеально проводящее тепло дно цилиндра и температура повысится снова до T_1 . При этом предполагается, что нагреватель настолько велик, что при таком переходе теплоты температура нагревателя остается постоянной. Так как внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, которая в данном процессе постоянна, то газ совершает работу расширения целиком за счет поглощения теплоты q_1 и, следовательно,

$$A_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ и } A_1 = q_1. \quad (74)$$

На рисунке этот процесс изображается отрезком AB , а работа, произведенная газом, – площадью фигуры $V_1 AB V_2$. Точка B произвольна.

2. *Адиабатическое расширение.* Перенесем цилиндр с нагревателем на подставку, изолировав его от теплообмена с окружающей средой. Предоставим газу возможность в этих условиях обратимо расширяться. Работа A_2 совершается газом за счет уменьшения его внутренней энергии. Температура при этом понижается до T_2 . Объем газа в конце процесса обозначен через V_3 . Работа адиабатического расширения:

$$A_2 = C_V (T_1 - T_2). \quad (75)$$

На рисунке этот процесс изображается отрезком BC . Работа графически измеряется площадью BV_2V_3C . Точка C произвольная.

3. *Изотермическое сжатие.* Поместим цилиндр на холодильник, температура которого равна T_2 , и будем сжимать газ до объема V_4 . Этот объем должен быть таким, чтобы при последнем адиабатическом сжатии газ достиг точной температуры T_1 . Выделяющееся при сжатии газа тепло тотчас же отводится холодильником. Предполагается, что холодильник настолько большой, что температура его от перехода теплоты не повышается. Внутренняя энергия газа при его изотермическом сжатии не изменяется. Вся работа A_3 , затрачиваемая на сжатие, переходит в теплоту q_2 , поглощаемую холодильником, и следовательно:

$$A_3 = -RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \text{ и } A_3 = -q_2. \quad (76)$$

На рисунке этот процесс изображается отрезком CD , а работа графически измеряется площадью V_4DCV_3 . Точка D выбирается так, чтобы она лежала на адиабате, проходящей через точку A .

4. *Адиабатическое сжатие.* Отделим цилиндр с газом от теплоприемника и перенесем его на подставку, изолировав полностью от теплообмена

с окружающей средой. Подвергнем газ сжатию до первоначального объема V_1 . В этом процессе внутренняя энергия газа возрастает на величину, равную работе сжатия, а работа A_4 , совершенная над системой, будет равна:

$$A_4 = -C_V(T_1 - T_2). \quad (77)$$

На рисунке этот процесс представлен отрезком адиабаты AD , а работа графически измеряется площадью V_1ADV_4 . Работа газа в цикле равна сумме работ всех четырех процессов $A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4$ и графически эквивалентна площади $ABCD$. В круговом процессе внутренняя энергия не изменяется и, следовательно, количество теплоты, полученной газом эквивалентно количеству произведенной им работы $q_1 - q_2 = A_1 + A_2 + A_3 + A_4$. Учитывая, что A_2 и A_4 равны по абсолютной величине и противоположны по знаку, получим:

$$q_1 - q_2 = A_1 + A_3 \quad \text{или} \quad q_1 - q_2 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (78)$$

В курсе физики уравнение адиабаты идеального газа $PV^\gamma = \text{const}$, из которого выводится зависимость $TV^{\gamma-1} = \text{const}$, где T – температура, V – объем; $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$; C_p и C_v – соответственно теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме. Согласно этому, уравнение для адиабат BC и AD можно записать так: $T_1V_2^{\gamma-1} = T_2V_3^{\gamma-1}$, $T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_4^{\gamma-1}$. Если поделить одно уравнение на другое, то получим:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}, \quad (79)$$

следовательно,

$$q_1 - q_2 = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (80)$$

Разделив левую часть этого равенства на q_1 , а правую на равную величину $RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$, получим:

$$\eta = \frac{A}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (81)$$

Величина $\eta = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ называется экономическим коэффициентом обратимого цикла Карно, или коэффициентом полезного действия (КПД). Он показывает, какая доля тепла, взятого от нагревателя, может быть превращена в работу при данной разности температур нагревателя и

холодильника. Из последней формулы видно, что если $T_1 = T_2$, то $\eta = 0$. Это означает, что теплота не может быть источником работы в отсутствие разности температур. Только в определенном нереализуемом случае, когда температура теплоприемника равна абсолютному нулю, ($T_2 = 0 \text{ К}$), $\eta = 1$. Карно установил, что максимальная производительность машины, т.е. ее КПД при работе по обратимому циклу не зависит от природы рабочего тела, а определяется только перепадом температур, между которыми совершается работа.

Теорема Карно: не существует машины, которая обладала бы КПД большим, чем КПД машины Карно, работающей в том же температурном интервале, то есть коэффициент полезного действия обратимого цикла Карно всегда больше КПД любого другого цикла η' , состоящего из необратимых процессов $\eta' < \eta$. Если температура нагревателя и холодильника отличается на бесконечно малую величину dT , то полученная работа будет бесконечно мала, и можно написать:

$$\frac{dA}{q} = \frac{dT}{T} \text{ или } dA = q \frac{dT}{T}. \quad (82)$$

Уравнение (83) есть математическое выражение второго начала термодинамики для обратимых процессов. Уравнение показывает, что при обратимом перенесении количества теплоты q от тела с температурой $T+dT$ к телу с температурой T можно получить работу dA . Эта работа называется максимальной и является полным дифференциалом, так как не зависит от пути процесса. Можно доказать, что для любых необратимых процессов dA меньше $q \frac{dT}{T}$, то есть максимальная работа при необратимом процессе всегда меньше той работы, которая может быть совершена системой, если данный процесс будет обратимым. Когда в цикле $T_2 = T_1$, то $A = 0$. Это позволяет сделать вывод, что максимальная работа любого обратимого изотермического процесса не зависит от его пути. Если процесс сопровождается переносом тепла ($T_1 - T_2$), то он идет с совершением работы. Обобщая это положение, можно сказать, что для всякого самопроизвольного термодинамического процесса

$$A > 0. \quad (83)$$

Отдача части теплоты рабочим телом другим телам и изменение термодинамического состояния этих тел при круговом процессе превращения теплоты в работу называется компенсацией. Без компенсации ни один джоуль теплоты в работу превратить нельзя. В то же время работа в теплоту превращается без компенсации. Такая неравноправность превращения теплоты в работу по сравнению с превращением работы в теплоту приводит к односторонности естественных процессов, то есть самопроиз-

вольные процессы в замкнутой системе идут в направлении исчезновения потенциально возможной работы. Таким образом, второе начало термодинамики представляет собой совокупность двух независимых положений:

$$q_1 > A \text{ и } A = q_1 . \quad (84)$$

и предполагает наличие особой функции состояния – энтропии. Второе начало выражает закон о существовании энтропии у всякой равновесной системы и неубывания ее при любых процессах в изолированных и адиабатически изолированных системах.

2.9.3. Обратимые и необратимые процессы

Обратимыми называются такие процессы, которые можно реализовать в прямом и обратном направлениях так, чтобы система и окружающая ее среда точно вернулись в исходное состояние. Примером обратимых процессов может служить движение идеальной механической системы, в которой отсутствуют трение и другие источники теплоты (математический маятник). Колебания физического маятника не являются обратимыми, так как часть энергии обращается в теплоту трения. Практически обратимым процессом можно считать адиабатическое или изотермическое расширение или сжатие идеального газа при условии бесконечно медленного протекания и исключения всякого трения. Обратимые процессы являются идеальными предельными случаями реальных процессов. В природе нет вполне обратимых процессов. Для того чтобы процесс был обратимым, он должен протекать с бесконечно малой скоростью и через такую последовательность бесконечно малых изменений, при которых состояние системы в любой момент бесконечно мало отличается от равновесного. Состояние термодинамического равновесия характеризуется тем, что система, способная обмениваться энергией с окружающей средой, остается

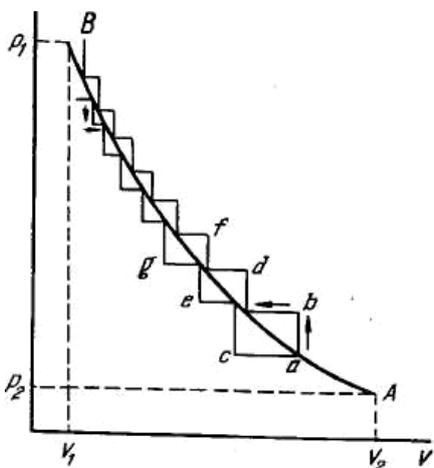


Рис. 2.9.3.1. Схема, поясняющая обратимый процесс

как угодно долго неизменной при постоянных внешних условиях. Равновесный процесс можно считать обратимым, также как всякий обратимый процесс будет одновременно равновесным. При совершении обратимых процессов сила, совершающей работу, противопоставляется сила, равная по величине и противоположная по направлению. С помощью таких процессов можно рассчитывать максимальную работу реакции и делать важные теоретические выводы. Для пояснений понятий обратимого процесса, рассмотрим процесс изотермического расширения и сжатия газа (рис. 2.9.3.1).

Расширение газа от V_1 до V_2 происходит при уменьшении давления от p_1 до p_2 . Такой процесс можно провести в цилиндре с поршнем, на котором находится груз. При снятии части груза с поршня внешнее давление мгновенно падает, и газ с некоторой скоростью будет переходить к новому равновесному объему. Реальные процессы расширения газа изображают ступенчатым графиком. При обратимом ступенчатом сжатии газа путем наложения грузов на поршень не будет воспроизводиться промежуточное состояние, которое проходил газ в прямом процессе расширения. Воспроизводимость промежуточных состояний может быть обеспечена только в том предельном случае, когда процессы расширения и сжатия газа будут производиться путем последовательного снятия и наложения на поршень груза бесконечно малой величины. В этом случае процесс протекает с бесконечно малой скоростью, все промежуточные объемы газа будут находиться в равновесии с изменяющимся давлением и процесс будет обратимым. Увеличение или уменьшение давления на бесконечно малую величину будет сопровождаться изменением направления процесса. Графически обратимый процесс расширения газа при постоянной температуре изображается кривой VA . Работа необратимого процесса расширения газа, определяемая площадью под ступенчатого графика, меньше работы необратимого процесса. При сжатии, наоборот, затраченная работа больше для необратимого процесса. Если в результате протекания процессов в прямом и обратном направлениях в системе или в окружающей среде останутся неисчезающие изменения, то процесс называется необратимым. Такой процесс можно реализовать в обратном направлении только с применением внешних воздействий, как правило, оставляющих изменения в системе или в среде. Необратимые процессы идут самопроизвольно и только в одном направлении в сторону приближения к равновесному состоянию и прекращаются, когда такое состояние достигнуто. Например, переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому, кристаллизация переохлажденной жидкости, взаимная диффузия газов и жидкости.

2.9.4. Энтропия

Даже в самой производительной машине часть теплоты всегда переходит от высшего уровня к низшему, то есть обесценивается в интервале между максимальной и минимальной температурами. Обесцененная часть теплоты больше не может быть превращена в работу. Чтобы имело место превращение, нужна новая машина, работающая в пределах температуры теплоприемника и более низкой температуры. Следовательно, невозможно построить двигатель, в котором рабочее тело совершало бы работу, вступая в теплообмен с единственным источником теплоты. Невозмож-

ность осуществить подобную машину можно выразить словами: вечный двигатель второго рода невозможен.

Таким образом, второй закон термодинамики можно сформулировать совершенно различными способами, но в действительности все формулировки эквивалентны. Если сущность первого начала определяется постоянством функции и в изолированной системе, то можно найти такую функцию, которая бы выражала существо второго начала, а именно, одностороннюю направленность протекающих в системе процессов. Выражение второго начала через такую функцию является наиболее полезным для физико-химических целей. Изменение искомой функции должно иметь для всех реальных, то есть необратимых процессов, протекающих в изолированных системах, один и тот же знак. Таким образом, в отличие от первого начала, в приложении к некруговым процессам, второе начало должно выражаться неравенством. Считая теплоту, взятую от нагревателя, положительной, а теплоту, отданную цилиндру с газом, отрицательной, можно записать уравнение: $\frac{q_1}{T_1} = \frac{T_1}{T_2}$ в

виде $\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0$ или

$$\sum \frac{q}{T} = 0. \quad (85)$$

Если принять далее q_1 и q_2 расчлененными на бесконечно малые величины, то уравнению можно придать вид:

$$\int \frac{\delta q_1}{T} + \int \frac{\delta q_2}{T_2} = 0. \quad (86)$$

Так как любой цикл эквивалентен бесконечно большому числу бесконечно малых циклов Карно, то последнее уравнение справедливо для любого обратимого цикла. Считая на каждом элементарном участке теплообмена $T = \text{const}$, найдем, что $\frac{\delta q_1}{T_1} + \frac{\delta q_2}{T_2} = 0$ и для всего цикла

$$\int_1^2 \frac{\delta q_1}{T_1} + \int_1^2 \frac{\delta q_2}{T_2} = 0 \text{ или:}$$

$$\oint \frac{\delta q}{T} = 0, \quad (87)$$

где $\frac{\delta q}{T}$ – приведенная теплота.

Следовательно, алгебраическая сумма приведенных теплот $\frac{\delta q}{T}$ для любого обратимого кругового процесса равна 0. Из последнего уравнения вытекает, что величина, стоящая под интегралом, является полным

дифференциалом, однозначной функцией состояния. Эта новая функция была введена в термодинамику Клаузиусом и названа *энтропией* S . Всякая система в любом ее состоянии имеет вполне определенное и единственное значение энтропии, точно так же, как определенное и единственное значение P , V , T , U и других свойств. Следовательно, энтропия определяется уравнением

$$dS = \frac{\delta q}{T}, \quad (88)$$

то есть ее изменение равно элементарному количеству теплоты, поглощенной в обратимом процессе, отнесенному к абсолютной температуре. Уравнение (88) является математическим выражением второго начала термодинамики. Энтропия это экстенсивная термодинамическая величина. Энтропия – функция состояния системы, поэтому ее значение не зависит от предыстории системы, а изменение энтропии при данном изменении состояния не зависит от пути процесса. Изменение энтропии для конечного перехода от состояния 1 к состоянию 2 выражается интегралом последнего уравнения, взятом вдоль пути обратимого процесса:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta q}{T}. \quad (89)$$

При изотермическом процессе

$$\Delta S = \frac{q}{T}, \quad (90)$$

при адиабатном процессе

$$\Delta S = 0, \quad dS=0 \quad (91)$$

Утверждать, что энтропия является искомой функцией, было бы преждевременно, так как пока еще не ясна связь между ее изменением и направлением процесса.

2.9.5. Изменение энтропии в необратимых процессах

Запишем уравнение 1-го начала термодинамики $\Delta U = q - A$ или $q = \Delta U + A$ для обратимого и для необратимого процесса при совпадающих исходном и конечном состояниях. Так как изменение внутренней энергии в обоих случаях одинаково, а работа в необратимом процессе в силу различных потерь меньше, чем в обратимом, то поглощенная системой теплота в необратимом процессе будет меньше, чем в обратимом. Но так как изменение энтропии системы в обоих процессах

одно и то же, то уравнения $\oint \frac{\delta q}{T} = 0$, $dS = \frac{\delta q}{T}$, $\Delta S = \frac{\delta q}{T}$; $\Delta S = \frac{q}{T}$ и $\Delta S = 0$; $dS = 0$, превращаются в уравнения:

$$\oint \frac{\delta q}{T} < 0, dS > \frac{\delta q}{T}, \text{ а } \Delta S > \frac{q}{T} \text{ и } \Delta S > 0, dS > 0. \quad (92)$$

Таким образом, равенство являющееся аналитическим выражением второго начала для различных обратимых процессов, при переходе к процессам необратимым обращается в неравенство.

2.9.6. Изменение энтропии как критерий равновесия и самопроизвольности протекания процессов в изолированной системе

Обобщим написанные выше уравнения для любого процесса, для чего систему следует изолировать, то есть включить в нее тепловой источник (источники). Но тогда энтропия системы будет складываться из изменения энтропии рабочей части системы, в которой проходит процесс, и изменение энтропии теплового источника, то есть $\Delta S \geq \Delta S_{\text{рабоч.сист}} + \Delta S_{\text{тепл.ист}}$. Таким образом, если система изолирована, то при протекании в такой системе обратимых процессов энтропия ее не меняется, а при необратимых процессах она растет. Когда необратимый процесс приводит неизолированную систему в состояние равновесия, ее энтропия достигает максимума. Следовательно, энтропия является критерием направленности протекания процессов и, тем самым, критерием равновесия. Деление всех процессов на самопроизвольно и не самопроизвольно протекающие в данных условиях также нашло свое количественное выражение, так как критерием неосуществимости процессов служит неравенство $\Delta S < 0$. Не может иметь место процесс, протекание которого в изолированной системе связано с уменьшением энтропии. Следует подчеркнуть, что условие $\Delta S \geq 0$, охватывающее все мыслимые случаи, относится только к изолированной системе в целом. В отдельных ее частях могут иметь место процессы, противоречащие этому условию, иначе говоря, в неизолированной системе процессы, как необратимые так и обратимые, могут протекать с уменьшением энтропии. Поэтому следует различать расчеты для вычисления ΔS в каком-либо процессе и расчеты для определения осуществимости процесса. В первом случае речь идет о нахождении ΔS только рабочей системы, а во втором – изолированной системы, которая лишь при отсутствии теплообмена является рабочей системой. Неизменность энтропии при обратимых процессах подтверждает факт, что эта функция характеризует неравноценность состояния системы в любой момент необратимого процесса. В любые 2 момента обратимого процесса, протекающего в изолированной системе, ее состояния с точки зрения возможности дальнейших изменений равнозначны друг другу, так как «работоспособность» системы не изменяется. Мы пришли к выводу, что

энтропия есть мера необратимости процесса, или мера деградации энергии. Казалось бы, для решения практических задач применение энтропии не продуктивно, так как в уравнениях, относящихся к необратимым процессам, фигурируют знаки неравенства. Поэтому, зная характеристики необратимого процесса, невозможно вычислить ΔS . Однако, чтобы решить задачу расчета ΔS , достаточно представить изучаемый процесс протекающим обратимо. Иными словами, надо заменить мысленно необратимый процесс таким сочетанием обратимых процессов, в результате которых система пришла бы в то же конечное состояние, что и при фактическом ее изменении. Действительно, такой прием позволяет вычислить ΔS , так как для обратимых процессов в расчетных уравнениях фигурируют знаки равенства; в то же время величина ΔS , найденная в этом фиктивном процессе, является изменением энтропии в действительном процессе, так как изменение энтропии не зависит от характера процесса. Понятие энтропия усваивается с большим трудом, что естественно, так как это понятие исходит из практически неосуществимой обратимости, на которой она базируется и которой оно в известной степени ограничивается.

2.9.7. Статистический смысл второго начала термодинамики

Ранее было установлено, что термодинамика не рассматривает отдельных молекул и конкретных моделей систем. Однако для того, чтобы сделать очевидным смысл термодинамических функций, ощущаемый интуитивно, очень полезно перейти к молекулярной модели вещества. Второе начало термодинамики имеет статистический характер и относится исключительно к системам, для которых применимы законы статистики. Для систем небольшого числа частиц выводы второго начала применимы ограниченно, а к системам из малого числа частиц или к отдельным частицам второе начало совершенно не применимо. Рассматривая различные системы, мы оперировали такими понятиями как температура, давление, плотность и удельный или мольный объем. Такие понятия имеют статистическую природу. Так, температура определяется средней кинетической энергией поступательного движения всех молекул данной системы, хотя кинетическая энергия отдельных молекул значительно отличается от такой величины. Давление газа представляет собой сумму импульсов молекул на единицу поверхности стенок сосуда и является средней величиной для большого числа молекул. Свойства систем из большого числа молекул практически нельзя описывать, пользуясь законами обычной механики.

Существенный вклад в понимание законов термодинамики был сделан в начале XX столетия в результате развития статистической физики. С точки зрения статистической физики, термодинамическое равновесие отвечает такому состоянию, которое является наиболее вероятным.

Статистический метод дает очень хорошие результаты при условии, что количество частиц в системе весьма велико.

Второе начало термодинамики, с точки зрения статистического метода, устанавливает критерии большей или меньшей вероятности различных состояний системы и утверждает, что самопроизвольные процессы всегда идут в направлении от менее вероятного к более вероятному состоянию системы. Так, например, возможность самопроизвольного смешения газов и невозможность самопроизвольного их разделения объясняется статистическим характером этого процесса. В процессе смешения газов происходит переход системы из состояния менее вероятного (молекулы каждого вида сосредоточены в различных частях объема) в более вероятное, когда молекулы каждого вида равномерно распределены по всему объему. Обратный процесс разделения газов без затрат энергии невозможен. Установление статистической природы второго начала термодинамики дало возможность Больцману в конце XIX века определить статистический смысл энтропии. Рассмотрим предварительно смысл теории вероятности. Теория вероятности различает вероятность математическую и термодинамическую. Математическая вероятность простого события определяется правильной дробью, представляющей отношение числа ожидаемых случаев некоторого события к числу всех реализующихся случаев. Если в урне имеется 20 шаров, а один из них черный, то на 20 извлеченных шаров придется один черный, и вероятность, что будет извлечен черный шар, равна $1/20$, то есть 0,05.

Математическая вероятность сложного события, например, того, что при одновременном извлечении по одному шару из 2-х таких урн будут вынуты оба черных шара, равна произведению вероятностей простых событий: $\frac{1}{20} \cdot \frac{1}{20} = \frac{1}{400} = 0,0025$. Чем больше число случаев, тем точнее со-

блюдаются выводы статистики. Термодинамическая вероятность определяется очень большим числом и имеет иной смысл. Данное макросостояние системы, содержащее очень большое число молекул, определяется, как мы знаем, температурой, давлением, внутренней энергией и т.д. Это макросостояние может быть реализовано при различном распределении энергии между отдельными молекулами. Термодинамическая вероятность определяется числом микросостояний, с помощью которых может быть реализовано данное макросостояние. Так как число микросостояний колоссально, соответственно числу молекул, то термодинамическая вероятность выражается очень большим числом. Наибольшая термодинамическая вероятность, то есть наибольшее число микросостояний, с которым реализуется данное макросостояние, соответствует равновесному состоянию системы. Задача распределения частиц по энергиям решается по-разному, в зависимости от того, различаемы ли частицы друг от друга или нет. Если частицы можно считать неразличимыми, как, например,

однородные молекулы, то мы имеем дело с распределением Максвелла – Больцмана. Из ранее изложенного материала известно, что процессы, протекающие в изолированной системе, сопровождаются ростом энтропии; в свою очередь, все естественные процессы заключаются в переходе системы из менее вероятного в более вероятное состояние, то есть в постепенном переходе в состояние равновесия, отвечающем наибольшему значению термодинамической вероятности. Исследуя все это, Больцман сформулировал очень важный принцип современной физики: энтропия системы есть функция термодинамической вероятности ее состояния:

$$S = f(\omega), \quad (93)$$

где ω – термодинамическая вероятность системы.

Чтобы найти вид этой функции рассмотрим две термодинамические системы с энтропиями и вероятностями $S_1\omega_1$ и $S_2\omega_2$, начала каждую отдельно, а затем их совокупность. Обозначим энтропию и вероятность такой совокупной системы через S и ω , тогда $S_1 = f(\omega_1)$, $S_2 = f(\omega_2)$, $S = f(\omega)$. Из определения энтропии следует, что она является аддитивной величиной, то есть, что энтропия системы равна сумме энтропий ее составляющих. Согласно известной теореме теории вероятностей, вероятность одновременного наступления двух независимых событий равна произведению вероятностей каждого из них, отсюда: $S = S_1 + S_2$ $\omega = \omega_1 \cdot \omega_2$. Единственной функцией, которая одновременно удовлетворяет обоим условиям, является выражение

$$S = K \cdot \ln \omega, \quad (94)$$

где K – постоянная величина.

Расчеты показали, что эта постоянная величина есть константа Больцмана. Таким образом, мы пришли к основному выводу статистической термодинамики: *энтропия системы пропорциональна логарифму вероятности ее термодинамического состояния*. Формула Больцмана раскрывает статистический смысл энтропии, связанной с вероятностью состояния системы. Следовательно, условие возрастания энтропии при течении в изолированных системах самопроизвольных процессов, вытекающее из второго начала термодинамики, необязательно, оно отражает лишь наиболее вероятные пути развития процесса. Возможны случаи самопроизвольных процессов, сопряженных с уменьшением энтропии (флуктуации). Примером процесса, протекающего с нарушением второго начала термодинамики, является броуновское движение, а в технологии – процессы схватывания и твердения различного рода цементов при взаимодействии их с водой. Статистическое толкование второго начала термодинамики дает энтропии конкретное физическое содержание как меры вероятности термодинамического состояния тел и систем. Вместе с тем, такой подход показывает, что второе начало термодинамики не является абсолютным, а имеет смысл закона вероятности.

2.10. Изохорно-изотермический потенциал

Свободная энергия (функция Гельмгольца) определяется уравнением:

$$F = U - TS. \quad (95)$$

Эта величина характеризует состояние системы, поэтому ее элементарное изменение есть полный дифференциал. Запишем выражение для первого и второго начал термодинамики: $dU = \delta q - pdV$ и $dS = \frac{\delta q}{T}$, откуда $\delta q = TdS$. Подставляем значение δq из второго начала в выражение для первого начала термодинамики $dU = TdS - pdV$ или $dU - TdS = -pdV$. Вычтем из обеих частей уравнения SdT и найдем $dU - TdS - SdT = -pdV - SdT$, откуда $d(U - TS) = dF = -pdV - SdT$, где F – функция переменных T и V . Из последнего уравнения следует, что:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P. \quad (96)$$

Выясним физический смысл функции F . Если система помимо работы против внешнего давления совершает работу против электрических магнитных и прочих сил, то $dF = (pdV + \delta A'_{\text{макс}}) - SdT = -\delta A'_{\text{макс}} - SdT$, здесь $\delta A'_{\text{макс}}$ – работа преодоления всех сил, кроме внешнего давления. Если обеспечить путем теплообмена изотермичность процесса ($T = \text{const}$), то

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad \text{или} \quad -\Delta F = A'_{\text{макс}}, \quad (97)$$

то есть убыль свободной энергии равна максимальной работе, совершаемой системой при обратимом изотермическом процессе. Если же процесс связан с затратой работы, то при обратимом изотермическом его протекании работа будет минимальна и равна свободной энергии, причем очевидно:

$$A_{\text{макс}} = -A_{\text{мин}}. \quad (98)$$

При необратимом изотермическом процессе работа будет меньше в одном направлении и больше в другом, в то время как убыль или увеличение свободной энергии остается неизменной (при одних и тех же начальном и конечном состоянии системы), поэтому

$$-\Delta F > A. \quad (99)$$

Величина A колеблется в пределах, определяемых неравенством

$$\int_1^2 pdV \leq A \leq -\Delta F. \quad (100)$$

Для неизотермических процессов ΔF не является мерой работы. Из изложенного следует, что общий запас энергии U можно разделить на свободную энергию F , за счет которой совершается работа, и на связанную энергию $G = TS$, изотермически бесполезную в смысле ее непригодности в пределах системы, имеющей температуру T . В общем случае $dG = TdS + SdT$;

при обратимом изотермическом процессе $TdS = \delta q$ и $SdT = 0$, поэтому $\Delta H = T\Delta S$, то есть увеличение связанной энергии равно тепловому эффекту обратимого изотермического процесса, поэтому можно записать:

$$A_{\text{макс}} = -\Delta(U - TS), \text{ или } -\Delta U = A_{\text{макс}} - (Q_{\text{мин}})_T. \quad (101)$$

2.11. Изобарно-изотермический потенциал

Изобарный потенциал (функция Гиббса) определяется уравнением

$$G = H - TS = U + pV - TS = F + pV. \quad (102)$$

Если величину pV назвать «внешней энергией», то энтальпию $H = U + pV$ можно считать общей энергией. Поэтому можно сказать, что изобарный потенциал G равен общей энергии H за вычетом связанной энергии TS . Таким образом, устанавливается известная симметрия между функциями G и F . Величина G характеризует состояние системы, поэтому dG является полным дифференциалом. Продифференцировав уравнение $G = H - TS$, получим $dH - TdS = VdP$, и, вычитая из обеих частей уравнения SdT , найдем для обратимого процесса: $d(H - TS) = dG = VdP - SdT$, где G – функция переменных P и T . Из последнего уравнения следует, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V. \quad (103)$$

При наличии немеханической работы $\delta A'$ получим уравнение $dG = Vdp - \delta A'_{\text{макс}} - SdT$. Если обеспечить путем теплообмена изотермичность процесса и поддерживать постоянным давление, то $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где $\Delta H = Q_{p_1}$, или

$$-\Delta G = -\Delta F - p\Delta V = A_{\text{макс}} - p\Delta V = A'_{\text{макс}}. \quad (104)$$

Убыль изобарного потенциала равна работе, совершаемой системой при обратимом изотермическом протекании процесса, то есть максимальной работе за вычетом работы против внешнего давления. Величина $A'_{\text{макс}}$ – называется максимальной полезной работой. Из последнего уравнения следует:

1) Численно ΔG мало отличается от ΔF , особенно для процессов, в которых участвует твердые и жидкие вещества;

2) Если $\Delta V < 0$, то $(-\Delta G) > -(\Delta F)$, то есть максимальная полезная работа, вопреки терминологии, по величине больше максимальной работы.

В необратимом изобарном изотермическом процессе $A' < A'_{\text{макс}}$ и так как ΔG не зависит от характера процесса, то

$$-\Delta G > A'. \quad (105)$$

Пределы изменения полезной работы A' определяются неравенством

$$0 \leq A' \leq -\Delta G. \quad (106)$$

Если заменить условие $T=\text{const}$ условием $T, P=\text{const}$, то можно записать $A'_{\text{макс}} = -\Delta(H - TS)$, или

$$-\Delta H = A'_{\text{макс}} - (Q_{\text{мин}})_{P,T}, \quad (107)$$

где $(Q_{\text{мин}})_{P,T}$ – тепловой эффект изобарно-изотермического процесса, равный $T\Delta S$.

Если система находится только под действием постоянного внешнего давления, то

$$\Delta G < 0, \quad (108)$$

то есть любой самопроизвольный изобарно-изотермический процесс сопровождается убылью изобарного потенциала системы. По мере протекания процесса изобарный потенциал системы убывает и в момент равновесия достигает минимума. Следовательно, признаком равновесия в системе служит условие $dG = 0$ или $\Delta G = 0$, то есть все мыслимые случаи охватываются соотношением

$$dG \leq 0. \quad (109)$$

На практике в большинстве случаев удобно принимать за независимые переменные P и T , а не V и T , так как многие физические и химические процессы протекают при постоянной температуре и постоянном давлении. Кроме того, в момент равновесия именно P и T становятся равными во всех фазах системы. Поэтому в качестве критерия равновесия и самопроизвольности процессов предпочтительно пользоваться функцией G .

2.12. Уравнение Гиббса – Гельмгольца

Уравнение, связывающее функции F и G с их температурными производными, называется *уравнением Гиббса – Гельмгольца*. Наибольшее значение из них имеет уравнение, связывающее величины ΔF и ΔG с температурой. Запишем выражение для G : $G = H - TS$, или $dG = VdP - SdT$,

откуда $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$, подставляем значение S в первое уравнение: $G = H - T$

$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ или для конечного изотермического изменения

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P. \quad (110)$$

Запишем выражение для функции F : $F = U - TS$, $dF = -pdV - SdT$, откуда $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$. Подставляем значение для S в первое уравнение

$$F = U - T \left(-\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V.$$

или для конкретного изотермического процесса

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V. \quad (111)$$

По аналогии можно записать выражение зависимости максимальной и максимальной полезной работы от их температурных производных:

$$A_{\text{макс}} = Q_V + T \left(\frac{\partial A_{\text{макс}}}{\partial T} \right)_V; \quad (112)$$

$$A'_{\text{макс}} = Q_P + T \left(\frac{\partial A'_{\text{макс}}}{\partial T} \right)_P. \quad (113)$$

Последнее уравнение является удобным сочетанием первого и второго начала термодинамики применительно к обратимым изотермическим процессам и указывает на то, что максимальная работа, а в случае изобарных процессов, максимальная полезная работа не равна тепловому эффекту процесса. Только в практически нереализуемом случае, то есть при температуре абсолютного 0, максимальная работа равна тепловому эффекту процесса. Эти положения имеют существенное значение при обсуждении проблемы химического сродства.

2.13. Химический потенциал

Для полной характеристики системы следует учитывать состав каждой фазы, так как основным признаком любой химической реакции и многих процессов, протекающих в растворах, является изменение состава системы. Следовательно, применение уравнений с двумя переменными отвечает предположению, что рассматриваемая система состоит из одного вещества, или что она состоит из нескольких веществ, но обмена между ними при процессе не происходит, или количество прореагировавших веществ ничтожно по сравнению с имеющимся количеством их, а поэтому состав системы остается неизменным.

Если же принять в качестве переменной состав системы, то любое из свойств каждой фазы должно быть представлено как функция числа молей всех веществ и любых двух из переменных P , V , T , U , H и так далее. Например, $U = \varphi(V, S, n_1, n_2, \dots)$, то есть общая энергия системы определяется ее объемом, энтропией и составом, поэтому изменение энергии будет зависеть не только от изменения объема, энтропии, но и от количества вещества, введенного в систему или выведенного из нее. Обозначим индексом n_i условие постоянства n_1, n_2, n_3, \dots , то есть числа молей всех веществ и индексом N состав (то есть число молей всех веществ), тогда получим:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V_1, n_1, n_2, n_3} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S_1, n_1, n_2, n_3} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{V_1, S_1, n_2, n_3} dn_1 +$$

$$+ \left(\frac{\partial U}{\partial n_2}\right)_{S_1, V_1, n_1, n_3} dn_2 + \dots = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V_1, n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N} dV + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V_1, S_1, n_i} dn_i. \quad (114)$$

Величина $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_i}$ есть приращение энергии данной фазы системы с

увеличением числа молей данного вещества на единицу, которая при неизменных энтропии, объеме системы и количестве остальных веществ получила название *химического потенциала* (μ_i). Величина эта была введена Гиббсом (1875) и отнесена им к единице массы. Чтобы подойти к выяснению смысла этого нового понятия, будем рассматривать каждый вид энергии как произведение двух величин: фактора интенсивности (интенсивного свойства) и фактора емкости (экстенсивного свойства). Так, механическая энергия определяется величиной fdl , то есть произведением силы на приращение пути; электрическая – Edq , то есть произведением ЭДС на количество переносимого электричества, «объемная» – PdV , поверхностная энергия – σdS то есть произведением поверхностного натяжения на изменение поверхности, потенциальная – $mgdh$, кинетическая – $\frac{V^2}{2}dm$ и, наконец, химическая μdn . Фактор интенсивности

нередко объединяют под общим названием обобщенных сил, а фактор емкости называют обобщенным путем. Так, в случае механической энергии величина силы является множителем напряжения (так же, как P, σ, μ и т.д.) соответствующих видов энергии, а величина пройденного пути, соответственно V, ω, n и т.д., показывает, в какой степени проявляется действие силы. Поэтому можно записать

$$dU = TdS - (Xdx + Ydy + \dots), \quad (115)$$

где X, Y – факторы интенсивности;

x, y – соответствующие им факторы емкости.

Если допустить, что $dx = dy = \dots = 0$, то последнее уравнение превращается в $dU = TdS$. В этом случае система не подвержена действию никаких внешних сил. Таким образом, факторы интенсивности являются потенциалами (T – потенциал «тепловой» энергии, μ – потенциал химической энергии), то есть напряжением действующего вида энергии. Каждый раз, когда две системы с различными потенциалами вступают во взаимодействие, происходит выравнивание потенциалов за счет изменения соответствующих факторов емкости. Так, давление выравнивается за счет изменения объема, температура – за счет энтропии. Подобно тому, как температура является движущей силой при передаче теплоты, химический

потенциал является движущей силой при переносе массы. Если последний процесс происходит в гомогенной системе, то он приводит к установлению химического равновесия. Если же перенос массы имеет место в гетерогенной системе, то есть между фазами, то это приводит к фазовому равновесию. Подобно другим факторам интенсивности, химический потенциал по мере протекания процесса выравнивается, и в момент наступления равновесия он одинаков для каждого вещества во всей гомогенной системе, а в случае гетерогенной системы – для любого из веществ, находящихся в соприкасающихся фазах. Количественная сторона, в случае химической энергии, дается взаимодействующими массами, то есть химической переменной является количество вещества. Избыток вещества как бы компенсирует его большую слабость химического сродства. В отличие от других факторов интенсивности мы не можем непосредственно измерить химический потенциал, что делает это понятие не таким наглядным, как давление, температура, поверхностное натяжение и другие. Взяв соответствующие частные производные можно получить определительные уравнения для различных термодинамических параметров:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S,n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_i}, \quad (116)$$

то есть химический потенциал данного вещества является частной производной от любого термодинамического потенциала системы по числу молей данного вещества. Другими словами, он является парциальным молярным значением термодинамического потенциала при условии неизменности соответствующих параметров состояния системы. В виду того, что процессы, связанные с изменением состава системы (химические реакции, процессы в растворах), изучаются большей частью при $P, T = \text{const}$, то в дальнейшем изложении будем пользоваться величиной

$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_i}$. В состоянии равновесия соблюдается равенство:

$$\sum \mu_i dn_i = 0. \quad (117)$$

Самопроизвольный же процесс возможен только тогда, когда

$$\sum \mu_i dn_i < 0. \quad (118)$$

2.14. Характеристические функции

Характеристической называется такая функция состояния системы, посредством которой (или ее производных) могут быть выражены в явной форме термодинамические свойства системы. Наиболее широко в термодинамике применяются следующие характеристические функции:

изобарно-изотермический потенциал; изохорно-изотермический потенциал; внутренняя энергия; энтальпия; энтропия. Характеристические функции следует отличать от термодинамических потенциалов. Хотя термодинамические потенциалы позволяют найти условия равновесия, так как при равновесии принимают экстремальные значения, но изменение их уже не дает работы данного процесса. Энергия, например, является одновременно термодинамическим потенциалом и термодинамической функцией при независимых переменных S и V , но энтропия является только характеристической функцией. Для характеристической функции важна необходимость правильного выбора соответствующих переменных. Например, энтальпия, если процесс не связан с изменением состава, является характеристической функцией только при переменных P и S . Если одной из переменных является T , то в качестве характеристической функции следует взять F или G в зависимости от того, что выбрано вторым основным параметром V или P . При рассмотрении фазовых равновесий в растворах и, в частности, при геометрической интерпретации, целесообразно пользоваться функцией F , то есть зависимостью $F = f(V, T)$. Запишем объединенное выражение первого и второго начал термодинамики в дифференциальной форме: $dU = TdS - p \cdot dV$, отсюда можно записать следующие частные производные:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T; \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P. \quad (119)$$

Производная внутренней энергии по энтропии при постоянном объеме равна температуре, а производная U по объему при постоянной энтропии равна давлению со знаком минус. При других переменных нельзя получить столь простого выражения свойств системы через производные U . Следовательно, для нее объем и энтропия – естественные переменные, при которых она является характеристической функцией. Рассмотрим энтальпию H : $H = U + pV$. Продифференцировав выражение H , получим: $dH = dU + pdV + Vdp$; $dU = TdS + Vdp$; $dH = TdS + Vdp$. Запишем частные производные, показывающие, что H является характеристической функцией при ее естественных переменных – энтропии и давлении:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T; \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V. \quad (120)$$

Рассмотрим свободную энергию (изохорный потенциал) F : $F = U - TS$.

Дифференцируя и заменяя dU , получим $dF = -SdT - pdV$. Запишем частные производные:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p. \quad (121)$$

Свободная энергия F является характеристической функцией при ее естественных переменных температуре и объеме.

Рассмотрим изобарный потенциал G : $G=U-TS+PdV$; продифференцируем выражение $dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$; $dU = TdS - PdV$; $dG = -SdT + VdP$; $dG = -SdT + VdP$ и запишем частные производные:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V. \quad (122)$$

Изобарный потенциал является характеристической функцией при ее естественных переменных – давлении, температуре. Любую из перечисленных функций можно использовать для формулировки как критерия самопроизвольности (направленности) процессов, так и критерия равновесия для систем, существующих при постоянстве ее естественных переменных. Для функций, имеющих размерность энергии (U, H, F, G), критерием самопроизвольности является их убыль; критерием равновесия – их минимальное значение. Для энтропии, которую можно рассматривать как характеристическую функцию, при переменных U и V или H и P , соответствующими критериями будут возрастания S и ее максимальное значение.

2.15. Термодинамика агрегатных превращений. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Наряду с процессами, которые сопровождаются химическими превращениями, для химии, физики и многих других естественных наук представляют значительный интерес физические процессы перехода чистых веществ из одного агрегатного состояния в другое, например, плавление, испарение, а также процессы превращения твёрдых веществ из одной полиморфной модификации в другую. В этих процессах каждому давлению отвечает определённая температура (точка перехода), при которой обе фазы находятся в состоянии термодинамического равновесия. Температура фазового превращения (температура плавления, кипения) чистых веществ не зависит от условий опыта и количества равновесных фаз, а зависит только от давления. Это положение может быть доказано на основе второго начала термодинамики. Зависимость температуры фазового перехода от давления была найдена Клапейроном в 1834 году, а затем более строго обоснована Клаузиусом в 1850 году. Выведем уравнение Клапейрона – Клаузиуса, для чего рассмотрим следующий цикл (рис. 2.15.1).

Возьмём один моль жидкости, состояние которой характеризуется определёнными значениями P, V, T (точка A), испарим её при постоянной температуре T . Пока в равновесии существуют две фазы, давление остаётся постоянным, поэтому AB – изобара-изотерма. Испарение происходит за счёт поглощённого тепла q , которое равно теплоте испарения λ . В точке B вся жидкость перешла в пар. От точки B к точке C осуществим

процесс адиабатического расширения пара, в результате которого температура понижается от T до $T-dT$, а давление от P – до $P-dP$. От точки

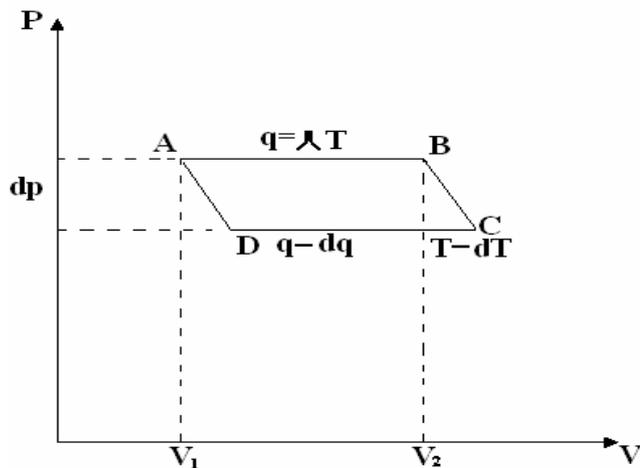


Рис. 2.15.1. Цикл для вывода уравнения Клапейрона-Клаузиуса

С до точки D осуществим, при постоянных температуре $T-dT$ и давлении $P-dP$, изотермически-изобарический процесс сжатия. В точке D весь пар конденсируется в жидкость. Сожмём эту жидкость адиабатически до точки A. Различием работ вдоль адиабат BC (пар) и AD (жидкость), ввиду бесконечно малых отрезков пути, можно пренебречь. Работа в данном цикле равна площади цикла ABCD, основание которого равно V_2-V_1 , а высота dP , следовательно,

$$dA = (V_2 - V_1) dP. \quad (123)$$

Применительно к процессам агрегатных превращений уравнение второго начала термодинамики можно записать так:

$$\lambda = T \frac{dA}{dT}, \quad (124)$$

где λ – скрытая теплота испарения ($\lambda=q$).

Подставим в это уравнение значение dA :

$$\lambda = T(V_2 - V_1) \frac{dP}{dT}, \text{ или } \frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_2 - V_1)}, \quad (125)$$

где V_1 и V_2 – соответственно объём одного моля пара и жидкости.

Аналогичный результат получится для любого перехода из одного агрегатного состояния в другое. Обычно при вычислениях давление выражают в атмосферах, а объём – в кубических сантиметрах. Тогда λ должна быть выражена в $\text{см}^3 \cdot \text{атм}$. Для расчётов температуры перехода в зависимости от давления уравнение Клапейрона – Клаузиуса записывается в следующем виде:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_2 - V_1)}{\lambda}. \quad (126)$$

Последнее уравнение можно упростить и проинтегрировать. В такой форме оно находит применение для решения задач. Если объёмом V_1 по сравнению с объёмом пара V_2 пренебречь и принять, что пар подчиняется уравнению Менделеева – Клапейрона, то

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\lambda}{TV_2} = \frac{PM\lambda_1}{RT^2}, \text{ или } \frac{d \ln P}{dT} = \frac{M\lambda_1}{RT^2} \text{ и } \ln P = \int \frac{M\lambda_1}{RT^2} dT + \text{const}. \quad (127)$$

Принимая, что в узком интервале температур λ_1 не зависит от температуры, для двух состояний получим:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{M\lambda_1}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right), \quad (128)$$

где M – молекулярная масса;

λ_1 – теплота испарения 1 г вещества.

2.16. Третий закон термодинамики (постулат Планка)

В связи с пониманием энтропии как функции термодинамической вероятности может быть поставлен вопрос о величине энтропии твёрдых тел при абсолютном нуле. Планк М. (1911 г.) постулативно высказал утверждение, что при абсолютном нуле энтропия не только имеет наименьшее значение, она просто равна нулю. Постулат Планка формулируется так: *энтропия правильно сформированного кристалла чистого вещества при абсолютном нуле равна нулю*. Вещество при этом должно быть чистым, а кристалл лишённым дефектов. Наличие примесей и дефектов в кристаллической решётке увеличивает энтропию. Высказывая постулат, Планк основывался на известных в то время свойствах веществ при температурах, близких к абсолютному нулю. Теплоёмкость, например, не только стремится к нулю при $T \rightarrow 0$, но убывает значительно быстрее температуры, а именно пропорционально её кубу. Известно, что тела в области низких температур как бы теряют связь с миром тепловых явлений – многие их свойства (теплоёмкость, объём, энтропия) перестают зависеть от температуры. В термодинамике химических реакций известно положение, называемое теоремой Нернста, согласно которому производная теплового эффекта по температуре стремится к нулю с понижением температуры. Это однако, не доказывает постулативное положение Планка. Более убедительное объяснение постулата даёт статистическая термодинамика, согласно которой энтропия является мерой беспорядочности молекулярного состояния системы. С этих позиций кристалл с идеальной кристаллической решеткой при абсолютном нуле является примером предельной упорядоченности – его энтропия равна нулю. Если принять постулат Планка, то определение энтропии при равновесном переходе от кристаллического состояния при абсолютном нуле в стандартное состояние имеет результатом не разность энтропий, а абсолютное значение энтропии вещества в стандартном состоянии S_{298}^0 . Поэтому следует просто говорить о стандартных энтропиях веществ, которые относят к температуре 298,15 К и выражают в Дж/моль град. Следует отметить, что стандартные энтропии веществ играют существенную роль в химии, а именно в расчётах химического равновесия и при определении критериев возмож-

ного самопроизвольного течения реакции. *Постулат Планка называют третьим законом термодинамики.* Не отрицая важности этого закона, отметим, что по своему общетеоретическому и практическому значению, он значительно уступает первому и второму началам термодинамики.

2.17. Расчет изобарно-изотермического потенциала ΔG_{298}° реакций в силикатных системах по термодинамическим данным

В основу расчета положена зависимость ΔG_{298}° от температуры:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p \cdot dT}{T}. \quad (129)$$

I. Данные для расчета

1. Энтальпия образования ΔH_{298}° из элементов исходных веществ и продуктов реакции в стандартных условиях.

2. Энтропии исходных веществ и продуктов реакции в стандартных условиях S_{298}° ;

3. Уравнения зависимости теплоёмкости от температуры исходных веществ и продуктов реакции $C_p=f(T)$. Как правило, пользуется уравнением:

$$C_p = a + bT + cT^2. \quad (130)$$

II. Последовательность расчета

1. Рассчитываем энтальпию реакции при 298°K:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum \Delta H_{298}^{\circ} \text{ продуктов} - \sum \Delta H_{298}^{\circ} \text{ исходных веществ.}$$

2. Рассчитываем энтропию реакции при 298°K:

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum \Delta S_{298}^{\circ} \text{ продуктов} - \sum \Delta S_{298}^{\circ} \text{ исходных веществ.}$$

3. Рассчитываем коэффициента уравнения зависимости теплоёмкости от температуры реакции:

$$\Delta C_p = \sum C_p \text{ продуктов} - \sum C_p \text{ исходных веществ, выражая в виде:}$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2. \quad (131)$$

4. Подставляем значение ΔH_{298}° и $\Delta C_p=f(T)$ и определяем ΔH_T° по формуле

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT. \quad (132)$$

5. Зная ΔS_{298}° и $\Delta C_p = f(T)$, рассчитываем ΔS_T° по формуле

$$\Delta S_T^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p \cdot dT}{T}. \quad (133)$$

6. Зная ΔH_T° и ΔS_T° , рассчитываем ΔG_T° :

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T\Delta S_T^{\circ}. \quad (134)$$

2.18. Расчет ΔG_T° по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ при высоких температурах

Если в твердой фазе протекает большое число фазовых и полиморфных превращений, но рассчитывать специальные уравнения для ΔH_T° и ΔG_T° исследуемых реакций нецелесообразно. Поэтому вначале вычисляют величины ΔH_T° и ΔG_T° для индивидуальных веществ – компонентов реакции во всем требуемом интервале температур с тем, чтобы с помощью полученных величин рассчитать ΔH_T° и ΔG_T° изучаемых реакций. Для этого предварительно рассчитывают $H_T - H_{298} = f(T)$ и $S_T - S_{298} = f(T)$ – для индивидуальных веществ. Расчеты проводят по следующим формулам:

$$H_T - H_{298} = \int_{298}^{T_{\text{прод}}} \Delta C_{p1} \cdot dT + \Delta H_{\text{прод}}^{\circ} + \int_{T_{\text{прод}}}^{T_{\text{плав}}} \Delta C_{p2} \cdot dT + \Delta H_{\text{плав}}^{\circ} + \int_{T_{\text{плав}}}^T C_{p3} \cdot dT,$$

$$S_T - S_{298} = \int_{298}^{T_{\text{прод}}} C_{p1} \cdot \frac{dT}{T} + \Delta S_{\text{прод}}^{\circ} + \int_{T_{\text{прод}}}^{T_{\text{плав}}} C_{p2} \cdot \frac{dT}{T} + \Delta S_{\text{плав}}^{\circ} + \int_{T_{\text{плав}}}^T C_{p3} \cdot \frac{dT}{T},$$

где C_{p1} , C_{p2} , C_{p3} – теплоёмкости в температурных интервалах 298- $T_{\text{прод}}$.; $T_{\text{прод.}} - T_{\text{плав.}}$; $T_{\text{плав.}} - T$.

ΔH_T° и ΔS_T° рассчитываются по формулам:

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + (H_T - H_{298}) \quad (135)$$

$$\Delta S_T^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + (S_T - S_{298}) \quad (136)$$

Затем по уравнению Гиббса – Гельмгольца рассчитывается ΔG_T°

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T\Delta S_T^{\circ}, \quad (137)$$

ΔH_T° и ΔG_T° рассчитываются как разности величин ΔH и ΔG для продуктов реакции и исходных веществ.

2.19. Термодинамика необратимых процессов

Классическая термодинамика рассматривает только равновесные процессы. Однако большинство явлений природы только в первом приближении можно считать равновесными, так как они связаны с неравновесными состояниями и необратимыми изменениями. Поэтому кроме равновесной термодинамики в результате исследований многих ученых, таких как Берталанфи, Пригожин и др. разработана термодинамика необратимых процессов. Необходимость создания термодинамики необратимых процессов является отсутствие фактора времени, с помощью которого можно решать вопросы, связанные с кинетикой процессов, протекающих при конечных разностях потенциалов с потоками энергии и вещества большой интенсивности, изучение которых имеет большой научный и производственный интерес.

В основе термодинамики необратимых процессов лежат два принципа – принципы линейности и взаимности Онзагера.

Принцип линейности представляет собой обобщение большого экспериментального материала, связанные с явлениями теплопроводности, электропроводности, диффузии вязкой жидкости и химическими реакциями.

Согласно принципу линейности скорость протекания процессов вблизи молекулярного равновесия прямо пропорционально термодинамической силе этих процессов. Принцип линейности утверждает, что плотность потока I и сила X процесса связаны линейным законом:

$$I=L \cdot X. \quad (138)$$

где L – кинетический коэффициент пропорциональности, который определяет проводимость системы или тела по отношению к потоку, т.е. скорости.

В термодинамике необратимых процессов выбор сил производится условно, с таким расчетом, чтобы произведение плотности потока или скорости потока I на соответствующую силу X было равно скорости возникновения энтропии $\frac{dS}{d\tau}$ в единице объема тела, умноженной на абсолютную температуру:

$$I \cdot X = \frac{dS}{d\tau} T. \quad (139)$$

Для явлений теплопроводности этому уравнению удовлетворяет выражение:

$$X = -\frac{1}{T} \text{grad} T. \quad (140)$$

Для явлений электропроводности – выражение:

$$X = -qgradE. \quad (141)$$

Для явлений диффузии – выражение

$$X = -Tgrad\left(\frac{\mu}{T}\right). \quad (142)$$

Если в одной и той же системе протекают два разнородных процесса то, скорость каждого из этих потоков будет зависеть не только от сопряженной термодинамической силы, но и от налагающихся явлений и скорость потоков будет определяться системой линейных уравнений:

$$I_1 = L_{11} \cdot X_1 + L_{12} \cdot X_2, \quad (143)$$

$$I_2 = L_{21} \cdot X_1 + L_{22} \cdot X_2. \quad (144)$$

Скорости потока вещества I_1 и потока теплоты I_2 пропорциональны соответствующим силам X_1 и X_2 , но на эти I_1 вещества будет оказывать влияние и тепловая сила X_2 , а на поток I_2 теплоты будет влиять и диффузионная сила X_1 . Это учтено в приведенных выше уравнениях: L_{12} отражает влияние тепловой силы X_2 на поток I_1 вещества, а L_{21} отражает влияние диффузионной силы X_1 на поток I_2 теплоты. Подобно этим уравнениям пишутся линейные уравнения в том случае, если число различной природы потоков в материале составляет три потока:

$$I_1 = L_{11} \cdot X_1 + L_{12} \cdot X_2 + L_{13} \cdot X_3, \quad (145)$$

$$I_2 = L_{21} \cdot X_1 + L_{22} \cdot X_2 + L_{23} \cdot X_3, \quad (146)$$

$$I_3 = L_{31} \cdot X_1 + L_{32} \cdot X_2 + L_{33} \cdot X_3. \quad (147)$$

Из уравнений вытекает, что прямой эффект от действия соответствующей основной силы характеризуют диагональные члены, а влияние налагающихся явлений характеризуется перекрестными членами.

Принцип взаимности – второй принцип термодинамики необратимых процессов позволяет установить связь между некоторыми кинетическими коэффициентами в термодинамических уравнениях движения. Принцип взаимности получает из принципа микроскопической обратимости, согласно которому в условиях равновесия любой молекулярный процесс и процесс, обратный данному протекают с одинаковой скоростью (таковы обратимые химические реакции). Это означает, что между взаимным влиянием различных потоков наблюдается симметрия. Из этого следует, что влияние потока тепла на поток вещества должно соответствовать влиянию потока вещества на поток тепла. Это утверждение записывается в виде двух процессов, протекающих в материале одновременно:

$$L_{12} = L_{21}. \quad (148)$$

Выражение есть соотношение взаимности, которое указывает на то, что существует симметрия во влиянии диффузионной силы X_2 на скорость потока энергии I_1 и тепловой силы X_1 на скорость потока вещества I_2 .

Продифференцируем термодинамические уравнения выражения: первое по X_2 при постоянстве силы X_1 , а второе X_1 при постоянстве силы X_2 и получим:

$$\left. \frac{\partial I_1}{\partial X_2} \right|_{x_1=L_{12}}, \quad (149)$$

$$\left. \frac{\partial I_2}{\partial X_1} \right|_{x_2=L_{21}}. \quad (150)$$

На основании соотношений взаимности получаем:

$$\left. \frac{\partial I_1}{\partial X_2} \right|_{x_1} = \left. \frac{\partial I_2}{\partial X_1} \right|_{x_2} \quad (151)$$

и приходим к выводу, что увеличение потока энергии ∂I_1 отнесенное к единице приращения сил диффузии ∂X_2 , равно возрастанию потока вещества ∂I_2 , отнесенному к приращению тепловой силы ∂X_1 . Если в системе протекают одновременно три процесса, которые подчиняются термодинамическим уравнениям движения, то соотношение взаимности можно записать в виде:

$$L_{12}=L_{21}, \quad (152)$$

$$L_{13}=L_{31}, \quad (153)$$

$$L_{23}=L_{32}. \quad (154)$$

Ценность взаимосвязанных линейных уравнений термодинамики необратимых процессов заключается еще и в том, что если их продифференцировать по объему от потоков, получаем систему дифференциальных уравнений переноса тепла и влаги в капиллярно-пористом теле:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \alpha \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} - \varepsilon \frac{\rho}{c} \frac{dU}{d\tau}, \quad (155)$$

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \alpha_1 \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \alpha_1 \delta \frac{\partial^2 t}{\partial x^2}, \quad (156)$$

где t – температура; τ – время; x – координата; U – массосодержание вещества или влаги; δ – термоградиентный коэффициент; ε – критерий фазовых или химических превращений; α – коэффициент температуропроводности; C – теплоемкость; ρ – плотность вещества; α_1 – потенциал переноса вещества.

Приведенная система дифференциальных уравнений описывает перенос тепла и влаги в капиллярно-пористом теле в процессе его сушки и перенос тепла и вещества в химических процессах, например, обжиге. Методы термодинамики необратимых процессов применимы и для исследования силикатов. Значение термодинамики необратимых процессов заключается в том, что она позволяет, не вскрывая микромеханизма реальных процессов, использовать для их анализа разработанный аппарат термодинамики обратимых процессов.

2.20. Термодинамическая характеристика и условия самопроизвольного протекания процесса диссоциации молекул воды на поверхности кремнезема

Основной реакцией, приводящей к схватыванию и твердению бетонной смеси, является реакция взаимодействия минералов портландцемента с водой. При замешивании портландцемента с водой происходит гидролиз его минералов с выделением $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и кремнезема SiO_2 . Кроме того, в бетонную смесь вводят микрокремнезем и другие активные кремнеземсодержащие добавки. Любой физико-химический процесс имеет термодинамическое обоснование и протекает при определенных термодинамических условиях. В статье рассматриваются термодинамические условия самопроизвольного протекания процесса диссоциации воды на активных центрах частиц кремнезема.

Взаимодействию воды с минералами предшествует процесс диссоциации воды на активные частицы H^+ и OH^- , свободный атом $\dot{\text{H}}$ и свободный радикал $\text{OH}\dot{\text{H}}$ на атомах кремния, имеющих заряд +4. Самопроизвольность протекания реакции диссоциации молекул воды на активные частицы в благоприятных кинетических условиях зависит только от термодинамических условий. Эти условия при $P, T = \text{const}$ определяются уменьшением изобарно-изотермического потенциала, являющегося мерой химического сродства, и совпадением изобарного теплового эффекта этой реакции $-\Delta H_{P,T}$ по знаку с термодинамическим потенциалом $-\Delta G_{P,T}$, то есть возможной экзотермичностью процесса. Такое совпадение наблюдается только для сильно экзотермичных реакций, обладающих большим термодинамическим потенциалом. Экзотермичность реакции может рассматриваться как надежный признак самопроизвольности ее протекания и пригодности в качестве базисной, основной реакции – как источника энергии в системе. Условия самопроизвольности протекания реакции диссоциации воды можно записать:

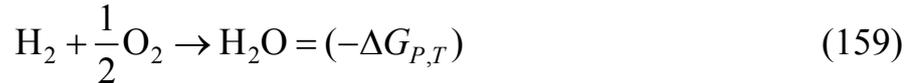
$$-\Delta G_{P,T} = -\Delta H_{P,T} + (T \cdot \Delta S)_{P,T}, \quad (157)$$

где $\Delta G_{P,T}$ – изобарно-изотермический потенциал; $\Delta H_{P,T}$ – изобарно-изотермический тепловой эффект; $(T \cdot \Delta S)_{P,T}$ – связанная энергия, равная теплоте, затрачиваемой на поддержание постоянства условий $P, T = \text{const}$ и обмениваемая с окружающей средой.

Наряду с реакцией диссоциации идет реакция рекомбинации ее молекул:



Эту реакцию можно записать и так:



Реакции (161) и (162) отличаются энергией активации. Для реакции (162) при $T = 298 \text{ K}$ и $P = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$ стандартный изобарно-изотермический потенциал $\Delta G_{P,T} = -228,37 \text{ кДж/моль}$, а стандартный тепловой эффект $\Delta H_{298}^0 = -241,59 \text{ кДж/моль}$. Из этого следует, что изобарно-изотермический потенциал этой реакции составляет 95% от ее теплового эффекта. Поскольку для реакции (162) $\Delta G_{P,T}$ и $\Delta H_{P,T}^0$ близки по величине и знаку и реакция эта протекает с небольшим увеличением энтропии, постольку работа, производимая этой реакцией, будет максимальной. Для этой реакции выполняется принцип максимальной работы Бертелло. С этих позиций ни одно вещество в природе не может сравниться с водой по возможности его участия в самопроизвольной экзотермической рабочей реакции.

Именно благодаря полезной работе, совершаемой реакцией диссоциации молекул воды на активные частицы $\dot{\text{H}}$ и OH , протекают энергетически сопряженные с ней процессы, поглощающие энергию. Полезная работа, совершаемая этой реакцией, является немеханической работой, направленной на упорядоченное превращение химической энергии этой реакции в другие виды химической энергии и на передачу такой энергии на любые процессы, связанные с существованием и развитием системы, содержащей кремнезем.

Диссоциация молекул воды требует затраты энергии $485,88 \text{ кДж/моль}$, что на 25 кДж/моль больше среднего значения энергии связи $\text{O} - \text{H}$ в воде. Поэтому при реакции рекомбинации получается выигрыш энергии, равный $\sim 25 \text{ кДж/моль}$.

Математическая формулировка II начала термодинамики имеет вид:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (160)$$

Знак равенства относится к равновесным процессам, а знак $>$ характеризует самопроизвольный необратимый процесс.

Клаузиус предложил иную форму II начала термодинамики:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T} \quad (161)$$

где $\delta Q'$ – некомпенсированное тепло. Это то тепло, которое было бы поглощено при равновесном процессе дополнительно к неравновесному количеству δQ с тем, чтобы восстановить равенство (4). $\delta Q'$ всегда положительно и возникает вследствие неравновесных процессов внутри системы, ведущих к ее необратимому изменению. Поэтому 25 кДж/моль есть некомпенсированное тепло δQ вследствие необратимости реакции диссоциации воды.

Энергия, освобождаемая при протекании реакции разложения воды на активные частицы, превращается в полезную работу $A_{\text{пол}}$ и из-за необратимости процесса переходит в теплоту Q , выделяемую из системы «вода – кремнезем» в окружающую среду. Распределение энергии, освобождаемой в результате базисной реакции, между полезной работой и бесполезно рассеиваемой теплотой можно выразить уравнением:

$$\Delta G_{P,T} = A_{\text{пол}} + Q \quad (162)$$

в расчете на 1 моль.

Величина полезной работы реакции $A_{\text{пол}}$ и величина теплового рассеяния Q не являются термодинамическими свойствами системы и зависят от пути процессов и механизма их протекания. Но сумма $A_{\text{пол}}$ и Q в любом случае равна $-\Delta G_{P,T}$. Распределение освобождаемой при протекании базисной реакции химической энергии между $A_{\text{пол}}$ и Q является характерным для каждого пути процесса и может принимать любые значения, лежащие в пределах

$$\Delta G_{P,T} < 0 \quad (163)$$

Реакция взаимодействия воды с кремнеземом бетонной смеси является основной, базисной, так как для этой реакции изобарно-изотермический потенциал $\Delta G_{P,T}$ и изобарный тепловой эффект совпадают по величине и знаку. Эта реакция является источником энергии в бетонной смеси. Энергия этой реакции идет на поддержание сопряженных с ней химических процессов, поглощающих энергию. Термодинамически эта реакция необратима. Закономерности распределения освобождаемой при протекании необратимой реакции диссоциации воды не могут быть рассмотрены классической равновесной термодинамикой, так как она не рассматривает механизм процессов, а только конечный результат.

2.21. Термодинамика системы CaO–SiO₂–H₂O

В предыдущих разделах показано, что система CaO–SiO₂–H₂O является неравновесной, в которой самопроизвольно идет процесс структурообразования.

Структурообразование в системе процесс негэнтропийный, направленный против равновесия. Для протекания необратимого процесса структурообразования система извлекает и использует энергию из окружающей среды. Известно, что направление самопроизвольного потока энергии при любой макроскопической химической реакции определяется отрицательным изменением изобарно-изотермического потенциала G в соответствии со вторым началом термодинамики.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (164)$$

где ΔG – изменение изобарно-изотермического потенциала, обусловленное рассматриваемым процессом; ΔH – изменение теплосодержания системы; ΔS – изменение энтропии системы; T – абсолютная температура.

Однако это соотношение классической термодинамики неприменимо к системе, находящейся в неравновесном состоянии. Как мы показали ранее, причиной неравновесности системы CaO–SiO₂–H₂O является необратимая реакция каталитического разложения воды оксидом кремния на активные частицы. Поток энергии в системе CaO–SiO₂–H₂O обеспечивается синтезом этих активных частиц. Формулировка второго начала термодинамики имеет вид:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (165)$$

знак «равенства» относится к равновесным процессам, знак «больше» характеризует самопроизвольный необратимый процесс. Клаузиус предложил иную форму записи второго начала:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T} \quad (166)$$

$\delta Q'$ – некомпенсированное тепло. Это то тепло, которое было бы поглощено при равновесном процессе дополнительно к неравновесному количеству δQ с тем, чтобы восстановить равенство (166). $\delta Q'$ – всегда положительно.

$$\delta Q' > 0. \quad (167)$$

Оно возникает вследствие неравновесных процессов внутри системы, ведущих к ее необратимому изменению. В системе CaO–SiO₂–H₂O источником некомпенсированного тепла является необратимая реакция разложения воды. Диссоциация молекул воды требует затраты энергии

485 кДж/моль, что на 25 кДж/моль больше среднего значения энергии связи О-Н в воде. Поэтому при реакции рекомбинации получаем выигрыш энергии, равный 25 кДж/моль. Это и есть некомпенсированное тепло $\delta Q'$.

Воспользуемся допущением Гленсдорфа и Пригожина о локальном равновесии и покажем, что в системе выполняется принцип минимума производства энтропии Пригожина. Это было показано в нашей работе. Разделим систему $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ на две подсистемы: открытую подсистему – гель SiO_2 , в котором происходят необратимые превращения, и жидкую фазу системы, являющуюся окружающей средой. Запишем полное изменение энтропии системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ так, как это предложено И. Пригожиным.

$$dS = d_e S + d_i S \quad (168)$$

dS – где полное изменение энтропии системы; $d_e S$ – изменение энтропии системы, обусловленное взаимодействием подсистемы SiO_2 с окружающей средой – жидкой фазой системы. Это изменение энтропии связано с равновесным поглощением теплоты извне; $d_i S$ – внутренне изменение энтропии, обусловленное необратимыми изменениями внутри подсистемы SiO_2 .

Можно записать, что:

$$d_e S = \frac{\delta Q}{T_1}, \quad (169)$$

$$d_i S = \frac{\delta Q}{T} > 0. \quad (170)$$

Последнее выражение связывает некомпенсированную теплоту с возникновением энтропии $d_i S$ в системе вследствие протекающих в ней неравновесных процессов.

Главной величиной, характеризующей неравновесное стационарное состояние открытой системы, является скорость возникновения энтропии $\frac{d_i S}{d\tau}$ или величина выделяющегося из открытой системы некомпенсированного тепла $T \frac{d_i S}{d\tau}$.

Величина выделяющегося некомпенсированного тепла определяется термодинамическими силами X_l и термодинамическими скоростями $\frac{d\lambda}{d\tau}$.

В нашей системе химическая реакция является единственной причиной необратимости в системе. Поэтому некомпенсированная теплота $T \frac{d_i S}{d\tau}$ и

скорость возникновения энтропии $\frac{d_i S}{d\tau}$ зависят только от интенсивности

протекания этой реакции. Де-дон-де ввел следующее выражение, связывающее некомпенсированную теплоту и химическое сродство реакции:

$$\frac{\delta Q'}{d\tau} = T \frac{d_i S}{d\tau} = A_I \frac{d\lambda}{d\tau} \geq 0, \quad (171)$$

где A_I – химическое сродство (знак «равенства» относится к равновесным процессам, знак «больше» к необратимым).

Химическое сродство реакции определяется выражением:

$$A_I = -\sum_i (v_i \mu_i). \quad (172)$$

Выражение (172) показывает, что химическое сродство определяется двумя факторами: фактором интенсивности $\sum_i \mu_i$ и фактором емкости $\sum_i v_i$.

Термодинамическая сила X_I идентична фактору интенсивности химического сродства A_I а сопряженная с ней величина λ , входящая в выражение термодинамической скорости, идентична фактору емкости химического сродства. Поэтому можно записать:

$$dA = X_I d\lambda, \quad (173)$$

$$\frac{dA}{d\tau} = X_I \frac{d\lambda}{d\tau}. \quad (174)$$

Поскольку $A_I = X_I$, то величина выделяющегося из открытой системы тепла $\frac{\delta Q'}{d\tau}$ в общем случае определяется

$$\frac{\delta Q'}{d\tau} = T \frac{d_i S}{d\tau} = \sum_{i=1}^n X_i \frac{d\lambda}{d\tau}, \quad (175)$$

где $\sum_{i=1}^n X_i \frac{d\lambda}{d\tau}$ – сумма всех рабочих процессов, совершающихся в открытой системе и обуславливающих стационарность ее неравновесного состояния. В нашем случае только один рабочий процесс – реакция разложения воды. Поэтому можно записать:

$$\frac{\delta Q'}{d\tau} = T \frac{d_i S}{d\tau} = X_i \frac{d\lambda}{d\tau}. \quad (176)$$

Если открытая система находится вблизи от устойчиво-стационарного состояния, то в соответствии с линейным законом Онзагера между скоростями процессов и величинами термодинамических сил устанавливается линейная связь. В связи с этим можно записать:

$$\frac{d\lambda}{d\tau} = L X_i, \quad (177)$$

где L – феноменологический коэффициент Онзагера.

На основании уравнений (179) и (177) можно записать:

$$T \frac{d_i S}{d\tau} = LX^2. \quad (178)$$

Согласно теореме Пригожина переход открытой системы из одного стационарного состояния в другое связан с уменьшением потребления энергии в результате ослабления некоторого параметра системы. Таким параметром системы является термодинамическая сила или интенсивность реакции диссоциации молекул воды.

Для неравновесной открытой системы можно записать:

$$dX < 0. \quad (179)$$

Продифференцируем выражение (181) и на основании (182) запишем:

$$\frac{d(LX^2)}{d\tau} = 2LX \frac{dX}{d\tau} < 0. \quad (180)$$

Следовательно, и

$$\frac{d\left(T \frac{d_i S}{d\tau}\right)}{d\tau} < 0, \quad (181)$$

а на основании уравнения (11) и

$$\frac{d\left(T \frac{dA}{d\tau}\right)}{d\tau} < 0.$$

Выразим количество выделяющегося из нашей, открытой системы тепла через тепловой поток согласно закону Фурье:

$$J_Q = -K \text{ grad } T, \quad (182)$$

где K – коэффициент теплопроводности; $\text{grad } T$ – градиент температуры.

В то же время:

$$J_Q = KS(T-T'). \quad (183)$$

На основании уравнений (11) и (13) можно записать, что:

$$KS(T-T') = \frac{dA}{d\tau}. \quad (184)$$

В стационарных условиях открытая система потребляет постоянное количество энергии из окружающей среды так, что

$$\frac{dA}{d\tau} = \text{const}. \quad (185)$$

Отсюда следует, что

$$\frac{d\left(\frac{dA}{d\tau}\right)}{d\tau} = 0 \quad (186)$$

и

$$\frac{d[KS(T-T')]}{d\tau} = 0. \quad (187)$$

В соответствии с уравнением (187) и

$$\frac{d\left(T\frac{d_i S}{d\tau}\right)}{d\tau} = 0. \quad (188)$$

Последнее выражение согласуется с теоремой Пригожина и показывает, что действительно в стационарном состоянии система будет производить минимальное и постоянное количество тепла.

Если для замкнутой системы выражение первого начала термодинамики пишется в виде

$$dU = \delta Q - PdV, \quad (189)$$

то для открытой системы это выражение принимает следующий вид:

$$dU = d\Phi - PdV, \quad (190)$$

где $d\Phi$ – поток энергии, получаемой системой за время $d\tau$ как вследствие теплопередачи, так и вместе с потоком вещества.

В нашем случае это поток активных частиц. В данном случае PdV не является работой против внешнего давления.

В открытой системе объем изменяется за счет присоединения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и воды к оксиду кремния.

2.22. $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ – динамическая самоорганизующаяся и диссипативная система

В системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ наблюдаются концентрационные автоколебания. Это позволяет утверждать, что она является сложной динамической системой. Общим свойством всех динамических систем является то, что они могут существовать за счет процесса, связанного с рассеянной энергии. Как показано в предыдущих разделах, таким процессом является необратимая экзотермическая реакция диссоциации воды на поверхности частиц геля SiO_2 . Экспериментально установленные автоколебания в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ позволяют утверждать, что процессы в системе протекают в определенной пространственной и временной последо-

вательности. Система обладает свойством специфической самоорганизации. CaO–SiO₂–H₂O система дисперсная, макроскопическая, состоит из большого числа взаимодействующих частиц, поэтому самоорганизация этой системы определяется совместным кооперативным действием подсистем.

Такое когерентное кооперативное поведение может возникнуть только вдали от равновесия. В системе CaO–SiO₂–H₂O структура возникает спонтанно вследствие того, что структурно-неупорядоченная подсистема SiO₂ получает отрицательную энтропию и активные вещества из окружающей среды – жидкой фазы системы. Возникают стационарные неравновесные состояния с более высокой степенью упорядоченности. В системе CaO–SiO₂–H₂O устанавливается такой тип самоорганизации, который связывает пространство – временное поведение системы с динамическими процессами, протекающими внутри системы. Любая система, в том числе CaO–SiO₂–H₂O только тогда способна к самоорганизации и изменению, когда она обладает определенным запасом свободной энергии, заключенной в разнообразии ее подсистем, в возбужденности связи между ними. Свободная энергия есть мера разности изобарно-изотермических потенциалов двух подсистем. В табл. 2.1. представлены свободные энергии подсистем, являющиеся движущей силой самоорганизации.

Т а б л и ц а 2.1

№ п/п	Подсистема	Свободная энергия E, как разность изобарно-термических потенциалов ΔG_{298}^0 кДж
1	H ₂ O _ж – H ₂ SiO ₃ (Гель SiO ₂)	836, 67 кДж
2	H ₂ O _ж – Ca ²⁺ , аq	315, 55 кДж
3	Ca ²⁺ , аq – H ₂ SiO ₃	521,12 кДж
4	H ₂ O _ж – CaO	366, 63 кДж
5	H ₂ O _ж – Ca(OH) ₂	658,94 кДж
6	Ca(OH) ₂ – H ₂ SiO ₃	177,73 кДж
7	H ₂ O _ж – β – Ca ₂ SiO ₄	1962,15 кДж
8	H ₂ O _ж – 3CaO · SiO ₂	2544,7 кДж

Табл. 2.1 показывает, что в системе CaO–SiO₂–H₂O самым интенсивным процессом является процесс в подсистеме (1). В портландцементом тесте движущей силой самоорганизации является процесс в подсистеме (8). Система неустойчива. Неустойчивость системы развивается в результате протекания необратимой реакций диссоциаций молекул воды, на активные частицы, которая создает поток массы и энергии в системе.

Необратимый процесс всегда приводит к развитию неустойчивого неравновесного состояния, в результате которого образуется новая структура, которая называется диссипативной. Диссипативные структуры

образуются и сохраняются благодаря обмену энергией и веществом с внешней средой в неравновесных условиях. Этим они отличаются от равновесных структур, которые образуются и поддерживаются в ходе обратимых превращений при незначительном отклонении от равновесия:

Как показано в работе [9], новая структура всегда является результатом неустойчивости и возникает из флуктуаций. В точке образования новой структуры флуктуации растут и достигают максимального значения. Автоколебания и самоорганизация системы возможны при наличии автокаталитического звена в цепи реакций и образовании обратной связи.

Следовательно, динамическая система $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ – система автокаталитическая и диссипативная.

Каждая радикальная неравновесная частица кремнеземистой составляющей представляет собой гигантскую флуктуацию, стабилизированную потоками энергии и вещества, возникающих в результате непрерывного взаимодействия частиц с жидкой фазой системы. В таких условиях стабилизированные радикальные неравновесные, очень химически активные частицы кремнеземистой составляющей коллективно взаимодействуют между собой и возникает новая диссипативная структура. Процесс схватывания – есть проявление коллективного эффекта взаимодействующих неравновесных радикальных частиц. Бетоны и другие композиционные силикатные материалы на основе системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ – структуры диссипативные, характеризующиеся когерентным поведением.

ГСК как диссипативные структуры, поддерживаются за счет процессов, связанных с рассеянием энергии, т.е. с повышением энтропии окружающей среды, и возникают в потоке массы и энергии.

Неустойчивое состояние химической динамической системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ подтверждается и зависимостью ее поведения от граничных условий. Для системы характерна зависимость от большого числа параметров: температуры, давления, состояния («биографии»), концентрации и «ассортимента» дефектов кремнеземистой составляющей, величины ее удельной поверхности, химической природы примесей и их концентрации, величины водотвердого отношения и других параметров. Много параметров - это и много способов воздействия на систему с целью получения материалов с заданными свойствами. Наши исследования и исследования других авторов показали, что фазовый состав ГСК зависит только от состояния кремнеземистой составляющей. Это значит, что система $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ является централизованной, в которой оксид кремния SiO_2 играет главную роль в функционировании всей системы в целом.

Разделим систему $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ на две подсистемы: открытая подсистема – твердый оксид кремния и жидкая фаза системы, являющаяся окружающей средой. Открытая подсистема SiO_2 вступает в такую связь с окружающей средой – водным раствором гидроксида кальция, при которой она не погибает, и не растворяется. На открытую подсистему SiO_2 , насы-

ценную точечными и линейными дефектами, кислотными и основными центрами различной силы действует агрессивная щелочная среда, стремящаяся ее разрушить.

Химический процесс разложения воды обеспечивает систему активными частицами, которые активизируют поверхность и объем SiO_2 , что позволяет ему противостоять агрессивной окружающей среде. Противодействие идет двумя путями:

а) образованием веществ, более стойких к окружающей среде, гидросиликатов кальция. Измерения электропроводности ГСК показали, что это плохие полупроводники с удельной электропроводностью τ , равной $10^{-7} \div 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, солеобразные соединения переменного состава – бертоллиды с большой степенью ионности химической связи. Повышение ионности связи упрочняет ионно-ковалентную химическую связь. В силу значительной поляризации и упрочнения химической связи в ГСК все деформационные явления, связанные со свободной поверхностью, развиты более слабо. Процесс разложения воды ослабляется, и ослабляется действие агрессивной щелочной среды на ГСК;

б) образованием такой структуры в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, когда в нее вовлекается и окружающая среда. Образуется монолит, очень прочная структура твердения.

Структурообразование в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (схватывание и твердение) происходит в процессе химической реакции разложения воды, когда скорость этого процесса достигает максимума. В начале идет интенсивное диспергирование SiO_2 . В ходе диспергирования резко увеличивается поверхность кремнеземистой составляющей и ГСК. Многочисленными исследованиями показано, что кинетика изменения удельной поверхности твердеющих известково-песчаного и цементного камня зависит от степени измельчений исходных вяжущих. Для хорошо измельченных вяжущих при диспергировании удельная поверхность проходит через максимум, положение и величина которой зависит от условий твердения. Величина удельной поверхности увеличивается в 5-10 раз по сравнению с дисперсностью исходных вяжущих. Если исходная удельная поверхность оксида кремния была равна $10\ 000 \text{ см}^2/\text{г}$, то при диспергировании она увеличивается до $50 \div 100 \text{ м}^2/\text{г}$. Кажется, структура SiO_2 разрушится, и в системе установится термодинамическое равновесие. Чем больше дисперсность, тем больше адсорбционная способность. Поэтому при этом происходит агрегация частиц за счет молекулярных сил. Эффект агрегаций был открыт в 1959 году Ребиндером и Ходаковым. Авторы обнаружили, что с увеличением времени помола кварца дисперсность его уменьшается, что объясняется агрегацией частиц кварца с образованием ультрапористой структуры. Кратковременный допомол кварца в воде приводил к резкому увеличению дисперсности [19]. Помол в избытке воды приводит к дезагрегированным структурам. Поскольку в

системе происходит процесс схватывания, то можно утверждать, что в системе под действием воды и добавок происходит диспергирование, сопровождаемое радикализацией частиц, своеобразное радикальное цепное диспергирование.

Взаимодействие. SiO_2 с активными частицами – свободными атомами водорода и свободными радикалами он делает его частицы радикальными. Бутягин исследовал спектры ЭПР от порошков кварца диспергированного при 77 К в атмосфере аргона и обнаружил сигнал ЭПР с концентрацией спинов $\approx 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Обнаруженные радикалы были стабильными при комнатной температуре и исчезали при прокаливании при 600÷700 К. Как показал Бутягин, концентрация свободных радикалов составляла 0,1% от поверхности атомов [20]. В системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ стабилизация радикальных частиц обуславливается экзотермическим процессом диссоциации воды на активные радикалы, вследствие чего концентрация свободных радикалов на поверхности частиц больше, чем в атмосфере аргона или в вакууме. Возрастает химическое сродство. Система неустойчиво движется от состояния термодинамического равновесия. В ходе этого движения подсистема SiO_2 достигает максимальной активности и неустойчивости. Неустойчивое активное состояние оксида кремния приводит к схватыванию, то есть к взаимодействию радикальных частиц SiO_2 содержащих в своем объеме ионы кальция, гидроксила, апротонных кислот молекулы H_2O , ПАВ, и СП. Схватывание не приближает систему к состоянию термодинамического равновесия. Наоборот, система по-прежнему оказывается отброшенной от этого состояния. В результате схватывания образуются твердые растворы CSH(B) , C-S-H (I) , C-S-H (II) , которые неустойчивы и распадаются с выделением метастабильных фаз. В ходе распада твердых растворов происходит твердение структуры. Лимитирующей стадией этого процесса является диффузия, которая протекает в твёрдом веществе очень медленно и равновесие в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ практически не достигается и она остается неравновесной, как в индивидуальном состоянии, так и в композиционных материалах. Таким образом, структурообразование в системе (схватывание и твердение) обеспечивается химическим процессом, в результате которого образуется химически активная радикальная поверхность и объем частиц оксида кремния.

Это позволяет ей обмениваться веществом с окружающей средой, преобразоваться по образу и подобию окружающей среды и повышать свою упорядоченность. Жидкая фаза системы обладает основными свойствами. Связь открытой подсистемы SiO_2 с окружающей средой является строго кодированной, в противном случае параметрическое воздействие окружающей среды разрушило бы подсистему, и структурообразование в системе было бы невозможно. Взаимодействие открытой подсистемы SiO_2 с водой идет с самоускорением. Катализируют эту реакцию продукты, образующиеся при распаде молекул воды. Схематично

это показано на рис 2.22.1. Кодовое воздействие воды на SiO_2 принудительно изменяет такой ее параметр, как энергия активации, которая резко уменьшается и подсистема SiO_2 реагирует на параметрическое воздействие жидкой фазы системы. Кодовое воздействие в динамической системе управляет параметрическим воздействием и ведет к состоянию неравновесия. Кодовое воздействие возможно в том случае, если есть энергетическое сопряжение. Вводя добавки в систему, мы изменяем химический код, делаем взаимодействие или более избирательным, но менее интенсивным, или менее избирательным, но более интенсивным.

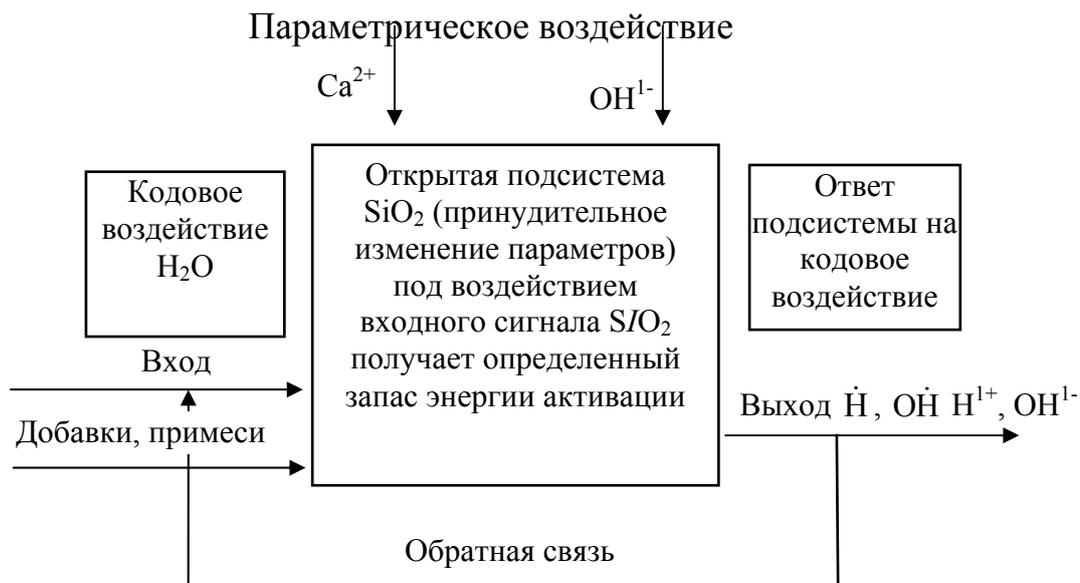


Рис. 2.22.1. Схема самоорганизации системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Химическое кодирование SiO_2 с помощью добавок изменяет последовательность протекания стадий сложного процесса взаимодействия между компонентами системы. Кодовое воздействие на SiO_2 ведет к автокатализу, в результате которого в системе образуется обратная связь. Поскольку в системе развивается состояние неустойчивости, можно считать, что в результате автокатализа возникает положительная обратная связь. При положительной обратной связи происходит суммирование ее сигналов с сигналами прямой связи, которые усиливаются и вызывают более сильные сигналы в обратной связи. Возникшая положительная обратная связь делает систему замкнутой. В системе возникают потоки энергии и вещества. Только в замкнутой системе, в которой возможно существование потоков, может возникнуть диссипативная структура. Пока система замкнута, она химически активна. Любое воздействие на такую замкнутую систему может изменить в желаемом направлении свойства диссипативной структуры. Система $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ обладает свойством авторегуляции. В квазистационарном состоянии концентрационные автоколебания имеют авторегуляционный характер. Они обусловлены образованием промежуточных неустойчивых динамических структур,

которые, либо активизируют, либо тормозят стадии превращений. Авторегуляция в системе примитивна, она основана на концентрационных изменениях, т.е. на законе действия масс. Постоянное образование и распад динамических структур позволяет системе в квазистационарном состоянии отражать воздействие окружающей среды. Динамика системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ определяется числом стационарных состояний и зависимости их координат от параметров системы. При изменении координат стационарного состояния в фазовом пространстве системы изменяются величины, характеризующие ее работу и различные показатели качества структуры ГСК. Зная зависимость квазистационарного состояния от параметров системы, можно выбрать оптимальный режим функционирования системы, заранее прогнозируя структуру ГСК с определенными технологическими свойствами. Главное динамическое свойство системы – это устойчивость или неустойчивость квазистационарных состояний. На рис. 2.22.2 и 2.22.3 представлены зависимости стационарной концентрации CaO при разных радиусах катионов и концентрациях добавок АК и при разных молекулярных массах и концентрациях добавок ПАВ и СП соответственно.

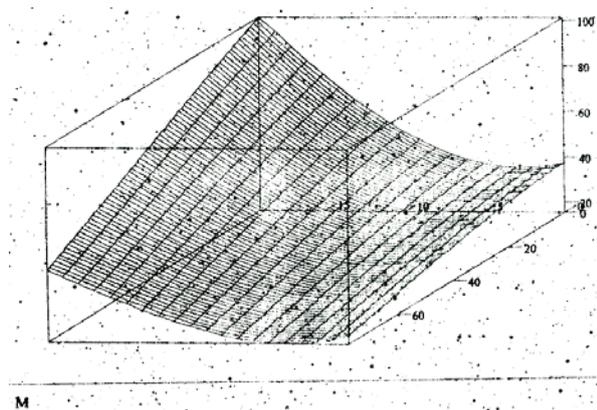


Рис. 2.22.2. Функциональное пространство квазистационарных состояний системы с добавками АК

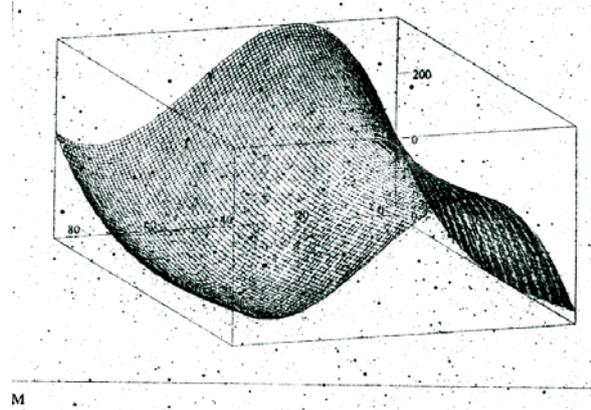


Рис. 2.22.3. Функциональное пространство квазистационарных состояний системы с добавками ПАВ и СП

Из рис. 2.22.2 видно, что функциональное пространство квазистационарных состояний системы с добавками АК представляет собой вогнутую поверхность и является устойчивым. С добавками АК после малых возмущений система начинает двигаться по раскручивающейся спирали до тех пор, пока не достигнет предельного цикла или первоначальной устойчивой фиксированной траектории. Из рис. 2.22.3 видно, что функциональное пространство квазистационарных состояний системы с добавками ПАВ и СП представляет собой седло и является неустойчивым. С добавками ПАВ и СП даже после самого малого возмущения система начинает двигаться по новой траектории и остается на ней, не возвращаясь на прежнюю траекторию. Функциональное пространство динамической

системы с добавками ПАВ И СП бифуркационное, потому что для каждой самой малой области этого пространства при изменении того или иного параметра изменяется траектория движения реакционного состава: рис.2.22.2 и 2.22.3 показывают, что система $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ является полистационарной, для нее характерна множественность квазистационарных состояний, которая обуславливается нелинейными связями твердой динамической подсистемы SiO_2 с жидкой фазой системы, что и определяет ее поведение. При малейшем изменении условий возникшая диссипативная структура – гидросиликаты кальция (ГСК) переходят в другие гидросиликаты кальция, т.е. при изменении условий диссипативная структура не может отразить воздействие окружающей среды таким образом, чтобы сохранить себя. Это значит, что после изменения условий система перейдет в новое квазистационарное состояние, и будет двигаться по новой траектории.

Закономерно возникает вопрос: может ли дальше эволюционировать диссипативная структура ГСК и каков предел этой эволюции?

Гидросиликаты кальция являются более сложными образованиями, чем оксид кремния. Но они не являются молекулярными структурами, представляющими собой замкнутые группировки атомов. В структуре гидросиликатов кальция нет активных групп которые бы в химических превращениях обладали относительной самостоятельностью. Гидросиликаты кальция – это бертоллиды, состоящие из частиц немолекулярного типа. Структура гидросиликатов кальция представляет собой открытую, незамкнутую трехмерную систему бесконечно повторяющихся индивидуальных структурных единиц. Структура гидросиликатов кальция совершенно безразлична к процессу дробления: возникающие фрагменты структуры идентичны друг другу. Химическая индивидуальность при этом сохраняется. Химическая связь в гидросиликатах кальция ионно-ковалентная, с большой степенью ионности. Такая связь имеет открытый, незамкнутый способ действия, допускающий бесконечное накопление частиц ГСК. Как диссипативная структура (ГСК) могут эволюционировать в направлении простого накопления и повторения в массе вещества структурно-химических единиц, характерных для системы. В зависимости от условий ГСК могут либо усложняться, либо упрощаться.

Хотя образование гидросиликатов кальция в результате усложнения частиц и не является восхождением к высокоорганизованным формам материи, все же образование их является шагом вперед по направлению к более высокой химической организации. Гидросиликаты кальция обладают не только более сложной химической организацией и более сложным химическим составом, чем компоненты, из которых они образовались, они сочетают в себе свойства всех компонентов и совмещают в себе функции и реагентов и катализаторов. В бетонах и в известково-кремнеземистых вяжущих ГСК как поливалентные радикалы, имеющие открытый незамк-

нутый характер, обладают самой большой реакционной способностью и связывают в монолит все группировки структуры. В композиционных материалах ГСК это, прежде всего, реагенты. ГСК обладают и каталитическими свойствами. Они ускоряют реакцию диссоциации воды, но в отличие от SiO_2 , они не разрушаются. Синтезированные гидросиликаты кальция в одних реакциях выступают как реагенты, в других – как катализаторы, и как катализаторы обладают автокаталитическими свойствами. Известно, например, применение гидросиликатов кальция в качестве наполнителей, а гидросиликаты магния используются в качестве катализаторов. Наши исследования показали, что ГСК, введенные в цементное тесто, катализируют процессы схватывания и твердения, изменяют фазовый состав и повышают прочность [9]. Однако связующие свойства ГСК в сильной степени зависят от присутствия в их структуре таких примесей, которые взаимодействуют с ними, как с радикалами, тем самым изменяют их реакционную способность. В квазистационарном состоянии, которое наступает в системе при большом водотвердом соотношении В/Т, равном 60-300, гидросиликаты кальция, как открытая незамкнутая диссипативная структура выступают в качестве катализатора. При В/Т, равном 0,5-0,8 в состоянии неустойчивости, гидросиликаты кальция выступают как реагенты. Статистически равноценные фрагменты структуры гидросиликатов кальция взаимодействуют между собой, образуя совершенно новую структуру.

Таким образом, система $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ является динамической, самоорганизующейся и диссипативной системой III ранга [9], Она образована потоками массы и энергии. Состояние ее может быть описано только термодинамикой необратимых процессов. Условием устойчивости этой системы является минимальное значение производства энтропии по времени. Система, достигшая этого состояния, будет находиться в устойчивом квазистационарном состоянии. Если систему вывести из этого состояния, она сама вернется в него. Устойчивость системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ обусловлена ее открытым характером, обменом энергией и веществом со средой. Эта устойчивость динамическая, сущность ее – потоки. Процесс самоорганизации подчиняется общим законам динамических систем, а именно:

- а) в системе наблюдается точная согласованность скоростей протекающих стадий процессов, то есть в системе формируется химический код;
- б) протекающие в системе процессы нелинейны;
- в) отклонение от равновесия превышает критическое значение;
- г) микроскопические процессы протекают кооперативно (согласовано).

Уравнением открытой динамической системы является уравнение вида:

$$dX_i/d\tau = T_i + P_i \quad i=1.2.3\dots n, \quad (191)$$

где X_I – определенная характеристика I -го элемента, в нашем случае, концентрация радикалов на поверхности частиц кремнеземистой составляющей; dX_I/dt – изменение этой характеристики во времени; T_I – функция, описывающая скорость переноса энергии, в нашем случае, это перенос энергии экзотермической реакции разложения воды на другие, энергетически сопряженные с ней процессы; P_I – функция появления элементов в определенной точке системы, в нашем случае, появление радикалов на основных и кислотных центрах поверхности частиц SiO_2 . Уравнение имеет 3 вида решения:

а) когда X_I неограниченно возрастает;

б) когда достигается не зависящее от времени квазистационарное состояние;

в) когда происходят периодические колебания.

Когда достигается квазистационарное состояние уравнение имеет вид: $T_I + P_I = 0$ ($\tau \neq 0$). Тогда $X_I = X_{I1}(x, y, z) + X_{I2}(x, y, z, \tau)$. Хотя $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ – система неживая, однако в ней наблюдаются признаки эволюции.

Тенденцией химической эволюции системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ является движение к более высокоорганизованной структуре с минимумом энтропии, к нарушениям равновесного состояния.

Превращения в системе подчинены закону химической эволюции неорганического катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В I части монографии «Химия в строительстве» приводится химия агрегатных состояний веществ, используемых в качестве строительных материалов. Приводятся понятия «химического соединения», «химического индивида», твердых растворов и соединений Курнакова – дальтоидов и бертоллидов. Это необходимо учитывать при приготовлении бетонных смесей и бетонов.

Изложенные в I части «равновесная термодинамика» и «термодинамика необратимых процессов» могут быть использованы при определении возможности или невозможности протекания химического процесса получения того или иного строительного материала, а также для определения степени неравновесности строительных дисперсных систем.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шептунова, З.И. Химическое соединение и химический индивид / [Текст] / З.И. Шептунова. – М.: Наука, 1972. – 186 с.
2. Курнаков, Н.С. Введение в физико-химический анализ [Текст] / Н.С. Курнаков. – М.: Изд-во АН СССР, 1940 – 562 с.
3. Соединения переменного состава [Текст] / под ред. проф. Б.Ф. Ормонта. – Л.: Химия, 1969. – 520 с.
4. Ормонт, Б.Ф. Введение в физическую химию полупроводников [Текст] / Б.Ф. Ормонт. – М.: Высшая школа, 1968. – 468 с.
5. Хенней Н. Химия твердого тела. [Текст] / Н. Хенней. – М.: Мир. 1971. – 218 с.
6. Бушманов, Б.Н. Физика твердого тела. [Текст] / Б.Н. Бушманов, Ю.А. Хромов. – М.: Высшая школа, 1971. – 222 с.
7. Вернигорова, В.Н. Физико-химические основы материаловедения дисперсных строительных материалов. Ч.1. [Текст] / В.Н. Вернигорова, С.М. Саденко – Пенза: ПГУАС, 2011. – 344 с.
8. Вернигорова, В.Н. Физическая химия в строительном материаловедении. [Текст] / В.Н. Вернигорова, С.М. Саденко, Е.В. Королев. – Пенза: ПГУАС, 2009. – 305 с.
9. Вернигорова, В.Н. Физико-химические основы образования модифицированных гидросиликатов кальция в композиционных материалах на основе системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Текст] / В.Н. Вернигорова. – Пенза: ЦНТИ, 2001. – 394 с.
10. Соболев, В.С. Введение в минералогию силикатов [Текст] / В.С. Соболев. – Новосибирск: Госгеолыздат, 2007. – 231 с.
11. Аппен, А.А. Химия стекла [Текст] / А.А. Аппен. – М.: Химия, 1970. – 350 с.
12. Харин, С.Е. Физическая химия. [Текст] / С.Е. Харин. – Киев. Изд-во Киевского ун-та, 1961. – 555 с.
13. Даниельс, Ф. Физическая химия. [Текст] / Ф. Даниельс, Р. Альберти. – М.: Высшая школа, 1987. – 783 с.
14. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов. [Текст] / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1962. – 266 с.
15. Гленсдорф, П. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций [Текст] / П. Гленсдорф, И. Пригожин. – М.: Мир, 1973. – 285 с.
16. Де Гроот С. Неравновесная термодинамика. [Текст] / С. Де Гроот, П. Мазур. – М.: Мир, 1964. – 250 с.
17. Вернигорова, В.Н. Термодинамика системы. $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Текст] / В.Н. Вернигорова. – М.: Физическая химия. – 1977. – Т 51. – №6. – С. 1458.
18. Вернигорова, В.Н. Термодинамическая характеристика и условия самопроизвольного протекания реакции диссоциации молекул воды на поверхности кремнезема. [статья] / В.Н. Вернигорова // Региональная архитектура и строительство. – 2012. – №.2. – С. 53-55.
19. Ходаков, Г.С. Тонкое измельчение строительных материалов. [Текст] / Г.С. Ходаков. – М.: Стройиздат, 1972. – 325с.
20. Бутягин, П.Ю. Разупорядочение структуры и механохимические реакции. [Текст] / П.Ю. Бутягин. // Успехи химии. – 1984. – Т.53. – №11. – С. 1769-1789.

Научное издание

Вернигорова Вера Никифоровна
Махамбетова Камажай Нурабуллаевна

ХИМИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Часть I

Монография

В авторской редакции
Верстка Н.В. Кучина

Подписано в печать 06.06.2014. Формат 60×84/16.

Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.

Усл.печ.л. 9,53. Уч.-изд.л. 10,25. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.

Заказ № 181.

Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28