

Е.В. Шаповалова

**ОСНОВЫ ХИМИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ
МАТЕРИАЛОВ**

Омск · 2008

Федеральное агентство по образованию
Сибирская государственная автомобильно-дорожная академия
(СибАДИ)

Е.В. Шаповалова

ОСНОВЫ ХИМИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ
МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Омск
Издательство СибАДИ
2008

УДК 546: 691
ББК 24.1: 38.3
Ш 24

Рецензенты:

канд. техн. наук, доцент В.Д. Галдина (СибАДИ);
канд. с.-х.наук, доцент Ф.Ф. Регер (ОмГАУ)

Работа одобрена редакционно-издательским советом в качестве учебного пособия по химии для специальностей 270201 «Мосты и транспортные тоннели», 270205 «Автомобильные дороги и аэродромы»

Шаповалова Е.В.

Ш24 Основы химии неорганических вяжущих материалов: Учебное пособие.
– Омск: Изд-во СибАДИ, 2008. – 76 с.

ISBN 978-5-93204-372-1

Рассмотрены вопросы, необходимые для понимания особенностей строения и свойств неорганических вяжущих материалов, процессов, протекающих при производстве и твердении этих материалов, особенностей эксплуатации.

Предназначено для студентов строительных специальностей.

Табл. 2. Ил. 5. Библиогр.: 7 назв.

ISBN 978-5-93204-372-1

© Е.В. Шаповалова, 2008

Введение

Учебное пособие предназначено для студентов строительных специальностей. В нем рассмотрены вопросы, связанные с физико-химическими процессами, протекающими при использовании неорганических вяжущих материалов. Знание этих процессов позволит управлять качеством искусственных камневидных материалов, получаемых на основе неорганических вяжущих, увеличивать их прочность, долговечность, устойчивость к действию неблагоприятных факторов.

Данное пособие не является альтернативой учебнику по общей химии. Наоборот, в полной мере усвоить изложенный в нем материал можно только после досконального изучения общих химических законов.

В первой главе учебного пособия рассматриваются особенности химии воды – самого распространенного растворителя, наиболее часто применяемой жидкости затворения. Знание строения этого уникального соединения, его физических и химических свойств позволит правильно её использовать, а также заранее предвидеть, какие процессы могут протекать в водных растворах при изменении тех или иных внешних факторов.

Подавляющее большинство неорганических вяжущих материалов – твердые вещества. Во второй главе излагаются особенности твердого состояния вещества.

Процессы твердения неорганических вяжущих материалов – это гетерогенные процессы, поэтому в третьей главе рассмотрены равновесные процессы, протекающие в гетерогенных системах, и кинетика этих процессов.

В четвертой главе изложены основы процесса адсорбции – явления, происходящего на границе раздела фаз в гетерогенных системах.

Основы химии дисперсных систем, их классификация, методы получения, свойства изложены в пятой главе пособия.

В строительстве широко применяются различные поверхностно-активные вещества, поэтому шестая глава посвящена этим соединениям. Знание строения поверхностно-активных веществ, их классификации и свойств позволит правильно подбирать пластифицирующие, гидрофобизирующие добавки, с их помощью регулировать прочность, водостойкость материалов.

В седьмой главе изложены классификация, физико-химические свойства, химические процессы, протекающие при получении и твердении воздушных и гидравлических неорганических вяжущих.

В восьмой главе рассмотрены причины разрушения бетонов под действием агрессивной окружающей среды, приводятся методы борьбы с коррозией бетона.

Знакомство студентов с перечисленными вопросами в курсе химии позволит подойти подготовленными к изучению основ строительного материаловедения, грамотно использовать строительные материалы, даст теоретические основы для управления их эксплуатационными свойствами.

1. ХИМИЯ ВОДЫ

1.1. Аномальные свойства воды

Вода – одно из наиболее распространенных в природе веществ. Она необходима для поддержания жизнедеятельности человека, животных, растений. Большинство технологических процессов невозможно без участия воды. Вода – самый распространенный растворитель, широко используется для приготовления строительных растворов. Твердение вяжущих материалов в большинстве случаев происходит в результате реакций с водой. Вода, действуя на многие элементы сооружений, вызывает их коррозию, причем разрушению под действием воды подвергаются не только металлы, но и каменные материалы. В связи с повсеместным распространением воды люди обычно не задумываются об её свойствах. А свойства воды достаточно уникальны по сравнению с водородными соединениями элементов, находящихся с кислородом в одной группе в таблице Д.И. Менделеева. Сравним, например, температуры кипения и плавления водородных соединений элементов шестой группы: кислорода, серы, селена и теллура.

Таблица 1

Температуры кипения и плавления гидридов элементов VI группы

Формула гидрида	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Температура кипения, °С	100	- 61	- 41	- 2
Температура плавления, °С	0	- 86	- 66	- 51

Очевидно, что с уменьшением молекулярной массы гидридов температуры кипения и плавления уменьшаются, но для воды эта закономерность не выполняется.

Вода имеет аномально большое значение поверхностного натяжения, большой дипольный момент молекулы. Плотность воды с повышением температуры изменяется не монотонно, а имеет точку экстремума. При температуре 4 °С плотность воды максимальна. Для объяснения этих необычных свойств необходимо рассмотреть строение молекулы воды.

1.2. Строение молекулы воды

Молекула воды имеет угловое строение. В центре расположен атом кислорода, по обе стороны от него находятся атомы водорода. Таким образом, атом кислорода является вершиной, а атомы водорода – основанием равнобедренного треугольника. Угол между связями О – Н составляет 105°. Атом кислорода находится в состоянии sp^3 – гибридизации. Две гибридные орбитали идут на образование ковалентных полярных связей с двумя атомами водорода, а на двух других располагаются неподеленные электронные пары. Угол между связями несколько отличается от угла в молекуле с четырьмя одинаковыми связями при sp^3 – гибридизации (109°), так как орбитали, образующие связь О – Н, неравноценны с орбиталями, занятыми неподеленными электронными парами.

Длина связи О – Н составляет 0,096 нм. Расстояние между атомами водорода равно 0,154 нм. Указанные параметры существуют в свободных молекулах воды (в парах). В других состояниях воды эти параметры молекул под влиянием взаимодействия с соседними молекулами или ионами могут незначительно изменяться. Так, в кристаллах льда угол между направлениями связей приближается к 109°, а расстояние между ядрами атомов водорода и кислорода увеличивается до 0,099 нм.

Электроотрицательности кислорода и водорода значительно отличаются, поэтому связь между ними ковалентная полярная. Полярная молекула, имеющая нелинейное строение, обладает дипольным моментом. Величина дипольного момента воды составляет $0,61 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Наличие в молекуле воды элемента с

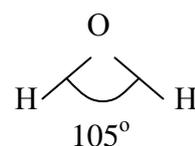


Рис.1. Строение молекулы воды

высоким значением электроотрицательности (кислорода), с одной стороны, и сильно поляризованного (со смещенным в сторону электроотрицательного элемента электронным облаком) атома водорода, с другой стороны, приводит к возникновению между молекулами воды особого вида связи – *водородной*. Уникальные свойства воды обусловлены именно существованием водородных связей. Молекулы воды под действием водородных связей объединяются в ассоциаты. В жидкой воде находятся в динамическом равновесии ассоциаты тетраэдрически связанных водородными связями молекул и молекул, частично или полностью свободных от этих связей. При нагревании воды требуется затратить дополнительную энергию, чтобы разорвать водородные связи, что приводит к аномально большим значениям температур плавления и кипения. Повышение температуры ведёт к усилению теплового движения, в результате чего водородные связи разрушаются, что приводит к изменению свойств воды.

Наличие водородных связей приводит также к тому, что теплоемкость льда примерно в два раза меньше, чем теплоемкость жидкой воды.

Объемная система водородных связей сохраняется и в кристаллах льда. При температуре $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ молекулы воды в кристаллической решетке льда располагаются так, что каждый атом кислорода тетраэдрически окружен четырьмя другими атомами кислорода. Между каждой парой атомов кислорода несимметрично расположен протон. С одним атомом кислорода он связан ковалентной связью, длина которой равна $0,099\text{ нм}$, а с другим – водородной связью, длина которой составляет $0,177\text{ нм}$. Так как размеры протона очень малы, а расстояния $\text{O} - \text{O}$ велики, то в кристаллической решетке льда образуются пустоты. При увеличении температуры часть водородных связей разрушается, молекулы воды, вышедшие из структуры, занимают пустоты, что приводит к увеличению плотности жидкости. Именно поэтому плотность воды при $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ максимальна. Дальнейшее повышение температуры приводит к усилению хаотического движения молекул, тепловое движение начинает преобладать, плотность воды снижается.

Важной особенностью воды является способность к образованию донорно-акцепторных связей. Атом кислорода, имеющий две неподеленные электронные пары, может выступать в роли донора. Многие ионы металлов (особенно d – металлы) обра-

зуют комплексные соединения, в которых в роли лиганда выступает вода. Способность воды образовывать донорно-акцепторные связи лежит в основе образования кристаллогидратов.

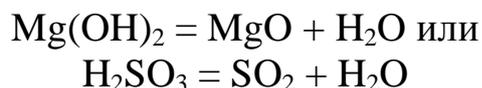
Кроме всего сказанного выше, следует помнить, что молекулы воды способны диссоциировать (распадаться) на ионы. Степень электролитической диссоциации воды очень мала, но в воде непрерывно с большой скоростью происходит процесс распада на ионы одних молекул и образование других по реакции $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Между молекулами воды происходит непрерывный обмен ионами, причем время пребывания каждого конкретного иона водорода в составе данной молекулы не превышает в среднем 10^{-8} с.

1.3. Формы связанной воды

Общее количество воды на Земле составляет $16 \cdot 10^9$ км³. Это пресная вода рек, озер, ледников, подземные грунтовые воды. Но, кроме воды в свободном состоянии, существуют различные формы связанной воды. Обычно выделяют пять таких форм.

Химически связанная вода.

Химически связанной водой называют воду, которая не сохраняется в соединении в виде самостоятельных молекул, но может выделиться в свободном виде при разложении соединения (при нагревании). Например:

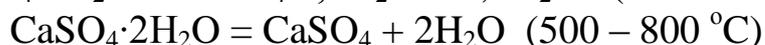


Химически связанная вода содержится также в основных и кислых солях, некоторых гидросиликатах, во многих горных породах, в целом ряде органических соединений.

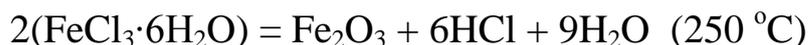
Вода в кристаллогидратах.

Как уже говорилось выше, молекулы воды могут образовывать донорно-акцепторные связи. Комплексные соединения, содержащие во внутренней сфере в роли лигандов только молекулы воды, называются *кристаллогидратами*. Вода, входящая в состав кристаллогидратов, называется *кристаллизационной* и входит в состав кристаллической решетки соли. Твердая фаза, образующаяся после удаления растворителя из раствора кристаллогидрата, содержит в своем составе кристаллизационную воду. Чаще встречаются кристаллогидраты с четным количеством молекул воды. Нередко одно соединение образует несколько кристаллогидратов,

различающихся по содержанию воды. Свойства кристаллогидратов отличаются от свойств соответствующих им безводных солей. Например, безводный сульфат меди CuSO_4 бесцветный, а медный купорос – кристаллогидрат, содержащий пять молекул воды на каждую молекулу сульфата меди, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ окрашен в синий цвет. Растворимость кристаллогидратов всегда ниже растворимости соответствующих безводных солей. При нагревании кристаллогидратов часть кристаллизационной воды может быть удалена. Чем больше молекул кристаллизационной воды приходится на одну молекулу соли, тем при более низкой температуре она будет удаляться. Например, кристаллогидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ теряет часть воды при температуре 30°C , при этом образуется четырехводный кристаллогидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При нагревании до 45°C кристаллогидрат теряет еще две молекулы воды. Двуводный хлорид кальция $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ устойчив до температуры 175°C , выше этой температуры устойчивым является моногидрат $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который окончательно теряет воду при 250°C . Аналогично при обжиге природного гипсового камня при более низкой температуре высвобождается только 1,5 молекулы воды, а полностью удалить воду удаётся лишь при температуре выше 500°C .



Иногда кристаллизационная вода так прочно связана с молекулой соли, что при нагревании происходит разрушение кристаллогидрата:



В кристаллогидратах молекулы воды могут быть связаны как с катионами, так и с анионами. При взаимодействии с катионами молекулы воды ориентируются к ним атомами кислорода. Взаимодействие усиливается из-за поляризующего действия катиона на молекулы воды (смещение электронных слоев в молекуле воды под действием поля катиона). Количество молекул воды, которые могут одновременно удерживаться вокруг одного катиона, называется координационным числом. Оно зависит от размера катиона и от его заряда. Так, для иона лития координационное число равно 4, а для иона магния, имеющего больший радиус и больший заряд, оно равно 6. При взаимодействии с анионами молекулы воды ориентированы к ним положительным полюсом – ионами водорода.

В кристаллах двухводного гипса молекулы воды находятся между слоями ионов, образующих кристалл. Небольшие ионы кальция и достаточно объемные сульфат-ионы чередуются примерно в шахматном порядке. Каждая молекула воды связана с катионом кальция через атом кислорода, а атомы водорода образуют водородные связи с атомами кислорода, входящими в состав аниона. С каждым катионом кальция связано по две молекулы воды.

Прочность связи между молекулой и кристаллизационной водой может быть значительной. Образование кристаллогидрата всегда сопровождается выделением тепла, что указывает на образование новой связи. При образовании десятиводного кристаллогидрата карбоната натрия выделяется 92 кДж/моль, при образовании медного купороса – 78 кДж/моль, а при образовании двухводного гипса – 26 кДж/моль.

Равновесие в реакциях термической диссоциации кристаллогидратов характеризуется давлением диссоциации, которое является постоянной величиной для данного кристаллогидрата при постоянной температуре. Равновесное давление водяного пара над кристаллогидратом всегда ниже, чем над чистой жидкой водой (по закону Рауля для идеальных растворов). Если влажность окружающего воздуха меньше, чем влажность воздуха, отвечающего давлению диссоциации данного кристаллогидрата, то кристаллогидрат будет терять воду. При высокой влажности воздуха, превышающей влажность воздуха, соответствующей давлению диссоциации кристаллогидрата, он будет поглощать воду. На этом свойстве основано применение некоторых безводных солей в качестве осушителей (хлорид кальция и т.п.).

Образование кристаллогидратов играет большую роль в процессах твердения вяжущих. При обжиге исходного сырья получается безводная форма вяжущего. При смешивании вяжущего с водой или водным раствором протекает процесс гидратации. Иногда гидратация происходит при взаимодействии с водяным паром. Для того чтобы равновесие процесса гидратации было смещено в сторону прямой реакции, необходимо, чтобы раствор затворения не был слишком концентрированным. Только в этом случае давление насыщенного водяного пара над ним будет выше давления диссоциации получаемого кристаллогидрата. При проведении процесса гидратации водяным паром его давление тоже должно быть выше давления диссоциации кристаллогидрата.

Гидратация может идти двумя путями: через растворение исходных кристаллов и выделение из раствора нового кристаллогидрата или при непосредственной гидратации в твердой фазе. В обоих случаях процесс начинается с гидратации поверхностных ионов исходного кристалла. В первом случае безводная форма, более растворимая, чем кристаллогидрат, образует насыщенный раствор. По отношению к менее растворимому кристаллогидрату такой раствор будет пересыщенным, следовательно, неустойчивым. Из него будет выделяться гидратированная форма.

При протекании процесса гидратации по второму пути необходимым условием является отслоение продукта гидратации от поверхности исходного кристалла с тем, чтобы процесс мог продолжаться дальше. То, по какому из двух путей пойдет процесс гидратации, зависит от соотношения энергий активации этих процессов. Процесс пойдет по тому пути, для которого требуется меньше энергии на преодоление энергетического барьера. Величина энергии активации определяется, прежде всего, природой кристалла, а также от условий взаимодействия (от степени дисперсности, от температуры, от состава жидкой фазы). Хорошо растворимые вещества гидратируются преимущественно по первому механизму. Плохо растворимые кристаллы гидратируются по второму механизму.

Структура кристаллогидратов зависит от условий проведения процесса гидратации. Кристаллогидраты правильной формы получаются только в том случае, если гидратация происходит медленно, из разбавленных растворов. В этом случае условия протекания процесса близки к равновесным. Если процесс идет в неравновесных условиях: из пересыщенных растворов, при сильном переохлаждении расплава, то форма кристаллов будет искажаться.

В случае кристаллизации из сильно пересыщенных растворов образуется одновременно много центров кристаллизации. Это приводит к образованию аморфного, а не кристаллического вещества. Свойства материала будут значительно различаться для кристаллической и аморфной структуры.

Адсорбированная вода.

Для многих строительных материалов существенное значение имеет способность к удерживанию на своей поверхности молекул воды. Молекулы вещества, находящиеся в поверхностном слое, обладают повышенной поверхностной энергией (подробнее об этом –

в гл. 3). Для компенсации избыточной поверхностной энергии к поверхности притягиваются молекулы и ионы из окружающей среды. Происходит *адсорбция*. Вода, сконцентрированная на поверхности за счет сил адсорбции, называется *адсорбированной* водой. Если адсорбция обусловлена физическими силами, то адсорбция обратима. В этом случае адсорбированная вода удаляется при повышении температуры. Если адсорбция обусловлена химическим взаимодействием, то адсорбция необратима. В этом случае для удаления адсорбированной воды потребуется разрушить образовавшееся поверхностное соединение.

Следует отметить, что свойства воды, адсорбированной на твердой поверхности в виде тонких пленок, заметно отличаются от свойств воды в объеме раствора. В объеме раствора молекулы воды расположены достаточно хаотично. При адсорбции, особенно на поверхности полярных веществ, молекулы воды ориентируются вдоль этой поверхности определенным образом. Структура воды в тонких пленках более упорядочена и напоминает структуру кристаллов льда. Свойства воды также изменяются, приближаясь к свойствам твердой воды. Прочность связей между молекулами воды в тонких пленках намного выше, чем в объеме раствора. Доказывает это простой опыт. Если две стеклянные пластинки смочить водой и прижать друг к другу, то оторвать одну пластинку от другой будет очень трудно. Именно свойства воды в тонких пленках обеспечивают высокую пластичность вяжущего теста, полученного при смешивании неорганического вяжущего с водой.

Значительной способностью адсорбировать водяные пары обладают многие гидратированные формы кремнезема и силикаты. Молекулы воды удерживаются за счет водородных связей с атомами кислорода, входящих в состав оксида кремния или в состав силикат-ионов.

Адсорбция водяных паров сопровождается выделением тепла, так как это экзотермический процесс. При повышении температуры количество адсорбированной воды уменьшается.

Количество адсорбированной воды, приходящееся на единицу массы материала, сильно зависит от площади поверхности частиц. Чем сильнее измельчено вещество (выше степень дисперсности), тем больше влаги может адсорбировать материал.

Капиллярно связанная вода.

Многие строительные материалы являются пористыми. Поры – это тонкие капилляры. Если поверхность капилляра хорошо смачивается водой, то в капилляре будет образовываться вогнутый мениск жидкости. Давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью меньше, чем над плоскостью (закон Лапласа), поэтому конденсация паров воды в таких капиллярах будет происходить раньше, чем над ровной поверхностью. Это явление называется капиллярной конденсацией. Если тонкий капилляр погрузить в сосуд с жидкостью, хорошо смачивающей стенки капилляра, то жидкость будет подниматься вверх по капилляру над поверхностью воды в сосуде. Вода, образовавшаяся в капиллярах за счет конденсации, называется *капиллярно связанной водой*. Существование капиллярно связанной воды обязательно надо учитывать при создании пористых материалов, так как вода, попавшая в капилляры, при отрицательных температурах замерзнет, увеличится в объеме и приведет к разрушению материала. Для предотвращения капиллярной конденсации необходимо проводить специальную обработку поверхности, уменьшая ее смачивание. Такая обработка называется гидрофобизацией.

Вода в гидрогелях.

Процесс твердения вяжущих материалов обычно проходит через стадию гелеобразования. Тонко измельченные частицы вяжущего при определенных условиях могут соединяться, образуя пространственную структуру – гель. Если частицы вещества могут взаимодействовать с молекулами воды (имеют сродство к воде), то молекулы воды окажутся втянутыми внутрь формирующейся структуры. Образуется гидрогель. Важную роль в образовании прочных камневидных материалов на основе неорганических вяжущих играет процесс дегидратации гидрогелей. Обезвоживание геля может происходить различными путями. Вода может испаряться при обычной температуре, при нагревании, расходоваться в ходе реакции гидратации и т.д. По мере обезвоживания геля меняется его структура – происходит старение геля, или *синерезис*. Из мягкого студнеобразного материала гель постепенно превращается в прочное камневидное тело. Форма геля при этом сохраняется, но обычно происходит некоторая усадка материала (уменьшается объем). Высохший гель называют ксерогелем.

Жесткость воды

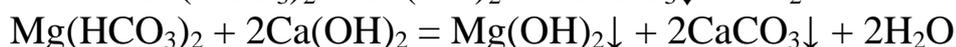
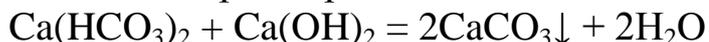
Абсолютно чистая вода, не содержащая примеси, в природе не встречается. Всегда в воде растворены какие-либо соли, присутствуют примеси органических веществ. Содержание в воде солей кальция и магния характеризуется *жесткостью воды*. Различают *временную (карбонатную)* и *постоянную (некарбонатную)* жесткость воды. Временная жесткость определяется наличием в воде растворимых гидрокарбонатов кальция и магния $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Она называется временной, так как легко может быть устранена с помощью кипячения воды. Постоянная жесткость определяется наличием в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния CaSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 и MgCl_2 . Вода, содержащая большое количество солей кальция и магния, называется жесткой. Она непригодна для многих технологических процессов, где используется нагревание воды, так как при этом на стенках аппаратов образуется накипь. Слой накипи препятствует нормальному теплообмену, приводит к перерасходу топлива, в конечном счете – к аварии на производстве. Жесткая вода непригодна для стирки, крашения тканей, так как моющие средства и красители образуют с солями кальция и магния нерастворимые осадки. Пища, приготовленная на жесткой воде, имеет неприятный вкус. Поэтому жесткость надо устранять.

Методы устранения жесткости.

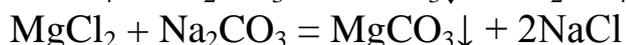
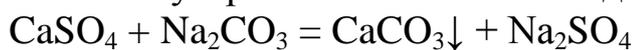
Наиболее древним методом устранения жесткости является *термический* – кипячение воды. Этим методом можно устранить только временную жесткость. При кипячении в жесткой воде происходят следующие реакции:



Другой метод устранения временной жесткости – *известковый*. При этом в воду добавляют заранее рассчитанное количество извести:

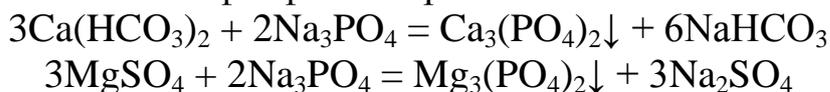


Постоянную жесткость устраняют *содовым* методом:

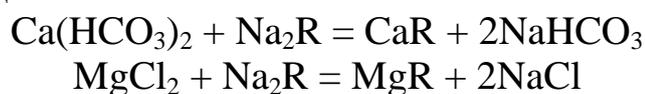


Для устранения общей жесткости используют универсальные методы: *содово-известковый*, представляющий собой комбинацию известкового и содового метода; *фосфатный* и *ионообменный*.

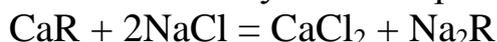
При использовании *фосфатного* метода в воду добавляют определенное количество фосфата натрия:



Для устранения жесткости воды в промышленных масштабах чаще всего используют ионообменный метод. Специальные колонки заполняют ионообменной смолой, через которую пропускают жесткую воду. Ионообменная смола – это природные или синтетические соединения, содержащие подвижные ионы натрия или калия (катиониты). Условно катионит можно обозначить формулой Na_2R . Ионы кальция или магния обмениваются на ионы калия или натрия по следующей схеме:



После того, как обменная ёмкость катионита будет исчерпана, то есть все ионы натрия и калия заместятся на ионы кальция и магния, катионит подлежит восстановлению (регенерации). Регенерацию катионита проводят, промывая колонку 5 – 10% раствором NaCl :



1.5. Химические свойства воды

При обычных условиях вода является весьма активным в химическом отношении веществом. Высокая реакционная способность воды определяется возможностью образования водородных, донорно-акцепторных связей, высокой полярностью молекул и сильным поляризующим действием, а также способностью, хотя и в слабой степени, диссоциировать на ионы.

Константа равновесия реакции $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ при 25 °С равна

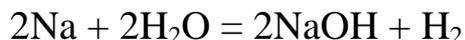
$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}. \text{ Количество молей воды в одном литре}$$

постоянно и равно 55,5 моль (делим массу 1 литра воды, т.е. 1000 г на массу 1 моля воды, то есть 18 г/моль и получаем 55,5). Подставляем это значение в формулу и выражаем из неё ионное произведение воды $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$. Таким образом, в нейтральном растворе концентрация ионов водорода и гидроксильных групп будет равна 10^{-7} моль/дм³. Обычно для выражения кислотности среды используют не саму концентрацию ионов водорода, а отрицательный логарифм концентрации ионов водорода, называемый *водородный показатель*:

$$pH = -\lg[H^+].$$

В нейтральной среде $pH = 7$, в кислой среде, где концентрация ионов водорода больше, чем 10^{-7} , $pH < 7$, а в щелочной среде $pH > 7$.

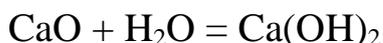
Вода может взаимодействовать с активными металлами с выделением водорода:



При действии на металл воды в присутствии кислорода происходит коррозия металла:

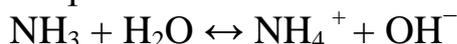


Вода взаимодействует со многими оксидами с образованием соответствующих гидроксидов:

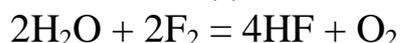


Нерастворимые основания и амфотерные гидроксиды не могут быть получены путем непосредственного взаимодействия соответствующих оксидов с водой.

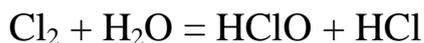
Вода – амфотерное соединение. С основаниями она реагирует как кислота, а с кислотами проявляет основные свойства:



Вода может быть как окислителем, так и восстановителем. Сильные окислители окисляют ее с выделением кислорода:

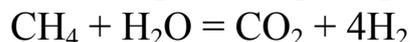
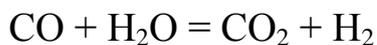


Хлор в воде диспропорционирует, то есть одновременно и повышает, и понижает свою степень окисления:



Сильные восстановители восстанавливают воду с выделением водорода: $2H_2O + Ca = Ca(OH)_2 + H_2$.

При высокой температуре водяной пар взаимодействует с оксидом углерода и метаном:



Под действием электрического тока вода разлагается на водород и кислород: $2H_2O = (\text{эл. ток}) 2H_2 + O_2$.

Вода за счет неподеленных электронных пар атома кислорода может выполнять роль лиганда, образуя гидратные комплексы с катионами металлов, например $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$ или $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$.

Вода может служить катализатором во многих реакциях. Важное место в химии воды занимают реакции с солями.

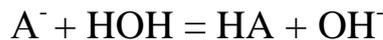
1.6. Гидролиз солей

Гидролизом солей называется реакция ионного обмена между молекулами соли и воды, в результате которой изменяется кислотность среды (рН). Вследствие протекания реакции гидролиза в растворе появляется избыточное количество ионов H^+ или OH^- , сообщающее раствору кислотные или щелочные свойства.

Показатель глубины протекания гидролиза – *степень гидролиза*.

$$\beta = \frac{C_{\text{ГИДР}}}{C_{\text{ОБЩ}}}$$

Она равна отношению концентрации гидролизованных молекул к исходной концентрации молекул соли. Степень гидролиза, как правило, невелика, так как вода является слабым электролитом. Есть еще одна количественная характеристика гидролиза, причем она не зависит от концентрации раствора соли. Это константа гидролиза. Для соли, образованной слабой кислотой, гидролиз протекает по реакции



Тогда константа гидролиза будет равна

$$K = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-] \cdot [H_2O]}$$

Концентрация воды – это величина постоянная, её можно внести под знак константы, тогда выражение для константы гидролиза примет вид

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]}$$

Умножим числитель и знаменатель на концентрацию ионов водорода $[H^+]$. При этом получим следующее выражение:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[HA] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[A^-] \cdot [H^+]}$$

Заметим при этом, что произведение концентраций ионов водорода и гидроксил-ионов – это есть величина постоянная – ионное произведение воды K_w , а произведение концентраций ионов водорода и ионов кислотного остатка – это константа диссоциации слабой кислоты K_A . То есть константа гидролиза обратно пропорциональна константе диссоциации кислоты.

$$K_{гидр} = \frac{K_w}{K_A}$$

Все ли соли подвергаются гидролизу? Нет. Во-первых, гидролизу могут подвергаться только растворимые в воде соли, а во-вторых, только те соли, в образовании которых принимал участие хотя бы один слабый электролит.

Любая соль образована кислотой и основанием. Основания – сильные электролиты, образованы щелочными и щелочноземельными металлами. Это элементы 1 и 2 групп главных подгрупп в таблице Менделеева (кроме магния и бериллия). Остальные металлы образуют нерастворимые в воде основания, которые являются слабыми электролитами. К слабым электролитам относится и такое основание, как гидроксид аммония.

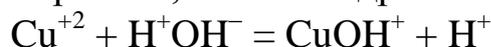
К кислотам – сильным электролитам – относятся HCl (соляная кислота), HBr (бромоводородная кислота), HI (иодоводородная кислота), HNO₃ (азотная кислота), H₂SO₄ (серная кислота), HClO₄ (хлорная кислота), HMnO₄ (марганцевая кислота). Остальные кислоты относятся к средним или слабым электролитам.

В зависимости от того, какими электролитами образованы соли, различают 4 случая гидролиза солей.

Рассмотрим типичные случаи гидролиза солей.

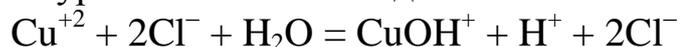
1. Соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой.

Примером такой соли может служить хлорид меди CuCl₂. Эта соль образована слабым основанием – гидроксидом меди и сильной соляной кислотой. Равновесие в реакции будет смещено в сторону образования слабого электролита, то есть гидролиз пойдет по катиону

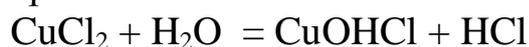


В растворе накапливаются ионы водорода, среда становится кислой.

Полное ионное уравнение имеет вид



В молекулярном виде уравнение гидролиза хлорида меди запишем следующим образом:



То есть при гидролизе соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, образуется основная соль и кислая реакция среды.

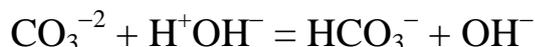
Ион CuOH⁺ – еще более слабый, чем ион меди, он тоже может взаимодействовать с водой по реакции CuOH⁺ + H₂O = Cu(OH)₂ + H⁺.

Но по принципу Ле Шателье ионы водорода, образовавшиеся в ходе первой ступени гидролиза, будут смещать равновесие во второй ступени влево, то есть в сторону образования гидроксокатиона меди. Таким образом, в обычных условиях реакция гидролиза проходит только по первой ступени и гидроксид меди не образуется.

2. Соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой.

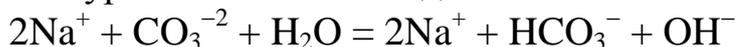
Примером такой соли служит карбонат натрия Na_2CO_3 .

Эта соль образована сильным основанием – гидроксидом натрия и слабой угольной кислотой. Равновесие будет смещено в сторону образования слабого электролита – угольной кислоты (гидролиз идёт по аниону):



В растворе накапливаются гидроксил-ионы, среда становится щелочной.

Полное ионное уравнение имеет вид



В молекулярном виде уравнение гидролиза карбоната натрия запишем так:



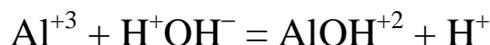
То есть при гидролизе соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, получаются кислая соль и щелочная реакция среды.

По второй ступени гидролиз гидрокарбонат-иона практически не происходит, так как щелочная среда, образовавшаяся на первой ступени гидролиза, смещает равновесие второй ступени влево, в сторону образования исходных веществ.

3. Соль, образованная слабым основанием и слабой кислотой.

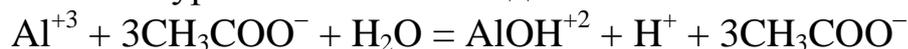
Примером такой соли является ацетат алюминия $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$.

Эта соль образована слабым основанием – гидроксидом алюминия и слабой уксусной кислотой. Уксусная кислота имеет константу диссоциации, равную $1,74 \cdot 10^{-5}$, а гидроксид алюминия – нерастворимый гидроксид, произведение растворимости для него равно $1 \cdot 10^{-32}$, то есть он меньше распадается на ионы, поэтому равновесие будет смещено в сторону образования гидроксида алюминия.



В растворе накапливаются ионы водорода, поэтому образование дигидроксокатиона алюминия $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ и тем более гидроксида алюминия не происходит.

Полное ионное уравнение имеет вид



Молекулярное уравнение гидролиза

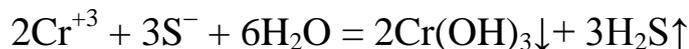


При гидролизе соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, образуются основная соль и слабокислая среда.

Если же соль образована слабым нерастворимым основанием и слабой летучей или нестойкой кислотой, то в водном растворе такая соль будет подвергаться полному гидролизу. Нерастворимое основание будет выпадать в осадок, а кислота разлагаться на воду и летучий оксид (например, угольная кислота будет разлагаться на воду и углекислый газ) или сама в виде газообразного соединения удаляться из раствора (например, сероводородная кислота). Из-за постоянного удаления продуктов реакции равновесие будет смещено в сторону прямой реакции – гидролиз таких солей будет идти до конца. Примером полного гидролиза может служить реакция сульфида хрома с водой:



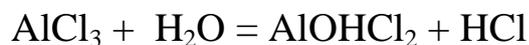
В ионно-молекулярном виде реакцию запишем следующим образом:



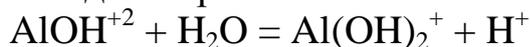
4. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются. Сильные электролиты полностью диссоциируют на ионы, равновесие в реакции с водой полностью смещается влево, ни основные, ни кислые соли не образуются, реакция среды остаётся нейтральной.

Какие факторы влияют на глубину протекания гидролиза? На степень гидролиза влияют температура раствора, концентрация электролита, константа диссоциации слабого электролита, образующего соль, посторонние ионы. Рассмотрим эти факторы подробнее.

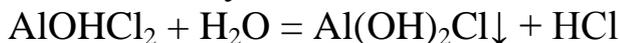
При *нагревании раствора* скорость движения ионов увеличивается, возрастает внутренняя энергия частиц. Столкновение частиц становится более вероятным. Гидролиз может протекать не только по первой, но и по второй ступени. Так, при гидролизе хлорида алюминия при стандартных условиях образуется гидроксохлорид алюминия и соляная кислота:



При нагревании вероятность столкновения гидроксокатионов алюминия с молекулами воды возрастает:



В молекулярном виде это будет выглядеть:

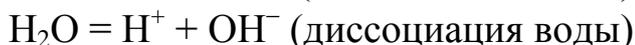
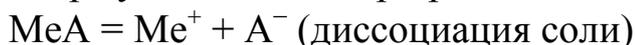


Дигидроксохлорид алюминия нерастворим в воде и выпадает в осадок, поэтому реакция гидролиза заканчивается на второй ступени. В принципе при нагревании гидролиз может протекать до конца, до образования гидроксида и кислоты:

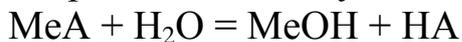


Кроме этого, на увеличение константы гидролиза сказывается возрастание с ростом температуры ионного произведения воды K_w . Можно сделать вывод, что *нагревание увеличивает степень гидролиза*.

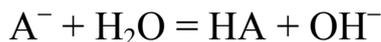
Рассмотрим влияние на степень гидролиза *концентрации соли*. При гидролизе соли MeA , где Me – это ион металла, а A – кислотный остаток, образованной сильным основанием (MeOH) и слабой кислотой (HA) в растворе установилось три равновесия:



Если суммировать эти реакции, то получим



или в сокращенном ионном виде



Обозначим концентрацию раствора соли буквой C , тогда степень гидролиза этой соли будет равна $\beta = \frac{[\text{HA}]}{C}$, то есть концентрация образующейся слабой кислоты $[\text{HA}] = C \cdot \beta$. Так как концентрация образующейся слабой кислоты равна концентрации образующихся в этой же реакции гидроксил-ионов, то есть $[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$, то концентрация свободных анионов (кислотных остатков) $[\text{A}^-] = C - [\text{HA}] = C - C \cdot \beta = C(1 - \beta)$.

Чем слабее кислота, образующая соль, тем больше константа гидролиза этой соли. Если подставить в уравнение для константы гидролиза значения концентраций молекул слабой кислоты, гидроксил-ионов и ионов кислотного остатка, то получим следующее выражение:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{C \cdot \beta \cdot C \cdot \beta}{C \cdot (1 - \beta)} = \frac{C^2 \cdot \beta^2}{C \cdot (1 - \beta)} = \frac{C \cdot \beta^2}{1 - \beta}.$$

Так как степень гидролиза β обычно намного меньше 1, то степень гидролиза примерно равна

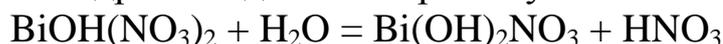
$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_A \cdot C}},$$

то есть при уменьшении концентрации степень гидролиза увеличивается. Действительно, количество молекул воды увеличивается, а по принципу Ле-Шателье увеличение концентрации исходных веществ смещает равновесие в сторону прямой реакции.

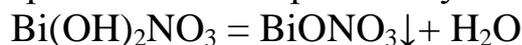
Например, гидролиз нитрата висмута протекает по уравнению



При разбавлении гидроксокацион висмута взаимодействует с молекулами воды и гидролиз идет по второй ступени:



Дигидроксонитрат висмута – неустойчивая соль, она распадается на нерастворимый оксонитрат висмута и воду:



Очевидно, что разбавление раствора увеличивает степень гидролиза.

Из формулы, связывающей степень гидролиза с концентрацией раствора, видно и влияние константы диссоциации (то есть силы электролита, образующего соль) на степень гидролиза.

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_A \cdot C}}.$$

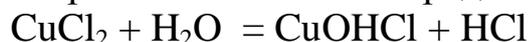
Константа диссоциации слабого электролита

находится в знаменателе дроби, то есть степень гидролиза обратно пропорциональна корню квадратному из константы диссоциации. Чем слабее электролит, образующий соль, тем сильнее эта соль подвергается гидролизу.

Рассмотрим гидролиз карбоната калия и сульфита калия. Константа диссоциации угольной кислоты равна $4,5 \cdot 10^{-7}$, а константа диссоциации сернистой кислоты равна $1,7 \cdot 10^{-2}$. При гидролизе карбоната калия ионы HCO_3^- будут сильнее связываться в молекулы угольной кислоты, чем ионы HSO_3^- при гидролизе сульфита. При уменьшении концентрации продуктов реакции по принципу Ле-Шателье равновесие будет смещаться в сторону прямой реакции.

Гидролиз соли, образованной более слабым электролитом, пойдет сильнее.

Посторонние ионы могут как усиливать, так и подавлять гидролиз. Рассмотрим влияние посторонних ионов на примере гидролиза хлорида меди. В растворе хлорид меди подвергается гидролизу по катиону с образованием кислой среды:

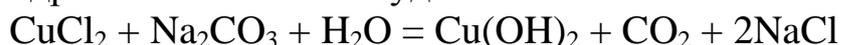


Если к этому раствору добавить ионы водорода, то есть увеличить концентрацию продуктов реакции, то по принципу Ле-Шателье равновесие сместится в сторону обратной реакции, то есть кислота будет подавлять гидролиз соли такого типа. Наоборот, добавление щелочи приведет к тому, что ионы водорода будут связываться в молекулы воды, что приведет к снижению их концентрации в растворе, а это вызовет смещение равновесия в сторону прямой реакции. Гидролиз будет усиливаться.

Подобным образом будут действовать посторонние ионы, которые сами подвергаются гидролизу. Если к раствору хлорида меди добавить немного сульфата алюминия – соли, которая гидролизуется по катиону и способствует увеличению концентрации ионов водорода, это приведет к подавлению гидролиза. Если же к раствору хлорида меди добавить карбонат натрия (соль гидролизуется по аниону), то гидролиз усилится.



При гидролизе этой соли среда обогащается ионами OH^- , которые связывают ионы водорода. В общем виде реакция совместного гидролиза этих солей будет такая:



Гидролиз будет протекать по обеим ступеням. Нерастворимый гидроксид будет выпадать в осадок, а нестойкая кислота распадется на воду и углекислый газ.

2. ТВЁРДОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

2.1. Аморфное и кристаллическое состояние вещества

Одним из агрегатных состояний вещества является твердое состояние. Оно характерно для большинства неорганических вязущих материалов.носителем свойств твердого вещества является

фаза, а не отдельные молекулы. Твердые вещества могут находиться в аморфном или кристаллическом состоянии.

Вещества в аморфном состоянии не имеют упорядоченной структуры. Подобно жидкостям у аморфных веществ существует только ближний порядок. Это значит, что регулярная структура наблюдается только для относительно небольшой группы частиц, тогда как на некотором удалении данная структура нарушена. Вещества в аморфном состоянии называют переохлажденными жидкостями с аномально высокой вязкостью. Из аморфных веществ наибольшее распространение получили стекла, поэтому аморфное состояние еще называют стеклообразным. В аморфном состоянии могут находиться многие полимеры, смолы, простые вещества (кремний, селен), оксиды (аморфный кремнезем, оксиды германия, бора), сульфаты, карбонаты и т.п. Аморфные вещества изотропны, то есть обладают одинаковыми свойствами во всех направлениях. Они не имеют определенной температуры плавления и плавятся в некотором интервале температур.

Большинство твердых тел находится в кристаллическом состоянии, которое характеризуется дальним порядком, то есть трехмерной периодичностью структуры по всему объему твердого тела. Регулярное расположение частиц в твердом теле изображается в виде решетки, в узлах которой расположены те или иные частицы.

Монокристаллы анизотропны, то есть их свойства различаются в зависимости от направления. Реальные кристаллические вещества состоят из множества мелких кристаллов, поэтому для них анизотропия не проявляется. Кристаллические вещества плавятся при постоянной температуре, называемой температурой плавления. При нагревании твердого кристаллического тела превысить температуру плавления нельзя до тех пор, пока все вещество не расплавится.

Кристаллы характеризуются энергией кристаллической решетки, постоянной и координационным числом. Энергией кристаллической решетки называют энергию, необходимую для разрушения одного моля кристалла и удаления частиц за пределы их взаимодействия. Основной вклад в энергию кристаллической решетки вносит энергия химической связи между частицами.

Постоянная кристаллической решетки характеризует расстояние между центрами частиц, занимающих узлы в кристалле в направлении характеристических осей (осей, которые совпадают с направлениями основных граней).

Координационным числом называется число частиц, непосредственно примыкающих к данной частице в кристалле. Чем больше координационное число, тем плотнее упаковка, то есть большую долю объема занимают частицы.

2.2. Кристаллические структуры

Наименьшей структурной единицей кристалла, выражающей все свойства его симметрии, является кристаллическая ячейка. Имеется семь основных ячеек: кубическая, тетраэдрическая, гексагональная, ромбоэдрическая, орторомбическая, моноклинная и триклинная. Ячейки перечислены в порядке уменьшения количества элементов симметрии. Кроме этого, имеется еще семь элементарных ячеек, являющихся производными от основных. Тип кристаллической решетки определяется природой и размерами частиц, видом химической связи между ними. Частицы располагаются в решетке таким образом, чтобы энергия системы была минимальная. Вещества, которые образуют одинаковые кристаллические структуры, называются изоморфными. В таких структурах частицы могут замещать друг друга. При замещении даже части ионов могут изменяться свойства вещества.

Многие соединения могут существовать в нескольких кристаллических структурах. Это явление называется полиморфизмом. Так, диоксид кремния может существовать в виде гексагонального кварца, ромбического тридимита и кубического кристобалита. Полиморфные модификации простых веществ называются аллотропными модификациями (алмаз, графит, карбин и фуллерен для углерода).

По природе частиц в узлах кристаллической решетки различают молекулярные, атомные, ионные и металлические кристаллические решетки.

В узлах молекулярной кристаллической решетки находятся молекулы. Они связаны между собой слабыми межмолекулярными вандерваальсовыми силами. Непрочная связь определяет свойства веществ с молекулярной кристаллической решеткой. Это вещества с низкой температурой плавления, способные к сублимации, мягкие, не проводят электрический ток. Энергия такой кристаллической решетки невысока. Примером могут служить лед, кристаллы иода и т.п. Если молекулы, расположенные в узлах кристаллической решетки,

полярные, если между ними есть водородные связи, то прочность соединения увеличивается.

В узлах атомной кристаллической решетки расположены атомы. Они связаны друг с другом ковалентной связью. Это определяет высокую энергию решетки, большую температуру плавления, твердость. Вещества с атомной кристаллической решеткой могут быть как диэлектриками, так и полупроводниками. Например, алмаз, кремний, оксид кремния, карбид кремния и т.п.

В узлах ионных кристаллов находятся положительные и отрицательные ионы. Между ними существует электростатическое взаимодействие, поэтому твердость ионных кристаллов достаточно высока, энергия ионной кристаллической решетки также высокая. Ионные кристаллы являются диэлектриками.

Металлические кристаллы содержат в узлах решетки положительно заряженные ионы металла, а между ними свободно перемещаются электроны – так называемый электронный газ. Это определяет свойства металлических кристаллов: высокая электрическая проводимость, теплопроводность, ковкость, пластичность, металлический блеск, высокая отражательная способность. Энергия взаимодействия между отдельными ионами и электронным газом не очень высокая, отсюда невысокие температуры плавления и невысокая твердость.

В природе идеальные кристаллы с каким-то одним типом связи встречаются редко, обычно существуют сложные взаимодействия, определяемые взаимодействием нескольких видов связи. Одновременно могут существовать вандерваальсовы и водородные связи, ковалентные и вандерваальсовы и т.п.

Реальные кристаллы состоят из множества отдельных монокристаллов, сросшихся друг с другом. В реальных кристаллах всегда есть дефекты: точечные, линейные и плоские. Точечный дефект заключается в отсутствии иона или атома в узле кристаллической решетки либо нахождении иона или атома между узлами решетки. Линейные дефекты, или дислокации, – это нарушение идеального расположения групп частиц. Плоские дефекты – это смещение положения групп частиц, которые можно расположить на какой-то плоскости. Наибольшее влияние на химические и некоторые физические свойства оказывают точечные дефекты. Основные причины возникновения точечных дефектов – тепловое движение частиц, примеси, нестехиометрический состав

кристалла. Дефекты, обусловленные тепловым движением частиц, возникают из-за колебания частиц около своего положения равновесия. Частицы, имеющие наибольшую энергию, могут из своего положения перейти в междоузлие. С увеличением температуры число таких дефектов возрастает.

Примесные дефекты образуются, если в ходе кристаллизации в кристалл попадают примеси. Они занимают места основных атомов, но из-за отличающейся валентности создают избыток отрицательного или положительного заряда. Такие примеси обуславливают полупроводниковые свойства материала.

Нестехиометрический состав кристалла – это изменение содержания компонентов в некоторых пределах с сохранением типа кристаллической решетки. Примером может служить сульфид железа, состав которого может изменяться от $Fe_{0,8}S$ до $FeS_{1,1}$. Такие соединения называют еще соединениями переменного состава. Нестехиометрические соединения образуются, если элемент частично меняет свою степень окисления (двухвалентное железо частично окисляется до трехвалентного). Дефекты, вызванные нестехиометрическим составом, могут вызвать изменение окраски соединения. Зависимость свойств материала от степени нестехиометричности используют для синтеза материалов с необходимыми свойствами.

3. ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Неорганические вязущие материалы при смешивании с водой никогда полностью в ней не растворяются. Такая система будет состоять как минимум из двух фаз.

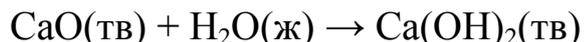
Однородная часть системы, одинаковая по составу и свойствам во всех точках и отделенная от остальной части системы поверхностью раздела, называется фазой.

Система, состоящая из двух или более фаз, называется *гетерогенной*.

Фазы обычно разделяют по агрегатному состоянию на жидкие, твердые и газообразные. Твердые вещества, как правило, образуют самостоятельные фазы. Жидкости могут смешиваться, образуя однородную фазу, а могут и не смешиваться, образуя две жидкие фазы (например, вода и масло). Любая смесь газов однофазна, так как газы неограниченно смешиваются друг с другом.

3.1. Кинетика гетерогенных реакций

Кинетика гетерогенных реакций подчиняется общим законам химической кинетики, однако в этом случае необходимо учитывать, что взаимодействия происходят на поверхности раздела фаз. Гетерогенные реакции протекают на границе между разными фазами: «твердая – твердая», «твердая – жидкая», «твердая – газообразная», «жидкая – жидкая», «жидкая – газообразная». Примером может служить реакция гашения извести:



Гетерогенная реакция складывается из нескольких стадий: доставка реагирующих компонентов к поверхности раздела фаз, собственно химическое превращение и отвод продуктов реакции от поверхности в объем. Каждая из этих стадий может быть лимитирующей, то есть иметь наименьшую константу скорости реакции и определять скорость всей реакции в целом. Если скорость переноса вещества намного больше скорости реакции, то лимитирующей стадией будет именно химическая реакция. Это называется кинетическим режимом реакции. Кинетика такой реакции не отличается от кинетики гомогенной реакции, а кинетическое уравнение реакции определяется законом действующих масс для гомогенного процесса. Записывая уравнение закона действующих масс для гетерогенной реакции, необходимо помнить, что для твердого вещества понятие концентрации теряет смысл. Концентрации всех твердых веществ, участвующих в гетерогенной реакции, принимаются равными постоянной величине. Тогда, например, для реакции гашения извести закон действующих масс запишется в виде уравнения $v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}]$. Это уравнение определяет удельную скорость реакции, то есть скорость, приходящуюся на единицу площади поверхности раздела фаз.

На скорость гетерогенной реакции влияет площадь поверхности раздела фаз. Если необходимо определить общую скорость гетерогенной реакции, то удельную скорость умножают на площадь поверхности: $v = k \cdot C_A \cdot S$. В этом уравнении C_A – концентрация растворимого реагента, а S – площадь поверхности раздела фаз, на которой идет реакция.

Если лимитирующей стадией является перенос вещества через границу раздела фаз, тогда скорость реакции определяется законами диффузионной кинетики. Доставка вещества к границе между фазами

может осуществляться за счет диффузии и конвекции. Конвекцией называется перемещение всей среды в целом. Конвекция может происходить из-за разной плотности раствора в объеме и вблизи границы раздела фаз. Конвекцию можно создать перемешиванием раствора или вращением твердого тела (если реакция происходит на поверхности твердого тела).

Диффузией называется перемещение молекул вещества в неподвижной среде под влиянием градиента концентраций. Скорость диффузии – это количество вещества, проходящее через данное поперечное сечение в единицу времени. В обычных условиях диффузия – достаточно медленный процесс.

Количественные закономерности диффузии описываются двумя уравнениями Фика. Согласно первому уравнению скорость диффузии пропорциональна площади поперечного сечения, через которое идет поток, и градиенту концентрации (то есть изменению концентрации с расстоянием):

$$\frac{dm}{dt} = Ds \frac{dc}{dx},$$

где $\frac{dm}{dt}$ – скорость диффузии; D – коэффициент диффузии; s – площадь сечения; $\frac{dc}{dx}$ – градиент концентрации. Коэффициент диффузии показывает, чему равна скорость диффузии через единичное сечение при единичном градиенте концентрации. С увеличением температуры коэффициент диффузии увеличивается, так как снижается вязкость растворителя.

Второе уравнение Фика показывает изменение концентрации вещества в элементарном объеме в единицу времени для линейной диффузии (если вещество перемещается только в одном направлении):

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}$$

и для пространственной диффузии:

$$\frac{dc}{dt} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right).$$

Перемешивание ускоряет диффузию, но всегда при перемешивании остается тонкий слой жидкости (или газа), прилегающий к поверхности раздела фаз. Этот слой вещества

называется *диффузионным*, так как перенос реагентов через него идет только за счет диффузии. Скорость диффузии в диффузионном слое в наиболее простом виде описывается уравнением $v_d = D \cdot (C_v - C_s) \cdot \frac{S}{\delta}$.

Здесь D – коэффициент диффузии; δ – толщина диффузионного слоя; C_v и C_s – концентрации растворимого реагента в объеме раствора и вблизи поверхности. Коэффициент диффузии зависит не только от температуры, но и от природы реагентов и среды. Увеличение скорости перемешивания ведет к уменьшению толщины диффузионного слоя. При интенсивном перемешивании перенос вещества через этот слой перестает быть лимитирующей стадией, процесс переходит в кинетический режим. Дальнейшее повышение скорости перемешивания уже не влияет на скорость реакции.

Кинетика гетерогенных реакций существенно осложняется, если в ходе реакции изменяется состояние поверхности, например образуется новая фаза. Реакции, в которых хотя бы одно из исходных веществ и один из продуктов являются твердыми веществами, называются *топохимическими* реакциями.

Можно сделать вывод, что скорость гетерогенных реакций сильно зависит от величины поверхности раздела фаз, скорости перемешивания и теплопередачи. Эти закономерности необходимо учитывать в технологиях, использующих гетерогенные процессы.

3.2. Равновесие в гетерогенных системах

К гетерогенным системам применимы закономерности, рассмотренные для гомогенных систем. Отличительной особенностью таких систем будет ничтожно малая (и практически постоянная) концентрация твердого вещества в растворе или очень низкое парциальное давление насыщенных паров твердого вещества в газовой фазе. Концентрации твердых веществ и их парциальные давления принимают за постоянные величины, включая их в общее значение константы. Например, для реакции



константа химического равновесия будет равна

$$K = p(\text{CO}_2),$$

где $p(\text{CO}_2)$ – парциальное давление паров углекислого газа. То есть константа равновесия данной химической реакции зависит только от давления паров углекислого газа и не зависит от количества твердых

компонентов. Это давление называется *давлением диссоциации* CaCO_3 .

К гетерогенным системам также применим принцип Ле Шателье. Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермического процесса, повышение давления в системе смещает равновесие в сторону процесса, ведущего к уменьшению количества газообразных веществ, а увеличение концентрации жидкого компонента или парциального давления газообразного компонента смещает равновесие в сторону реакции, в которой это вещество расходуется. Твердые исходные вещества и продукты реакции не влияют на смещение гетерогенного химического равновесия.

К особому типу реакций относятся обратимые гетерогенные химические реакции, сопровождающиеся переносом исходного твердого или жидкого вещества из одной температурной зоны в другую в результате образования и разложения промежуточного газообразного вещества. Такие реакции называются *транспортными*. Примером транспортной реакции служит реакция образования иодида циркония: $\text{Zr(т)} + 2\text{I}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{ZrI}_4(\text{г})$. Прямая реакция протекает при температуре 200 – 300 °С, а обратная – при 1100 – 1200 °С. Реакция используется для получения особо чистого циркония. При низкой температуре проводят иодирование циркония, при этом примеси остаются в зоне низких температур. Газообразный иодид циркония перемещается в высокотемпературную зону, где начинается обратная реакция разложения с выделением чистого циркония. Транспортные реакции используются для очистки металлов, получения металлических порошков, полупроводников, выращивания монокристаллов, нанесения покрытий.

4. АДСОРБЦИЯ

4.1. Виды адсорбции

Адсорбцией называется самопроизвольное концентрирование компонента в поверхностном слое за счет притяжения его из объема фазы.

Более плотную фазу, определяющую форму поверхности, называют *адсорбентом*, а молекулы вещества, удерживаемые в поверхностном слое, – *адсорбатом*. Процесс, обратный процессу адсорбции, называется *десорбцией*.

Чтобы понять, почему адсорбция происходит самопроизвольно, сравним силы, действующие на молекулы, расположенные в объеме и на поверхности. Молекула, находящаяся в объеме жидкой фазы, со всех сил окружена подобными ей молекулами. Силы взаимодействия со всеми этими молекулами одинаковы, поэтому молекула находится в состоянии равновесия. Равнодействующая всех сил, действующих на молекулу в объеме жидкой фазы, равна нулю. Молекула, находящаяся на поверхности, испытывает различные силы взаимодействия со стороны молекул жидкой и газообразной фаз. Газовая фаза является более разреженной, расстояния между молекулами в ней намного больше, чем в жидкой фазе, поэтому и силы взаимодействия поверхностных молекул с молекулами газовой фазы намного слабее, чем силы взаимодействия с молекулами жидкой фазы. Равнодействующая этих сил не равна нулю и направлена внутрь раствора. Поверхностные молекулы стремятся быть втянутыми внутрь раствора. Возникающая при этом сила, отнесенная к единице длины поверхности, называется *поверхностным натяжением*. Поверхностное натяжение представляют также как работу, которую надо совершить, чтобы создать единицу площади поверхности раздела фаз. Измеряется поверхностное натяжение в Дж/м² или в Н/м. За счет притяжения в поверхностный слой молекул адсорбата удается частично скомпенсировать равнодействующую силу, стремящуюся втянуть поверхностные молекулы внутрь раствора. Поверхностное натяжение за счет адсорбции понижается. Так как процесс адсорбции сопровождается понижением избыточной энергии системы, то этот процесс идет самопроизвольно.

В зависимости от природы адсорбционных сил различают *физическую* и *химическую* адсорбции.

Физическая адсорбция обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия. В зависимости от степени полярности молекул взаимодействия бывают ориентационные, индукционные и дисперсионные. Ориентационные взаимодействия возникают между полярными молекулами. Между полярной и неполярной молекулами возникает индукционное взаимодействие, так как полярная молекула индуцирует (наводит) электромагнитное поле в неполярной молекуле. Дисперсионные взаимодействия существуют между неполярными молекулами за счет мгновенных флуктуаций зарядов, возникающих внутри молекул. Это самый слабый вид взаимодействия.

Особенности физической адсорбции.

Физическая адсорбция всегда обратима. Существует динамическое равновесие между процессами адсорбции и десорбции. Физическая адсорбция – экзотермический процесс, поэтому при повышении температуры происходит усиление десорбции. Адсорбат удаляется из поверхностного слоя в объем фазы в химически неизменном виде. Физическая адсорбция универсальна. На любых полярных адсорбентах адсорбируются любые полярные вещества, а на неполярных – неполярные. При физической адсорбции выделяется незначительное количество теплоты – всего 8 – 40 кДж/моль. Эта величина соизмерима с теплотой конденсации.

Хемосорбция (химическая адсорбция) возникает в результате химической реакции между адсорбентом и адсорбатом с образованием нового поверхностного соединения.

Особенности химической адсорбции.

Хемосорбция необратима, так как в процессе десорбции с поверхности удаляются не молекулы адсорбата, а образовавшееся новое поверхностное соединение. Хемосорбция специфична, так как происходит только между теми веществами, которые могут вступать в химическую реакцию. При хемосорбции выделяется 800 – 1000 кДж/моль тепла, то есть тепловой эффект хемосорбции сопоставим с тепловым эффектом химической реакции. В отличие от физической адсорбции, при увеличении температуры хемосорбция усиливается, так как, согласно правилу Вант-Гоффа, скорость реакции с увеличением температуры на каждые 10° возрастает в 2 – 4 раза.

4.2. Адсорбция на границе «газ – раствор»

Этот вид адсорбции заключается в том, что растворенное в жидкости вещество концентрируется на поверхности жидкого раствора на границе с газом. Поверхность жидкости однородна по всей площади, поэтому адсорбция с равной долей вероятности может происходить в любом месте этой поверхности. Молекулы адсорбата могут свободно передвигаться по поверхности жидкости под действием теплового движения. Силовым полем газовой фазы можно пренебречь, так как силы взаимодействия в газе очень малы.

Количественно адсорбция на границе «газ – раствор» характеризуется величиной *избыточной (гиббсовской)* адсорбции.

Она равна избыточной концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме фазы, приходящейся на единицу площади поверхности:

$$\Gamma = \frac{(c_i^s - c_i) \cdot V_s}{S_{1,2}},$$

где Γ – избыточная адсорбция (моль/дм³); c_i^s и c_i – молярная концентрация i -го компонента в поверхностном слое и в объеме фазы (моль/дм³); V_s – объем поверхностного слоя, который принято считать двумерным и равным 1 см² (толщина поверхностного слоя считается пренебрежимо малой); $S_{1,2}$ – площадь поверхностного слоя (см²).

Американский ученый Дж. Гиббс вывел уравнение, связывающее величину адсорбции со способностью растворенного вещества изменять величину поверхностного натяжения:

$$\Gamma_i = -\frac{c_i}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc_i},$$

где Γ_i – избыточная адсорбция i -го компонента; c_i – концентрация компонента в растворе; T – температура, при которой происходит адсорбция; R – универсальная газовая постоянная; $\frac{d\sigma}{dc_i}$ – изменение поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации на величину dc .

Для концентрированных растворов в уравнение вместо концентрации подставляют величину активности a_i .

Зависимость величины адсорбции от концентрации при постоянной температуре называется *изотермой адсорбции*. На рис. 2 приводится вид *мономолекулярной* адсорбции, когда на поверхности адсорбента образуется только один слой молекул адсорбата.

По мере возрастания концентрации адсорбция возрастает сначала линейно, затем линейная зависимость нарушается, в конце величина адсорбции становится практически постоянной, приближаясь к величине, называемой *предельной адсорбцией* Γ_∞ . Предельная адсорбция показывает, какое максимальное количество адсорбата может разместиться на единичной поверхности адсорбента слоем толщиной в одну молекулу.

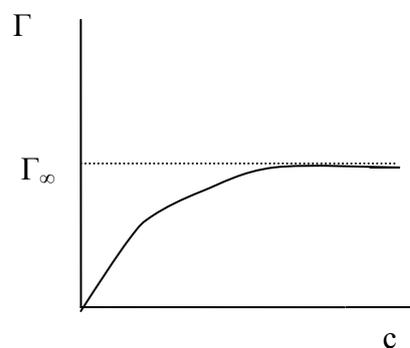


Рис.2. Изотерма мономолекулярной адсорбции

4.3. Адсорбция газов и паров на поверхности твердых тел

Особенности адсорбции на твердой поверхности состоят в том, что поверхность твердого тела имеет сложный, неоднородный характер, поэтому адсорбция происходит не на всей поверхности, а только на активных центрах. Адсорбция кинетически обратима, адсорбционное равновесие устанавливается очень быстро. Поверхность адсорбента часто бывает пористой. Наличие пор приводит к тому, что адсорбция паров сопровождается *капиллярной конденсацией*. При капиллярной конденсации происходит образование жидкости из пара в тонких капиллярных порах, так как в капиллярах с хорошо смачиваемой поверхностью давление насыщенных паров меньше, чем над ровной поверхностью.

Количественно адсорбция газов и паров на твердом адсорбенте характеризуется величиной *удельной адсорбции* (моль/г)

$$a = \frac{v_i}{m},$$

где v_i – количество i -го компонента, адсорбированного на твердом адсорбенте; m – масса адсорбента.

Величина адсорбции газа на твердом адсорбенте зависит от температуры, равновесного давления пара или газа в поверхностном слое, от природы адсорбента и природы газа.

4.4. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

Эта теория применима (с некоторыми изменениями) как для адсорбции на поверхности «газ – раствор», так и для адсорбции газов на твердой поверхности и для адсорбции на границе «раствор – твердая поверхность». *Основные положения* этой теории:

1. Адсорбция обратима.
2. Все адсорбционные центры равноценны.
3. Каждая молекула адсорбата взаимодействует только с одним адсорбционным центром.
4. Молекулы адсорбата не взаимодействуют между собой.

Очевидно, что эти предположения выполняются для адсорбции из газовой фазы и для адсорбции из разбавленных растворов. Уравнение изотермы адсорбции по теории Ленгмюра имеет вид

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c},$$

где Γ – избыточная адсорбция (моль/дм³); Γ_{∞} – предельная адсорбция (моль/дм³); K – константа адсорбционного равновесия; c – концентрация адсорбата (моль/дм³).

Для адсорбции из газовой фазы вместо концентрации подставляют значение парциального давления компонента:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}.$$

При низких значениях концентрации адсорбата (парциального давления газа) $1 + K \cdot c$ примерно равно 1 и уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра принимает вид линейной зависимости (закон Генри) $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot K \cdot c$. На рис. 2 это прямолинейный участок изотермы адсорбции.

При высоких значениях концентрации (парциального давления) выражение $1 + K \cdot c$ примерно равно произведению $K \cdot c$. В этом случае величина адсорбции не будет зависеть от концентрации адсорбата и будет величиной постоянной $\Gamma = \Gamma_{\infty}$. На рис. 2 это горизонтальный участок изотермы адсорбции.

Адсорбция при средних значениях концентрации (парциального давления) будет описываться полным уравнением Ленгмюра и соответствовать криволинейному участку изотермы адсорбции на рис. 2.

Чтобы вычислить константу равновесия процесса адсорбции, необходимо уравнение Ленгмюра привести к линейному виду:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K c} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}.$$

Если построить график в координатах $\frac{1}{\Gamma}$ от $\frac{1}{c}$, то отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, будет равен величине, обратной предельной адсорбции, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс будет равен величине, обратной произведению предельной адсорбции на константу адсорбции (рис. 3).

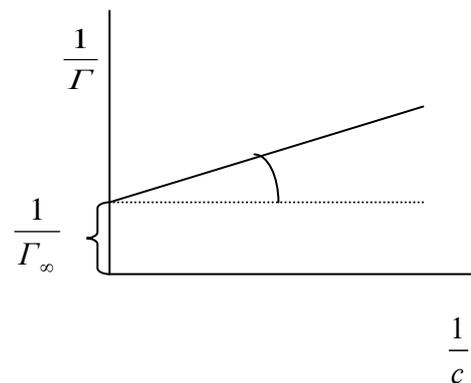


Рис.3. Определение констант из уравнения Ленгмюра

4.5. Полимолекулярная адсорбция

На практике при адсорбции из достаточно концентрированных растворов изотерма адсорбции не соответствует уравнению Ленгмюра, а имеет ступенчатый или S-образный вид (рис.4). Это связано с тем, что на поверхности адсорбента образуется не один, а несколько слоев адсорбата, причем образование каждого последующего слоя может происходить до того, как произойдет насыщение предыдущего слоя. Такая адсорбция называется полимолекулярной. Впервые теорию полимолекулярной адсорбции предложил Поляни. Согласно этой теории вблизи поверхности адсорбента существует силовое поле, убывающее по мере отдаления от поверхности. Давление паров адсорбента по мере приближения к поверхности под действием этого поля возрастает и на некотором расстоянии от поверхности становится равным давлению, при котором происходит конденсация паров в жидкость. Эта теория называется *потенциальной теорией адсорбции*.

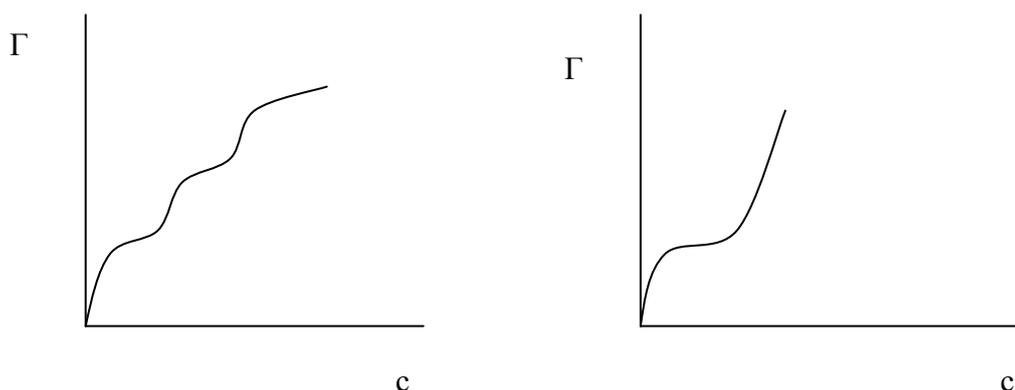


Рис.4. Изотермы полимолекулярной адсорбции

Количественное описание полимолекулярной адсорбции дано в теории, разработанной Брунауэром, Эмметом и Теллером. Эта теория получила название *теория БЭТ* – по первым буквам фамилий ее создателей. Основными положениями теории БЭТ является то, что:

1. При температурах ниже критической каждая молекула, адсорбированная в первом слое, является адсорбционным центром для молекул, образующих следующий слой.
2. Теплота адсорбции во всех слоях, кроме первого, равна теплоте конденсации.

Уравнение полимолекулярной адсорбции, согласно теории БЭТ, имеет вид

$$a = \frac{a_{\infty} \cdot C \cdot \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + C - 1 \cdot \frac{p}{p_s}\right]},$$

где a – адсорбция при давлении паров адсорбата, равном p ; a_{∞} – предельная адсорбция; p – парциальное давление паров адсорбата; p_s – давление насыщенных паров адсорбата при данной температуре; $\frac{p}{p_s}$ – относительное давление паров адсорбата; $C = \frac{K_p}{K_L}$ – отношение

константы равновесия адсорбции молекул первого слоя к константе равновесия конденсации паров адсорбата в жидкость.

Решение уравнения теории БЭТ позволяет определить удельную поверхность адсорбента.

4.6. Адсорбция растворенного в жидкости вещества на твердом адсорбенте

Адсорбция из растворов на твердом адсорбенте – процесс более сложный по сравнению с адсорбцией на границе «жидкость – газ». Необходимо учитывать все виды взаимодействий в растворе: между молекулами растворителя, между растворенным веществом и растворителем, между молекулами или ионами растворенных веществ. В то же время надо учитывать сложное строение поверхности твердого тела, его силовое поле. На данный момент не существует единой теории процессов адсорбции из растворов на твердом адсорбенте.

В зависимости от природы адсорбирующихся веществ адсорбцию из растворов подразделяют на *молекулярную* и *ионную*.

Молекулярная адсорбция – это адсорбция из растворов *неэлектролитов* или *слабых электролитов*. В этом случае из раствора растворенное вещество адсорбируется в виде молекул.

Удельную адсорбцию вычисляют из расчета на единицу массы адсорбента:

$$a = \frac{(c_0 - c_s) \cdot V}{m},$$

где a – удельная адсорбция (моль/г); c_0 – исходная концентрация адсорбата в растворе (моль/дм³); c_s – концентрация адсорбата в растворе после установления адсорбционного равновесия (моль/дм³);

V – объем раствора, из которого ведется адсорбция (дм^3); m – масса адсорбента (г).

Зависимость адсорбции из раствора на твердом адсорбенте от концентрации растворенного вещества можно разделить на пять типов: 1) адсорбция, описываемая изотермой Ленгмюра; 2) полимолекулярная адсорбция, описываемая теорией БЭТ; 3) адсорбция, сопровождающаяся абсорбцией, то есть поглощением вещества всем объемом адсорбента, а не только его поверхностью; 4) адсорбция растворенного вещества, сопровождающаяся адсорбцией растворителя; 5) отрицательная адсорбция, когда концентрация растворенного вещества на поверхности адсорбента меньше, чем в объеме раствора.

Кроме уравнения Ленгмюра для описания адсорбции в области средних концентраций используют экспериментальное уравнение Фрейндлиха:

$$a = \beta \cdot C_s^{1/n},$$

где a – удельная адсорбция; β и $1/n$ – экспериментально определяемые константы; C_s – концентрация адсорбата в растворе.

Молекулярная адсорбция зависит в большой степени от природы растворенного вещества, растворителя и адсорбента. Чем вещество хуже растворяется в данном растворителе, тем легче оно будет адсорбироваться из раствора. Неполярные адсорбенты лучше адсорбируют неполярные вещества и наоборот. На твердых поверхностях адсорбируются только вещества, обладающие полярностью, промежуточной между полярностями адсорбента и растворителя (правило выравнивания полярностей Ребиндера).

Из растворов сильных электролитов на поверхности твердых тел адсорбируются ионы. Ионная адсорбция проходит только на полярных адсорбентах, адсорбируются только ионы противоположного заряду адсорбента знака, адсорбция возрастает с увеличением радиуса и заряда иона. Преимущественно адсорбируются ионы, способные достраивать кристаллическую решетку адсорбента (правило Панета – Фаянса).

Некоторые твердые вещества – иониты – способны обмениваться ионами одного знака с ионами из раствора. В результате устанавливается ионообменное равновесие. На этом основан ионообменный метод очистки воды.

В химии вяжущих материалов большое значение имеет адсорбция из растворов на поверхности твердых тел, а также адсорбция газов на твердой поверхности. Адсорбция из растворов происходит в процессе твердения вяжущих материалов, а адсорбция газов и паров – в процессе эксплуатации затвердевшего камневидного материала. Часто адсорбированные вещества могут влиять на прочностные свойства материала, приводя к его преждевременному разрушению.

5. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

5.1. Классификация дисперсных систем

Дисперсная система – это гетерогенная система, в которой одно вещество находится в мелкораздробленном состоянии и равномерно распределено в другом. Вещество, которое находится в мелко-раздробленном состоянии, называют *дисперсной фазой*. Сплошная среда, в которой равномерно распределена дисперсная фаза, называется *дисперсионной средой*.

Фаза считается дисперсной, если вещество раздроблено хотя бы в одном направлении. Вещество, раздробленное по высоте, образует *пленки*. Вещество, раздробленное по высоте и ширине, *образует нити, волокна, капилляры*. Вещество, раздробленное по всем трем направлениям пространства, состоит из мелких *дискретных частиц*.

Дисперсная система характеризуется наличием большой *межфазной поверхности*. По размеру частиц дисперсной фазы различают:

- *грубодисперсные системы* – размер частиц более 10^{-3} см;
- *микрөгетерогенные системы* – размер частиц составляет от 10^{-5} до 10^{-3} см;
- *тонкодисперсные системы (коллоидные растворы)* – размер частиц от 10^{-7} до 10^{-5} см.

В истинных растворах размер частиц (молекул, ионов) не превышает 10^{-7} см, такие системы являются гомогенными.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды приведена в табл. 2.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Агрегатное состояние дисперсионной среды	Агрегатное состояние дисперсной фазы		
	Газ	Жидкость	Твердое вещество
Газ	Не образует	Аэрозоль, туман	Аэрозоль, дым, пыль
Жидкость	Пены	Эмульсии	Золи, суспензии
Твердое вещество	Твердые пены	Твердые эмульсии, минералы, почвы, сорбенты	Сплавы, цветные стекла

По межфазному взаимодействию дисперсные системы делятся на *лиофобные* и *лиофильные*. В лиофобных системах дисперсная фаза не способна взаимодействовать с дисперсионной средой. Это неустойчивые, необратимые дисперсные системы. Из-за стремления системы к снижению общей энергии мелкие частицы стремятся соединиться в более крупные, поэтому такая система не может долго существовать без добавления специальных веществ, называемых *стабилизаторами*. Если лиофобная система была разрушена, то есть дисперсная фаза отделена от дисперсионной среды, то нельзя получить вновь дисперсную систему смешиванием частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды. Поэтому лиофобные системы являются необратимыми.

В лиофильных системах дисперсионная среда взаимодействует с дисперсной фазой, поэтому такие системы образуются самопроизвольно (они обратимы) и являются устойчивыми во времени. Избыточная энергия, обусловленная большой межфазной поверхностью, компенсируется энергией, выделяющейся при взаимодействии дисперсной фазы и дисперсионной среды.

В зависимости от способности фаз свободно перемещаться друг относительно друга дисперсные системы делятся на *свободнодисперсные* и *связнодисперсные*. В свободнодисперсных системах отсутствует структура, частицы дисперсной фазы не связаны между собой и способны свободно перемещаться в дисперсионной среде. В связнодисперсной системе частицы дисперсной фазы связаны друг с другом за счет межмолекулярных сил, образуя пространственную сетку (структуру). В таких системах частицы дисперсной фазы не могут свободно перемещаться относительно дисперсионной среды, а только совершают колебательные движения.

Коллоидными растворами, или золями, называют тонко-дисперсную систему, в которой твердые частицы размером от 10^{-7} до 10^{-5} см равномерно распределены в жидкой дисперсионной среде. В зависимости от образующих их веществ золи подразделяются на три вида: суспензоиды, ассоциативно-мицеллярные и молекулярные коллоидные растворы.

Суспензоиды – это лиофобные (то есть плохо взаимодействуют с растворителем) необратимые коллоидные растворы, образованные металлами, оксидами, гидроксидами и солями, нерастворимыми в дисперсионной среде. Они похожи на суспензии, только размер частиц дисперсной фазы меньше. Примерами могут служить золь гидроксида железа и золь иодида серебра.

Ассоциативно-мицеллярные коллоидные растворы образованы молекулами поверхностно-активных веществ (ПАВ). Молекулы ПАВ образуют в дисперсионной среде ассоциаты, или мицеллы. Такие золи лиофильные (хорошо взаимодействуют с растворителем) и обратимые, то есть могут быть получены вновь после разделения дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Молекулярные коллоидные растворы получают растворением молекул высокомолекулярных веществ (ВМС). По своей сути это истинный раствор, но по размерам частиц дисперсной фазы его можно отнести к золям.

5.2. Получение дисперсных систем

Дисперсные системы можно получать *диспергационными* и *конденсационными* методами. Диспергационные методы заключаются в измельчении крупных частиц. Измельчать можно механическим методом – в шаровых и коллоидных мельницах, с помощью ультразвука, а также электрическим методом (распыление металла в вольтовой дуге).

Конденсационные методы заключаются в создании условий для укрупнения ионов и молекул до коллоидных размеров. К конденсационным методам относятся *прямая конденсация* (конденсация из паров), *метод замены растворителя* и *химическая конденсация*. В ходе реакций *гидролиза, ионного обмена* и *окисления – восстановления* образуются частицы коллоидных размеров. Чтобы полученные *золи* (коллоидные растворы) были устойчивы, добавляют стабилизаторы – поверхностно-активные вещества или электролиты.

Примером реакций, в которых получают коллоидные растворы, являются:

1. Окислительно-восстановительная реакция



2. Реакция гидролиза



3. Реакция ионного обмена



Некоторые коллоидные растворы можно получать методом *пептизации* – осадок, состоящий из частиц коллоидного размера, промывают небольшим количеством раствора, содержащего специальное вещество – пептизатор. При пептизации происходит нарушение связей между слипшимися частицами. Получать коллоидные растворы методом пептизации можно только из рыхлых, студенистых осадков. Плотные, тяжелые осадки пептизации не поддаются.

5.3. Строение мицелл коллоидных растворов

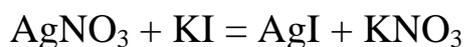
Мицеллой называется коллоидная частица с прилегающим к ней слоем ионов. Мицелла в целом электронейтральна, а коллоидная частица заряжена. Формироваться мицелла может по одному из двух механизмов.

1. *Образование мицеллы за счет избирательной адсорбции избыточных ионов.*

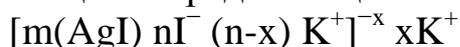
При получении зелей с помощью химических реакций один из электролитов обязательно должен быть в избытке (ионы этого электролита будут стабилизаторами). Нерастворимые частицы, образующиеся в ходе реакции, обладают большой поверхностью, следовательно, большой избыточной энергией. На такой поверхности будет легко проходить адсорбция, причем в первую очередь адсорбироваться (притягиваться из раствора и удерживаться на поверхности) будут избыточные ионы, одноименные с ионами, входящими в состав ядра. Таким образом, мельчайшие нерастворимые частицы оказываются окруженными слоем ионов. Эти ионы называются *потенциалопределяющими*. К слою потенциалопределяющих ионов будут притягиваться ионы противоположного заряда – *противоионы*. На поверхности

нерастворимой частицы формируется *двойной электрический слой*. Но из-за теплового движения ионов в растворе, под действием диффузии, часть противоионов перейдет в раствор. Заряд потенциалопределяющих ионов будет не полностью скомпенсирован зарядом противоионов, коллоидная частица окажется заряжена. Заряд коллоидной частицы называется *электрокинетическим потенциалом*. Противоионы, ушедшие в раствор под действием диффузионных сил, образуют вокруг коллоидной частицы *диффузный слой*. Суммарный заряд ионов диффузного слоя равен по величине и противоположен по знаку заряду коллоидной частицы.

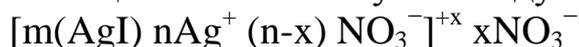
Рассмотрим строение мицеллы золя AgI. Золь образуется в ходе реакции



Если в избытке взять раствор KI, то на поверхности *ядра мицеллы* AgI будут адсорбироваться одноименные с ионами, входящими в состав ядра, избыточные ионы I⁻. К образовавшемуся слою отрицательно заряженных ионов будут притягиваться противоположно заряженные ионы K⁺. Диффузный слой будет состоять тоже из ионов K⁺, а заряд коллоидной частицы будет определяться зарядом потенциалопределяющих ионов и равен $-x$.



Если в избытке взять раствор AgNO₃, то на поверхности ядра будут адсорбироваться ионы серебра, а слой противоионов образуют нитрат-ионы. Строение мицеллы в этом случае следующее:



$m(\text{AgI})$ – ядро мицеллы;

$n\text{Ag}^{+}$ – потенциалопределяющие ионы;

$n\text{NO}_3^{-}$ – противоионы адсорбционного слоя;

$[m(\text{AgI}) n\text{Ag}^{+} (n-x) \text{NO}_3^{-}]^{+x}$ – гранула мицеллы;

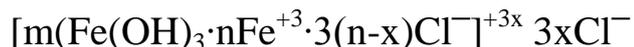
$x\text{NO}_3^{-}$ – противоионы диффузного слоя.

Примером образования мицеллы в ходе реакции гидролиза является реакция получения золя гидроксида железа. В кипящую воду добавляют немного 2% раствора хлорида железа. Под действием температуры равновесие в реакции гидролиза смещается полностью вправо, то есть гидролиз идет до конца, до образования гидроксида железа. Несмотря на избыток молекул воды, ионов H⁺ и OH⁻ будет очень мало, так как вода является слабым электролитом. Константа диссоциации воды равна 10^{-14} . Хлорид железа, наоборот, является сильным электролитом, в воде практически все молекулы

распадаются на ионы. Поэтому даже небольшое количество хлорида железа в растворе обеспечит избыток ионов железа и хлора по сравнению с ионами водорода и гидроксид-ионами.

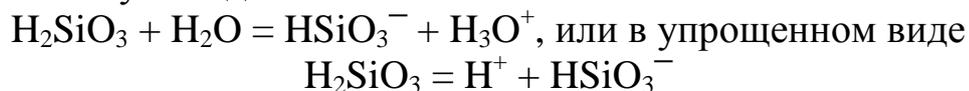


Ядром мицеллы будет нерастворимый $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а потенциалоопределяющими ионами – ионы трехвалентного железа. Противоионами будут ионы хлора, причем на каждый ион железа приходится три иона хлора. Мицелла золя гидроксида железа имеет строение

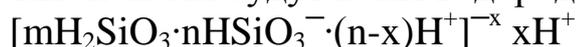


2. Образование мицеллы за счет ионизации.

В тех случаях, когда между молекулами малорастворимого вещества и растворителем существует хорошее взаимодействие, коллоидные частицы могут образовываться за счет ионизации этих молекул. Так, при образовании коллоидного раствора кремниевой кислоты молекулы воды взаимодействуют с молекулами кремниевой кислоты, при этом один ион водорода переходит от кремниевой кислоты к молекуле воды:



Ядром мицеллы будут нерастворимые молекулы кремниевой кислоты, потенциалоопределяющими ионами – гидросиликат-ионы, оставшиеся после того, как ионы водорода переместились к молекулам воды. Противоионами будут ионы водорода.



5.4. Свойства коллоидных растворов

Коллоидные растворы благодаря особому строению коллоидных частиц имеют особые оптические и электрические свойства.

Оптические свойства коллоидных растворов.

Размер коллоидных частиц составляет $10^{-5} - 10^{-7}$ см, то есть частицы соизмеримы с длиной волны видимого света (400 – 700 нм). Это является причиной рассеивания света. Если через коллоидный раствор пропускать узкий луч света, то в отраженном свете виден светлый конус. Этот опыт впервые провел Тиндаль, поэтому эффект называется по его имени – *эффект Тиндаля*. Так как короткие волны рассеиваются сильнее, чем длинные, то в проходящем свете

бесцветный коллоидный раствор кажется желтым, а в отраженном свете – голубым. Явление изменения окраски коллоидного раствора в зависимости от угла зрения называется *опалесценцией*.

Электрические свойства коллоидных растворов.

Коллоидные частицы заряжены, поэтому в электрическом поле наблюдаются особые электрокинетические явления: *электрофорез* и *электроосмос*. Если в коллоидный раствор погрузить два электрода и подключить их к источнику постоянного тока, то коллоидные частицы начнут перемещаться к электроду, имеющему заряд, противоположный заряду коллоидной частицы. Явление перемещения коллоидных частиц в электрическом поле к одному из электродов называется *электрофорезом*. Если частицы не могут свободно перемещаться, например, в связнодисперсной системе или при наличии в системе полупроницаемой мембраны, то под действием электрического поля начинают перемещаться противоионы диффузного слоя. Явление переноса дисперсионной среды через капиллярно-пористую мембрану под действием постоянного электрического тока называется *электроосмосом*.

Явления электрофореза и электроосмоса достаточно широко применяются человеком. Электрофорез широко используется в медицине, в биологии. Электроосмос применяют для осушения грунтов, для ускорения процесса твердения бетона.

5.5. Устойчивость коллоидных растворов. Коагуляция

В коллоидных системах частицы дисперсной фазы очень измельчены, поэтому эти системы характеризуются большой свободной энергией. Любая система стремится к минимуму энергии, поэтому коллоидные растворы термодинамически неустойчивы. Речь может идти только об *относительной устойчивости*, то есть *способности системы сохранять в течение определенного времени свою структуру и свойства*. Различают два вида устойчивости дисперсных систем: *агрегативную* и *кинетическую (седиментационную)*. Агрегативная устойчивость определяется способностью дисперсной системы в течение некоторого времени сохранять свою первоначальную степень дисперсности. Проще говоря, это способность частиц не слипаться в более крупные агрегаты. В коллоидных растворах все частицы одинаково заряжены,

поэтому отталкиваются друг от друга. Все это обеспечивает высокую агрегативную устойчивость коллоидных растворов.

Кинетическая, или седиментационная, устойчивость дисперсных систем определяется способностью частиц противостоять действию силы тяжести. Небольшой размер коллоидных частиц и их высокая скорость движения за счет диффузии определяют достаточно высокую кинетическую устойчивость коллоидных растворов.

Очень часто на практике требуется разрушить коллоидный раствор, например удалить из воды коллоидные загрязнения. Для этого надо создать условия для снижения заряда коллоидных частиц. В этом случае частицы начнут слипаться, увеличатся в размерах и под действием силы тяжести образуют осадок. Слипание коллоидных частиц в более крупные агрегаты называется *коагуляцией*. Существует несколько причин коагуляции.

1.Изменение температуры. При сильном нагревании или, наоборот, замораживании коллоидных растворов толщина диффузного слоя становится тоньше, величина электрокинетического потенциала – меньше, частицы начинают слипаться – происходит коагуляция.

2.Механическое воздействие: встряхивание, перемешивание. При интенсивном механическом воздействии усиливается диффузия, что также приводит к истончению диффузного слоя и к коагуляции.

3.Добавление раствора электролита. При добавлении к коллоидному раствору электролита ионы последнего вытесняют противоионы из диффузного слоя в адсорбционный, в результате чего электрокинетический потенциал снижается до нуля. Происходит коагуляция.

4.Сливание коллоидных растворов с противоположно заряженными частицами. Если соединить два коллоидных раствора с противоположно заряженными частицами, то разноименные частицы будут притягиваться, укрупняться, в результате произойдет коагуляция.

5.Повышение концентрации коллоидных частиц. Если в системе происходит рост числа коллоидных частиц, например при твердении вяжущих, то через некоторое время частицам становится тесно, под действием соседних частиц диффузный слой истончается, противоионы переходят из диффузного слоя в адсорбционный, электрокинетический потенциал снижается, происходит коагуляция.

В результате коагуляции образуется либо осадок (если между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой нет выраженного взаимодействия), либо образуется *гель*. Гель – это трехмерная пространственная ячеистая связнодисперсная структура, каркас которой образован коллоидными частицами, а в ячейках находится дисперсионная среда. Гель имеет желеобразную структуру. Первоначально гель обладает свойством *тиксотропии*. При механическом воздействии (встряхивании, перемешивании) гель может обратимо разжижаться и переходить в золь, но после снятия механической нагрузки вновь восстанавливает желеобразную структуру. Со временем гель стареет. Дисперсионная среда необратимо удаляется из ячеек геля. Каркас приобретает жесткость, происходит некоторое уменьшение его объема при сохранении формы геля. Гель постепенно высыхает. Процесс необратимого удаления дисперсионной среды при сохранении формы геля называется *синерезисом*. Через эту стадию проходят все вяжущие в процессе твердения. Со временем гель превращается в твердое камневидное тело – *ксерогель*.

Коллоидные растворы, образованные полимерными макромолекулами, при слипании образуют связнодисперсную систему, называемую *студнем*. Студень отличается от геля тем, что для него нехарактерно явление тиксотропии. Явление синерезиса характерно для студней так же, как и для гелей.

6. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

6.1. Строение и свойства поверхностно-активных веществ

Поверхностно-активными веществами (ПАВ) называют такие химические соединения, которые адсорбируются на поверхности раздела жидкостей и твердых тел и влияют на их физико-химические или химические свойства. ПАВ снижают поверхностное натяжение растворов. Молекулы ПАВ имеют *дифильное* строение, то есть состоят из двух главных частей: углеводородного радикала и полярной функциональной группы.

Углеводородный радикал представляет собой группу атомов, которая при ряде химических превращений неизменна и переходит из молекул одного соединения в молекулы другого.

Атом или группа атомов, обладающая определенными свойствами, связанными с определенным электронным строением, и имеющая электрический дипольный момент, способная замещать другие атомы или группы, называется функциональной группой. Наиболее распространенные функциональные группы:

- (-ОН) – гидроксильная;
- (-COOH) – карбоксильная;
- (-NH₂) – аминогруппа;
- (-NO₂) – нитрогруппа;
- (-SO₃H) – сульфогруппа.

По количеству функциональных групп молекулы ПАВ могут быть одно-, двух-, многоосновные.

Свойства молекул ПАВ зависят от свойств как радикалов, так и функциональных групп. Полярные функциональные группы повышают растворимость молекул ПАВ в воде. С увеличением числа атомов углерода в радикале растворимость в воде снижается.

Поверхностной активностью, то есть способностью понижать поверхностное натяжение, обладают, как правило, молекулы, имеющие не менее 10 атомов углерода в составе радикала. Экспериментально определено, что поверхностная активность предельных жирных кислот в водных растворах возрастает в 3 – 3,5 раза при удлинении углеводородной цепи на одно звено –CH₂ (правило Дюкло – Траубе). Ленгмюр экспериментально обнаружил, что при адсорбции полярная группа адсорбируется на полярной поверхности, а углеводородный радикал остается в неполярной фазе (при адсорбции на поверхности «газ – раствор»). Образуется тонкий мономолекулярный слой на поверхности раздела фаз. Из-за вертикального расположения молекул ПАВ на поверхности раствора величина предельной адсорбции не зависит от длины углеводородного радикала, а только от размера функциональной группы.

В зависимости от природы поверхности адсорбента различают три варианта адсорбции ПАВ:

а) адсорбция ПАВ на полярном адсорбенте. При этом к полярной поверхности адсорбента притягиваются полярные функциональные группы, а неполярные углеводородные радикалы образуют на поверхности адсорбента новую поверхность с водоотталкивающими свойствами. Таким образом, поверхности адсорбента придают новые *гидрофобные* свойства;

б) адсорбция ПАВ на неполярном адсорбенте. При этом на поверхности адсорбента будут адсорбироваться неполярные углеводородные радикалы, а полярные функциональные группы останутся в растворе. Такая поверхность будет легко смачиваться водой. Неполярной поверхности адсорбента с помощью ПАВ придают *гидрофильные* свойства;

в) адсорбция ПАВ из водной или неводной среды может приводить к образованию сложных пространственных структур – *мицелл*. В водных растворах мицеллы возникают при растворении ПАВ с достаточно длинными углеводородными цепями. Углеводородные радикалы нескольких молекул ПАВ собираются вместе и образуют углеводородное ядро, а полярные функциональные группы – внешнюю оболочку. В неполярных растворителях (бензол, гексан) полярные группы собираются внутри мицеллы, а оболочка образована неполярными углеводородными радикалами.

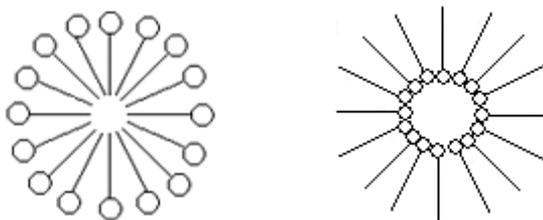


Рис.5. Мицеллы ПАВ в полярной и неполярной среде

Мицеллы в растворе ПАВ образуются только тогда, когда их концентрация превысит некоторую критическую величину, называемую *критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)*. В растворах умеренной концентрации мицеллы имеют шарообразную форму, а в концентрированных растворах – пластинчатую.

Во внутренней части мицеллы могут растворяться вещества, противоположные по природе окружающей среде. Благодаря этому углеводороды, практически нерастворимые в воде, растворяются в растворах поверхностно-активных веществ. Такое явление называется *соллюбилизацией*.

6.2. Классификация поверхностно-активных веществ по их строению

Все ПАВ по их способности к образованию ионов делятся на *ионогенные* и *неионогенные*. Ионогенные ПАВ при растворении в воде распадаются на ионы. В зависимости от того, в состав какого из

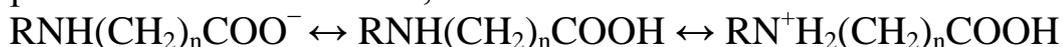
ионов входит углеводородный радикал, ПАВ бывают *анионоактивные*, *катионоактивные* и *амфолиты*. Анионоактивные ПАВ активны в щелочных растворах. При диссоциации они образуют отрицательные поверхностно-активные анионы:



Катионоактивные ПАВ активны в кислых растворах и при диссоциации образуют поверхностно-активные катионы:



Амфолиты содержат две функциональные группы, одна из которых имеет кислотный, а другая – основной характер, например карбоксильную и аминогруппу. В зависимости от среды такие ПАВ могут проявлять как кислотные, так и основные свойства:



ПАВ, которые при растворении в воде не образуют ионов, называются *неионогенными*.

К анионоактивным веществам относятся карбоновые кислоты и их соли, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты, а также вещества, содержащие другие типы анионных гидрофильных групп. Это фосфаты – соли неполных эфиров фосфорной кислоты, тиосульфаты – соли тиосульфокислот.

Катионоактивные ПАВ делятся на амины различной степени замещения, четвертичные аммониевые основания, азотосодержащие основания, четвертичные фосфониевые и третичные сульфониевые основания.

К группе неионогенных ПАВ относятся продукты оксиэтилирования длинноцепочечных жирных кислот, спиртов, аминов, алкилфенолов, а также сложные эфиры многоатомных спиртов и жирных кислот, амиды жирных кислот, лигносульфоновые кислоты, производные целлюлозы.

К амфолитным ПАВ относятся белки, содержащие $-\text{COO}^-$ и $-\text{NH}_3^+$ группы.

В последнее время синтезированы новые кремнийорганические, фторзамещенные и высокомолекулярные ПАВ, которые также могут быть как ионогенными, так и неионогенными.

6.3. Классификация поверхностно-активных веществ по механизму действия

Согласно классификации академика П. А. Ребиндера, поверхностно-активные вещества делятся на четыре группы по механизму их действия.

К первой группе относятся низкомолекулярные, растворимые в воде ПАВ. Они используются как слабые смачиватели и пеногасители. Обычно к ПАВ первой группы относятся спирты.

Вторую группу составляют ПАВ, не образующие сложных структур ни в объеме, ни в поверхностном слое. Они легко адсорбируются на поверхности раздела фаз и значительно снижают поверхностное натяжение. Используются такие ПАВ в качестве диспергаторов и эмульгаторов. Также ПАВ второй группы используют для гидрофобизации гидрофильных поверхностей. Достаточно длинные углеводородные цепи, ориентированные наружу, вызывают несмачивание поверхности водой или избирательное вытеснение воды с поверхности неполярной жидкостью. К этой группе ПАВ относятся жирные кислоты, их водорастворимые соли, тиофосфаты, катионоактивные органические основания, кремнийорганические соединения.

Третья группа ПАВ – это вещества с невысокой поверхностной активностью, имеющие симметричное распределение полярных и неполярных групп в молекулах. Такие вещества могут образовывать структурные гелеобразные защитные оболочки с гидрофильной поверхностью, что препятствует слипанию микрогетерогенных частиц в более крупные агрегаты. ПАВ третьей группы используются как стабилизаторы и пластификаторы. Пластифицируя дисперсную систему путем разрушения структурной пространственной сетки, такие ПАВ снижают водопотребность или маслосъемкость дисперсной фазы. Это способствует равномерности перемешивания, и после затвердевания получается более плотный и морозостойкий бетон.

Кроме того, ПАВ третьей группы используют как замедлители твердения вяжущих, так как защитная гелеобразная оболочка затрудняет проникновение молекул воды к частицам вяжущего. В качестве пластификаторов используют лигносульфонаты кальция (отход производства целлюлозы), а также неионогенные ПАВ.

Пластифицирующие добавки позволяют обеспечить равномерное воздухововлечение и даже вспенивание бетонной смеси

с целью образования в ней замкнутой пористости. Мелкие пузырьки равномерно распределяются по всему объему, но, так как они не имеют выхода на поверхность, то увеличение замкнутой пористости не снижает водостойкости и даже повышает морозостойкость. Теплоизолирующие свойства бетона с замкнутой пористостью выше.

Гидрофобизирующие добавки повышают сцепление битума и других органических вяжущих материалов с минеральным заполнителем и щебнем.

Четвертая группа ПАВ – это моющие вещества, обладающие высокой поверхностной активностью, смачивающим и гидрофилизующим действием. Они используются как эмульгаторы и стабилизаторы. В эту группу входят мыла жирных кислот и аминов.

ПАВы всех четырех групп применяются в строительстве как пластифицирующие добавки, в качестве регуляторов сроков схватывания, для увеличения срока хранения и т.п.

7. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

В строительстве широко применяют как неорганические (минеральные), так и органические вяжущие материалы.

Неорганические (минеральные) вяжущие – это тонкодисперсные материалы, способные при смешивании с водой или водными растворами солей, кислот или щелочей образовывать пластичную вязкую массу, которая со временем затвердевает, превращаясь в прочное камневидное тело. Неорганические вяжущие гидрофильны, в пластичное состояние переводятся при смешивании с водой.

Органические вяжущие (битумы, дегти, смолы) гидрофобны (то есть с водой не смешиваются), в пластичное состояние переводятся при нагревании или смешивании с органическими растворителями.

Неорганические вяжущие бывают *воздушными* и *гидравлическими*.

Воздушные вяжущие после смешивания с водой способны набирать прочность только на воздухе, продукты их твердения неустойчивы в воде. К воздушным вяжущим относятся воздушная известь, магнезиальное и гипсовые вяжущие.

Гидравлические вяжущие после смешивания с водой и начального твердения на воздухе способны твердеть в воде. Продукты их твердения сохраняют свою прочность в воде. К гидравлическим вяжущим относятся гидравлическая известь,

портландцемент, глиноземистый цемент, гипсоцементопуццолановое вяжущее, шлакопортландцемент и другие виды цементов.

7.1. Физико-химические свойства неорганических вяжущих

Неорганические вяжущие должны обладать высокой степенью дисперсности (быть хорошо измельчены). Чем выше степень дисперсности вяжущего, тем больше общая площадь поверхности частиц. Поверхностные молекулы, обладая повышенной энергией, активно взаимодействуют с водой, поэтому материал быстрее набирает прочность. Для того чтобы облегчить процесс измельчения вяжущего, используют специальные поверхностно-активные добавки – *диспергаторы*. В качестве диспергаторов применяют ПАВы 2-й группы, которые значительно снижают поверхностное натяжение. Такие вещества адсорбируются на поверхности раздела, в результате ослабевают связи между молекулами твердого вещества, оно легче измельчается. Кроме этого, диспергаторы предотвращают повторное слипание мелких частиц друг с другом и налипание частиц на стенки мельниц и поверхности шаров в шаровых мельницах.

На цементных заводах для интенсификации помола применяют мылонафт, асидол, кубовые остатки синтетических жирных кислот. Добавки вводят в мельницы в количестве 0,05 – 0,3 % от веса измельчаемого материала.

Введение даже таких незначительных количеств добавок позволяет увеличить производительность мельниц на 15 – 20 % при одинаковом количестве электроэнергии, расходуемой на помол.

Неорганические вяжущие должны быть пластичными, то есть способны изменять свою форму под действием усилия без разрушения и сохранять её после снятия нагрузки. Чем выше пластичность вяжущего, тем более плотным, а значит прочным, водо-, коррозионно- и морозостойким будет затвердевший материал. Причины, объясняющие пластичность вяжущего теста, связаны с особыми свойствами тонких слоев воды, прилегающих к поверхности твердых частиц. Молекулы воды в тонких слоях взаимодействуют с поверхностными молекулами твердого вещества и, в зависимости от природы этого вещества, ориентируются определенным образом. Упорядоченное строение молекул изменяет свойства воды. По прочности вода в тонких пленках значительно превышает жидкую воду и приближается к прочности кристаллической воды (льда).

Толщина воды в тонких пленках очень мала – это доли микрон. Но эти тонкие слои «полутвердой» воды выполняют две функции. Они удерживают частицы вяжущего, придавая тесту определенную прочность, и одновременно облегчают скольжение частиц друг относительно друга, что повышает пластичность материала. Но на практике часто бывает недостаточно пластичности, обеспечиваемой водой в тонких пленках, а увеличивать ее за счет увеличения количества воды нельзя – это приведет к снижению прочности готового изделия. Для повышения пластичности используют специальные пластифицирующие добавки: воздухововлекающие, гидрофилизующие и гидрофобизирующие.

К *воздухововлекающим* добавкам относят натриевые мыла смоляных кислот, например абиетат натрия, получаемый омылением канифоли. Эти добавки при перемешивании смеси вяжущего создают пену, вовлекая воздух в смесь. Вовлеченный воздух увеличивает объем вяжущего теста, снижает внутреннее трение смеси и ее структурную вязкость, повышает пластичность и удобоукладываемость бетонной смеси. Структурные пленки ПАВ препятствуют расслаиванию бетонной смеси. По внешнему виду такая смесь напоминает студнеобразную массу – гель, которая при перемешивании переходит в жидкое состояние. Применение ПАВ позволяет снижать объем воды, необходимый для затворения. Исследования под микроскопом показали, что поры в бетоне, изготовленном с использованием воздухововлекающих добавок, очень мелкие, их форма стремится к правильной сферической. Твердение бетонной смеси с вовлеченными в нее пузырьками отличается от обычного. Пузырьки воздуха перекрывают каналы, по которым движется вода, не позволяя ей испаряться. Вся вода расходуется на процесс гидратации. Пузырьки воздуха выполняют роль заполнителя, дополняя зерновой состав песка в области мелких фракций и повышая пластичность смеси без увеличения количества воды. Но, в отличие от твердого заполнителя, пузырьки воздуха могут сжиматься при возникающих внутренних напряжениях, предотвращая возникновение трещин и деформаций. Именно по этой причине морозостойкость бетона с замкнутой пористостью выше, чем низкопористого бетона с открытыми порами. Наиболее эффективно применение воздухововлекающих добавок для бетонных смесей, содержащих мало цемента и много заполнителя.

Гидрофилизующие добавки улучшают смачивание частиц вяжущего водой. Чаще всего в качестве гидрофилизующей добавки используют ЛСТ (лигносульфонат технический) – продукт взаимодействия серной кислоты с лигнином древесины. Основной компонент этой добавки – кальциевые соли лигносульфоновых кислот (лигносульфонаты кальция), им соответствует общая формула $[(\text{RSO}_3)_2\text{Ca}]_n$. Молекулы лигносульфонатов кальция адсорбируются на поверхности частиц вяжущего, при этом нарушается строгая ориентация молекул воды в тонких пленках и облегчается их взаимодействие со «свободной» водой. Это облегчает перемещение частиц вяжущего относительно друг друга и повышает пластичность смеси. Действие гидрофилизующих добавок наиболее эффективно в смесях, содержащих много вяжущего, так как действие добавки направлено на частицы вяжущего, а не на заполнитель.

К *гидрофобизирующим* добавкам относятся нафтеновые кислоты, водорастворимые нафтенаты, высшие синтетические жирные кислоты и их водорастворимые соли. Общая формула нафтеновых кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$, причем число атомов углерода изменяется от 8 до 13. Источник нафтеновых кислот – мылонафт (отходы, образующиеся при очистке дистиллятов нефти щелочью). Из мылонафта получают технические нафтеновые кислоты – асидол. Синтетические жирные кислоты получают окислением парафина, количество атомов углерода в них должно быть от 10 до 20. Молекулы этих соединений имеют небольшую полярную группу и длинный неполярный углеводородный радикал. При адсорбции полярные группы ориентируются к поверхности частицы вяжущего, а неполярные радикалы обращены наружу. Углеводородные радикалы не смачиваются водой, но плоскости, образованные этими радикалами, являются плоскостями скольжения, что облегчает перемешивание смеси вяжущего. Гидрофобизирующие добавки облегчают перемещение частиц вяжущего не только друг относительно друга, но и относительно частиц заполнителя, поэтому они эффективны для смесей с низким содержанием вяжущего и большой долей заполнителя. Гидрофобизирующие добавки не только увеличивают пластичность смеси, они снижают количество воды, необходимое для приготовления цементного теста, а также несколько замедляют время схватывания. Если гидрофобизирующие добавки вводить в цемент в процессе его помола, то снижается гигроскопичность цемента, увеличивается срок его хранения.

Бетон, изготовленный на основе вяжущего с поверхностно-активными добавками, обладает более высокой прочностью, морозостойкостью, коррозионной устойчивостью. Это объясняется тем, что пластифицированный бетон имеет меньше пор, его плотность выше, структура более однородная.

ПАВ способны не только пластифицировать бетонные смеси, но и изменять структуру и основные свойства цементного камня. П.А. Ребиндер установил, что при твердении цементного камня рост зародышей кристаллизации под влиянием адсорбционных слоев ПАВ замедляется. Образуется гораздо большее число центров кристаллизации, благодаря чему размеры кристаллов становятся меньше, чем в отсутствие ПАВ. Цементный камень приобретает равномерную мелкокристаллическую структуру, обеспечивающую большую прочность цементным изделиям.

Известно также, что силы сцепления между элементами кристаллической решетки зависят от направления решетки. Адсорбция ПАВ на разных гранях кристалла различна, поэтому рост кристалла в разных направлениях замедляется по-разному. Кристаллизация идет преимущественно по отдельным направлениям с образованием иглообразных кристаллов. В результате прочность затвердевшего камня увеличивается.

7.2. Твердение неорганических вяжущих

Процесс твердения неорганических вяжущих состоит из двух стадий: схватывания и собственно твердения. При смешивании вяжущего с водой начинается растворение его частиц, сопровождающееся процессами гидролиза и гидратации. Так как все вяжущие материалы плохо растворимы в воде, раствор быстро становится насыщенным. В процессе гидратации образуются кристаллогидраты, которые растворимы в воде еще меньше, чем безводные вещества, поэтому образуется пересыщенный раствор. Размеры частиц твердой фазы сначала не превышают 10^{-5} см, поэтому образуется не осадок, а коллоидный раствор. Концентрация кристаллогидратов увеличивается (так как процесс гидратации идет, пока в системе присутствует вода), происходит коагуляция, образуется гель. Момент образования геля является началом схватывания. Вяжущее тесто теряет свою пластичность и подвижность. Образовавшийся гель стареет (идет процесс

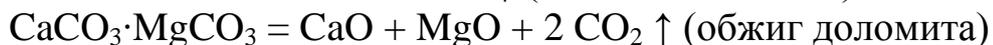
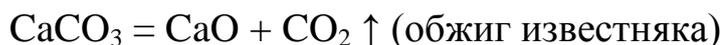
синерезиса), теряет воду (частично вода испаряется, частично затрачивается на образование кристаллогидратов), но при этом сохраняет свою форму. Процесс схватывания завершается, когда в материале не остается воды. Образуется твердое тело, не имеющее ещё достаточной прочности.

Далее происходит собственно твердение. Идёт процесс перекристаллизации, кристаллогидраты из менее устойчивых форм переходят в более устойчивые, связи между кристаллами упрочняются. Заканчивается процесс твердения тогда, когда материал набирает необходимую прочность. Например, для строительного гипса – это 2 часа, а для портландцемента – 28 суток.

7.3. Воздушные вяжущие

7.3.1. Воздушная известь

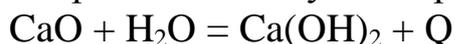
Воздушная известь является медленно твердеющим вяжущим. Прочность затвердевшего известкового раствора даже через месяц не превышает 0,5 – 1 МПа. Сырьем для получения воздушной извести являются известняк CaCO_3 , доломит с большим содержанием карбоната кальция $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, ракушечник, мел, мраморная крошка. Содержание глинистых примесей в сырье должно быть не более 6 %, иначе получится гидравлическая известь. Температура обжига зависит от вида сырья, его плотности, наличия примесей и обычно составляет 850 – 1200 °С. При этом происходит реакция декарбонизации:



Доломит обжигают при более низкой температуре (до 900 °С), так как иначе будет образовываться малоактивный минерал периклаз, который плохо взаимодействует с водой. При обжиге известняка температуру нельзя повышать более 1200 °С, так как в этом случае происходит пережог извести, она получается в оплавленном малоактивном виде. Оксид кальция, полученный после обжига, называют *негашеной известью*. Это легкий пористый материал. Вес извести после обжига уменьшается почти в два раза, а объем – только на 10 – 12 %. Это указывает на пористую структуру обожженной извести. Теоретически её можно использовать в качестве вяжущего, но при смешивании с водой известь будет гаситься, выделится

большое количество тепла, твердение будет происходить неравномерно, что приведёт к образованию трещин в твердеющем материале. Кроме того, использовать негашеную известь в качестве вяжущего опасно из-за вероятности её разбрызгивания при энергичном взаимодействии с водой. Поэтому негашеную известь предварительно гасят в специальных ёмкостях, получают *гашеную известь*, которую и используют в качестве вяжущего материала.

При гашении извести протекает следующая реакция:



Реакция гашения сопровождается выделением большого (65 кДж/моль) количества тепла. Вода, попадая во множественные поры, за счет выделяющегося тепла превращается в пар, который измельчает куски извести до тонкодисперсного состояния. По этой причине гашеную известь называют ещё известь-пушонка. При смешивании гашеной извести с водой можно получить известковое тесто или известковое молоко. Скорость гашения зависит от величины кристаллов оксида кальция. Так, при размере кристаллов 0,5 мк известь гидратируется в течение 2 – 3 минут, а при размере кристаллов 4 – 5 мк гидратация длится 25 – 30 минут.

Твердение гашеной извести происходит при взаимодействии с углекислым газом в присутствии некоторого количества воды:



Наиболее интенсивно карбонизация идет при влажности известкового раствора от 5 до 8 %. Большой избыток воды препятствует карбонизации, так как по принципу Ле-Шателье увеличение концентрации одного из продуктов реакции смещает равновесие в сторону обратной реакции.

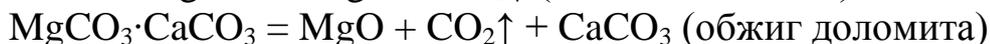
Карбонизация известковых растворов протекает очень медленно, преимущественно в поверхностном слое. Образующаяся плотная пленка карбоната кальция препятствует дальнейшему проникновению углекислоты к внутренним слоям раствора. Добавление к известковому раствору песка способствует облегчению процессов диффузии углекислого газа в глубину раствора и ускоряет процесс карбонизации. Кроме того, продукт взаимодействия извести с песком обладает повышенной прочностью и водостойкостью. Но известь с песком реагирует очень медленно:



Для того, чтобы ускорить реакцию твердения извести с песком, материал обрабатывают в автоклавах (0,8 – 1,6 МПа, 175 – 200 °С). Именно таким образом получают силикатный кирпич.

7.3.2. Магнезиальное вяжущее

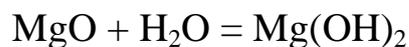
Магнезиальное вяжущее (каустический магнезит) – быстротвердеющее (до 6 часов) прочное воздушное вяжущее. Сырьем для получения магнезиального вяжущего являются магнезит и доломит с большим содержанием карбоната магния. Обжиг магнезита проводят при температуре 600 – 650 °С. Этой температуры вполне достаточно, чтобы равновесие в реакции разложения карбоната магния было сильно смещено в сторону прямой реакции. Доломит обжигают при более высокой температуре (до 950 °С). Повышать температуру выше 950 °С нельзя, так как оксид магния при этом уплотняется и приобретает крупнокристаллическое строение, что значительно снижает активность вяжущего. Плотный крупнокристаллический оксид магния (периклаз) с водой практически не взаимодействует. При обжиге происходят следующие реакции:



Обратите внимание, что реакция обжига доломита при получении каустического магнезита проводится при более низкой температуре, чем аналогичная реакция при получении негашеной извести, поэтому карбонат кальция остается неразложившимся. Такая инертная примесь снижает качество вяжущего.

В зависимости от температуры обжига доломита получают различные виды магнезиального вяжущего. При температуре 650 – 750 °С образуется смесь оксида магния и карбоната кальция, называемая *каустическим доломитом*. При температуре обжига, равной 750 – 850 °С, карбонат кальция начинает частично разлагаться. Смесь оксида магния, оксида кальция и карбоната кальция называется *доломитовым цементом*. Если доломит обжигать при температуре 900 – 950 °С, карбонат кальция полностью разлагается, полученная смесь оксидов кальция и магния называется *доломитовой известью*. В этом случае реакция обжига аналогична реакции обжига доломита при получении воздушной извести.

Магнезиальное вяжущее имеет свои особенности твердения. Если большинство вяжущих твердеет при реакции с водой, то каустический магнезит с водой реагирует очень медленно и продукт этой реакции вяжущими свойствами не обладает:



Каустический магнезит твердеет при реакции с водными растворами солей магния (хлоридами и сульфатами). Соли магния в водном растворе подвергаются гидролизу, при этом среда становится более кислая, а с кислотой оксид магния легко вступает во взаимодействие. При этом происходит следующая суммарная реакция:



Чем больше концентрация хлорида магния, тем медленнее идет реакция твердения, но тем прочнее получается продукт.

Магнезиальное вяжущее хорошо смешивается с опилками (получается *ксилолит* – материал для устройства полов) и с древесной стружкой (для изготовления теплоизоляционного материала *фибrolита*).

7.3.3. Гипсовые вяжущие

К гипсовым вяжущим относятся *строительный гипс* (β – гипс или *алебастр*), *ангидритовое* вяжущее и высокообжиговый гипс (*эстрих-гипс*). Строительный гипс – это высокопористое, быстросхватывающееся и быстротвердеющее воздушное вяжущее, не обладающее большой прочностью. Сырьем для получения строительного гипса служит природный гипсовый камень $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Обжиг ведут при температуре 120 – 180 °С, при этом происходит удаление части воды:



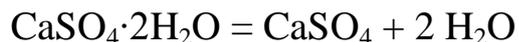
Схватывание строительного гипса длится 4 – 30 минуты, а твердение – 1,5 – 2 часа. При этом происходит реакция, обратная реакции обжига:



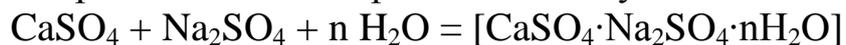
Строительный гипс применяют для отделочных работ, изготовления гипсовых и гипсобетонных изделий, сухой штукатурки, гипсокартона, искусственного мрамора, в качестве добавки к портландцементу. К достоинствам строительного гипса относятся его относительная дешевизна (так как температура обжига невысокая),

высокая скорость твердения. Недостатками являются невысокая прочность и нестойкость продуктов твердения к воде.

Ангидритовое вяжущее – это медленно схватывающееся (от 30 минут до 8 часов) воздушное вяжущее. Твердеет в течение 24 часов. Сырьем для его производства служит природный гипсовый камень и природный ангидрит (в этом случае сырье не обжигают, а только измельчают). Обжиг природного гипсового камня ведут при температуре 600 – 800 °С, при этом получается безводный сульфат кальция, очень плотный и малоактивный. Реакция следующая:



С водой ангидритовое вяжущее реагирует очень медленно, поэтому для ускорения этого процесса используют катализаторы: средние и кислые сульфаты натрия, калия, алюминия, железа. Роль катализатора может выполнять гашеная известь, а также карбонаты кальция и магния. Ангидритовое вяжущее образует комплексные соединения с этими веществами, неустойчивые сложные гидраты, которые затем распадаются с образованием двухводного гипса:



Ангидритовое вяжущее прочнее алебаstra, его применяют для кладочных и штукатурных растворов, в производстве теплоизоляционных материалов, декоративных украшений.

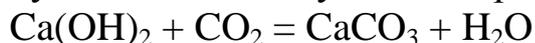
Эстрих-гипс – самое прочное из гипсовых вяжущих, схватывание должно наступать не ранее 2 часов от момента смешивания его с водой. Твердеет эстрих-гипс 24 – 36 часов, имеет низкую тепло- и звукопроводность, большую (по сравнению с алебастром) морозо- и водостойкость. Сырьем для получения служит природный гипсовый камень, который обжигают при температуре от 900 до 1100 °С. При этом часть сульфата кальция разлагается с образованием свободного оксида кальция:



При твердении эстрих-гипса сначала в реакцию вступает оксид кальция, образующаяся при этом гашеная известь является катализатором реакции сульфата кальция с водой:



Образующаяся гашеная известь вступает в реакцию с углекислым газом, в результате чего получается карбонат кальция.



Высокообжиговый гипс применяют для изготовления бесшовных полов, подготовки полов под линолеум, в растворах для кирпичной кладки и штукатурки, для производства искусственного мрамора.

7.4. Гидравлические вяжущие

7.4.1. Производство портландцемента

Самое распространённое гидравлическое вяжущее – это портландцемент. Сырьем для его производства являются известняк и глина, взятые в соотношении 3:1. Хорошее сырьё – природные минералы мергели, содержащие известняк и глину в необходимом соотношении. Глина состоит из различных минералов, содержащих оксиды алюминия и кремния: каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; монтмориллонита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; галлуазита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot (2+n)\text{H}_2\text{O}$. Будем обозначать глинистые минералы общей формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Соотношение оксидов в сырье должно быть следующим: CaO – 62 – 68 %; SiO₂ – 18 – 26 %; Al₂O₃ – 4 – 9 %; Fe₂O₃ – 0,3 – 6 %. Если в исходном сырье содержится недостаточно оксида кремния, добавляют песок, трепел (это аморфная форма кремнезёма); для увеличения содержания оксида железа добавляют колчеданные огарки, железную руду; содержание оксида алюминия увеличивают добавкой глинозёма, доменных шлаков, нефелинового шлама. Подготовку сырья можно проводить «мокрым», «сухим» и комбинированным способами. «Мокрый» способ состоит в измельчении сырьевых материалов с добавлением воды, что снижает пылеобразование и время дробления, но при обжиге потребуются дополнительные энергозатраты на высушивание сырьевой смеси. При «сухом» способе измельчают сухое сырье. В этом случае образуется много пыли. Сухое сырье тверже, поэтому требуется увеличить время помола. «Сухой» способ позволяет уменьшить длину первого отдела печи, так как не требуется предварительное высушивание сырьевой смеси. При комбинированном способе сырье смешивают с небольшим объемом раствора поверхностно-активных веществ. ПАВы – диспергаторы облегчают измельчение, при этом на высушивание смеси в печи затрачивается меньше энергии, чем при традиционном «мокроем» способе, так как объем добавленного

раствора ПАВ значительно меньше объема воды, добавляемого при «мокрым» способе.

Для обжига измельченная сырьевая смесь подаётся в цилиндрическую печь (длиной 185 м и диаметром 5 м), которая расположена наклонно ($3 - 4^\circ$) и медленно вращается. Сырьевая смесь подаётся сверху, а снизу, противотоком, подается топливо. Печь условно можно разделить на 6 температурных зон. В первой зоне при температуре около 200°C происходит высушивание сырьевой смеси, во второй зоне температура повышается до $500 - 800^\circ\text{C}$, при этом выгорают органические примеси и идёт процесс дегидратации глинистых минералов. Удаляется химически связанная вода, происходит разрыхление материала, что имеет большое значение для эффективного протекания последующих реакций. Реакции, протекающие во второй зоне, схематически можно выразить следующим образом:



Первая и вторая зоны занимают $50 - 60\%$ от всей печи, если подготовка сырья проводилась мокрым способом.

В третьей зоне при температуре $900 - 1200^\circ\text{C}$ начинается процесс декарбонизации:



В этой же зоне начинаются твердофазные реакции между оксидом кальция и оксидами алюминия и кремния.

В четвертой зоне оксиды продолжают взаимодействовать друг с другом, идут экзотермические реакции. Сначала образуются промежуточные продукты $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и другие. В конце четвертой зоны образуются белит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, трехкальциевый алюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и целит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Но часть оксида кальция остается в несвязанном состоянии. Температура в четвертой зоне повышается до $1000 - 1250^\circ\text{C}$. Длина 3 и 4 зон составляет $25 - 30\%$ от всей длины печи.

В пятой зоне при температуре $1300 - 1450^\circ\text{C}$ примерно одна треть сырьевой смеси плавится, в расплаве происходит насыщение части белита свободной известью:



В конце пятой зоны происходит формирование *цементного клинкера* – зернистого материала с размером зёрен $4 - 20$ мм.

Шестая зона – зона охлаждения, где температура снижается до $1200 - 1000^\circ\text{C}$. После печи клинкер направляется в холодильник, где

по принципу противотока быстро охлаждается холодным воздухом до 200 – 80 °С. Интенсивное охлаждение необходимо для образования мелкокристаллической активной массы. При медленном охлаждении образуется малоактивный шлак.

7.4.2. Минералогический состав портландцемента

Основными минералами цементного клинкера являются *алит* (трехкальциевый силикат) $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (40 – 65 %); *белит* (двухкальциевый силикат) $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (15 – 40 %); *трёхкальциевый алюминат* $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (5 – 15 %) и *цели́т* (четырёхкальциевый алюмоферрит) $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10 – 20 %). 6 – 10 % составляет стеклообразная фаза. Цемент, содержащий большое количество алита, быстро твердеет, быстро набирает прочность, но из-за интенсивного выделения тепла образует мелкие трещины, что снижает морозо- и коррозионную стойкость.

Трехкальциевый силикат активно реагирует с водой. В процессе его гидратации выделяется более 500 кДж/кг тепла, причем в первые трое суток выделяется 75 – 80 % от этого количества теплоты. При твердении алитовый цемент быстро набирает прочность. При этом прочность материала очень высокая. От содержания алита в цементе зависит его качество.

Двухкальциевый силикат с водой взаимодействует значительно медленнее. При гидратации выделяется всего 260 кДж/кг тепла, причем за первые трое суток – только 10 % от этого количества. Белит твердеет очень медленно, вначале продукты его твердения имеют низкую прочность, но на протяжении нескольких лет прочность материала постоянно возрастает и достигает прочности алита.

Трехкальциевый алюминат реагирует с водой активнее всех остальных минералов. Тепловыделение достигает 850 кДж/кг, причем за первые трое суток выделяется до 80 % от этого количества. Скорость твердения трехкальциевого алюмината большая, но прочность продуктов твердения низкая.

Четырёхкальциевый алюмоферрит выделяет при полной гидратации более 400 кДж/кг теплоты, за первые трое суток выделяется около 20 % от этого количества. Цели́т твердеет медленно, но все же быстрее белита, прочность набирает вначале большую, чем продукты твердения белита, но не достигает прочности продуктов твердения алита.

Знание свойств основных минералов портландцемента позволяет подбирать состав вяжущего в зависимости от требуемых свойств. Так, для получения быстротвердеющего цемента нужен цемент с повышенным содержанием алита. Для изготовления массивных бетонных конструкций, монолитного бетона, когда недопустимо растрескивание, которое может произойти при интенсивном выделении тепла, используют цемент с повышенным содержанием белита и целита. Бетон на основе такого цемента твердеет медленно, с незначительным тепловыделением, что позволяет избежать деформаций и растрескивания, вызванных неравномерным температурным расширением бетона.

7.4.3. Твердение минералов портландцемента

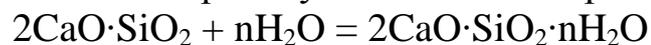
Все минералы цементного клинкера образовались при обжиге, поэтому являются безводными соединениями. При обычной температуре они плохо растворимы в воде, при этом образуются различные кристаллогидраты, практически нерастворимые в воде.

Алит активно реагирует с водой:

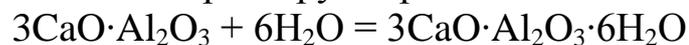


При твердении алита протекают реакции гидролиза (продуктом этой реакции является гашеная известь) и гидратации (получается гидратированный силикат кальция).

Белит реагирует с водой медленно, при твердении происходит только процесс гидратации, так как образовавшаяся при твердении алита свободная известь создаёт щелочную среду. По принципу Ле – Шателье это смещает равновесие в реакции гидролиза в сторону исходных веществ, то есть гидролизу белит не подвергается.



Активнее всего с водой реагирует трехкальциевый алюминат:

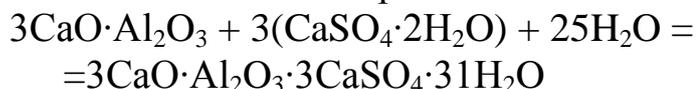


Целит реагирует с водой медленно, реакция проходит в две стадии.



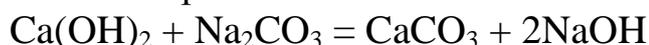
Связывание свободной гашеной извести, образовавшейся при твердении алита, играет положительную роль в повышении коррозионной стойкости цемента.

Для того чтобы замедлить реакцию твердения трёхкальцевого алюмината, к цементу добавляют двуводный гипс, при этом образуется труднорастворимый минерал *эттрингит*, который препятствует проникновению воды к зернам алюмината.



Твердение алюмината лимитируется диффузией воды через слой эттрингита, реакция замедляется.

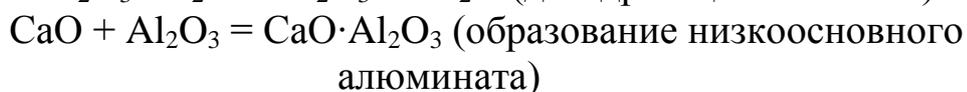
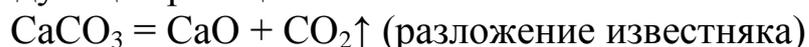
Для ускорения процесса твердения алита вводят добавку соды Na_2CO_3 , которая реагирует с гашеной известью и смещает равновесие в реакции твердения алита вправо.



Так как повышение температуры ускоряет реакции гидролиза и гидратации, то для ускорения твердения бетона проводят тепловлажностную обработку (пропаривают) бетонных изделий.

7.4.4. Глинозёмистый цемент

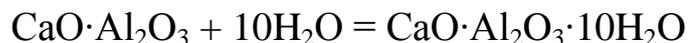
Глинозёмистый цемент – это нормально схватывающееся, но быстротвердеющее высокопрочное гидравлическое вяжущее. Сырьём для него служат известняк и бокситы с невысоким содержанием алюминия. Сырьё измельчают и обжигают до спекания при температуре 1250 – 1300 °С или до плавления при температуре 1500 – 1700 °С. В результате получается очень твердый клинкер, содержащий в основном низкоосновные алюминаты. При обжиге происходят следующие реакции:



При твердении глинозёмистого цемента происходит гидролиз и гидратация, причем в результате гидролиза образуется гелеобразный гидроксид алюминия, который способствует образованию очень плотной структуры цемента. Низкая пористость обеспечивает высокую прочность, водостойкость, морозо- и коррозионную стойкость глинозёмистого цемента.



Твердение моноалюмината кальция проходит следующие стадии. Сначала происходит гидратация с образованием десятиводного алюмината кальция:



Кристаллогидрат в течение нескольких часов превращается в гель. В этот период происходит только схватывание цемента. Получающийся гель неустойчив, из него выделяются восьмиводный двухкальциевый алюминат и гидроксид алюминия (тоже в виде геля):



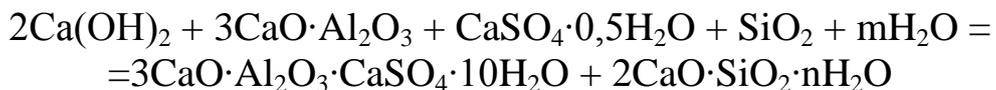
Эта реакция протекает быстро. Освобождающаяся вода вступает во взаимодействие с новыми частицами цемента, при этом образуются новые количества гидроалюмината кальция и гель гидроксида алюминия. Гидратированный алюминат кальция кристаллизуется в виде пластинчатых гексагональных кристаллов, которые склеивает гель гидроксида алюминия.

Схватывание глинозёмистого цемента продолжается от 30 минут до 12 часов, что удобно при формовании. Прочность цементного камня нарастает с большой скоростью. За сутки глинозёмистый цемент набирает 90 % от марочной прочности, а полностью процесс твердения завершается за трое суток. Из-за уникальных свойств глинозёмистый цемент применяют при срочных восстановительных работах, для тампонирования нефтяных и газовых скважин, для футеровки шахтных колодцев и туннелей, но из-за амфотерных свойств гидроксида алюминия глинозёмистый цемент нестойк в щелочной среде. Вторым недостатком является высокая стоимость цемента, которая складывается из стоимости сырья (бокситы), затрат на энергию для обжига и измельчения клинкера.

7.4.5. Пуццолановые цементы

В строительстве применяется большое количество цементов с активными пуццолановыми добавками. Наиболее известно гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ). Оно состоит из 50 – 75 % гипса, 15 – 25 % портландцемента или шлакопортландцемента и 10 – 25 % пуццолановой добавки (трепел, диатомит). Без пуццолановой добавки из цемента и гипса образовался бы этtringит, который при твердении увеличивается в объёме и разрушает твердеющий камень. Пуццолановая добавка – аморфный кремнезём, оксид кремния – снижает концентрацию гидроксида кальция в

жидкой фазе при твердении, что приводит к снижению щелочности среды и образованию не высокосульфатного, а низкосульфатного гидроалюмината кальция:



Увеличения объёма твердой фазы не происходит, не возникают и опасные внутренние деформации. Кроме того, пуццолановая добавка, связывая свободную гашеную известь, способствует повышению коррозионной стойкости бетона.

Пуццолановые цементы характеризуются повышенной водо- и сульфатостойкостью, поэтому используются для изготовления фундаментов. Замедленное нарастание прочности и низкое тепловыделение позволяют использовать пуццолановые цементы для изготовления массивных бетонных конструкций.

7.4.6. Гидравлическая известь

При содержании в известняках более 6 % глинистых примесей получается не воздушная, а гидравлическая известь. При обжиге такого сырья при температуре 500 – 800 °С глинистые минералы дегидратируются (то есть происходит отщепление воды). Образуются свободные оксиды алюминия и кремния в аморфной форме (реакция приводится в разделе о производстве портландцемента), которые обладают повышенной реакционной способностью. Щелочной оксид кальция, образовавшийся при обжиге известняка (реакция приводится в разделе о воздушной извести), реагирует с амфотерным оксидом алюминия и с кислотным оксидом кремния. При температуре 1000 – 1200 °С образуются низкоосновные алюминаты и силикаты: $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. При температуре 1250 – 1300 °С происходит насыщение этих соединений оставшейся свободной известью с образованием $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Гидравлическая известь гасится лишь частично, поэтому ее не гасят, а размалывают. При этом получается вяжущее, способное твердеть и сохранять свою прочность как на воздухе, так и в воде. Реакции твердения гидравлической извести подобны реакциям, протекающим при твердении портландцемента. Прочность материалов на основе гидравлической извести невелика.

8. КОРРОЗИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

8.1. Виды коррозии цементного камня

Коррозия бетонов – это разрушение бетонных изделий под воздействием внешних факторов. Почти всегда коррозия бетона начинается с цементного камня, стойкость которого меньше, чем каменных заполнителей. Затвердевший цемент по своей структуре неоднороден. В нем содержатся гидратированные зерна основных минералов, свободная известь, образовавшаяся в результате гидролиза алита, имеются открытые и закрытые поры, капилляры, заполненные воздухом и водой. Различные компоненты бетона по-разному ведут себя в различных агрессивных средах. Агрессивными к портландцементу могут быть речные, морские, сточные воды, газы, находящиеся в воздухе. В районах промышленных предприятий грунтовые воды могут содержать большое количество агрессивных примесей: кислот, солей, органических веществ. В сточных водах предприятий концентрация всех этих компонентов в несколько раз выше. В воздухе некоторых предприятий могут содержаться кислые газы, которые при взаимодействии с парами воды образуют кислоты. Коррозия цементного камня приводит к резкому снижению прочности бетонных конструкций и сооружений, особенно быстро это проявляется в тонкостенных изделиях. Если не принимать меры по защите бетона от коррозии, она может привести к преждевременному разрушению бетонных конструкций.

Различают три вида коррозии цементного камня.

Физическая коррозия, или коррозия вымывания (коррозия выщелачивания), – вымывание водой малорастворимых компонентов цементного камня. Известно, что при твердении алита образуется известь, которая частично может растворяться в воде. Константа процесса растворения извести (произведение растворимости) равна $PP_{Ca(OH)_2} = [Ca^{+2}][OH^-] = 5,5 \cdot 10^{-6}$. Если концентрация ионов кальция в воде будет ниже 1,7 г/л, то известь будет растворяться, в бетоне образуются поры, трещины, что снижает его прочность, водостойкость и морозостойкость. Коррозия выщелачивания наиболее интенсивно идет в мягкой воде, содержащей незначительное количество ионов кальция. Если в воде присутствуют ионы кальция или гидроксил-ионы в большом количестве, это препятствует вымыванию свободной извести из бетона. В общем случае все

вещества, повышающие растворимость извести в воде, ускоряют коррозию цементного камня, а вещества, снижающие растворимость извести, замедляют коррозию выщелачивания.

Второй вид коррозии – *образование легко растворимых соединений*. К этому виду коррозии относятся *углекислотная* и *магнезиальная* коррозии. Под действием углекислого газа сначала образуется карбонат кальция, нерастворимый в воде:

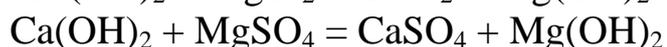
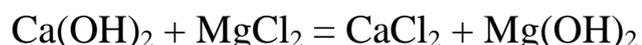


Но при дальнейшем контакте цементного камня с водой, насыщенной углекислым газом, образуется кислая соль – гидрокарбонат кальция, хорошо растворимая в воде:



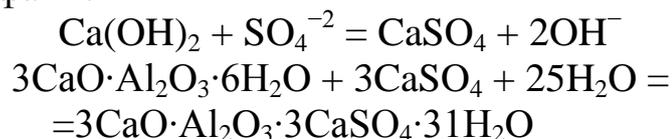
Гидрокарбонат кальция вымывается водой, при этом образуются пустоты. Бетон становится пористым, ноздреватым, теряет свою прочность. Образование большого числа пор также значительно снижает морозостойкость бетона. В образовавшиеся в результате вымывания растворимых компонентов поры попадает влага, которая при отрицательных температурах замерзает. Лед увеличивается в объеме, оказывает дополнительное давление на тонкие стенки пор, что приводит к растрескиванию.

Магнезиальная коррозия происходит при контакте цементного камня с морской водой или с грунтовыми водами, содержащими большое количество солей магния:



Образующиеся при этом соли кальция хорошо растворимы в воде (особенно хорошо растворим хлорид кальция), гидроксид магния не обладает вяжущими свойствами и крошится. Сульфат кальция опасен и как источник сульфатной коррозии.

Третий вид коррозии – *образование продуктов большого объёма*, что приводит к внутренним дефектам и к образованию трещин. К этому виду относится *сульфатная* коррозия, которая протекает при контакте цементного камня с водой, содержащей растворимые сульфаты:



Образующийся в воде сульфат кальция вступает в реакцию с гидроалюминатом кальция и образует этtringит, или «сульфатную

бациллу», которая увеличивает объём изделия в 2,5 раза, что приводит к быстрому разрушению бетонных конструкций.

8.2. Методы защиты цементного камня от коррозии

Для увеличения сроков службы бетонных изделий необходимо использовать разнообразные методы защиты от коррозии. Все методы условно можно разделить на четыре группы: 1) выбор цемента; 2) увеличение плотности бетона; 3) применение защитных покрытий; 4) снижение агрессивности среды.

Еще на стадии проектирования необходимо учитывать, в каких условиях будет эксплуатироваться бетонное изделие. Если предполагаемые условия содержат один из компонентов, вызывающих коррозию цементного камня, необходимо предусмотреть особый состав цемента. Так, для предотвращения сульфатной коррозии следует использовать сульфатостойкий цемент, в котором снижено содержание трехкальциевого алюмината (не более 5 %). Образующийся в небольших количествах высокосульфатный гидроалюминат заполняет поры в цементном камне, вытесняя из них воду, что приводит к повышению плотности бетона и увеличению коррозионной стойкости изделия.

Если бетон будет эксплуатироваться в условиях контакта с мягкой водой, надо использовать пуццолановый цемент, содержащий 30 – 50 % пуццолановой добавки. Активная пуццолановая добавка (аморфный кремнезем) связывает свободную известь в нерастворимый силикат кальция и предотвращает вымывание извести из бетона. Стойкостью к выщелачиванию обладает и шлакопортландцемент, содержащий в своем составе гранулированные доменные шлаки, способные также связывать свободную известь, хотя и в меньшей степени, чем пуццолановая добавка.

Увеличению стойкости к коррозии выщелачивания также способствует увеличение содержания в цементе белита и целита. Белит при твердении не образует свободной извести, а один из продуктов твердения целита способен связывать известь в труднорастворимое соединение.

Увеличение плотности бетона способствует повышению стойкости ко всем видам коррозии, так как при уменьшении количества пор уменьшается поверхность контакта бетона с агрессивными компонентами. Увеличить плотность бетона можно

путем введения специальных пластифицирующих поверхностно-активных добавок. Добавки позволяют снизить количество воды, необходимое для приготовления цементного теста. Также повышение плотности бетона достигается особыми методами укладки и формовки бетона.

В тех случаях, когда готовое изделие начинает подвергаться действию неблагоприятных факторов, необходимо использовать защитные покрытия. Это могут быть лакокрасочные, полимерные битумные покрытия. Стойкость к внешним агрессивным факторам повышается при карбонизации бетонных изделий. Карбонизация – это длительная выдержка бетонных изделий на воздухе, во время которой происходит реакция свободной извести с углекислым газом, содержащимся в воздухе. Образующийся карбонат кальция не выщелачивается пресной водой и не взаимодействует с сульфатами.

Еще один метод защиты бетонов от воздействия агрессивной среды – изоляция готовых конструкций от агрессивных факторов. Это может быть устройство гидроизоляции, водоотводов, системы дренажей.

Использование всего комплекса мер защиты бетонных изделий и конструкций от коррозии позволит значительно продлить срок их эксплуатации, реже проводить ремонт, предотвратит аварии.

Библиографический список

1. *Коровин Н.В.* Общая химия: Учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 1998. – 558 с.
2. Курс химии. Ч. 2: Учебник для вузов / Под ред. *В.А. Киреева*. – М.: Высшая школа, 1975. – 238 с.
3. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия: Учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 2001. – 527 с.
4. *Эммануэль Н.М., Кнорре Г.Д.* Курс химической кинетики: Учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.
5. *Коган В.В.* Гетерогенные равновесия. – Л.: Химия, 1968. – 431 с.
6. *Волженский А.В.* Минеральные вяжущие вещества: Учебник для вузов. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.
7. *Кучма М.И.* Поверхностно-активные вещества в дорожном строительстве. – М.: Транспорт, 1980. – 191 с.

Содержание

Введение.....	3
1. Химия воды	4
1.1. Аномальные свойства воды.....	4
1.2. Строение молекулы воды.....	5
1.3. Формы связанной воды.....	7
1.4. Жесткость воды.....	13
1.5. Химические свойства воды.....	14
1.6. Гидролиз солей.....	16
2. Твердое состояние вещества	22
2.1. Аморфное и кристаллическое состояние вещества.....	22
2.2. Кристаллические структуры.....	24
3. Гетерогенные системы	26
3.1. Кинетика гетерогенных реакций.....	27
3.2. Равновесие в гетерогенных системах.....	29
4. Адсорбция	30
4.1. Виды адсорбции.....	30
4.2. Адсорбция на границе «газ – раствор».....	32
4.3. Адсорбция газов и паров на поверхности твердых тел.....	34
4.4. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.....	34
4.5. Полимoleкулярная адсорбция.....	36
4.6. Адсорбция растворенного в жидкости вещества на твердом адсорбенте.....	37
5. Дисперсные системы	39
5.1. Классификация дисперсных систем.....	39
5.2. Получение дисперсных систем.....	41
5.3. Строение мицелл коллоидных растворов.....	42
5.4. Свойства коллоидных растворов.....	44
5.5. Устойчивость коллоидных растворов. Коагуляция.....	45
6. Поверхностно-активные вещества	47
6.1. Строение и свойства поверхностно-активных веществ.....	47
6.2. Классификация поверхностно-активных веществ по их строению.....	49
6.3. Классификация поверхностно-активных веществ по механизму действия.....	51
7. Неорганические вяжущие материалы	52
7.1. Физико-химические свойства неорганических вяжущих.....	53
7.2. Твердение неорганических вяжущих.....	56
7.3. Воздушные вяжущие.....	57
7.3.1. Воздушная известь.....	57
7.3.2. Магнезиальное вяжущее.....	59
7.3.3. Гипсовые вяжущие.....	60
7.4. Гидравлические вяжущие.....	62
7.4.1. Производство портландцемента.....	62
7.4.2. Минералогический состав портландцемента.....	64

7.4.3. Твердение минералов портландцемента.....	65
7.4.4. Глинозёмистый цемент.....	66
7.4.5. Пуццолановые цементы.....	67
7.4.6. Гидравлическая известь.....	68
8. Коррозия цементного камня	69
8.1. Виды коррозии цементного камня.....	69
8.2. Методы защиты цементного камня от коррозии.....	71
Библиографический список.....	72

Учебное издание

Елена Владимировна Шаповалова

ОСНОВЫ ХИМИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Редактор Н.И. Косенкова

Подписано к печати 18.03.08
Формат 60×90 1/16. Бумага писчая
Оперативный способ печати
Гарнитура Таймс
Усл. п.л. 4,75, уч. - изд.л. 4,75
Тираж 300 экз. Заказ 28
Цена договорная

Издательство СибАДИ
644099, г. Омск, ул. П. Некрасова, 10

Отпечатано в ПЦ издательства СибАДИ
644099, г. Омск, ул. П. Некрасова, 10