# Краткий курс лекций для магистров по изучению дисциплины «Теоретические основы физико-химических исследований дорожно-строительных материалов»

### Общие положения

Организация обучения дисциплины включает в себя следующие основные компоненты:

* Лекции;
* Практические работы;
* Самостоятельная работа;
* Зачет.

**Рекомендации:**

Ознакомиться с содержанием курса по рабочей программе дисциплины.

Выписать из рабочей программы:

* список рекомендованной литературы;
* наименования лекционных разделов курса;
* теоретические вопросы к зачету.

1. **Лекционные занятия (теоретический курс)**

Лекция является ведущей формой учебных занятий. На лекциях активная роль принадлежит преподавателю, задача которого сводится к тому, чтобы в отведенное время раскрыть содержание учебных вопросов и дать схему ответа на узловые проблемы темы. Краткий курс лекций представлен в электронном виде. Для подготовки к лекционным занятиям по дисциплине предусмотрено учебное пособие «Физико-химические методы исследований дорожно-строительных материалов»

**Рекомендации:**

Перед очередной лекцией необходимо просмотреть по конспекту материал предыдущей лекции. При затруднениях в восприятии материала надо обратиться к основным и дополнительным литературным источникам (**раздел 6 РП**). Если разобраться в материале не удалось, следует обратиться к лектору по графику его консультаций или на практических занятиях.

1. **Практические работы**

После лекций по каждой теме дисциплины предлагается ряд практических работ. Методические рекомендации по практикуму размещены в библиотеке электронных ресурсов СКИФ ДГТУ: «Теоретические основы физико-химических исследований дорожно-строительных материалов»

В рамках практических занятий магистры готовят рефераты по темам, определенным преподавтелем, а также проводят испытания и исследования под руководством или самостоятельно в соответствии с планом занятия.

Защита рефератов принимается преподавателем, проводившим практические занятия в группе или читающим лекции по данному курсу.

Отметка «зачтено» выставляется в случае успешного выполнения задания, правильного оформления, положительного ответа на все контрольные вопросы, задаваемые преподавателем.

### Рекомендации:

* накануне перед очередной работой необходимо по конспекту или в методических указаниях к практической работе просмотреть теоретический материал;
* на пркатическомом занятии необходимо проанализировать окончательные результаты и убедиться в их достоверности;
* обратить внимание на оформление отчета (реферата), в котором должны присутствовать: цель работы, результаты работы и выводы;
* при подготовке отчета (реферата исследований) руководствоваться примерами, приведенными в методических указаниях.

1. **Самостоятельная работа магистров**

Самостоятельная работа магистров осуществляется по разделам и темам курса, по которым не предусмотрены аудиторные занятия, либо требуется дополнительно проработать и проанализировать рассматриваемый преподавателем материал в объеме запланированных часов. Задания по самостоятельной работе включают в себя:

* конспектирование первоисточников и другой учебной литературы;
* проработку учебного материала (по конспектам лекций, учебной и научной литературе);
* поиск и обзор научных публикаций и электронных источников инфор- мации;
* выполнение практических работ;
* работа с тестами и вопросами для самопроверки.

Для самостоятельного изучения теоретического материала рекомендуются печатные и электронные ресурсы, включенные в список литературы РП.

**Рекомендации:**

* руководствоваться графиком самостоятельной работы РП;
* выполнять все плановые задания, выдаваемые преподавателем для самостоятельного выполнения, и разбирать на консультациях неясные вопросы;
* особое внимание следует обращать на определение основных понятий дисциплины;
* после изучения определенной темы и выполнения практической работы магистру рекомендуется воспроизвести по памяти определения, проверяя себя всякий раз по учебнику или конспекту лекций;
* изучая материал по учебнику или конспекту лекций, следует переходить к следующему вопросу в том случае, когда хорошо усвоен предыдущий вопрос;
* подготовку к зачету необходимо проводить по перечню теоретических вопросов, представленных в УМКД дисциплины.

1. **Текущий контроль**

Контроль успеваемости и качества подготовки магистров включает текущий контроль успеваемости, рубежный контроль и промежуточную аттестацию.

Текущий контроль успеваемости проводится в ходе всех видов учебных занятий в форме устного опроса при защите на практических работах.

Промежуточная аттестация имеет целью определить степень достижения учебных целей по дисциплине и проводится в форме письменных ответов по контрольным вопросам лекционных материалов.

Рубежный контроль имеет целью установить качество усвоения учебного материала по определенным темам учебной дисциплины. Проводится в форме устного опроса по темам контрольных работ.

Результаты, полученные при выполнении магистрами в течение семестра заданий, оцениваются по шкале:

1. **рейтинг**: максимальный балл-25.

нижний порог -8; верхний порог-25.

1. **рейтинг**: максимальный балл -25

нижний порог -8; верхний порог-25.

1. **Зачет**

Завершающим этапом изучения курса является зачет. Допуск к зачету магистр получает после того, как выполнены и защищены рефераты. Список теоретических вопросов, выносимых на зачет, представлен в УМК дисциплины. Если какие-то вопросы вынесены преподавателем на самостоятельное изучение, следует обратиться к учебной литературе, рекомендованной преподавателем в качестве источника сведений.

Для успешной сдачи зачета магистр должен продемонстрировать знание основных теоретических положений дисциплины и показать свои навыки применения теории при решении конкретных практических задач.

Зачет оценивается от 0 – до 50 баллов.

Распределение баллов: менее 41 – «не зачтено», 41 – 100 – «зачтено»

В случае успешной работы в течение семестра магистр может получить зачет автоматически.

В аудитории при подготовке к зачету нельзя пользоваться какими-либо материалами. В случае затруднений следует обратиться к преподавателю, принимающему зачет. Магистру, замеченному в списывании, зачет не засчитывается.

**Курс лекций по дисциплине**

**«Теоретические основы физико-химических исследований дорожно-строительных материалов»**

**Лекция №1**

**Предмет физической химии и ее значение для дорожного строительства. Строение вещества**

Вопросы:

1.1 Предмет физической химии

1.2 Физико-механические свойства дорожно-строительных материалов

1.3 Дисперсные материалы.Твердые дисперсные материалы. Жидкие

дисперсные системы

1.4 Основы физико-химических исследований получения дорожно-строительных материалов с заданными свойствами

1.5 Физико-химические основы повышения качества дорожно-строительных материалов. Механохимическая активация твердых дисперсных материалов

**1.1 Предмет физической химии**

Название и определение содержания физической химии впервые дано М. В. Ломоносовым (1752): «Физическая химия это наука, которая должна на основании положений и опытов физических объяснить причину того, что происходит через химические операции в сложных телах». Преподавание в России физической химии как самостоятельной науки ввел проф. Н. Н. Бекетов в 1860 г. в Харьковском университете. Важнейшие теоретические и экспериментальные исследования Ломоно- сова привели его к открытиям, которые и сейчас не потеряли своего значе- ния. Ломоносов близко подошел к правильному определению принципа со- хранения материи и движения, кинетической природе теплоты, а также отме- тил невозможность самопроизвольного перехода теплоты от более холодного тела к более теплому, что является в настоящее время одной из формулиро- вок второго начала термодинамики. В течение последующего столетия про- водились исследования, на основе которых было сделано много важных от- крытий и обобщений. К. В. Шееле в Швеции (1773) и Фонтана во Франции (1777) открыли адсорбцию газов; Т. Е. Ловиц в России (1785) открыл адсорб- цию из растворов. А. Л. Лавуазье и П. С. Лаплас во Франции (1779–1784) изучали теплоемкости веществ и тепловые эффекты реакций. В начале XIX в. Г. Дэви в Англии и Л. Ж. Тенаром во Франции были открыты каталитические реакции, а Й. Я. Берцелиус в Швеции (1835) развил далее представления о катализе.

Физическая химия — наука о закономерностях химических процессов и физических явлений. Главной задачей физической химии является изучение и объяснение основных закономерностей, определяющих направленность хи- мических процессов, скорость их протекания, влияние среды, примесей, из- лучения, условия получения максимального выхода полезного продукта. Изучение физической химии дает возможность понять законы химии, а также предсказывать химические явления и управлять ими. Современная физиче- ская химия позволяет решить задачи эффективного управления производст- вом, интенсификации и автоматизации производственных процессов. Она служит теоретическим основанием химической технологии. Такие важней- шие производственные процессы в химической технологии, как синтез и окисление аммиака, контактное получение серной кислоты, получение этано- ла из природного газа, крекинг нефти и многие другие, основаны на резуль- татах физико-химического исследования реакций, лежащих в основе этих 6 процессов. Без физической химии нельзя решить проблему создания веществ с заданными свойствами, разработать новые источники тока и многие другие вопросы эффективного производства. Поэтому знание физической химии для будущих инженеров-технологов открывает большие возможности для реше- ния многообразных задач, встречающихся в практической деятельности ин- женера на заводах и в научно-исследовательских институтах. Название науки — «физическая химия» — отражает как историю воз- никновения ее на стыке двух наук — физики и химии, а также то, что она широко использует теоретические законы и экспериментальные методы фи- зики при исследовании химических явлений.

**1.2 Физико-механические свойства дорожно-строительных материалов**

Строительные материалы и изделия, применяемые при строительстве, реконструкции и ремонте различных дорожных покрытий, делятся на природные и искусственные.

Основными видами дорожно-строительных материалов и изделий являются: каменные природные строительные материалы и изделия из них; вяжущие материалы неорганические и органические; лесные материалы и изделия из них; металлические изделия.

Учитывая эти особенности, любой строительный материал должен обладать определёнными строительно-техническими свойствами.

Например, материал для покрытия дорог (асфальтобетон, бетон) должен иметь достаточную прочность и малую истираемость, чтобы выдержать нагрузки от транспорта.

Классифицируя материалы и изделия, применяемые в строительстве, необходимо помнить, что они должны обладать хорошими свойствами и качествами.

Свойство – характеристика материала, проявляющаяся в процессе его обработки, применения или эксплуатации.

Качество – совокупность свойств материала, обуславливающих его способность удовлетворять определённым требованиям в соответствии с его назначением.

Свойства строительных материалов и изделий классифицируют на основные группы: физические, механические, химические и технологические.

К химическим - относят способность материалов сопротивляться действию химически агрессивной среды, вызывающие в них обменные реакции, приводящие к разрушению материалов, изменению своих первоначальных свойств: растворимость, коррозионная стойкость, стойкость против гниения, твердение.

Физические свойства: средняя, насыпная, истинная и относительная плотности; пористость, влажность, влагоотдача и теплопроводность.

Механические свойства: пределы прочности при сжатии, растяжении, изгибе и сдвиге, а также упругость, пластичность, жёсткость и твёрдость.

Технологические свойства: удобоукладываемость, теплоустойчивость, плавление, скорость затвердевания и высыхания.

**Физические и химические свойства материалов**

Средняя плотность – отношение массы *m* к единице объёма *V* абсолютно сухого материала в естественном состоянии. Выражается в г/см3, кг/л, кг/м3.

Насыпная плотность сыпучих материалов – отношение массы *m* к единице объёма *Vн* просушенного свободно насыпанного материала. Выражается в г/см3, кг/л, кг/м3.

Истинная плотность - отношение массы *m* к единице объёма *V* материала в абсолютно плотном состоянии. Выражается в г/см3, кг/л, кг/м3.

Относительная плотность (%) – степень заполнения объёма материала твёрдым веществом. Данный параметр характеризуется отношением общего объёма твёрдого вещества *V* в материале ко всему объёму материала *V1*или отношением средней плотности материала к её истинной плотности.

Пористость *П* - степень заполнения объёма материала порами, пустотами, газо-воздушными включениями. Является важным показателем для твёрдых и сыпучих материалов.

Гигроскопичность - способность материала поглощать влагу из окружающей среды и сгущать её в массе материала.

Влажность *W (%)* – отношение массы воды в материале *mв=m1-m* к его массе в абсолютно сухом состоянии *m*.

Водопоглащение *В* – характеризует способность материала при соприкосновении с водой впитывать и удерживать её в своей массе. Различают массовое *Вм* и объёмное *Воб* водопоглащение.

Массовое водопоглащение*Вм (%)* – отношение массы поглощённой материалом воды mв к массе материала в абсолютно сухом состоянии *m*.

Объёмное водопоглащение*Воб (%)* – отношение объёма поглощённой материалом воды *mв* к его объёму в водонасыщенном состоянии *V2*.

Влагоотдача – способность материала отдавать влагу.

Коррозия материалов- разрушение материала вследствие физико-химического воздействия внешней среды, при этом материал переходит в окисленное (ионное) состояние и теряет присущие ему свойства.

По механизму коррозионного процесса различают несколько основных типов коррозии: химическую и электрохимическую.

По внешнему виду коррозию различают: пятнами, язвами, точками, внутрикристаллитную, подповерхностную. По характеру коррозионной среды различают следующие основные виды коррозии: газовую, атмосферную, жидкостную и почвенную.

Газовая коррозия происходит при отсутствии конденсации влаги на поверхности. На практике такой вид коррозии встречается при эксплуатации материалов при повышенных температурах.

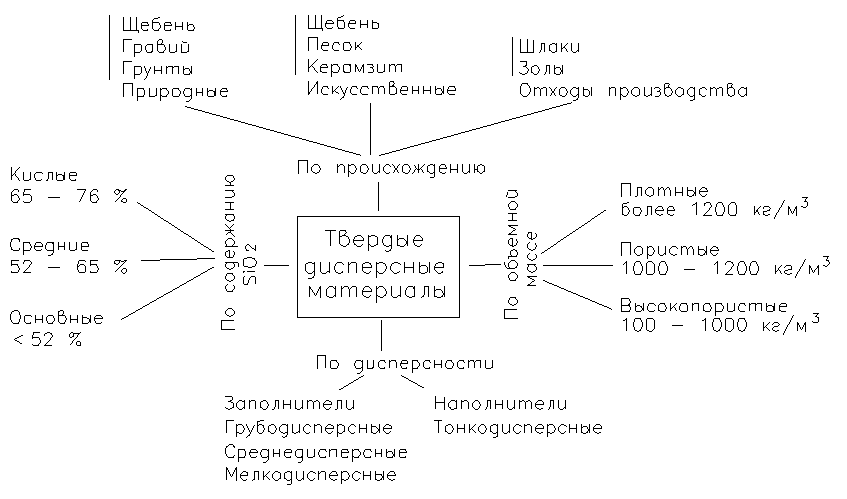
Атмосферная коррозияотносится к наиболее распространенному виду коррозии, так как большинство конструкций эксплуатируются в атмосферных условиях. Коррозия, протекающая в условиях любого влажного газа, также может быть отнесена к атмосферной коррозии.

Жидкостная коррозия в зависимости от жидкой среды бывает кислотная, щелочная, солевая, морская и речная. По условиям воздействия жидкости на поверхность материала эти виды коррозии получают добавочные характеристики: с полным и переменным погружением, капельная, струйная. Кроме того по характеру разрушения различают коррозию равномерную и неравномерную.

**1.3 Дисперсные материалы.Твердые дисперсные материалы. Жидкие дисперсные системы**

*Твердые дисперсные материалы.* На долю дисперсных(дисперсность — от латинского dispersus — рассеянный, распыленный, рассыпанный; дисперсный — раздробленный) материалов приходится большая часть строительных материалов (в композиционных материалах — до 98% по массе).

Классификация твердых дисперсных материалов по раз­личным признакам приведена на рис.1.



***Рисунок 1. Классификация твердых дисперсных материалов***

В строительной практике гранулометрический состав является определяющим признаком классификации твердых дисперсных материалов (табл. 1.).

**Таблица 1. Классификация дисперсных материалов**

|  |  |
| --- | --- |
| **Материал** | **Размер частиц, мм** |
| Пылеватые частицы  Песчаные  Гравий, щебень | < 0,05  0,05 – 5,0  5 – 120 |

Гравийные, щебеночные и крупные песчаные зерна по форме подразделяются на изометрические (зерна имеют при­мерно одинаковые размеры во всех направлениях) и неизометрические (лещадные, игловатые и др.)

Важным показателем для твердых дисперсных материалов является показатель их кислотности.

Кислотность — является важной характеристикой заполнителя при выборе вяжущего для получения композиционного материала, например асфальтобетона на основе щебня из рядового гранита (полученного из кислой породы), битумы имеют к таким материалам низкую адгезию.

Заряд поверхности минеральных материалов определяется наличием свободных, ненасыщенных валентностей у поверхностного слоя ионов, участвующих в образовании кристаллических решеток минералов, входящих в состав горной породы.

*Жидкие дисперсные системы.* В строительной практике большое значение имеют жидкие и вязко-жидкие дисперсные системы: битумы, эмульсии, суспензии, пасты, шламы и т. д. Это дисперсные системы двух видов: Ж:Ж и Ж:Т. К первым относятся эмульсии, ко вторым — суспензии, эмульсионные материалы, в том числе, пасты, шламы.

*Эмульсии* — это дисперсные системы, состоящие из двух не растворимых друг в друге жидкостей.

*Битумные пасты* — дисперсные системы, состоящие из частиц битума размером 1—60 микрон, равномерно распределенных в воде в присутствии тонкодисперсных твердых эмульгаторов (глины, известняковые порошки, асбест, известь, цемент).

*Битумные шламы* — разновидность эмульсионно-минеральных смесей, имеющих литую тиксотропную консистенцию на основе песка, минерального порошка и битумной эмульсин с эмульгатором.

Все рассмотренные эмульсионно-минеральные материалы относятся к полидисперсным и применяются при строительстве автомобильных дорог.

**1.4 Основы физико-химических исследований получения дорожно-строительных материалов с заданными свойствами**

В настоящее время при исследовании асфальтобетонов особое внимание учеными уделяется его структуре, малейшее изменения в которой сказываются на поведении всего композита.

Еще П.В. Сахаров пришел к выводу, что многообразные свойства асфальтобетона зависят от его структуры, которая в свою очередь является функцией свойств каждого из компонентов. Его последователями установлено своеобразие каждого из традиционно применяемых материалов и раскрыты присущие им основные потенциальные свойства, в результате которых асфальтобетон ведет себя вполне определенным образом на всех этапах технологии его производства, а также в монолите.

Чтобы получить материал с заданными свойствами, необходимо прогнозировать поведение такой сложной дисперсной системы как асфальтобетон на основе учения о структурообразовании П.А. Ребиндера.

Анализ многообразных свойств структур в дисперсных системах позволил разделить их на два основных класса, различающихся по видам взаимодействия частиц дисперсной фазы – конденсационно-кристаллизационные и коагуляционные структуры. Конденсационно-кристаллизационное структурообразование осуществляется путем непосредственного срастания частиц с образованием жесткой объемной структуры. Такие структуры придают материалу механическую прочность, но одновременно и хрупкость, что не позволяет им восстанавливаться после разрушения.

При образовании коагуляционных структур взаимодействие частиц, осуществляемое через прослойки дисперсионной среды, является, как правило, ван-дер-ваальсовым. Механические свойства коагуляционных структур определяются не столько свойствами частиц дисперсной фазы, сколько характером и особенностями межчастичных связей, следовательно, пространственный каркас такой структуры не отличается высокой прочностью. Для них характерна способность восстанавливать структуру во времени после ее механического разрушения.

В соответствии с учением академика П.А. Ребиндера характерной структурой асфальтобетона при положительных температурах является коагуляционная. Особенность ее состоит в том, что сцепление структурных элементов (частиц твердой фазы) осуществляется через тонкие прослойки жидкообразной среды. Для коагуляционных структур характерно тиксотропное восстановление после механического разрушения. При отрицательных же температурах образуются полидисперсные органические кристаллы и более типичной структурой асфальтобетона является кристаллизационная.

Таким образом, под влиянием теплового фактора меняется структура асфальтобетона: наблюдается последовательный переход от коагуляционной структуры к кристаллизационной через их смешанные модификации или в обратном направлении в зависимости от характера изменения температуры при условии, что не произошло необратимых изменений в битуме в связи с его старением.

Профессор И.А. Рыбьев доказал, что внутренние структурные напряжения, возникающие при переходах от одной модифицированной структуры к другой, постепенно расшатывают структуру монолита с последующим нарушением его сплошности. Следовательно, чем меньше асфальтобетон подвержен структурным модификациям под воздействием температурного фактора, тем более стабильными являются его физико-механические свойства. Его вывод – в меньшей степени структурным напряжениям подвержены асфальтобетоны с контактной (т.е. конденсационной) структурой. Такая структура асфальтобетона традиционно считается оптимальной и с точки зрения прочностных его показателей.

До сих пор основными мероприятиями повышения теплоустойчивости асфальтобетона при критических положительных температурах являются повышенная плотность и зернистость минеральной смеси. Структура асфальтобетона при содержании щебня свыше 60% переходит в контактную. Однако при высокой щебенистости монолита напряжение не передается на межзерновую растворную часть асфальтобетона и даже тогда при высоких положительных температурах монолит работает как жесткий элемент.

Однако, такое решение нельзя назвать единственно верным, поскольку необходимо учитывать, что именно пластичность определяет все характерные технологические и эксплуатационные преимущества асфальтобетона, такие как: эластичность, способность восстанавливать структуру после механического разрушения и др.

Согласно основным положениям физической химии в асфальтобетоне с коагуляционной структурой решающая роль в формировании механических свойств отводится межчастичным взаимодействиям. Последние, в свою очередь, зависят от толщины прослоек среды между минеральными зернами. Через эти прослойки действуют силы притяжения между частицами. Прочность межчастичного контакта можно рассчитать по формуле:

*Рк = А\*r / (12h2),* (1)

где *r* – радиус кривизны частиц в месте их соприкосновения;

*А\** - константа Гамакера, учитывающая природу взаимодействующих тел;

*h* - толщина прослойки среды.

Следовательно, увеличивая или уменьшая толщину прослоек среды, можно регулировать в широких пределах механические свойства асфальтобетона. На практике толщину прослоек уменьшают повышением концентрации дисперсной фазы. Это приводит к увеличению прочности структуры.

Структура асфальтобетона формируется из определенных материалов, которые и предопределяют в основном качественные характеристики покрытия. Очевидно, что разрушения монолита, возникшие под влиянием изменившихся внешних факторов, влекут за собой необходимость структурных усовершенствований. В теории асфальтобетона этот вопрос занимает важное, если не основное место.

Современные сведения позволяют обоснованно утверждать, что физико-химические процессы и явления, возникающие на различных этапах производства и эксплуатации асфальтобетона, могут усиливаться или ослабляться в желаемом направлении с помощью добавочных веществ. Так, введение в битум добавок полимеров, позволяет увеличить теплоустойчивость материала, повысить его ударную прочность и деформативность при низких температурах. Улучшение свойств минеральной части может быть достигнуто путем применения повышенного количества дробленых частиц, волокнистых наполнителей и др.

Иначе говоря, с помощью дополнительных компонентов и мероприятий структурообразование асфальтового бетона проходит в соответствии с заранее предусматриваемыми коррективами основных процессов. Такое формирование структуры принято именовать направленным структурообразованием асфальтобетона.

Асфальтобетон относится к числу наиболее ярко выраженных гетерогенно-полидисперсных систем. Представляет собой композиционный строительный материал, который получают из вяжущих и наполнителей, различных по своим свойствам.

К настоящему времени разработаны основные принципы совмещения разных компонентов в одном материале, и установлено, что каждый композиционный материал, как правило, не простая комбинация составных компонентов – он обладает своими собственными, только ему присущими свойствами. Следовательно, механические свойства асфальтобетона определяются рядом не только промежуточных, аддитивно складываемых свойств, но и качественно новых, не присущих отдельным компонентам. Эти свойства можно регулировать всевозможной комбинацией фаз, различающихся природой и агрегативным состоянием, размером и формой частиц, а также качеством связи между ними.

Основной причиной значительной температурной чувствительности асфальтобетона являются дорожные битумы и их реология, которая меняется в широких пределах в зависимости от температуры. При высоких технологических температурах битумы проявляют свойства жидкости, при положительных эксплуатационных температурах в составе дорожного покрытия поведение битумов является вязкоупругим, но уже при отрицательных температурах они могут стать хрупкими.

**1.5 Физико-химические основы повышения качества дорожно-строительных материалов. Механохимическая активация твердых дисперсных материалов**

Эффективность и качество дорожного строительства — понятия очень широкие, включающие различные аспекты этой важной проблемы, в которой качество строительных материалов и эффективность технологических процессов занимают ключевое место.

Возможность получения высококачественных материалов с заданными свойствами и, прежде всего, с такими важными механическими характеристиками, как долговечность, прочность, пластичность, упругость и эластичность, которые нередко зависят от использования добавок особого рода веществ, а также интенсификации технологических процессов.

В процессе получения дорожно-строительных материалов – заполнителей, необходимо их измельчение, дробление или диспергирование горных пород различной прочности. На это затрачивается около 10% всей вырабатываемой электроэнергии, расходуются миллионы тонн высоко­прочной стали на изготовление диспергаторов, дробильных агрегатов. В основе дробления твердых материалов лежат физические и химические процессы.

Химические процессы протекают в момент механической обработки там, где концентрируется напряжение, вследствие локального выделения тепла и одновременно возникновения высоких давлений и сдвиговых напряжений в точках контакта. Вершина движущейся трещины при разрушении является другим местом протекания химических процессов. При этом в области, прилегающей к вершине трещины, происходит скачок температуры порядка сотен градусов, что приводит к возбуждению межатомных и внутримолекулярных связей размельчаемого вещества. Таким образом, на поверхности возникают активные центры, места, где существуют наиболее благоприятные условия для дальнейшего взаимодействия поверхности вещества (кристалла) с различными химическими реагентами. Активность эта обусловлена образованием свободных радикалов, ионов и других активных центров.

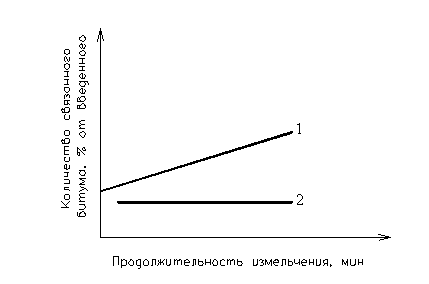
При размельчении материалов происходит разрыв химических связей в кристаллической решетке возникновение свободных радикалов — макроионов со свободной валентностью, несущие электрический заряд и обладающие высокой химической активностью.

Таким образом, реакционная способность поверхности твердого материала изменяется в результате образования свежей поверхности, изменения структуры поверхностных слоев частиц, образующихся при механической деструкции.

Механохимические процессы (методы) используются для повышения активности поверхности заполнителей в композиционных материалах с целью улучшения физико-механических характеристик, в частности увеличения адгезионной прочности.

Так, при совместном измельчении песка и извести, даже при комнатной температуре, образуются гигросиликаты кальция, повышающие физико-механические показатели извести-грунта.

При совместном измельчении гранита с битумом в результате повышения активности радикальных взаимодействий с поверхностью запол­нителя увеличивается количество химически связанного битума (рис. 2). Доказано, что при диспергировании гранита или кварца с битумом в вакууме химическое взаимодействие битум - заполнитель протекает активнее, чем при проведении процесса на воздухе. Это можно объяснить более активным взаимодействием свободных радикалов с кислородом воздуха и уменьшением их концентрации.



***Рис. 2. Зависимость количества связанного битума от продолжительности измельчения: 1 – при измельчении гранита с битумом; 2 – при смешении измельченного гранита с битумом***

В настоящее время для механической активации следует не только использовать активаторы различных типов, но и создавать аппараты, предназначенные для увеличения количества дефектов в твердых телах (заполнителях и наполнителях).

**Лекция №2**

**Первый закон термодинамики. Термодинамические законы и расчеты.**

Вопросы:

2.1 Первый закон термодинамики

2.2 Стандартные энтальпии образования

2.3 Закон Гесса

2.4 Направленность процессов. Второй закон термодинамики

2.5 Энтропия

2.6 Изобарно-изотермический потенциал. Мера химического сродства

**2.1 Первый закон термодинамики**

Химическое превращение материалов связано с качественным скачком – исчезают одни вещества, образуются другие. Такой процесс сопровождается перестройкой электронных структур атомов, ионов и молекул и заметным выделением или поглощением тепла, света, электричества и т.д., то есть происходит превращение химической энергии в другие виды энергии.

Энергетические эффекты химических процессов изучает наука химическая термодинамика.

Термодинамика - научная дисциплина, которая рассматривает переводы энергии из одной формы в другую. Все эти изменения наблюдаются при различных физических и химических процессах.

Термодинамика устанавливает возможность и пределы самопроизвольного (без затраты работы) течения процессов в данном направлении при заданных условиях. Ее ограниченность в том, что она не рассматривает механизм протекающих процессов и ничего не говорит о скоростях явлений. Но, не смотря на то, что выводы термодинамики являются общими, они имеют большое практическое значение, так как технологическую схему какого-либо процесса выбирают на основе термодинамических расчетов.

Объектом изучения в термодинамике является система.

Система - это тело или группа тел, мысленно обособляемых от окружающей среды. Она характеризуется определенным запасом энергии. Изолированная система не обменивается энергией с окружающей средой.

Различают гомогенные и гетерогенные системы. Гомогенные (однородные) системы состоят из одной фазы, гетерогенные (разнородные) - из двух или нескольких фаз.

Фаза - это часть системы, однородная во всех точках по составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью раздела. Примером гомогенной системы может, служить водный раствор сульфата меди или какой-либо другой растворимой соли. Но если раствор насыщен и на дне сосуда есть кристаллы сульфата меди, то рассматриваемая система гетерогенна. Другимпримером гомогенной системы может служить вода, но вода с плавающим в ней льдом уже будет считаться системой гетерогенной.

В термодинамике состояние системы характеризуется при помощи ряда переменных, называемых параметрами: давление - *р*, объем *-V ,* температура - *Т* , масса *- т.*

На основе этих параметров могут быть выведены другие характеристики, зависящие от них и называемые термодинамическими функциями.

Термодинамические функции позволяют характеризовать состояние системы и происходящие в ней изменения. К этим функциям относятся: *U -* внутренняя энергия; *Н* – энтальпия; *S* - энтропия; *G -* изобарно-изотермический потенциал.

Большое значение имеет функция, называемая внутренней энергией *U*.

Внутренняя энергия *U* - это общий запас энергии системы (или вещества) без учета потенциальной и кинетической энергий. Она складывается из энергии движения молекул, энергии движения электронов в атомах, энергии движения ядер и внутриядерной энергии межмолекулярного взаимодействия, т.е. сюда входят все виды энергии кроме потенциальной и кинетической.

Внутренняя энергия *U* зависит от массы и от тех условий, в которых вещество находится, например, от состояния (твердое, жидкое, газообразное) или от природы вещества. Равные массы различных газов С12, F2, О2, имеют разные значения внутренней энергии *U*, т.к. неодинакова природа этих газов и различно строение их молекул. Разным массам одного и того же газа соответствует тоже не одинаковая внутренняя энергия. К сожалению, непосредственно абсолютное значение внутренней энергии не может измерено, поэтому можно лишь говорить об изменении внутренней энергии процесса, т.е. Δ*U.* Причем внутренняя энергия не зависит от пути, а лишь только от начального и конечного состояния системы.

*I П ΔU = Uкон - Uнач*

Такие функции, изменение которых не зависит от пути, называются функциями состояния.

**Энергетические эффекты реакций**

Химические процессы, как правило, протекают либо с выделением, либо с поглощением тепла. Такие процессы называются:

- экзотермические (+ Q),которые сопровождаются выделением тепла;

- эндотермические (- Q),которые сопровождаются поглощением тепла.

**Первый закон термодинамики**

Тепло подводимое к некоторой системе тратится на изменение внутренней энергии системы *ΔU* и на совершение работы против внешних сил *А*

Это можно записать следующим образом*: Q = ΔU + A*.

Данное уравнение является аналитическим выражением первого закона термодинамики. Первый закон термодинамики является частным случаем закона сохранения энергии. Сформулировать первый закон термодинамики можно следующим образом: в изолированной системе общий запас энергии системы – величина постоянная или разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных, всегда одинаковых соотношениях.

Обратимся к выражению *Q = ΔU + A,* тогда *ΔU = Q* – *A,* где

*A* – работа расширения при химической реакции.

Под работой против внешних сил подразумевается работа против внешнего давления. Она равна: *А = Р\*ΔV = P(V2 –V1),* где: *ΔV= (V2 –V1)*;

*ΔV* изменение объема, *Р* – давление.

Итак, первый закон термодинамики может быть представлен в виде уравнения:

*Q = ΔU + Р\*ΔV.*

Проанализируем данное выражение для круговых, изохорных и изобарных процессов.

1. **Для круговых процессов**

Совершив процесс (работу), система вернулась в исходное состояние. Изменение внутренней энергии *U* в этом процессе равно нулю *ΔU = 0*, так как *U1 = U2*, и, следовательно, *Q = А = P\*ΔV*.

Таким образом, для круговых процессов подводимое к системе тепло тратится на совершение внешней работы.

1. **Для изохорных процессов**

Для изохорных процессов *V= const*, *ΔV = О* и, следовательно, *QV = ΔU*

Таким образом, для изохорных процессов подводимое к системе тепло расходуется на изменение внутренней энергии системы.

1. **Для изобарных процессов**

Для изобарных процессов *Р = const, Qp = ΔU + Р ΔV,* таким образом

*Qp = U2 – U1 + P(V2 –V1),* а значит *Qp = (U2+ Р V2) - U1 + PV1*

Обозначим *U + РV = Н,* где *H* – энтальпия.

Тогда получим, что *Qp = H2 – H1 = ΔH. Qp = ΔH*

Функция *Н* – данная энтальпия является функцией состояния, т.е. ее изменение не зависит от пути, а только зависит от начального и конечного состояния системы.

*Н = U + РV* – энтальпия, как и внутренняя энергия, характеризует энергетическое состояние вещества, но еще включает *РV,* энергию, затрачиваемую на преодоление внешнего давления.

Таким образом, энтальпия характеризует состояние системы при постоянном давлении *(Р = const).* Сравнивая *Qv =ΔU* и *Qp = ΔH = ΔU + РV,* можно заключить, что *Qp > Qv*на величину *РV.*

**2.2 Стандартные энтальпии образования**

Энтальпии элементарных (прocтых) веществ в стандартных условиях принимаются равными нулю. Пример:

I/2 H2 (г) + I/2Cl2(г) = HCl(г) ΔH°298 = -22ккал/моль = 91,9кД/моль

Для простых веществ хлора и водорода стандартная энтальпия ΔН° образования равна нулю. Стандартные условия: Т = 298°К и Р = 101,3 кПа. H° Cl2 = 0 ΔH° H2 = 0

Для многих веществ важной характеристикой является энтальпия сгорания (теплота сгораний), которая дается для стандартных условий. Энтальпии образования и сгорания для многих веществ известны и сведены в справочные таблицы. Существование таких таблиц (справочников) упрощает расчеты, так как благодаря знанию теплоты образования и сгорания можно рассчитать тепловые эффекты для многих тысяч реакций.

В настоящее время известны энтальпии образования примерно для 4 тысяч веществ.

**2.3 Закон Гесса**

Раздел термодинамики, где изучаются тепловые эффекты химических реакций, называется термохимией. Измерение тепловых эффектов производится в приборах, называемых калориметрами.

Основной закон термохимии был установлен в 1840 г, петербургским академиком Генрихом Ивановичей Гессом, который гласит, что тепловой эффект реакции не зависит от пути, а только от начального и конечного состояния и вида веществ, участвующих в реакции (при *Р=сonst* и *V= сonst*)

Необходимо подчеркнуть, что закон Гесса справедлив лишь при *V=const* и *Р= const* так как в этих условиях *Qv =ΔU*. Обе функции *U* и *H* – функции состояния, их изменение не зависит от пути и однозначно определяется лишь начальным и конечным состоянием системы.

Закон Гесса позволяет рассчитывать тепловые аффекты реакций, которые не могут быть определены опытным путем. Из закона Гесса вытекает ряд следствий, среди которых наиболее важным является: тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом энтальпий образования исходных веществ, с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакций. Например, для реакции аА + вВ = сС + дД.

Пример: *ΔHхим.р = [cΔHc + дΔHд] – [аΔНа + вΔНв],* тогда выражение можно представить таким образом ΔHхим.р = пр.р. - пр.в.

**2.4 Направленность процессов. Второй закон термодинамики**

Первый закон термодинамики позволяет решить многие вопросы химии и химической технологии, связанные с определением теплоты и работы при различных химических и физических процессов.

Однако в каком направлении будет протекать процесс и до какого предела, ответ на этот вопрос может дать только второй закон термодинамики. Многочисленные наблюдения выявили определенную направленность самопроизвольно, без затраты внешней работы, протекающих процессов:

- тепло не может переходить от холодного к нагретому телу;

- диффузия идет от мест с большей концентрацией к местам с меньшей концентрацией;

- электрический ток течет от более высокого потенциала к более низкому;

- раствор не может разделиться на составляющие вещества и т.д.

Таким образом, второй закон определяет направленность превращения энергии. Второй закон термодинамики так же, как и первый, подтверждается всем накопленным опытом человечества и имеет несколько формулировок. Первая из них, правда, высказанная в несколько иной форме еще М.В. Ломоносовым (1747 г) и Р. Клаузиусом (1850 г), имеет следующую формулировку: теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более теплому. Отсюда, следует, что в замкнутой системе переход тепла в работу будет совершаться только при наличии разности температур и только при наличии нагревателя и холодильника, обуславливающих переход от более нагретого тела к более холодному.

Следовательно, при *Т = Const*, теплота не может самопроизвольно превращаться в работу. Было установлено, что даже в самой идеальной машине в работу превращается только часть той теплоты, которая отдается от нагревателя холодильнику.

**2.5 Энтропия**

Любая форма энергии (механическая, электрическая, химическая и др.) может полностью перейти в теплоту. Однако вся теплота не может полностью переходить в работу или иную форму энергий. Та доля теплоты, которая в данных условиях не способна превращаться в другие формы энергии, является как бы связанной, т.е. как бы обесцененной. Меру такого обесценивания выражает термодинамическая функция, называемая энтропией и обозначаемая буквой *S*.

Следовательно, энтропия (*S*) - это мера перехода энергии в такую форму, из которой она не может переходить самопроизвольно в другие формы. Отсюда связанная энергия и энтропия отражают одно и то же явление.

Понятие энтропии как термодинамической функции было введено Р. Клаузиусом в 1850 г. Энтропия может быть представлена в виде выражения *S = Q/Т*, S = = = , где *Q* - теплота процесса, а *Т* - температура

Из уравнения следует, что чем больше тепловой энергии участвует в процессе, тем выше энтропия.

Энтропия является функцией состояния, а, следовательно, её изменение не зависит от пути, но зависит от начального и конечного состояния системы. *ΔS = S2 – S1,* если *S2 .> S1.*

Работа, внутренняя энергия и т.д. - все они легко и наглядно могут быть представлены. Понятие энтропии не обладает такой характеристикой. Энтропию можно объяснить еще таким образом. Мы уже рассмотрели, что большинство процессов стремится к выравниванию (например, температуры, давления, концентрации и т.д.), рассеянию, диффузии, т.е. стремиться к достижению равновесия. Во всех этих процессах выравнивания система стремится перейти из состояния с меньшим беспорядком. Количественной мерой разупорядоченности системы является *S* – энтропия. При переходе из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное, энтропия возрастает, этот процесс идет самопроизвольно. Энтропия отражает движение частиц вещества и является мерой неупорядоченности системы. Она возрастает с увеличением движения частиц.

ΔS возрастает при нагревании, испарении, плавлении, расширении. Процессы, связанные с упорядоченностью системы, ведут к уменьшению энтропии. ΔS убывает при конденсации, кристаллизации, полимеризации, увеличении давления.

Рассчитаем изменение энтропии в некотором процессе. Например,  
при плавлении льда, которое, как известно, происходит при 0 °С.  
Теплота плавления одного моля льда равна 6,010 Кдж/моль. Итак, *Т = 0 + 273 К = 273 К. Qпл = 6,010 Кдж/моль.*

Следовательно, при плавлении одного моля льда энтропия возрастает на 22 джоуля.

Давление способствует упорядоченности системы и следовательно уменьшает энтропию. Возьмем I грамм-моль *NH3* при *Т = 500 К* и разном давлении:

*S*: NH3(г)---500° С, I атм.---50,7 кал/моль град = 200 дж/моль К.

*S*: NH3(г)-- 500° С, 300 атм.---35,0 кал/моль град = 140 дж/моль К. Давление вызывает упорядоченность системы, а следовательно, с увеличением давления энтропия ( *S* ) уменьшается, правда незначительно.

Изменение энтропии в химических процессах вычисляется следующим образом. Имеем реакцию (в общем виде) аА + вВ = сС + дД.

ΔS хим.р. = [дSд + оSс] – [аSА + вSВ]

ΔS хим.р. = конечн. - исходн.

Чтобы энтропии веществ были сравнимы как и энтальпии, образования принято относить к определенным условиям: температура 25°С или 298 К, давление I атмосфера или 101,3 кПа. Это стандартные условия.

Энтропия при этих условиях обозначается - ΔS°298 и называется стандартной энтропией.

**2.6 Изобарно-изотермический потенциал. Мера химического сродства**

Функция энтальпия *ΔН* отражает взаимное влияние атомов в молекуле, стремление к объединению частиц, т.е. способность их к агрегации. Функция энтропия *ΔS* отражает противоположную тенденцию, именно стремление к беспорядку, к дезагрегации. Известно, что энтропия растет с повышением температуры (с возрастанием температуры увеличивается разупорядоченностъ системы), т.о. произведение *Т\*ΔS* можно считать мерой беспорядка системы.

Итак, имеем: с одной стороны, частицы стремятся сблизиться, взаимодействуя друг с другом, и дать прочные агрегаты, заняв при этом минимальный объем. Этот процесс характеризуется энтальпийным членом *ΔН*. С другой стороны, тепловое движение вызывает стремление к разбрасыванию частиц, к рассеянию в возможно большем объеме, так как с ростом температуры эта тенденция возрастает, то можно считать, что мера беспорядка характеризуется энтропийным членом *Т\*ΔS*.

В изобарно-изотермических процессах (*Т =const, Р = const*), а таких большинство, движущая сила процесса определяется двумя противоположно направленными факторами *ΔН* и *T\*ΔS*.

*ΔG = ΔH - TΔS. ΔG = (H2 –H1) – (TS2 – TS1)*.

Величину *G* называют изобарно-изотермическим потенциалом или энергией Гиббса в честь Джозиа Вилларда Гибса (1839 – 1903 г), выдающегося американского физика, одного из основателей химической термодинамики и статистической физики. *ΔG* зависит от природы вещества и его количества.

Самопроизвольно протекают процессы, идущие в сторону уменьшения любого потенциалами в частности, в сторону уменьшения *ΔG*. Если *ΔG < 0*, то процесс принципиально осуществим самопроизвольно. Если *ΔG > 0*, то процесс самопроизвольно проходить не может. В состоянии равновесия *ΔG = 0* и *ΔН = Т\* ΔS.*

В химии (химической термодинамике) имеется термин «химическое сродство». Это не совсем правильный, но укоренившийся термин выражает способность к взаимодействию данных веществ.

Например: А + В = AВ. Будут ли вещества А и В иметь сродство друг к другу, т.е. произойдет ли эта реакция самопроизвольно или сама при соприко­сновении веществ А и В? Ответ на это дает исследование *ΔG* этой реакции. Как мы уже видели, если *ΔG < 0* тогда знак отрицателен, а значит реакция идет, и мы говорим, что А и В имеют сродство друг к другу.

Таким образом, мерой химического сродства при *Р= const и Т = const* - является изобарно-изотермический потенциал или энергия Гиббса.

Итак, критерием течения процесса - мерой химического сродства является убыль изобарно-изотермического потенциала, т.е.- *ΔG.*

Чем меньше *ΔG*, тем дальше система от состояния химического равновесия и тем более она реакционно-способна. Значения *ΔG* для различных химических веществ в стандартных условиях (*Т = 298 К* и *Р = I атм*) обозначаются *ΔG°298* и называются энергией Гиббса образования. Значения энергий Гиббса образования приводятся в термодинамических справочниках. Расчет *ΔG* для химической реакции аА + вВ = сС + дД можно произвести следующим образом (аналогично вычислению ΔHреак. и ΔSреак.).

ΔGхим.реак. = [c ΔGС + д ΔGД] – [а ΔGА + в ΔGВ] или

ΔGхим.реак. = -

Необходимо отметить, что значения *ΔGобр* образования простых веществ, как и в случае *ΔHобр* принимаются равными нулю, что следует учитывать при расчетах.

**Лекция №3**

**Скорость протекания химических процессов. Равновесное состояние систем. Энергия активации и катализаторы**

Вопросы:

3.1 Понятие о химическом равновесии

3.2 Уравнение изотермы химической реакции. Закон действующих масс

3.3 Гетерогенное химическое равновесие

3.4 Фазовое равновесие

3.5Энергия активации и катализаторы

**3.1 Понятие о химическом равновесии**

При протекании химически обратимой реакции направление протекания реакции зависит от условий проведения процесса и концентраций реагирую- щих веществ. При поддержании постоянными внешних параметров (напр. давления и температуры) через некоторое время устанавливается равновесное состояние (химическое равновесие), когда скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. Состояние химического равновесия определяет- ся двумя признаками: 1. Если система находится в состоянии равновесия, то состав ее с тече- нием времени при постоянных внешних условиях не изменяется. 2. Если система, находящаяся в равновесии, будет выведена из этого со- стояния вследствие внешних воздействий, то с прекращением их действия она возвратится в прежнее состояние (признак подвижности). Система, состояние которой характеризуется двумя этими признаками — неизменяемостью состава и подвижностью, называется равновесной сис- темой, а состав ее — равновесным составом. Химическое равновесие не яв- ляется статическим, т. е. состоянием покоя. Бесконечно малое изменение внешних условий влечет за собой также бесконечно малое изменение состоя- ния равновесия. Таким образом, химические реакции могут протекать как термодинамически равновесные процессы, т. е. к ним можно применять об- щие условия термодинамического равновесия. Химическая термодинамика позволяет предсказать концентрации реа- гентов в равновесной реакционной смеси, влияние на них изменения внеш- них условий и предвидеть максимальный выход полезного продукта, что имеет большое практическое значение.

**3.2 Уравнение изотермы химической реакции. Закон действующих масс**

Основные законы равновесия были первоначально установлены экспе- риментально и лишь потом обоснованы термодинамически. 1. Качественную закономерность изменения состояния равновесия в за- висимости от внешних условий установил А. Л. Ле Шателье (1884 г.), далее обобщил И. А. Браун. Принцип Ле Шателье — Брауна (качественный закон химического равновесия): если в равновесной системе изменить внешние ус- 61 ловия, то равновесие смещается так, чтобы эффект внешнего воздействия уменьшался. 2. Основной количественный закон химического равновесия был впер- вые установлен Бекетовым (1865 г.), далее — Гульбергом и Вааге (1867 г.). Рассмотрим уравнение изотермы химической реакции. Допустим, что между газообразными веществами А, В, L, Е протекает обратимая реакция при постоянных давлении и температуре: аА + bB = lL + eE

Уравнение изотермы химической реакции имеет вид:

∆rGp,T = RT lnΠp′ – RT lnKp.

где ∆rGp,T — изменение энергии Гиббса химической реакции, проте- кающей в изобарно-изотермических условиях

Уравнение есть математическое выражение закона действующих масс. Закон действующих масс формулируется так: константа равновесия химической реакции равна отношению произведений равновесных парциальных давлений продуктов реакции в степени их стехио- метрических коэффициентов к произведению равновесных парциальных дав- лений исходных веществ в степени их стехиометрических коэффициентов.

При изучении химической реакции важно знать, будет ли она протекать, а если будет, то в каком направлении. На это можно ответить, применяя к химическим реакциям законы термодинамики. Согласно этим законам, вся- кий самопроизвольный процесс, в том числе и химическая реакция, при p и T = const — протекает в направлении уменьшения энергии Гиббса. Когда изобарный потенциал достигнет минимума, наступает химическое равнове- сие. Из уравнения изотермы химической реакции видно, что величина и знак энергии Гиббса реакции зависят от относительных величин Πp′ и Kp (при p = const и T = const):

∆rGp,T = RT lnΠp′ – RT lnKp;

при Πp′ < Kp ∆rGp,T < 0 — процесс необратимый протекает в прямом направ- лении;

при Πp′ = Kp = 0 — реакция достигла равновесного состояния;

при Πp′ > Kp ∆rGp,T > 0 — процесс необратимый протекает в обратном направлении. Таким образом, при помощи уравнения изотермы химической реакции можно расчетным путем предсказать направление реакции, если известны константа равновесия реакции и начальное содержание компонентов в системе.

**3.3 Гетерогенное химическое равновесие**

Гетерогенные реакции — это те, в которых компоненты находятся в раз- ных фазах. Например: FeO(т) + CO(г) = Fe(т) + CO2(г).

Если конденсированные фазы (жидкие или твердые) представляют собой практически чистые вещества, то их активности постоянны (при данной тем- пературе) и включаются в константу равновесия, можно условно принять их равными единице. Уравнения для констант равновесия гетерогенных реакций

C(т) + CO2(г) = 2CO(г),

СаСО3(т) = СаО(т) + СО2(г)

Постоянные активности двух чистых твердых фаз включены в значение Kp. Итак, для гетерогенных реакций с участием газообразных веществ константа равновесия Kp выражается только отношением равновесных парциальных давлений газообразных компонентов.

**3.4 Фазовое равновесие**

Термодинамические системы могут быть гомогенными или гетероген- ными. Если внутри системы нет поверхностей раздела, отделяющих различ- ные по составу или строению части системы, то эта система называется гомогенной. Соответственно, гетерогенной называется система, состоящая из различных частей, различающихся по строению или химическому составу. Эти части называются фазами. Таким образом, фазой называется часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся одинаковыми во всех точках физическими и химическими свойствами. Следует отметить, что химические и физические свойства будут одинаковыми во всех точках фазы только в случае отсутствия внешних полей или при их одинаковой напряженности во всех точках. В случае же наличия внешних полей свойства фазы будут непрерывно меняться от точки к точке. Понятие фазы применимо только в том случае если, объемы гомогенных час- тей не слишком малы. При этом условии особые свойства поверхностей раздела практически не сказываются на свойствах системы в целом. Каждая система состоит из одного или нескольких веществ. Индивидуальные химические вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее самостоятельно в виде отдельной фазы, называются составляющими веществами системы. Например, в растворе какой-либо соли ионы не могут быть причислены к составляющим веществам, несмотря на то, что они существуют в растворе в виде независимых самостоятельно перемещающихся частиц. Если между составляющими веществами нет химического взаимодействия, то состав каждой фазы системы при любых условиях однозначно выражается через концентрации составляющих веществ и, в этом случае они называются компонентами. В случае химического взаимодействия между составляющими веществами число компонентов может быть меньше чем число составляющих веществ. При одном и том же числе составляющих веществ число компонент может быть разным. Выбор компонентов в такой системе произволен, так как компонентом может быть любое из составляющих веществ. Корректно говорить лишь о числе компонент, составляющих систему. Число компонентов равняется наименьшему числу составляющих веществ системы, достаточных для определения состава любой фазы системы. Определение числа компонентов — непростая задача в случае наличия химического взаимодействия между составляющими веществами. Большое внимание следует при этом уделять не столько возможности взаимодействия, сколько соблюдению условий, при которых будет наблюдаться динамическое равновесие между составляющими веществами. Фактически в случае равновесия между составляющими веществами существует дополнительное уравнение взаимосвязи между их концентрациями, которое уменьшает число веществ, концентрации которых необходимо знать для описания системы. Таким образом, число компонентов равняется числу составляющих веществ системы минус число уравнений, связывающих равновесные концентрации этих веществ. Например, если взять систему, состоящую из газообразных водорода, иода и иодистого водорода, при условиях, когда между веществами доста- точно быстро устанавливается равновесие

H2(г) + I2(г) ⇄  2 HI(г), то концентрации реагирующих веществ подчиняются закону действующих масс (ЗДМ). Следовательно, мы можем задать произвольно концентрации только двух веществ (любых) из трех, концентрация же третьего вещества примет строго определенное значение. Другими словами, в рассмотренной системе будет только два компонента. Если мы возьмем систему, первоначально состоящую только из иодистого водорода, и нагреем систему до состояния, когда начнется его диссоциа- ция, согласно приведенному выше уравнению реакции, то в этом случае рав- новесные концентрации всех трех веществ будут связаны двумя уравнениями. К уравнению, выражающему ЗДМ, добавится уравнение, выражающее равенство между равновесными концентрациями иода и водорода. Следовательно, число компонентов будет равно одному, несмотря на то, что составляющих веществ в системе будет три (3 – 2 = 1).

**3.5 Энергия активации и катализаторы**

До последнего времени энергию активации рассматривали в теории химической кинетики как эмпирическую постоянную. Но в настоящее время появилась возможность ее приближенной оцен­ки с помощью квантовой химии.

*За величину энергии активации приближенно принимают превышение средней энергии активированного комплекса над средним уровнем энергии исходных веществ.* Она зависит от природы реаги­рующих (исходных) веществ и характеризует изменение скорости реакции от температуры. Чем больше энергия активации, тем бы­стрее увеличивается с ростом температуры скорость реакции.

*1пК = 1пК0 - Еа /RT*.

В системе координат *1пК - 1/Т* соотношение - прямая линия. Это так называемый аррениусовский график, и считается, что реакции, дающие в этих координатах прямую линию, прояв­ляют аррениусовское поведение.

Уравнение Аррениуса достаточно хорошо выполняется для простых гомогенных и многих гетерогенных реакций. Откло­нение от этого закона указывает на сложный характер протекаю­щей реакции. Форма аррениусовского выражения может быть получена из следующих рассуждений.

Предположим, что константа скорости реакции второго порядка является результатом бимолекулярной реакции. Для ее протекания необходимы два условия.

Прежде всего, молекулы должны встретиться друг с другом, т.е. должно произойти их соударение. Обозначимчерез Z ско­рость, с которой происходят эти соударения в единице объема в газовой фазе. В газе при атмосферном давлении частотастолкно­вений равна приблизительно 1028 1/с см3 даже прикомнатной температуре. Если бы наличие столкновений было быединствен­ным фактором, необходимым для протекания реакции**,** то все га­зовые реакции заканчивались бы за 10 -9 с (происходил бы взрыв), но это не так. Более того, частота столкновений зависит от квад­ратного корня из температуры. Следовательно, если учитывать только число столкновений молекул, то получается абсурдно большая скорость реакции и абсурдно невероятная еезависимость от температуры.

Другим необходимым условием для осуществления реак­ции является то, что молекулы при столкновении должны обла­дать достаточной энергией. Слабое столкновение не ведет к реак­ции, столкновение должно быть сильным. Если предположить, что для осуществления реакции столкнувшиеся молекулы должны иметь, по крайней мере, энергию Еа, то частота столкновений должна быть умножена на долю молекул, сталкивающихся с энер­гией Еа. Эта доля определяется уравнением Больцмана и равна exp(-Ea/RT) для данной системы при температуре Т. Из этого сле­дует, что температурная зависимость скорости реакции может быть выражена уравнением:

W = Z\*exp(-Ea/RT),

где Z - число соударений.

При обычных температурах доля энергетически достаточ­ных столкновений очень мала, поэтому приведенное выражение предсказывает скорость, которая значительно меньше, чем вели­чина Z. Более того, оно предсказывает экспоненциальную темпе­ратурную зависимость скорости реакции, поскольку доля энерге­тически достаточных столкновений экспоненциально увеличива­ется с температурой.

Таким образом, уравнение качественно схоже с уравне­нием Аррениуса, но дает меньшее значение скорости химической реакции. Связано это с тем, что в реакции могут участвовать частицы с энергией, не только равной Еа, но и с большей энергией. Фактически экспериментальная температурная зависимость ско­рости реакции значительно сильнее, чем зависимость Z от корня квадратного из температуры.

Например, для типичных энергий активации (около 50-100 кДж/моль) скорость удваивается при повышении темпера­туры на 10° , но частота столкновений изменяется только в (308/298)1/2 = 1,02 раза при этом же повышении температуры. С ростом температуры влияние этого фактора уменьшается.

Опытные данные показывают, что энергия активации, как правило, значительно меньше энергии разрывающихся при дан­ной реакции химических связей, т.е. энергии диссоциации реаги­рующих молекул. Это можно объяснить тем, что затрата энергии на разрушение старых связей сопровождается выделением энергии при образовании новых химических связей в продуктах реакции, т.е. происходит частичная компенсация энергетических затрат. Для количественной оценки этого явления российским ученым Г.К. Боресковым была предложена величина % названная степе­нью компенсации:

χ = (ЕД -Еа)/Ед,

где Ед - энергия диссоциации реагирующих молекул;

Еа - энергия активации реакции.

При полном разрыве связей, без компенсации образования новых связей, энергия активации совпадает с Е д и χ =0. Уменьше­ние энергии активации соответствует все большей компенсации и при Еа =0 величина χ =1 компенсация полная. Для некаталитиче­ских реакций со стабильными молекулами степень компенсации обычно не превышает 70%.

**Каталитические реакции**

*Каталитическими* называются реакции, протекающие с участием веществ-катализаторов, не входящих в состав конечных продуктов. Катализаторы вступают во взаимодействие с участни­ками данной реакции, образуют с ними те или иные промежуточ­ные вещества, включаются в состав активного комплекса, а после реакции вновь выделяются. Различают положительный катализ (ускорение реакции) и отрицательный катализ (замедление реак­ции, или ингибирование).

В некоторых случаях катализатором является один из про­дуктов реакции. Такая реакция называется *автокаталитической.* При ***гомогенном катализе*** катализатор и все реагирующие вещества составляют одну фазу. Различают следующие типы го­могенного *катализа: кислотно-основной катализ органических ре­акций, катализ d-переходными ионами* и *катализ металлорганическими комплексами.* При ***гетерогенном катализе***реагирующие вещества и катализатор находятся в различных фазах, а каталитическая реакция протекает на поверхности раздела фаз. Гетерогенный катализ включает *пять обратимых стадий: диффузию* реагентов, *адсорбцию* (сначала физическую, затем химическую), *химическую реак­цию, десорбцию* продуктов и их *диффузию.*

Все гетерогенные катализаторы можно подразделить на четыре класса: *d-переходные металлы, полупроводниковые оксиды, изоляторы (диэлектрики)* и *кислотные катализаторы.*

Особым видом катализаторов являются ***ферменты*** *-* белко­вые молекулы с молекулярной массой от 105 до 107 г/моль.

Эти катализаторы характеризуются следующими свойст­вами:

-фермент способен катализировать только одну специфическую реакцию или реакцию одного типа;

-обладают высокой эффективностью даже в очень небольших ко­личествах;

-наибольшей активностью обладают при температуре 310 К (температуре человеческого тела, при температуре выше 323-333 К разрушаются;

-ферменты очень чувствительны к присутствию каталитических ядов.

Каталитические реакции характеризуются следующими общими особенностями:

*1) Катализатор не влияет на термодинамическое равнове­сие.* Он изменяет лишь скорость достижения состояния равновесия.

*2) Действие катализатора специфично.* Из всех возможных реакций данных реагирующих веществ определенный катализатор избирательно усиливает лишь некоторые.

*3) Скорость гомогенной каталитической реакции чаще всего пропорциональна концентрации катализатора.*

*4) Действие катализатора зависит от его физического со­стояния и от присутствия посторонних веществ.* Промоторы уси­ливают действие катализатора, а каталитические яды снижают активность катализатора.

*5) Смесь катализаторов часто действует значительно сильнее,* чем отдельные катализаторы.

**1Сущность каталитического действия**

Если энергия активации высока, то лишь небольшая доля сталкивающихся молекул имеет энергию, достаточную для того, чтобы произошла реакция, а если она низка, то реагирует боль­шая часть молекул, и поэтому константа скорости будет большой. Из этого следует, что если каким-либо образом можно снизить энергию активации, то реакция должна протекать с более высокой скоростью.

***Катализатор***- это вещество, которое заставляет реакцию протекать быстрее, снижая энергию активации лимитирующей стадии. Некоторая мера эффективности катализаторов может быть получена при рассмотрении изменений энергии активации различных реакций, которые обусловлены наличием катализато­ров. При разложении перекиси водорода в отсутствие катализато­ра энергия активации равна 76 кДж/моль, и при комнатной тем­пературе разложение протекает очень медленно. Если добавить небольшое количество иодида, происходит та же самая реакция, но с энергией активации 57 кДж/моль, и, таким образом, при ком­натной температуре (когда RT = 2,5 кДж/моль) константа скоро­сти лимитирующей стадии увеличивается в

К(катализатор)/К(без катализатора) = е7,6 ≈ 2000 раз.

Более существенное изменение энергии активации проис­ходит при добавлении ферментов к биохимическим системам.

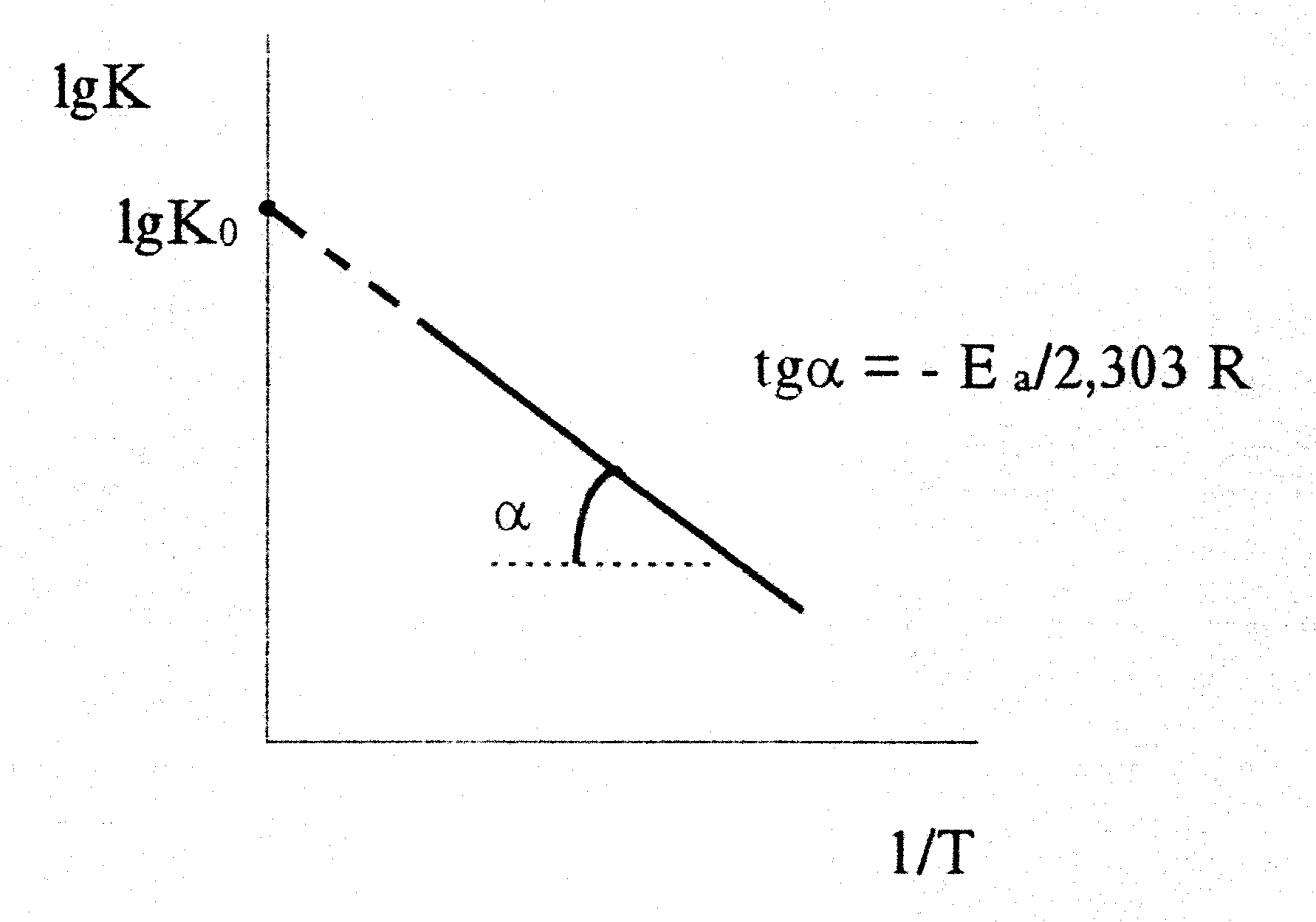
Фермент является биологической молекулой, которая об­ладает большой эффективностью. Это иллюстрируется изменени­ем энергии активации в реакции гидролиза сахарозы от 107 кДж/моль в присутствии иона гидрооксония до 36 кДж/моль при добавлении небольшого количества фермента сахаразы. Та­кое изменение энергии активации соответствует изменению значе­ния скорости на 22 порядка.

**Методы расчета энергии активации и предэкспоненциального множителя**

В большинстве случаев для расчета энергии активации Еа по экспериментальным данным используют интегральную форму уравнения Вант-Гоффа-Аррениуса (6) или его запись в виде:

*lgK = lgKo - Е а/2,303 RT*

Следовательно, lgK линейно зависит от обратной абсо­лютной температуры (см. рисунок)



Значение Еа находят по тангенсу угла наклона прямой, проходящей через экспериментальные точки: Е а= -2,303Rtgα.

Предэкспоненциальный множитель К0 определяется от­резком, отсекаемым продолжением прямой на оси ординат при 1/Т = 0.

Если имеются значения константы скорости химической реакции при двух температурах, то из уравнения можно полу­чить:

Еа =(2,303RT1T2 lgK2 /K1 )/(T2-T1)

Энергия активации Еа имеет размерность энергия/моль и измеряется в единицах Дж/моль. Размерность К0 совпадает с раз­мерностью константы скорости. Теория и экспериментальные данные (для широкого температурного интервала) показывают, что Еа и К зависят от температуры. Однако эту зависимость мож­но не учитывать, если реакции исследуются в достаточно узком температурном интервале.

Изложенный выше метод расчета Еа предполагает, что константы скорости реакций при различных температурах извест­ны.

Однако, есть способ расчета Еа, так называемый метод трансформации, который не требует знания K=f(T).

Пусть при температурах T1 и T2в смесях одного и того же начального состава протекает химическая реакция. Если к момен­там времени τ1 и τ2 реакция прошла на одну и ту же глубину, то есть изменения концентраций исходных веществ или продуктов реакции одинаковы, то отношение скоростей реакции равно:

W1 / W2 = (dC/d τ1 ) /(dC/d τ2) = d τ2 / d τ1.

Заменим в уравнении скорости реакций при заданных температурах соотношением

****.

Таким образом, отношение K1 /K2 можно заменить отно­шением τ1 / τ2

Подставим в отношение значения констант скорости при температурах T1 и Т2, используя уравнение Аррениуса:

K0exp(-Ea/RT1)/ K0exp(-Ea/RT2) = d τ2 / d τ1.

Полагая, что для узкого температурного интервала К0 и Еа= const находим

ехр[-Ea/R(l/T1 - 1/Т2)] = d τ2 / d τ1.

Разделение переменных и интегрирование дают:

ехр[-Еа(Т2 – T1 )/RT1 T2 ] = τ2 / τ1.

Следовательно, при заданных T1 и Т2 отношение τ2 / τ1 для реакций, протекающих на одну и ту же глубину, постоянно и называется коэффициентом трансформации. Если этот коэффици­ент известен, то значение энергии активации рассчитывается по формуле:

Еа = R[T1 T2 /(Т2 – T1)]-ln(τ2 / τ1).

**Реакция иодирования ацетона**

Вкачестве объекта исследования в данной работе выбрана реакция иодирования ацетона. Реакция

*СНзСОСНз + I2 = СНзСОСH2I + HI*

катализируется кислотами Бренстеда (донорами протонов). Эта реакция катализируется сильной минеральной кислотой.

Как видно из уравнения, один из продуктов реакции - иодоводородная кислота (катализатор). Поэтому концентрация ка­тализатора в ходе опыта возрастает. Такие процессы называются автокаталитическими.

Можно выделить две стадии реакции. На первой происхо­дит таутомерное превращение кетона в енол, катализатор - ионы оксония:

*СНзСОСНз—> СНзС(ОН)=СН2; К1*

Затем (вторая стадия ) енол реагирует с иодом:

*СНзС(ОН)=СН2 + I2 = CH3COCH2I + HI; К2*

Вторая стадия очень быстрая, а первая - скорость лимити­рующая. Поэтому скорость реакции равна скорости енолизации ацетона:

dc/dτ = К1СасH O

где Са - концентрация ацетона;

С *H3O+ -* концентрация ионов оксония (ионов водорода). От концентрации иода скорость реакции не зависит. Обозначим через а и b - числа моль ацетона и оксоний-ионов в начальный

момент времени в колбе объемом V; х - количество прореагировавших ацетона и иода,

равное количеству вновь образовавшихся оксоний-ионов.

Тогда:

Са = (a-x)/V; *С H3O+* = **(**b+x)/V.

Подставляя (19) в (18), находим:

dx/dτ = (K1/V)(a-x)(b+x).

После интегрирования этогоуравнения в пределах от х=0 до х и от τ=0 до х, разрешения относительно K1 получим выраже­ние:

K1 = **V/(a+b)**τ\*In **a(b+x)/(a-x)b,**

в котором числа моль а и b - заданыусловиями приготовления ра­бочей смеси, а х в зависимости от τопределяют путем титрования иода тиосульфатом натрия.

Если перейти к концентрациям веществ, участвующих в реакции, то уравнение (20) приобретет вид:



где С°а - начальная концентрация ацетона, моль-экв/л;

С *H3O+* - начальная концентрация ионов оксония (ионов водорода), моль-экв/л;

Сх - количество прореагировавшего ацетона за время

реакции т, моль-экв/л;

τ - время протекания реакции.

По уравнениямможно рассчитать константу скорости реакции, используя данные о концентрации веществ, участвующих в реакции.