

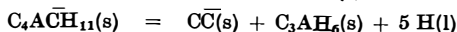
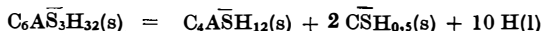
# STANOVENÍ STANDARDNÍ SLUČOVACÍ GIBBSOVY ENERGIE, ENTALPIE A ABSOLUTNÍ ENTROPIE HYDRATOVANÝCH SULFO- A KARBOALUMINÁTŮ VÁPENATÝCH

VLADIMÍR ŠATAVA

Katedra technologie silikátů, Vysoká škola chemicko-technologická, Suchbátarova 5, 166 28 Praha 6

Došlo 30. 9. 1987

Ke stanovení hodnot  $\Delta_f G^0$ ,  $\Delta_f H^0$  a  $S^0$   $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ ,  $C_4A\bar{S}H_{12}$  a  $C_4A\bar{C}H_{11}$  bylo využito reakčních entalpií a rovnovážných teplot reakcí



a hodnoty  $\Delta_f G^0$  ( $C_3A\bar{H}_6$ ), kterou stanovil Nikušenko.

$$C_6A\bar{S}_3H_{32}: \Delta_f G^0 = -15\,202,00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_f H^0 = -17\,527,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ S^0 = 1\,916,73 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$C_4A\bar{S}H_{12}: \Delta_f G^0 = -7\,779,86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_f H^0 = -8\,752,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ S^0 = 816,06 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$C_4A\bar{S}H_{11}: \Delta_f G^0 = -7\,348,55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_f H^0 = 8\,241,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ S^0 = 717,52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Součiny rozpustnosti studovaných látek vypočtené z nalezených hodnot  $\Delta_f G^0$  s použitím hodnoty  $\Delta_f G^0$  ( $Al(OH)_4^-$ ), kterou stanovil Nikušenko, jsou v uspokojivém souhlasu s hodnotami, které byly nalezeny přímým měřením.

## ÚVOD

Při tvrdnutí cementových kaší a korozi betonu v roztocích elektrolytů hraje významnou roli tvorba hydratovaných sulfo- a karboaluminátů vápenatých [1]. Termodynamická předpověď podmínek stálosti těchto fází vyžaduje znalost správných a přesných hodnot jejich standardních slučovacíh Gibbsových energií. Doteď byla k dispozici pouze data vypočtená na základě strukturních analogií [2], která nebyla v souladu s experimentálními zkušenostmi. Stanovení těchto hodnot z přímého studia rovnováh vhodných reakcí [3, 4] některé z těchto rozporů odstranilo, avšak značný rozdíl zůstával mezi vypočtenými hodnotami součinů rozpustnosti a jejich hodnotami získanými z přímého měření [5]. Jednou z příčin těchto rozporů se ukázala příliš nízká hodnota standardní slučovací Gibbsovy energie  $C_3A\bar{H}_6$  ( $-4967 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>2</sup>, které bylo ve výpočtech použito. Nikušenko [6] ukázal, že správnější údaj lze získat z měření součinu rozpustnosti  $C_3A\bar{H}_6$  [7] a k blízké hodnotě  $\Delta_f G^0 = -501746 \text{ kJ mol}^{-1}$  došli později Babuškin a Kolomatskij [8].

Druhou příčinou byly nesprávné údaje standardní slučovací Gibbsovy energie iontu  $Al(OH)_4^-$ , jehož přítomnost ve vodných roztocích, které vznikají rozpouštěním hydratovaných sulfo- a karboaluminátů vápenatých, lze předpokládat. PH těchto roztoků nepřekračuje totiž hodnotu 12,5. Údaje o  $\Delta_f G^0$  iontu  $Al(OH)_4^-$  uváděné v literatuře ukazují tabulka I.

Tabulka I

Rok	Autoři	$\Delta_f G^0$ kJ . mol <sup>-1</sup>
1971	Naumov <sup>12</sup>	-1 306,28
1972	Stein <sup>11</sup>	-1 295,35
1973	Nikušenko <sup>6</sup>	-1 307,32 ± 2,0
1983	Barett <sup>13</sup>	-1 269,38
1985	Babuškin <sup>14</sup>	-1 306,28

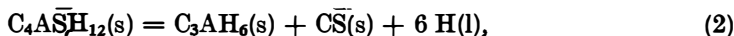
Hodnotu doporučenou Nikušenkem [6], která vychází z experimentálních dat Aksel'ruda [15] a z přímého měření součinu rozpustnosti řady hydratovaných aluminátů vápenatých, lze pokládat za nejvěrohodnější. Je také v souladu s poznatky jiných autorů [16] a jak bude dále ukázáno, také s výsledky této práce.

## VÝPOČET STANDARDNÍCH SLUČOVACÍCH GIBBSOVÝCH ENERGIÍ

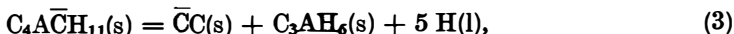
Z hodnot reakčních entalpií a rovnovážných teplot reakcí (za předpokladu, že tlak rovnováhu neovlivňuje), stanovených v dřívějších pracích [3, 4], byla použitím nových dat pro C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> získána data pro hydratované sulfo- a karboalumináty vápenaté, která jsou uvedena v tabulce II. Využito bylo reakcí:



$$\Delta_{r1}H^0 = (188,4 \pm 4,2) \text{ kJ mol}^{-1}, T_{r1} = (384 \pm 1) \text{ K},$$



$$\Delta_{r2}H^0 = (50,66 \pm 4,2) \text{ kJ mol}^{-1}, T_{r2} = (450 \pm 2) \text{ K},$$



$$\Delta_{r3}H^0 = (52,42 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}, T_{r3} = (403 \pm 2) \text{ K}.$$

Tabulka II\*)

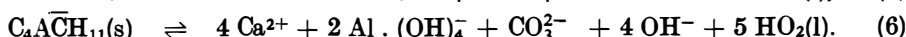
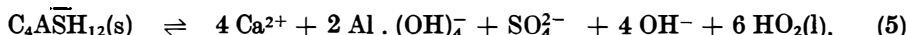
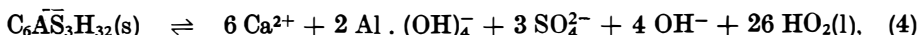
Látka	$\Delta_f H^0$ /kJ . mol <sup>-1</sup>	$S^0$ /J . K <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f G^0$ /kJ . mol <sup>-1</sup>
C <sub>6</sub> $\bar{A}\bar{S}_3\bar{H}_{32}$	-17527,7	1916,73	-15202,0
C <sub>4</sub> $\bar{A}\bar{S}\bar{H}_{12}$	-8752,1	816,06	-7779,86
C <sub>4</sub> $\bar{A}\bar{C}\bar{H}_{11}$	-8241,0	717,52	-7348,55

\*) Použito hodnot pro C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> [14]:

$$\Delta_f H^0 = -5551 \text{ kJ . mol}^{-1}, S^0 = 404,86 \text{ kJ . mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ a } \Delta_f G^0 = -5018,46 \text{ kJ . mol}^{-1}$$

## VÝPOČET SOUČINŮ ROZPUSTNOSTI

Lze se domnívat, že rozpouštění hydratovaných karbo- a sulfoaluminátů je kongruentní a lze je vystihnout reakcemi:



Použijeme-li hodnoty  $\Delta_f G^0(\text{Al}(\text{OH})_4^-)$ , kterou stanovil Nikušenko [6], bude standardní reakční Gibbsova energie pro reakci (4) při teplotě 298,1 K

$$\begin{aligned} \Delta_{r4} G^0 &= 6 \Delta_f G^0(\text{Ca}^{2+}) + 2 \Delta_f G^0(\text{Al}(\text{OH})_4^-) + 3 \Delta_f G^0(\text{SO}_4^{2-}) + 4 \Delta_f G^0(\text{OH}^-) + \\ &+ 26 \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f G^0(\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}) = -3318,36 - 2614,49 - 2232,99 - \\ &- 629,52 - 6170,84 + 15202 = 235,8 \text{ kJ.} \end{aligned}$$

Potom

$$\log K_{a4} = \frac{-235800}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298} = -41,32$$

a

$$K_{a4} = 4,72 \cdot 10^{-42}.$$

Podobně pro reakci (5) vypočteme

$$\Delta_{r5} G^0 = 157,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \log K_{a5} = -27,56 \text{ a } K_{a5} = 2,76 \cdot 10^{-28}.$$

Analogicky pro reakci (6) je

$$\Delta_{r6} G^0 = 179,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \log K_{a6} = -31,43 \text{ a } K_{a6} = 3,71 \cdot 10^{-32}.$$

Chceme-li vypočtené rovnovážné konstanty srovnávat s hodnotami součinnů rozpustnosti, které z přímého měření rovnovážných koncentrací stanovili Zhang, Zhou a Lou [5], musíme koncentrační údaje přepočítat na aktivity, tj. stanovit aktivitní koeficienty  $\gamma_i$  přítomných iontů, odpovídající iontové síle roztoku  $I$ . Aktivitu vody přitom pokládáme za jednotku. Podle Debye-Hückelovy teorie platí Daviesův [17] vzorec

$$\log \gamma_i = -0,507 \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 I.$$

Přítom iontová síla

$$I = 0,5 \sum_i m_i \cdot z_i^2,$$

kde  $m_i$  je molalita uvažovaného iontu a  $z_i$  jeho náboj.

Zhang se spolupracovníky naměřil v roztocích, které byly v rovnováze s pevnými fázemi  $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$ ,  $\text{C}_4\text{ASH}_{12}$  a  $\text{C}_4\text{ACH}_{11}$ , koncentrace uvedené v tabulce III vyjádřené v milimolech na litr

Tabulka III

Látka	Koncentrace (mmol · l <sup>-1</sup> )			
	CaO	CaSO <sup>4</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>
$\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$	1,223	1,303	0,358	—
$\text{C}_4\text{AS}_3\text{H}_{12}$	2,977	0,330	0,920	—
$\text{C}_4\text{ACH}_{11}$	1,403	—	—	0,702

Vypočtené součiny rozpustnosti jsou pak

$$K_{s1} = [\text{Ca}^{2+}]^6 [\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2 [\text{SO}_4^{2-}]^3 [\text{OH}^-]^4 = 1,1 \cdot 10^{-40},$$

$$K_{s2} = [\text{Ca}^{2+}]^4 [\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2 [\text{SO}_4^{2-}] [\text{OH}^-]^4 = 1,7 \cdot 10^{-28},$$

$$K_{s3} = [\text{Ca}^{2+}]^4 [\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2 [\text{CO}_3^{2-}] [\text{OH}^-]^4 = 1,4 \cdot 10^{-30}.$$

Ze stechiometrie rovnice (4) vyplývá, že

$$[\text{OH}^-] = \frac{2}{3} [\text{Ca}^{2+}]$$

a ze Zhangových dat pak obdržíme

$$[\text{OH}^-] = 1,68 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

Iontová síla roztoku, který je v rovnováze s krystaly ettringitu, bude

$$I_4 = 0,5(2,52 \cdot 4 + 0,716 + 1,303 \cdot 4 + 1,68) \cdot 10^{-3} = 8,844 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

Použitím Daviesova vztahu obdržíme pro dvojmocné ionty  $\gamma_1 = 0,71$  a pro jedno-  
mocné  $\gamma_1 = 0,92$ . Potom

$$K_{a4} = [\gamma^6 \text{Ca}^{2+} \cdot \gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4}^2 \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^3 \cdot \gamma_{\text{OH}^-}^4] \cdot K_{s4} = K_{\gamma 4} \cdot K_{s4} = 0,71^8 \cdot 0,92^6 \cdot 1,1 \times \\ \times 10^{-40} = 4,3 \cdot 10^{-42}.$$

Zcela podobně pro reakci (5) je

$$[\text{OH}^-] = [\text{Ca}^{2+}]$$

a podle Zhangových měření je tedy

$$[\text{OH}^-] = 3,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

Iontová síla roztoku bude

$$I_5 = 0,5[(2,977 + 0,33) \cdot 4 + 1,84 + 0,331 \cdot 4 + 3,31] \cdot 10^{-3} = 9,857 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

Z Daviesova vztahu plyne pro dvojmocné ionty

$$\gamma_1 = 0,68 \text{ a pro jednomocné } \gamma_1 = 0,91. \text{ Potom}$$

$$K_{\gamma 5} = 0,68^5 \cdot 0,91^6 = 0,082 \text{ a } K_{a5} = K_{\gamma 5} \cdot K_{s5} = 0,14 \cdot 10^{-8}.$$

Pro reakci (6) vyplývá opět z údajů Zhangových

$$[\text{OH}^-] = [\text{Ca}^{2+}] = (1,403 + 0,702) \cdot 10^{-3} = 2,105 \cdot 10^{-3}$$

a iontová síla roztoku

$$I_6 = 0,5[(1,403 + 0,702) \cdot 4 + 1,268 + 0,702 \cdot 4 + 2,11] \cdot \\ \cdot 10^{-3} = 7,303 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

Použitím Daviesova vztahu obdržíme

$$K_{\gamma 6} = 0,74^5 \cdot 0,928^6 = 0,142 \text{ a } K_{a6} = 1,98 \cdot 10^{-31}.$$

## DISKUSE

Porovnání hodnot  $K_a$  vypočtených ze standardních slučovacích Gibbsových energií stanovených v této práci s hodnotami  $K_a$ , které byly získány přímým měřením [5], ukazuje tabulka IV. Nová data zřejmě vystihují lépe skutečnost. Navíc jsou v souladu s experimentálně stanovenými teplotami reakcí (1), (2) a (3). Tento výsledek je důkazem o správnosti hodnot  $\Delta_f G^\circ$  pro  $C_3AH_6$  a  $Al \cdot (OH)_4^-$ , které stanovil Nikušenko [6]. Rozdíl vypočtených a naměřených hodnot  $K_a$  je v mezích experimentálních chyb.

Tabulka IV

Látka	$K_a$ přímé stanovení [5]	$K_a$ vypočteno z dat $\Delta_f G^\circ$
$C_3\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$	$4,3 \cdot 10^{-42}$	$4,72 \cdot 10^{-42}$
$C_4\bar{A}\bar{S}H_{12}$	$1,4 \cdot 10^{-27}$	$2,76 \cdot 10^{-28}$
$C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$	$1,98 \cdot 10^{-31}$	$3,71 \cdot 10^{-32}$

## Literatura

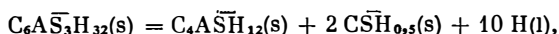
- [1] Taylor H. F. W.: *Chemistry of Cements*, Academic Press, London 1962.
- [2] Babuškin V. I., Matvejev G. M., Mčedlov-Petrosjan O. P.: *Termodinamika silikatov*, Strojizdat, Moskva 1972.
- [3] Šatava V.: *Silikáty* 30, 1 (1986).
- [4] Šatava V.: *Silikáty* 31, 117 (1987).
- [5] Zhang F., Zhou Z., Lou Z.: Solubility Products and Stability of Ettringite. *7th International Congress of Chemistry of Cements*, Paris, Vol. II. p. 88, Paříž 1980.
- [6] Nikušenko V. M., Chotimčenko V. S., Rumjatsjev P. F., Kalinin A. I.: *C. C. Res.* 3, 625 (1973).
- [7] Wells L. S., Clarke W. F., McMurdie H. F.: *J. Res. NBS* 30, 367 (1943).
- [8] Babuškin V., Kolomatskij J.: *Trudy kubanskogo politech. inst.*, Krasnodar 1979.
- [9] Moolenaar R. J., Evans J. C., McKeever L. D.: *J. Phys. Chem.* 74, 3629 (1970).
- [10] Baes F. Ch., Mesmer R. E.: *The Hydrolysis of Cations*. J. Wiley & Sons, New York 1976.
- [11] Stein H. N.: *C. C. Res.* 2, 167 (1972).
- [12] Naumov G. B., Ryženkov V. N., Chodakovskij I.: *Spravočnik termodinamičeskich*, Atomizdat, Moskva 1971.
- [13] Barrett P., Bertrandie D., Bau D.: *C. C. Res.* 13, 789 (1983).
- [14] Babuškin V. I., Matvejev G. M., Mčedlov-Petrosjan O. P.: *Thermodynamics of Silicates*. Springer, Berlin 1985.
- [15] Akseľrud N. V.: *Žur. fiz. chimii*, 29, 2204 (1955).
- [16] Goto S., Tsunetani M., Kondo R.: *Ann. de chim. Fr.* 425 (1979).
- [17] Davies C. V.: *Ion Association*. Butterworths, Londýn 1962.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНЕРГИИ  
ОБРАЗОВАНИЯ ГИББСА, ЭНТАЛЬПИИ  
И АБСОЛЮТНОЙ ЭНТРОПИИ ГИДРАТИРОВАННЫХ СУЛЬФО-  
И КАРБОАЛЮМИНАТОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО КАЛЬЦИЙ

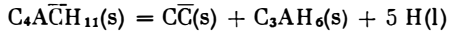
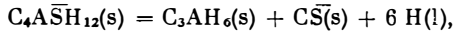
Владимир Шатава

кафедра технологии силикатов Химико-технологического института  
166 28 Прага

Для определения величин  $\Delta_f G^\circ$ ,  $\Delta_f H^\circ$  и  $S^\circ$   $C_3\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$ ,  $C_4\bar{A}\bar{S}H_{12}$  и  $C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$  использовали тепловые эффекты реакций и равновесные температуры реакций



V. Šatava:



и величину  $\Delta_f G^0$  ( $C_3\bar{A}\bar{H}_6$ ), установленную Никущенко.

$$C_6\bar{A}\bar{S}_3\bar{H}_{32} : \Delta_f G^0 = -15\,202,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_f H^0 = -17\,527,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ S^0 = 1\,916,73 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_4\bar{A}\bar{S}\bar{H}_{12} : \Delta_f G^0 = -7\,779,86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_f H^0 = -8\,752,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ S^0 = 816,06 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_4\bar{A}\bar{S}\bar{H}_{11} : \Delta_f G^0 = -7\,348,55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_f H^0 = -8\,241,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ S^0 = 717,52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

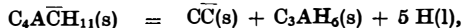
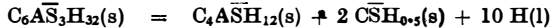
Произведения растворимости исследуемых веществ, рассчитанные на основании найденных величин  $\Delta_f G^0$  с применением величины  $\Delta_f G^0$  ( $Al(OH)_3$ ), установленной Никущенко, находятся в хорошем согласии с величинами, которые были найдены прямым измерением.

#### DETERMINATION OF STANDARD GIBBS ENERGY OF FORMATION, ENTHALPY OF FORMATION AND ABSOLUTE ENTROPY OF HYDRATED CALCIUM SULPHOALUMINATES AND CARBOALUMINATES

Vladimír Šatava

*Department of Silicate Technology, Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague*

The reaction enthalpies and equilibrium temperatures of the reactions



and the value of  $\Delta_f G^0$  ( $C_3\bar{A}\bar{H}_6$ ), determined by Nikushenko, were used to establish the values of  $\Delta_f G^0$ ,  $\Delta_f H^0$  and  $S^0$  for  $C_6\bar{A}\bar{S}_3\bar{H}_{32}$ ,  $C_4\bar{A}\bar{S}\bar{H}_{12}$  and  $C_4\bar{A}\bar{C}\bar{H}_{11}$ .

$$C_6\bar{A}\bar{S}_3\bar{H}_{32} : \Delta_f G^0 = -15\,202,00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_f H^0 = -17\,527,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ S^0 = 1\,916,73 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$C_4\bar{A}\bar{S}\bar{H}_{12} : \Delta_f G^0 = -7\,779,86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_f H^0 = -8\,752,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ S^0 = 816,06 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$C_4\bar{A}\bar{S}\bar{H}_{11} : \Delta_f G^0 = -7\,348,55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_f H^0 = -8\,241,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ S^0 = 717,52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

The solubility products of the substances in question, calculated from the values of  $\Delta_f G^0$  with the use of the  $\Delta_f G^0$  value found for  $Al(OH)_3$  by Nikushenko, are in satisfactory agreement with the values determined by direct measurement.

---

ULTRAZVUK K NEDESTRUKTIVNÍMU SLEDOVÁNÍ KVALITY materiálů v leteckém a automobilovém průmyslu a v jaderné energetice využívá nově vyvinutá metoda. Rychlosti podélných, příčných a povrchových vln jsou ve vztahu k Youngovu modulu, modulu pružnosti ve smyku, modulu objemové pružnosti, stlačitelnosti, Poissonovu poměru, porozitě, měrné hmotnosti atd. Ultrazvuková spektroskopie se používá ke sledování textury a mikrostruktury.

Am. Cer. Soc. Bul., 65, 1986, č. 11, s. 1461

*Fryntová*