

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Лесовик В. С., д-р техн. наук, проф.,
Рахимбаев И. Ш., инженер

Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова

РАСЧЕТ И УТОЧНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКООСНОВНОГО ГИДРОСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ

naukavs@mail.ru

Уточнены и согласованы между собой численные значения констант диссоциации ортокремневой и метакремневой кислот, а также свободной энергии образования их ионов. Рассчитаны активности и концентрации ионов в жидкой фазе гидросиликата кальция C_2SH_2 .

Ключевые слова: константы диссоциации, кремневые кислоты, свободная энергия образования, активность, концентрация ионов.

Важнейшим связующим компонентом цементного камня являются гидросиликаты кальция C-S-H(I) и C-S-H(II). Для успешного термодинамического анализа процессов их синтеза и превращений необходимо знать изобарно-изотермические потенциалы образования кремневых кислот различной степеней полимеризации, их анионов, а также соответствующих им гидросиликатов кальция разной основности. Приведенные в справочной литературе численные значения этих свойств отрывочны и не всегда согласуются между собой [1-4]. В связи с этим в данной работе предлагаются расчеты и уточнения термодинамических свойств кремневых кислот и ряда силикат – ионов.

Для адекватного расчета термодинамических свойств силикатных ионов необходимо знание численных значений ΔG_{298}^0 орто- и метакремневых кислот в твердом состоянии и в растворе. Последние нужны для расчета их констант ионизации.

Для ортокремневой кислоты H_4SiO_4 в твердом состоянии приведено следующее численное значение $\Delta G_{298(тв.)}^0 = -1331,7$ кДж/моль (-318,6 ккал/моль) [1].

Значительно больший интерес представляют термодинамические константы орто- и метакремневых кислот и их ионов в водном растворе, т.к. именно они необходимы для расчета процессов растворения и гидролиза портланд-цемента, шлаковых и других вяжущих.

Приведенное в [4] значение $\Delta H_{f, 298(p.)}^0$ для $H_4SiO_{4(p.)}$, равное -1460,7 кДж/моль (-349,46 ккал/моль), значительно отличается от -1502,5 кДж/моль (-359,46±0,2 ккал/моль) [2]. Численные же значения $\Delta G_{f, 298(p.)}^0$ для ортокремневой кислоты у различных авторов близки между собой и находятся в интервале -1306,25....-

1308,63 кДж/моль, или -312,5....-313,07 ккал/моль [1-4].

Для метакремневой кислоты H_2SiO_3 как в твердом состоянии, так и в растворе в большинстве справочников нет никаких сведений. Исключение составляет [1], где приведено значение $\Delta G_{f, 298(тв.)}^0 = -1091,4$ кДж/моль, или -261,1 ккал/моль. Используя приведенное в [1] значение свободной энергии образования иона $HSiO_3^-(p.)$ в растворе, равное -1006,1 кДж/моль (-240,7 ккал/моль), и величину первой константы ионизации $H_2SiO_{3(p.)}$ $K_1 = 10^{-9,8}$ [1], получим для метакремневой кислоты в водном растворе $\Delta G_{f, 298(p.)}^0 = -1059,6$ кДж/моль, или -253,5 ккал/моль.

Однако метакремневая кислота сильнее, чем ортокремневая [5], поэтому у нее константы диссоциации должны быть больше, чем у последней.

С этой точки зрения приведенные в [1] константы диссоциации требуют корректировки, например, для H_4SiO_4 :

$$K_1 = 10^{-9,77}; \quad K_2 = 1,995 \cdot 10^{-12}; \\ K_3 = 10^{-12}; \quad K_4 = 1,583 \cdot 10^{-16},$$

для H_2SiO_3 : $K_1 = 10^{-9,8}$; $K_2 = 10^{-12,16}$.

По данным [1] первые константы диссоциации H_4SiO_4 и H_2SiO_3 практически равны, тогда как вторая константа у ортокремневой кислоты более чем вдвое больше, чем у метакремневой, что не согласуется с теорией кислот и оснований [5].

В [1] отсутствует численное значение $\Delta G_{f, 298}^0$ для $H_3SiO_4^-(p.)$, что не позволяет сопоставить последнее со свободной энергией образования $H_2SiO_4^{2-}(p.)$ и $SiO_4^{4-}(p.)$, а также сравнить

константы диссоциации K_2 , K_3 и K_4 ортокремневой кислоты.

По данным [1] можно рассчитать изменение изобарно-изотермического потенциала диссоциации: $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}(\text{p.}) = \text{SiO}_4^{4-}(\text{p.}) + 2\text{H}^+(\text{p.})$:

$$\Delta G_{\text{дисс.}}^0 = \Delta G_{(\text{p.})}^0(\text{SiO}_4^{4-}) - \Delta G_{(\text{p.})}^0(\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}) = -250,7 + 283,5 = 32,8 \text{ ккал/моль.}$$

С другой стороны, $\Delta G_{\text{дисс.}}^0 = -1,364 \cdot \lg(K_3 \cdot K_4) = 1,364 \cdot \lg(10^{-12} \cdot 1,583 \cdot 10^{-16}) = -1,364 \cdot \lg(1,583 \cdot 10^{-28}) = 37,92$ ккал/моль, что существенно больше 32,8 ккал/моль.

Таким образом, между ΔG^0 образования иона $\text{SiO}_4^{4-}(\text{p.})$ и последними константами диссоциации ортокремневой кислоты, приведенными в [1], нет должного соответствия.

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{f} 298}^0(\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{p.})) &= -1310,0 \text{ кДж/моль} (-319,4 \text{ ккал/моль}), \text{ что близко к } 1308,6 \text{ кДж/моль [4];} \\ \Delta G_{\text{f} 298}^0(\text{H}_3\text{SiO}_4(\text{p.})) &= -319,4 - (-1,364 \cdot 9,8) = -306,0 \text{ ккал/моль} (-1279,2 \text{ кДж/моль}); \\ \Delta G_{\text{f} 298}^0(\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}(\text{p.})) &= -306,0 - (-1,364 \cdot 12) = -289,6 \text{ ккал/моль} (-1210,7 \text{ кДж/моль}); \\ \Delta G_{\text{f} 298}^0(\text{HSiO}_4^{3-}(\text{p.})) &= -289,6 - (-1,364 \cdot 13,6) = -271,0 \text{ ккал/моль} (-1133,0 \text{ кДж/моль}); \\ \Delta G_{\text{f} 298}^0(\text{SiO}_4^{4-}(\text{p.})) &= -271,0 - (-1,364 \cdot 14,4) = -251,3 \text{ ккал/моль} (-1050,7 \text{ кДж/моль}); \end{aligned}$$

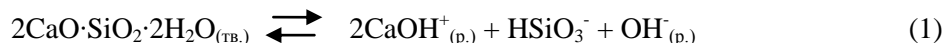
для метакремневой кислоты:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{f} 298}^0(\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{p.})) &= -259,1 - (-1,364 \cdot 9,6) = -246,0 \text{ ккал/моль} (-1279,2 \text{ кДж/моль}); \\ \Delta G_{\text{f} 298}^0(\text{HSiO}_3^-(\text{p.})) &= -1006,1 \text{ кДж/моль} (-240,7 \text{ ккал/моль}); \\ \Delta G_{\text{f} 298}^0(\text{SiO}_3^{2-}(\text{p.})) &= -943,4 \text{ кДж/моль} (-225,0 \text{ ккал/моль}). \end{aligned}$$

Последнее значение $\Delta G_{\text{f} 298}^0(\text{p.})$ несколько больше, чем -224,6 ккал/моль, приведенное в [1].

Разница между приведенными в литературных источниках и рассчитанными в данной работе значениями свободной энергии образования кремневых кислот и их ионов составляет 0,5 – 3,0 ккал/моль, или 2 – 12 кДж/моль.

Опираясь на полученные данные, авторы произвели расчет процессов образования и растворения гидросиликата кальция C_2SH_2 , который определяет важнейшие физико-механические свойства цементных систем на основе портландцемента.



Определим изменение свободной энергии при распаде этого гидросиликата на ионы:

$$\Delta G_{\text{p}}^0 = 2\Delta G_{\text{CaOH}^+} + \Delta G_{\text{HSiO}_3^-} + \Delta G_{\text{OH}^-} - \Delta G_{\text{C}_2\text{SH}_2} = 11,6 \text{ ккал/моль.}$$

Известно, что изменение свободной энергии связано с константой равновесия процесса K_{p} следующим соотношением:

$$\Delta G_{\text{p}} = -RT \ln K_{\text{p}}. \quad (2)$$

Отсюда получаем:

$$\lg K_{\text{p}} = -\frac{11,6}{1,364} = -8,5. \quad (3)$$

В связи с этим на основе анализа справочных [1-4] и экспериментальных данных авторы установили следующие константы диссоциации кремневых кислот:

$$\begin{aligned} \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{p.}): \quad K_1 &= 10^{-9,8}; \quad K_2 = 10^{-12}; \\ &K_3 = 10^{-13,6}; \quad K_4 = 10^{-14,4}; \\ \text{H}_2\text{SiO}_3(\text{p.}): \quad K_1 &= 10^{-9,6}; \quad K_2 = 10^{-11,7}. \end{aligned}$$

На основе этих данных были рассчитаны численные значения изобарно-изотермических потенциалов нейтральных молекул и ионов кремневых кислот в водных растворах, которые приведены ниже.

Для ортокремневой кислоты:

Была принята следующая величина изобарно-изотермического потенциала:

для $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (C_2SH_2 по номенклатуре Богга или CSH-II по номенклатуре Тейлора):

$$\Delta G_{\text{f} 298}^0 = -640,0 \text{ ккал/моль} (-2677,8 \text{ кДж/моль});$$

Представляет теоретический и практический интерес величина равновесной растворимости этого соединения, т.к. она определяет защитные свойства цементной матрицы бетонов по отношению к стальной арматуре, а также стойкость изделий к коррозии выщелачивания. Для этого рассмотрим реакцию:

Из (1) получим:

$$K_{\text{p}} = [2\text{CaOH}^+]^2 \cdot [\text{HSiO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{C}_2\text{SH}_2]. \quad (4)$$

Из (3) и (4) следует:

$$\lg K_{\text{p}} = \lg(4 \cdot [\text{CaOH}^+]^2 \cdot [\text{HSiO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]) = = 0,6 + 4 \cdot \lg[\text{C}_2\text{SH}_2] = -8,5;$$

$$4 \cdot \lg[\text{C}_2\text{SH}_2] = -9,1; \quad \lg[\text{C}_2\text{SH}_2] = -2,275;$$

$$[C_2SH_2] = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; [CaOH^+] = 2 \cdot 5,3 \cdot 10^{-3} \cdot 56 = 0,594 \text{ г/л (по CaO)}.$$

Полученное значение, равное 0,594 г/л или $1,03 \cdot 10^{-2}$ моль/л в пересчете на CaO, представляет собой численное значение активности ионов кальция в жидкой фазе суспензии двухосновного гидросиликата кальция.

В литературных источниках [1] приведены величины растворимости S гидросиликатов кальция, которые вдвое больше приведенной величины.

Известно, что $a = K_a \cdot C$, где K_a – коэффициент активности ионов, который зависит от ионной силы раствора μ :

$$\mu = \sum C_i \cdot Z_i^2$$

где Z – заряд иона.

$$K_a CaOH^+ = 0,62; \quad K_a HSiO_3^- = 0,62; \quad K_a OH^- = 0,88.$$

Теперь можно рассчитать концентрации ионов в жидкой фазе суспензии C_2SH_2 :

$$C_{CaOH^+} = \frac{0,594}{0,62} = 0,96 \text{ г/л (по CaO)}; \quad C_{HSiO_3^-} = \frac{0,0053 \cdot 60}{0,62} = 0,5 \text{ г/л (по SiO}_2\text{)};$$

С точки зрения поученного результата приведенное в [1] значение равновесной растворимости другого двухосновного гидросиликата кальция – гиллебрандита $C_2SH(B)$, равное 23,24 ммоль/л по CaO, т.е. 1,301 г/л, трудно признать достоверным, т.к. гидросиликат кальция C_2SH_2 образуется и устойчив при температуре до 100 – 120 °С, а гиллебрандит – при $t \geq 150$ °С, поэтому $C_{C_2SH_2} > C_{C_2SH(B)}$.

Рассчитаем pH жидкой фазы двухосновного гидросиликата кальция:

$$a_{OH^-} = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$C_{OH^-} = \frac{0,0053}{0,88} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$\lg C_{OH^-} = -2,22; \quad pH = 11,78 \approx 11,8.$$

Этот результат удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением 11,9 [1].

Экспериментальное значение концентрации SiO_2 в жидкой фазе высокоосновных гидросиликатов кальция $C_3S_2H_3$ и C_2SH_2 не превышает 0,01 – 0,02 г/л, что на порядок ниже расчетной величины. Это расхождение объясняется повышенной склонностью кремнекислоты к полимеризации с образованием малорастворимых соединений.

В данном случае для расчета ионной силы раствора необходимы численные значения равновесных концентраций всех ионов, образующихся при растворении гидросиликата кальция C_2SH_2 . Нам же известны лишь активности этих ионов.

Для преодоления этого затруднения рекомендуется в уравнении (6) $C_i = a_i$ [6].

Авторы полагают, что это дает слишком грубое приближение. Для более точного расчета ионной силы жидкой фазы системы гидросиликат кальция C_2SH_2 – вода принимаем во внимание, что растворимость последнего ниже, чем у гидроксида кальция (1,13 г/л). Примем округленно $C_{C_2SH_2} \approx 1$ г/л, что почти в полтора раза больше, чем величина активности ионов $CaOH^+$. При этом $C_{CaOH^+} \approx 1,59 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{HSiO_3^-} \approx 7,95 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{OH^-} \approx 7,95 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\mu = 0,0172$.

Из [7] получим:

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов/ В.И.Бабушкин, Г.М.Матвеев, О.П. Мчедлов – Петросян // М.: Стройиздат, 1986. – 406 с.
2. Карпов, И.К. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии/ И.К. Карпов // М.: Наука, 1968. – 143 с.
3. Наумов, Г.Б. Справочник термодинамических величин/ Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский // М.: Атомиздат, 1971. – 231 с.
4. Булах, А.Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов / А.Г. Булах, К.Г. Булах //Л.: Недра, 1978. – 170 с.
5. Урусов, В.С. Энергетическая кристаллохимия/ В.С. Урусов//М.: Наука, 1975.– 335 с.
6. Надеинский, Б.П. Теоретические обоснования и расчеты в аналитической химии/Б.П. Надеинский // М.: Высшая школа, 1959. – 442 с.
7. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье // М.: Химия, 1971. – 454 с.
8. Кунилова, И.В. Термодинамические расчеты гидратации природного цеолита сибайского месторождения/ И.В. Кунилова// электронный ресурс <http://www.giabnline.ru/files/Data/2008/8/22>.