

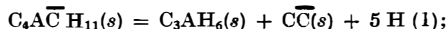
DETERMINING THE STANDARD ENTHALPY OF FORMATION,
GIBBS' ENERGY OF FORMATION AND ABSOLUTE ENTROPY
OF $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$

VLADIMÍR ŠATAVA

*Institute of Chemical Technology, Department of the Technology of Silicates
Suchbátarova 5, 166 28 Prague 6*

Received 1. 4. 1986

The method of differential hydrothermal analysis (DHA) was used to determine the equilibrium temperature and reaction enthalpy of the reaction



$$T_r = (403 \pm 2) \text{ K and } \Delta_r H^\circ = (52.42 + 2.09) \text{ kJ mole}^{-1}.$$

From these values, the standard enthalpy of formation for $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}(\text{s})$

$$\Delta_f H^\circ (298 \text{ K}) = (-8204.0 \pm 2.1) \text{ kJ mole}^{-1},$$

entropy

$$S^\circ (298 \text{ K}) = 689.48 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1},$$

and standard Gibbs' energy of formation

$$\Delta_f G^\circ (298 \text{ K}) = -7300 \text{ kJ mole}^{-1},$$

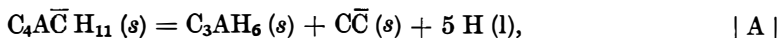
were calculated.

Evidence for the reliability on the data measured was presented.

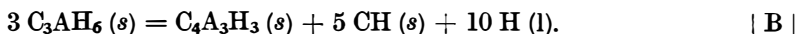
INTRODUCTION

Hydrated calcium carboaluminate, having the composition $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$, was first studied by Turriziani and Schippa [1]. The exact crystallographic study by Fischer and Kuzel [2] showed that $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$ forms triclinic crystals with $a_0 = 5.78 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $b_0 = 5.74 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $c_0 = 7.86 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $\alpha = 92.61 \text{ deg.}$, $\beta = 101.96 \text{ deg.}$ and $\gamma = 120.09 \text{ deg.}$ The phase plays a significant part in the chemistry of cement [3]; however, its thermodynamic data have so far been lacking.

The possibility of direct measurement is provided by the reaction



which can be effected under the conditions of DHA and shows an endothermal peak over the temperature range of 130—150 °C. The reaction



then takes place over the temperature range of 250—300 °C.

Experimental

Material

$\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$ was prepared by reacting C_3A with a small excess of AR purity precipitated calcite in aqueous suspension. The suspension was agitated for a week at 20 °C in a polythene vessel. The product, a mixture of calcite and $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$, was filtered,

*) Use is made of the symbols common in the chemistry of cement, C — CaO, $\bar{\text{C}}$ — CO_2 , A — Al_2O_3 , H — H_2O .

washed with alcohol and dried at 60 °C in air. The content of $C_4\bar{A}C\bar{H}_{11}$ was determined analytically.

Method

Use was made of the DHA apparatus and method described in earlier publications [4, 5].

Results

The equilibrium temperature of reaction |A| was determined by extrapolating the dependence of the onset of the endothermic peak on the heating rate θ towards the $\theta \rightarrow 0$ value. Thus the value $T_r = 403 \pm 2$ K was found. Using planimetric determination of the peak area and powdered tin as internal standard, the mean value of the reaction enthalpy for reaction |A| was established from six determinations:

$$\Delta_r H^\circ = (52.40 \pm 2.09) \text{ kJ mole}^{-1}.$$

On the assumption of zero ΔC_p of reaction |A|, the found value of $\Delta_r H$ (403 K) = $\Delta_r H$ (298 K), and the value of standard enthalpy of formation of $C_4\bar{A}C\bar{H}_{11}$ was calculated by means of tabellated standard enthalpies of formation of the substances involved:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ (C_4\bar{A}C\bar{H}_{11}, 298 \text{ K}) &= \Delta_f H^\circ (C_3AH_6) + \Delta_f H^\circ (C\bar{C}) + 5 \Delta_f H^\circ (H) - \Delta_r H^\circ = \\ &= (-5514 - 1207.5 - 1430.1 - 52.42) \text{ kJ mole}^{-1} = \\ &= (-8204.0 \pm 2.1) \text{ kJ mole}^{-1}. \end{aligned} \quad (1)$$

The reaction entropy will be

$$\Delta_r S (298 \text{ K}) = \frac{\Delta_r H}{T_r} + \frac{52.42 \text{ kJ mole}^{-1}}{403 \text{ K}} = 130.09 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1} \quad (2)$$

Then

$$\begin{aligned} S^\circ (C_4\bar{A}C\bar{H}_{11}) &= S^\circ (C_3AH_6) + S^\circ (C\bar{C}) + 5 S^\circ (H) - \Delta_r S^\circ = \\ &= (376.81 + 92.95 + 349.8 - 130.09) \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1} = 689.48 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}. \end{aligned} \quad (3)$$

From the values obtained it follows that

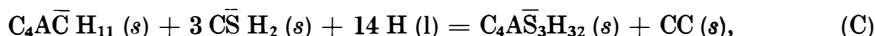
$$\Delta_r G (298 \text{ K}) = (52,420.00 - 298 \times 130.09) \text{ J mole}^{-1} = 13,653.18 \text{ J mole}^{-1} \quad (4)$$

and the standard Gibbs' energy of formation of $C_4\bar{A}C\bar{H}_{11}$ was again calculated with the use of tabellated values of $\Delta_f G^\circ$:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ (C_4\bar{A}C\bar{H}_{11}, 298 \text{ K}) &= \Delta_f G^\circ (C_3AH_6) + \Delta_f G^\circ (C\bar{C}) + 5 \Delta_f G^\circ (H) - \Delta_r G^\circ = \\ &= (-4969.73 - 1129.6 - 1186.84 - 13.65) \text{ kJ mole}^{-1} = -7300 \text{ kJ mole}^{-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

The reliability of the $\Delta_f G^\circ$ value found can be assessed on the basis of the following data:

(1) For the reaction

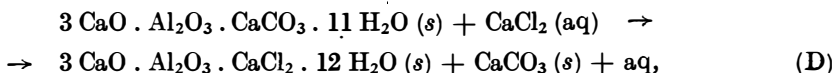


at 298 K, using the calculated value of $\Delta_f G^\circ (C_4\bar{A}C\bar{H}_{11})$, one obtains the change in Gibbs' reaction energy

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ &= (-15,156.2 - 1129.51 + 7299.60 + 5390.80 + 3560.24) \text{ kJ mole}^{-1} = \\ &= -35.06 \text{ kJ mole}^{-1}, \end{aligned} \quad (6)$$

which is negative and the reaction is still thermodynamically feasible. This is in agreement with experimental experience [6]. It has been proved by X-ray analysis as well as by DHA that the reaction proceeds, and actually very rapidly.

(2) Likewise, for the reaction



as

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_f G^\circ (3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}) + \Delta_f G^\circ (\text{CaCO}_3) - \\ &- \Delta_f G^\circ (3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}) - \Delta_f G^\circ (\text{CaCl}_2 \text{ aq}) = \\ &= (-7299.68 - 1207.68 + 7300.00 + 815.92) \text{ kJ mole}^{-1} = \\ &= -391.44 \text{ kJ mole}^{-1}, \end{aligned} \quad (7)$$

the result is in agreement with the fact that reaction (D) proceeds spontaneously, as has been proved experimentally by phase analysis, diffractographically and by DHA.

References

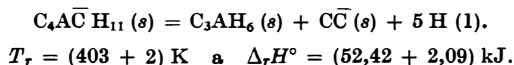
- [1] Turriziani R., Schippa G.: *Ric. Sci.* 26, 2792 (1956).
- [2] Fischer R., Kuzel R. J.: *C.C.R.* 12, 517 (1982).
- [3] Taylor R. F. W.: *The Chemistry of Cements*, Acad. Press, London (1962).
- [4] Šatava V., Vepřek O.: *J. Am. Cer. Soc.* 58, 357 (1973).
- [5] Šatava V.: *Silikáty* 30, 1 (1986).
- [6] Zhang F., Zhou Z., Lou Z.: *Solubility Product and Stability of Ettringite*. 7. Int. Congress on Chemistry of Cements, Paris 1980.

STANOVENÍ STANDARDNÍ SLUČOVACÍ ENTALPIE, GIBBSOVY ENERGIE A ABSOLUTNÍ ENTROPIE 3 CaO · Al₂O₃ · CaCO₃ · 11 H₂O

Vladimír Šatava

Vysoká škola chemicko-technologická, katedra technologie silikátů, 166 28 Praha

Metodou DHA (diferenční hydrotermální analýza) byla stanovena rovnovážná teplota a reakční entalpie reakce



Za předpokladu, že vliv tlaku na rovnováhu a rozdíl měrného tepla produktů a výchozích látek lze zanedbat, byla z naměřených dat vypočtena termodynamická data pro $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$:

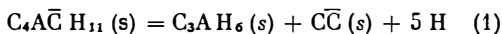
$$\Delta_f H^\circ = (-8204,0 \pm 2,1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad S^\circ = 698,48 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{a} \quad \Delta_f G^\circ = -7300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ВЕЛИЧИН
ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА ОБРАЗОВАНИЯ,
ЭНЕРГИИ ГИПСА И АБСОЛЮТНОЙ ЭНТРОПИИ
 $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$

Владимир Шатава

*кафедра технологии силикатов Химико-технологического института,
16628 Прага*

С помощью метода ДНА (дифференциальный гидротермический анализ) установили равновесную температуру и тепловой эффект реакции



$$T_r = (403 \pm 2) \text{ K} \text{ и } \Delta_r H^\circ = (52,42 + 2,09) \text{ кДж.}$$

Предполагая, что влиянием давления на равновесное состояние и разностью удельной теплоты и исходных веществ можно пренебрегать, рассчитали на основании измеренных данных термодинамические данные для $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}} \text{H}_{11}$:

$$\Delta_f H^\circ = (-8204,0 \pm 2,1) \text{ кДж.мол}^{-1}, \quad S^\circ = 698,48 \text{ Дж. K}^{-1}\text{мол}^{-1} \text{ и } \Delta_f C^\circ = -7300 \text{ кДж.мол}^{-1}.$$

CERAMICS AND CIVILIZATION VOL I. ANCIENT TECHNOLOGY TO MODERN SCIENCE. (Keramika a civilizace. Přínos starověké technologie moderní vědě.) Redakce W. D. Kingery 341 str. vč. obr., The American Ceramic Society, Inc. Columbus, Ohio USA. 1985.

Tento první svazek zahajuje řadu publikací, které se budou zabývat prehistorií a historií vědy a umění v oboru nekovových materiálů vyráběných zároveň technologií. Do prvního svazku zařadil W. D. Kingery, profesor MIT, který se ujal redakce, referáty, které byly předneseny na 86. výroční schůzi Americké keramické společnosti v květnu roku 1984, a rozdělil je do tří sekcí. První sekce shrnuje poznatky v technologiích keramické výroby ve starověku, ke kterým došla archeologie za použití nejmodernějších experimentálních technik. Následující názvy referátů vypovídají samy o této zajímavé tematicce. „Technologie a styl starověké keramiky“ (R. P. Wright), „Technologie a typologie egyptské keramiky“ (J. Bourrian), „Poznámky o některých jilech užívaných v keramické výrobě ve starověké Nubii“ (B. Williams, W. Williams a J. Mc-Millan), „Etnoarcheologie keramické výroby v hornoegyptských městech“ (P. Lacovara), „Cihláři v Babylonu“ (F. R. Mason), „Sociálně podmíněný styl keramiky v neolitickém Peloponězu“ (T. Cullen), „Analytický výklad technologického vývoje keramiky v oblasti Mississippi“ (C. J. Klemptner a P. F. Johnson) a „Technika a technologie keramiky Mayů“ (P. M. Rice).

Druhá sekce referátů se týká historie vývoje technologie hrnčářského zboží, porcelánu a terakoty: „Vývoj hrnčářství a technologie keramiky v Číně“ (Li Jiazhi); „Původ a vývoj tradičních čínských glazur a dekorativních keramických barev“ (Zhang Fukang), „Změny mikrostruktury a složení keramiky za dynastie Pre-song, Song a Yuan (P. Vandivez, W. D. Kingery), „Španělská keramika 13. až 18. století“ (A. Jornet, M. J. Blackman a J. S. Olin). „Výroba měkkého porcelánu ve Vincennes, podle knih Hellotových“ (A. d'Albis). „Vývoj měkkého porcelánu v Evropě“ (W. D. Kingery a D. Smith), „Konstituce dekorativní anglické keramiky „Coade stone“, (I. C. Freeston, M. Bimson a M. S. Tite).

Poslední sekce obsahuje dva referáty z historie keramické vědy a inženýrství: „Keramické patenty: Historie vývoje“ (O. J. Whitteman) a „Historie vývoje vědy o slinování“ (J. E. Burke).

Z názvů článků je zřejmé, že kniha přináší mnoho zajímavých informací pro každého keramika.

V. Šatava