

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Гипотеза: остов минералов вяжущих, энергия межатомных связей которого больше энергии межатомных связей растворителя (воды затворения), не растворяясь, трансформируется в остов новообразований и конечного продукта.

Расчет ведем на 1 кг вяжущих: высокопрочного гипса (ВПГ) полуводного гипса (ПВГ) строительной извести (СИ), известково-кремнеземистого вяжущего (ИКВ) и портландцемента (ПЦ). Условно принято: все минералы вяжущих вступают в реакцию с водой затворения. Учтено, что потенциальная энергия межатомных связей (м.а.с.) молекулы воды (Н-О-Н) равна 969,3 кДж/моль [1], а одной связи Н-О 484,7 кДж/моль. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Сделана попытка классифицировать м.а.с. по величине их энергии, преобразующейся от исходного сырья до конечного продукта. При этом считаем, что речь должна идти о минеральных горных породах и их производных, применяемых в бетоне. Учитываем и то, что чем короче м.а.с., тем выше их энергия и тем плотнее и прочнее продукт. И тогда, сопоставляя среднюю плотность бетона (2400 кг/м^3), со средней плотностью горных пород планеты Земля (около 5500 кг/м^3), считаем эту разницу как скрытый резерв для перспективного роста свойств бетона. Потому предложено для минеральных вяжущих классифицировать м.а.с. по величине энергии, в кДж/моль: очень слабые – до 500, слабые – 500-1500, средние – 1500-3000 и сильные – более 3000. Результаты расчетов сводим в табл. 2.

Тепловой эффект (T_3) повышается по мере перехода от моно- (ВПГ, СИ) к полиминеральным вяжущим веществам (ИКВ и ПЦ). По величине условного расхода топлива СН_4 ($T_{\text{СН}_4}$) можно вести расчет затрат энергии на тепловую обработку бетона по разным режимам. Известно, что и физико-технические показатели, особенно водостойкость, также повышаются в этом же порядке: первые характеризуются наличием очень слабых (56-64%) и слабых (36-44%) м.а.с. и отсутствием других связей. У ИКВ и ПЦ уменьшается в 2 раза количество очень слабых связей, повышается количество слабых, появляются средние, а у ПЦ и сильные связи. У ИКВ и ПЦ средние связи дают Si, Fe, а сильные – Al. Гидравлические свойства цементных вяжущих определяются тем, что они имеют атомы металлов Si, Fe, Al и др. потенциальная энергия связей которых выше аналогичной у атомов H_2O . Они более стойки в воде. Гидравлические свойства гипсовых вяжущих определяются наличием в 3 раза большего количества очень слабых связей S-O, энергия которых меньше аналогичной молекул растворителя H_2O . Они менее стойки в воде. Известь молотая гасится в гидратную, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, со слабыми связями Ca-O, противостоящими растворимости в очень слабых связях воды, но трансформируясь в среде углекислого газа в CaCO_3 , приобретает еще большее количество очень слабых связей C-O (360 кДж/моль), что еще понижает водостойкость. А если учесть, что у 1 кг гипса таких связей ($485 \cdot 10^{23}$ шт) в 4,5 раза больше чем в 1 кг извести ($108 \cdot 10^{23}$ шт.), то станет ясно, почему водостойкость извести меньше гипса.

Таблица 1.

Преобразование энергии м.а.с. 1 кг минеральных вяжущих веществ

Расход минералов и энергии м.а.с.			Приход гидроминералов и э.м.а.с.		
Минералы (сырье)	Энергия связей		Гидроминералы (новообраз-ния)	Энергия связей	
	кДж/моль	кДж		кДж/моль	кДж
Высокопрочный гипс. Гидратация: $\text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}_{\text{x.c.}} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					
CaSO_4	4041	32751	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8660	49421
$\text{H}_2\text{O}_{\text{x.c.}}$	969,3	14200			
Расход энергии связей		46951	Приход энергии связей		49421
Полуводный гипс. Гидратация: $2(\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O}_{\text{x.c.}} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	4525,5	32629	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8660	44801
$\text{H}_2\text{O}_{\text{x.c.}}$	969,3	9984			
Расход энергии связей		42634	Приход энергии связей		44801
Строительная известь. Этап 1. Гидратация извести: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}_{\text{x.c.}} = \text{Ca}(\text{OH})_2$					
CaO	1075,6	19296	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	3121	59875
$\text{H}_2\text{O}_{\text{x.c.}}$	969,3	17393			
Этап 2. Карбонизация гидратной извести: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$					
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	3121	59875	CaCO_3	3624,5	65024
CO_2	1071,8	19228	H_2O	969,3	17393
Расход энергии связей		55917	Приход энергии связей		82417
Известково-кремнеземистое вяжущее. Этап 1. Гашение извести: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}_{\text{x.c.}} = \text{Ca}(\text{OH})_2$					
CaO	1075,6	7701	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	3121	23897
$\text{H}_2\text{O}_{\text{x.c.}}$	969,3	6942			
Этап 2. Силикатизация гидратной извести: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$					
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	3121	23896	$\text{C}_2\text{SH} + \text{CSH}$	10515	63698
SiO_2	3722	26650			
Расход энергии связей		50546	Приход энергии связей		63698
Портландцемент					
C_2S	9861	10334	CH	3121	10455
C_3S	13850	36509	CSH	10515	2829
C_3A	24693	21730	CSH_2	11486	12336
C_4AF	41083	11380	C_2SH	12667	3407
CsH_2	8660	2780	C_2SH_2	13637	18437
$\text{H}_2\text{O}_{\text{x.c.}}$	969,3	19803	$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$	24154	16328
			C_3AH_6	30509	8665
			$\text{C}_3\text{ACs}_3\text{H}_{32}$	84354	12366
			C_3FH_6	26510	3711
			C_4FH_{13}	35446	5069
Расход энергии связей		85448	Приход энергии связей		93603

Таблица 2.

Количественные показатели э.м.а.с. 1 кг минеральных вяжущих

Свойства	ВПГ	ПВГ	СИ	ИКВ	ПЦ
$T_э$, кДж	2470	2167	49686	23695	8155
$T_э$, кДж/моль	337	360	2770	7162	1054
T_{CH_4} , м ³	0,07	0,06	1,39	0,62	0,23
Колич-во связей, %:					
- очень слабых	64	56	24	12	48
- слабых	36	44	76	30	28
- средних	0	0	0	58	21
- сильных	0	0	0	0	3
Двойных связей, %	13/6	17/8	42/7	29/12	5/0

Примечание: числитель - в исходном сырье;
знаменатель - в конечном продукте.

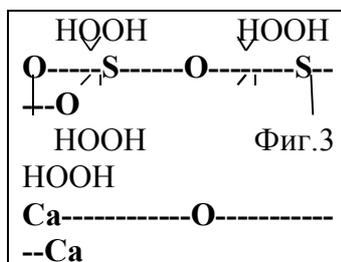
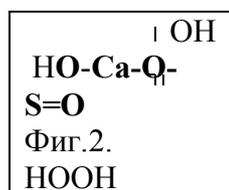
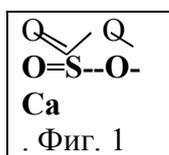
Металлы с сильными связями (Si, Al, Fe, Ca) также, синтезируя друг с другом, могут входить в состав остова новообразований. Отсюда очевидно, что получать бетон заданных свойств это значит подбирать исходное сырье с соответствующей величиной потенциальной энергии м.а.с.. Например, добавка микрокремнезема с достаточно сильными связями Si-O, повышает прочность бетона.

Двойные связи в исходном сырье частично или полностью (как у цемента) трансформируются в одиночные конечного продукта, что понижает как энергию м.а.с., так и прочность материала. Четко прослеживается: скорость растворения минералов определяет скорость схватывания и твердения вяжущего.

При потенциальной энергии м.а.с. минералов вяжущего Ca-O (1075,6 кДж/моль), Si-O (1861 кДж/моль), Fe-O (2373,3 кДж/моль), Al-O (3080 кДж/моль) величины которых больше потенциальной э.м.а.с. H-O (484,7 кДж/моль), остов минералов, например C₂S, остается остовом новообразований, например C₂SH₂, и конечного продукта.

Подтверждением правильности гипотезы – высказывание Д.И. Менделеева [2]: «Гидравлические свойства цементов определяются тем, что в них находятся могущие соединяться с водой и образовывать гидратные, водой не изменяющиеся, соединения». Свидетельство этому и одинаковые ИК – спектрограммы [3] минерала β – C₂S (с.35, рис. 1.8, кривая 1) и новообразования (кривые 2 - 6) в возрасте до 1 года, у которых и остов одинаков.

Гипотеза: остов минералов вяжущих, энергия межатомных связей которого меньше энергии межатомных связей растворителя (воды затворения), растворяется и трансформируется в функциональные группы и, частично, в остов новообразований и конечного продукта.



Так, графическое изображение гипса (фигура 1) как исходного вещества вяжущего, у которого связи S-O (420 кДж/моль) слабее энергии связей воды H-O (484,7 кДж/моль) Последние, внедряясь в молекулу гипса, удлиняют, а затем и разрывают очень слабые связи S-O. Это и есть процесс растворения гипса, а в процессе синтеза растворенных

веществ формируется остов (жирный шрифт) новообразований (фигура 2), а из них остов конечного продукта (фигура 3). Более прочные двойные связи трансформируются в очень слабые одиночные. При этом очень слабые связи S-O и H-O оттесняются более сильными связями на периферию остова новообразований, а затем и конечного продукта и выполняют роль функциональных групп, (фигуры 1-3 обычный шрифт).

Что же определяет судьбу современного строительства на базе минеральных вяжущих веществ? Общее количество атомов кислорода и водорода 76-83% и только 17-25% представлены атомами металла, энергия связи которых в разы больше энергии атомов связи водорода и кислорода, таблица 3. Кислород (родящий кислоту) присутствует в твердом теле в количестве от 32 до 50% и возможное возникновение кислоты противоречит нашему желанию иметь в бетоне щелочную среду. Очевидно, он больше необходим для окислительно-восстановительных процессов. Водород (родящий воду) в количестве 12-45% также противоречит нашему желанию иметь в бетоне производителя воды, так как чем ее больше, тем выше пористость и ниже прочность твердого тела. К тому же вода-среда всегда порождает больше негатива: размягчение, перекристаллизация и др.

При синтезе атомов и молекул мгновенно возникают разные по величине м.а.с. Например, синтез металлов $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv$, характеризуется тем, что связь Si-O имеет энергию 1861 кДж/моль, а связь Al-O – 3080 кДж/моль, т.е. атом кислорода с разных сторон подвержен разной по величине энергии м.а.с.– эффект «перетягивания каната». Вокруг атома кислорода, из-за разных по величине зарядов, мгновенно возникает разность потенциалов энергии связей Si и Al и неустойчивость из-за разной их валентности. Возможно атом водорода

Таблица 3. Атомарное содержание минеральных вяжущих

Вид атома	Вид вяжущего и количество атомов, $n \cdot 10^{23}$, шт. (%)				
	ВПГ	ПВГ	ИВ	ИКВ	ПЦ
Ca	44,1/8,3	41,4/8,3	108/9,1	86,1/17	74,7/11,3
Si				42,3/7,9	26/3,9
Fe					3,4/0,5
Al					5,8/0,9
S	44,1/8,3	41,4/8,3			3,4\0,5
C			108/9,1		
H	176/33,3	166/33,3	432/12,5	172/44	254/44,7
O	265/50,1	248/50,1	540/45,5	237/32,2	297/38,2
$\Sigma\text{H+O, \%}$	(83)	(83)	(82)	(76)	(83)

Примечание: числитель-количество, шт; знаменатель-то же, %.

(H), как электронейтральная частица, находясь вблизи избытка энергии м.а.с. этих и других атомов, способен проявить тот знак заряда, который нужен для стабилизации (сведения к минимуму $\Delta E=3080-1861$) разнородных по величине связей вокруг атома кислорода. Молекула водорода (H_2) тоже как электронейтральная частица в присутствии избытка энергии может трансформироваться в пару H^+ и H^- и выполнять роль стабилизатора энергии м.а.с. Причем не маловажен и тот факт, что речь идет о количестве воды, которое поставляет только химически связанная $\text{H}_2\text{O}_{\text{х.с.}}$. Фактически же бетонные смеси затворяются значительно большим количеством воды с учетом обеспечения требуемой удобоукладываемости их. Поэтому количество атомов H и O может удвоиться.

Таким образом, определяющим в конструировании твердого тела является энергия м.а.с. минерального сырья и растворителя. Их взаимодействие (в системе «бетон-среда»)

и есть первооснова разрушения твердого тела. Примером может служить «эффект Ребиндера», рожденный народной мудростью «коси коса – пока роса», отражающий адсорбционное разупрочнение и даже разрушение горной породы. Изучая труды школы П.А.Ребиндера и анализируя их результаты возникает гипотеза: если потенциальная энергия межатомных связей поверхностно-активного вещества (ПАВ) равна или больше потенциальной энергии межатомных связей разрушаемой горной породы, то при малых концентрациях ПАВ горная порода подчиняется законам адсорбционного диспергирования, а при повышенных концентрациях – законам хемосорбционного упрочнения горной породы атомами ПАВ. Так, П.А.Ребиндер [4] пишет «...максимальный эффект адсорбционного понижения твердости наблюдается при некоторой средней концентрации растворов электролитов; при дальнейшем повышении концентрации эффект заметно падает», с.268, Очевидно, при малых концентрациях сильные связи ПАВ удлиняют (ослабляют) энергию более слабых связей функциональной (поверхностной) группы и частично остова горной породы, физически ослабляя последнюю. При высоких концентрациях сильные связи ПАВ химически внедряясь в остов заменяют слабые связи горной породы, упрочняя последнюю. Или «...чем выше валентность электролита, тем резче обнаруживается эффект при диспергировании», с.255. Известно, чем выше валентность, тем выше и энергия м.а.с. электролита, разрывающая слабые м.а.с. горной породы, заменяя их на сильные.

Выводы. Предложена классификация величины потенциальной энергии межатомных связей минеральных вяжущих веществ. Воздушные вяжущие (гипс, известь) состоят из очень слабых S - O и H - O (72-75%) и слабых Ca - O (25-27%) межатомных связей. Известково-кремнеземистое вяжущее включает 27% средних Si - O, а портландцемент имеет 3% сильных связей (Fe - O и Al - O). На атомарном уровне бетон состоит из атомов кислорода и водорода (76-83%) и атомов металла (17-24%). Знание изложенного, умение заменять слабые связи на сильные – путь к подбору состава исходного сырья и конструированию конечного продукта заданных свойств.

Литература

1. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов /Т.В. Кузнецова, И.В.Кудряшов, В.В.Тимашов –М.: Высш.шк., 1989. -384 с.
2. Менделеев Д.И. Основы химии / - М.: - Госхимиздат. - 1948.
3. Будівельне матеріалознавство: Підручник. За ред. д.т.н., проф. П.В. Кривенко – К.: ТОВ УВПК «ЕксОб» 2004. – 704 с.
4. Исследования в области прикладной физико-химии поверхностных явлений. Под ред.Ребиндера П.А. Тр. Цветмаша -М-Л.: 1935. -300с.