

## Pomiar i interpretacja ciepła hydratacji siarczanów wapniowych

Czesław Ostrowski i Halina Frej

W artykule przedstawiono wyniki pomiarów ciepła hydratacji dla gipsów półwodnych za pomocą mikrokalorymetru różnicowego typu BMR skonstruowanego w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie. Przebieg procesu hydratacji przedstawiono w funkcji czasu, porównano wartości ciepła hydratacji dla odmian  $\alpha$  i  $\beta$   $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ . Stwierdzono, że odmiana  $\alpha$  posiada niższe ciepło hydratacji niż  $\beta$ .

### 1. Wstęp

Poznanie ciepła hydratacji i przebiegu zjawisk cieplnych w funkcji czasu jest ważne ze względu na:

- obliczenia termodynamiczne. Ciepło hydratacji jest wielkością niezbędną dla wyznaczenia entalpii i entalpii swobodnej,
- kinetykę reakcji. Analiza krzywych kalometrycznych izotermicznych lub quasi — adiabatycznych pozwala na poznanie mechanizmów zachodzących w czasie reakcji uwadniania oraz na określenie wpływu działania modyfikatorów,
- technologię. Ciepło hydratacji może charakteryzować reaktywność faz  $\alpha$  i  $\beta$   $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  oraz ich mieszanin.

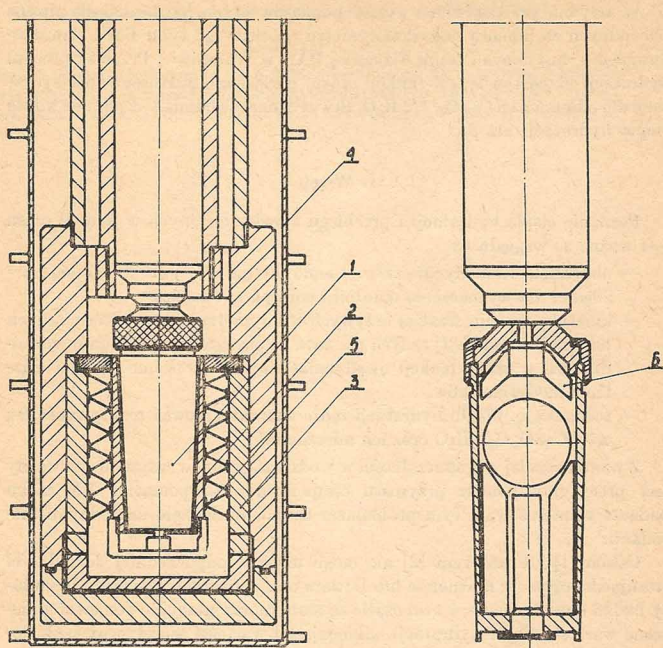
Z powodu małej rozpuszczalności w wodzie siarczanów wapniowych ważny jest precyzyjny pomiar przyrostu temperatury. Na początku XX wieku badacze zainteresowani tym problemem dysponowali mało dokładnymi metodami.

Calson [1] i Chassevent [2] nie mogli uzyskać odpowiedniej dokładności stosując kalorymetr Bertholeta lub Dewara oraz termometr rtęciowy. Rezultaty badań opublikowane w tym czasie są mało reprezentacyjne ponieważ zmierzone wartości ciepła hydratacji odbiegają od wartości teoretycznych. Kalorymetry skonstruowane w National Bureau of Standart w USA, dla ciepła hydratacji cementów umożliwiły Newmanowi i Wellsowi [3] pomiary ciepła hydratacji różnych faz układu  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . W dwa lata później Sauthard [4] uzyskał wartości zgodne z opublikowanymi przez Newmana i Wellsa. Ulepszona w ciągu 40 lat technika pomiarów kalometrycznych umożliwia dokładniejsze pomiary hydratacji ciał stałych. Mikrokalorymetr Calveta [5] daje możliwość pomiaru różnicy temperatur rzędu  $10^{-4}$  a Zielenkiewicza [6]  $10^{-40}$  K.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Opis aparatury

Mikrokalorymetr różnicowy typu BMR skonstruowany w IChF PAN służy do pomiaru małych efektów cieplnych długo i krótko trwałych [6]. Składa się on z dwóch zestawów mikrokalorymetrycznych, umieszczonych w termostacie wodnym, którego wahania temperatury nie przekraczają  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{K}$ . Pojedynczy zestaw mikrokalorymetryczny składa się ze stożkowego naczynia pomiarowego 1 (Rys. 1) o pojemności około  $30 \text{ cm}^3$  umieszczonego



Rys. 1 Schemat pojedynczego zestawu mikrokalorymetru

w metalowej osłonie wewnętrznej 2. W niewielkiej odległości od tej osłony (8 mm) znajduje się blok miedziany 3, który stanowi osłonę zewnętrzną zestawu kalorymetrycznego. Blok 3 umieszczony jest w pojemniku 4, zanurzonym bezpośrednio w termostacie wodnym. Pomiędzy osłoną wewnętrzną naczynia

pomiarowego i wewnętrzną ścianką bloku (osłony zewnętrznej) rozpięty jest spiralny 117 spoinowy termostot miedź — konstantan 5. W mikrokalorymetrze BMR termostat wodny spełnia rolę osłony z termoregulacją, zaś pojemnik 4 i blok 3 — rolę płaszczy inercyjnych. Taka konstrukcja układu kalorymetrycznego umożliwia odczyt najmniejszych zmian temperatury mikrokalorymetru  $2 \cdot 10^{-4} K$  pomimo, że temperatura w termostacie wodnym jest otrzymywana z dokładnością  $1,5 \cdot 10^{-2} K$ .

Zestaw prawy mikrokalorymetru jest zestawem pomiarowym, zestaw lewy jest wzorcowy. Płoch ciepła  $Q$  wydzielonego w mikrokalorymetrze podczas pomiaru kalorymetrycznego oblicza się według równania:

$$Q = k\theta + \alpha \int_{t_1}^{t_2} \theta dt$$

w którym pierwszy składnik prawej strony równania określa ciepło zakumulowane w mikrokalorymetrze, zaś drugi wyraz — ciepło wymienione z osłoną zewnętrzną mikrokalorymetru. W równaniu powyższym poszczególne symbole oznaczają:

- $k$  — stałą układu kalorymetrycznego
- $\theta$  — przyrost temperatury mierzonej za pomocą zmiany siły termoelektrycznej termostosu w mikrokalorymetrze
- $\alpha$  — współczynnik strat ciepłych
- $t$  — czas

W pomiarze kalorymetrycznym badanej przemiany wyznaczone są bezpośrednio wartości  $\theta$  i  $t$ . Wartości  $k$  i  $\alpha$  muszą być określone na podstawie oddzielnego wzorcowania mikrokalorymetru. Współczynnik strat ciepłych jest równy:

$$\alpha = k \cdot \beta$$

gdzie:

- $\beta$  — oznacza stałą oziębień Newtona

## 2.2. Wzorcowanie mikrokalorymetru BMR

Współczynnik strat ciepłych  $\alpha$  zestawu mikrokalorymetrycznego wyznaczono w sposób następujący:

Przez grzałkę umieszczoną w naczyniu pomiarowym wypełnionym wodnym roztworem siarczanu wapnia oraz  $\alpha$  lub  $\beta$  —  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  (takie wypełnienie naczynia pomiarowego stosowano ze względu na opisane niżej pomiary współczynnika i ciepła hydratacji półhydratów) przepuszczono w czasie 4—5 godz. prąd elektryczny o znanym natężeniu. Po tym okresie czasu, potrzebnym na uzyskanie w mikrokalorymetrze stanu równowagi cieplnej (przy stale działającym termostacie) mierzono za pomocą kompensatora prądu stałego, wartość siły termoelektrycznej powstałej na skutek wytworzonej różnicy temperatur. Na podstawie zmierzonej siły termoelektrycznej  $\theta$  i obliczonego ciepła Joule'a

wydzielonego w mikrokalorymtrze, można określić współczynnik strat ciepłych na podstawie zależności:

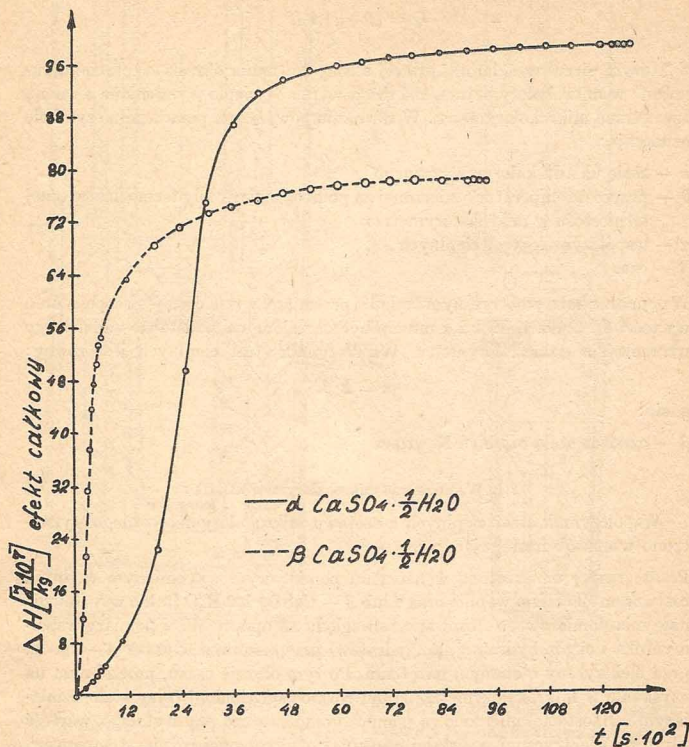
$$\alpha = \frac{14,34 I^2 R}{\theta},$$

gdzie:

I — natężenie prądu w mA

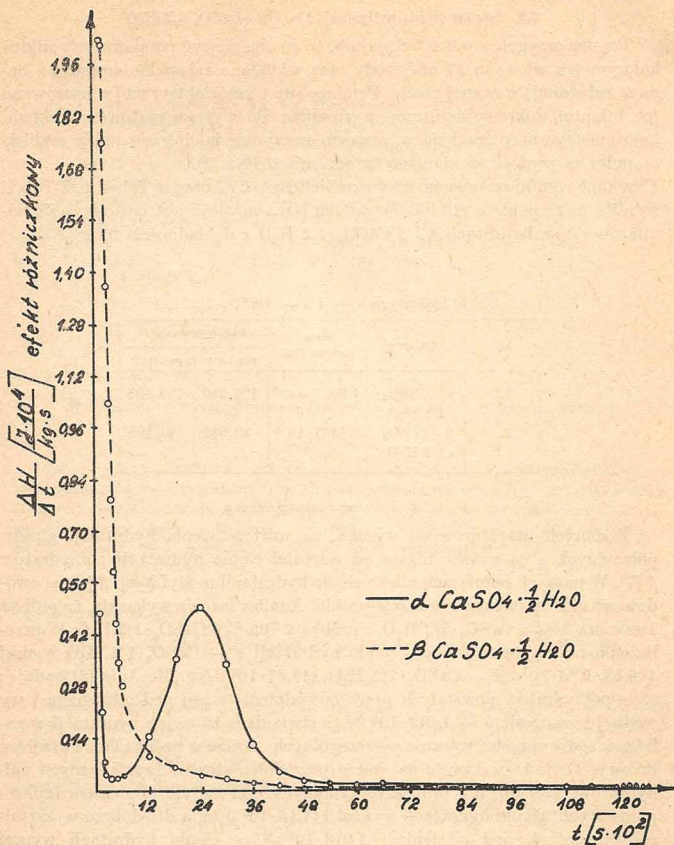
R — rezystancja grzejnika równa 276,3Ω

Wykonano 5 pomiarów wartości współczynnika  $\alpha$ , dla różnych wartości  $\theta$ . Średnia wartość wynosi  $18,17 \cdot 10^{-4} \text{ J min}^{-1} \text{ mV}^{-1}$  i nie zależy od natężenia prądu w granicach błędu pomiaru. Współczynnik strat ciepłych  $\alpha$  zależy od



Rys. 2 Wpływ czasu na efekt całkowity

kształtu geometrycznego naczynia pomiarowego, natomiast nie zależy od rodzaju substancji stosowanej jako wypełnienie tego naczynia. Współczynnik  $\beta$  zależy od rodzaju substancji stosowanej jako wypełnienie naczynia pomiarowego i w zasadzie powinien być każdorazowo wyznaczony dla danej próbki. Współczynnik  $\beta$  wyznaczono dla wypełnienia stosowanego w pomiarach ciepła hydratacji to jest dla  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ . Współczynnik  $\beta$  wyznaczono trzy razy,



Rys. 3 Wpływ czasu na efekt różniczkowy

raz przed pomiarem ciepła hydratacji natomiast dwa razy po dwóch pomiarach ciepła hydratacji. Wartości współczynnika  $\beta$  wyznaczono na podstawie zmiany siły termoelektrycznej termostosu w czasie ostygnięcia mikrokalorymetru. Przeciętna wartość  $\beta = 2,93 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Stwierdzono, że wartość współczynnika  $\beta$  przed i po reakcji hydratacji są podobne i w związku z tym wyznaczanie jego wartości może być wykonywane zarówno przed jak i po reakcji hydratacji.

### 2.3. Pomiar ciepła hydratacji $\alpha$ - i $\beta$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$

Pomiar przygotowano w ten sposób, że do obu naczyń pomiarowych mikrokalorymetru wlewano  $17 \text{ cm}^3$  wody oraz wkładano zatopione ampulki z badaną substancją o znanej masie. Pomiary siły termoelektrycznej rejestrowano (co minutę) mikrowoltomierzem cyfrowym. Po wytermostatowaniu układu kalometrycznego, reakcję w prawym naczyniu inicjowano przez rozbicie ampulki za pomocą specjalnego urządzenia 6 (Rys. 1).

Uzyskane wyniki zestawiono na wykresach Rys. 2 i 3 oraz w Tabeli 1. Z Tabeli wynika, że za pomocą mikrokalorymetru BMR możliwe jest wykonywanie pomiarów ciepła hydratacji  $\alpha$  i  $\beta$   $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  z dokładnością  $0,01\%$ .

Tabela 1

Ciepło hydratacji  $\alpha$  - i  $\beta$  -  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$

Lp.	Substancja	Masa naważki [kg]	Ciepło hydratacji [J]	
			pomiar 1	pomiar 2
1.	$\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$	$4,9996 \cdot 10^{-3}$	102,389	102,368
2.	$\beta - \text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$	$3,4367 \cdot 10^{-3}$	81,082	81,108

### 2.4. Interpretacja wyników

Z danych literaturowych wynika, że wartość ciepła hydratacji gipsów półwodnych  $\alpha$  są zawsze niższe od wartości ciepła hydratacji półhydratów  $\beta$  [7]. W naszych pomiarach niższe ciepło hydratacji modyfikacji  $\beta$  jest spowodowane niedostateczną czystością próbki. Analiza fazowa wykazała, że próbka 1 zawiera  $96\%$   $\alpha$   $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ , a próbka 2  $70,0\%$   $\beta$   $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ . W przeliczeniu na czystą substancję ciepło hydratacji  $\alpha$  -  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  wynosi  $106,58 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$  a  $\beta$  -  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$   $115,87 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$ . Mc Adie [8] badając serię półhydratów powstałych przez odwodnienie gipsu pod ciśnieniem pary wodnej w zakresie  $0 - 1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$  stwierdził, że ciepło hydratacji w zależności od wykrystalizowania poszczególnych odmian w próbkach ma przebieg liniowy. Dane te wskazują na szereg pośrednich stanów krystalicznych półhydratów. Tak np. dla próbek otrzymanych pod małym ciśnieniem (mikroporowatych) ciepło hydratacji wynosi  $141,15 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$  a dla dobrze wykształconych próbek pod ciśnieniem  $1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$  ciepło hydratacji wynosi  $119,26 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$ . Problem ten wymaga dalszych badań.

1. Mikrokalorymetr BMR pozwala na precyzyjny pomiar ciepła hydratacji  $\alpha$ - i  $\beta$ -CaSO<sub>4</sub>·1/2 H<sub>2</sub>O.
2. Stwierdzono, że dobrze wykształcone kryształy  $\alpha$ -CaSO<sub>4</sub>·1/2 H<sub>2</sub>O posiadają niższe ciepło hydratacji niż słabo skryształizowane ziarna  $\beta$ -CaSO<sub>4</sub>·1/2 H<sub>2</sub>O.

## Literatura

1. C. A. Calson — Acad. Sci. Fr., 179, 1041, (1924)
2. L. Chassevent — Ann. Chim., 6, 10, 268 (1926)
3. E. S. Newman, L. S. Wells — J. Res. Nat. Bur. Stand, 20, 285 (1938)
4. J. C. Southard — Ind. Eng. Chem., 70, 442 (1940)
5. E. Calvet, H. Prat — Mikrocalorimetrie Massen-Ed. Paris (1956)
6. A. Zielenkiewicz — *Kalorymetry nieizotermiczne, niediatyczne* I Krajowa Konferencja Kalorymetrii, Zakopane (1973)
7. M. Murat, G. Jeandot — Rev. Mat. Constr., 14, 680 (1973)
8. H. J. Mc Adie — Canad J. Chem., 2, 8, 134 (1964)

Ч. Островски, Х. Фрей

**Измерение и интерпретация теплоты гидратации сульфатов кальция**

Содержание

В статье представлено измерение теплоты гидратации для полуводных гипсов с помощью дифференциального калориметра типа БМР сконструированного в Институте Физической Химии Польской Академии Наук. Протекание процесса гидратации представлено во временной функции, сравнено теплоты гидратации для модификации  $\alpha$  и  $\beta$  CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O. Констатируется, что модификация  $\alpha$  обладает более низким теплом, чем  $\beta$ .

Cz. Ostrowski, H. Frej

**Measurement and interpretation of heat of hydration of calcium sulphate**

Summary

Measurement of heat of hydration for semihydrate gypsums by means of BMR differential microcalorimeter constructed in the Institute of Physical Chemistry of Polish Academy of Science is presented in the paper. The course of hydration is presented as a time function, and heats of hydration for the forms  $\alpha$  and  $\beta$  of CaSO<sub>4</sub>·1/2 H<sub>2</sub>O are compared. It has been found out that form  $\alpha$  has lower heat of hydration than the  $\beta$  form.