

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ОПРЕДЕЛЯНЕ ЗАВИСИМОСТТА НА СПЕЦИФИЧНИЯ ТОПЛИНЕН КАПАЦИТЕТ НА ВОДНИ РАЗТВОРИ НА LiCl ОТ ТЕМПЕРАТУРАТА И КОНЦЕНТРАЦИЯТА ИМ

Иво Лозанов, Явор Йорданов

Национална природо-математическа гимназия „Акад. Любомир Чакалов” – София

Резюме. Изследването е фокусирано върху опитното определяне зависимостта на специфичния топлинен капацитет на водни разтвори на LiCl с различна масова концентрация от температурата. Предложен е нов оригинален лабораторен метод за измерването на тази зависимост, който по същество е приложим за всякакви течности и за разлика от калориметрията разчита на топлопреноса между две среди с различна температура, като отчита топлинните загуби от термодинамичната система. Конструиран е теоретичен модел на база уравнението на топлинния баланс за топлообмен по законите на Нютон и Стефан-Болцман. Проведени са лабораторни експерименти с водни разтвори на LiCl с масова концентрация в интервала 0 – 15% при температури в диапазона 20 – 90°. Данните са обработени с помощта на MATLAB и са получени криви на зависимостта на специфичния топлинен капацитет от температурата за фиксирани концентрации на електролита. Резултатите са близки до известните справочни стойности.

Ключови думи: специфичен топлинен капацитет; експеримент с топлопроводимост; литиев хлорид; зависимост от температурата; зависимост от концентрацията

Увод

Често в практиката е нужно да се знаят термодинамичните характеристики на използваните вещества. Една такава характеризираща величина е специфичният топлинен капацитет, който се дефинира като количеството топлина, необходимо за изменение на температурата на 1 kg от дадено вещество с 1 K, и има смисъл на топлинна инертност, т.е. показва доколко даден материал е податлив на загряване или охлаждане. В съвременната практика се използват два вида топлинни капацитети – изобарен топлинен капацитет c_p и изохорен топлинен капацитет c_v , като в случая на течности обаче те са практически равни и няма да разглеждаме разликата

между тях. В контекста на работа със смеси възниква въпросът дали има начин, знаейки топлинните капацитети на компонентите на дадена смес, да се определи капацитетът на сместа. В случая на химически невзаимодействащи си вещества е доказано, че:

$$c_{mix} = \sum_{i=1}^n c_i w_i \quad (1),$$

където c_{mix} е ефективният топлинен капацитет на n -компонентната смес, c_i са специфичните топлинни капацитети на отделните компоненти, а w_i – масовите им части в сместа им (Averin 1976). Тази зависимост обаче не важи за водни разтвори на електролити, тъй като самото разтваряне представлява химична реакция (най-често дисоциация). Затова тя обикновено се определя по експериментален път. Най-често това се осъществява чрез калориметрия. Този метод е прост, но често е неточен заради загубите на топлина към околната среда. В тази статия ще предложим алтернативен метод, който отчита топлообмена с околната среда и ни дава специфичния топлинен капацитет на изследваната течност като функция на температурата. Ще изпробваме експеримента за разтвори на LiCl с различна масова концентрация и ще сравним резултатите.

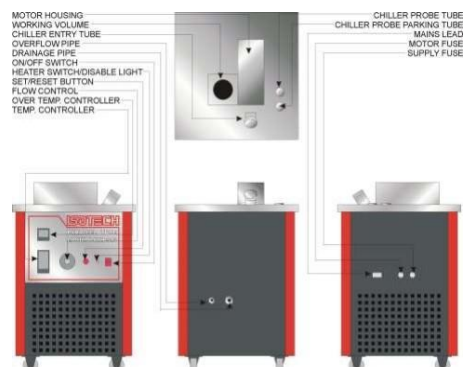
2. Същност на метода

2.1. Експериментална установка

Изследваната течност се поставя в стъклен цилиндър, който се потапя в камерата на термостат (фиг. 4) с работно вещество вода. Водата в случая играе ролята на плавно променяща се околна среда. Установката се конструира така, че стъкленият съд практически да не е в контакт с въздуха извън термостата. Преди експеримента водата и стъкленият съд се загряват до температура около 90°C посредством термостата. След това околната среда (водата) се охлажда със специално пригодно охладително тяло и се измерва ходът на температурата на изследваната течност $T(t)$ и на околната среда $M(t)$.



(а) Воден термостат тип ISOTECH Parallel Tube Liquid Bath 915¹⁾



(б) Принципно устройство на воден термостат тип ISOTECH Parallel Tube Liquid Bath 915¹⁾

Фигура 1. Експериментална установка. Воден термостат: (а) – фронтален изглед, (б) – напречен изглед

Конкретно за нашите експерименти сме използвали:

- воден термостат тип ISOTECH Parallel Tube Liquid Bath 915 (вж. фиг. 1а, 1б, 3, 4а и таблица 1);
- охладително тяло тип LABPLANT Huddersfield England RP-60 – хладилна машина за охлаждане на течности до -45°C . Отнемането на топлинна енергия се извършва чрез контакт между охладената среда и металната сонда на тялото (вж. фиг. 2а, 2б, 4б и 6);
- платинен съпротивителен преобразувател за прецизно измерване на температурата тип DTP09A – Precision Digital Thermometer (вж. фиг. 8);
- цилиндър от лабораторно стъкло с вместимост 600 mL (вж. фиг. 7а);
- материали за топлоизолация на повърхността на ваната, необходима за предпазване на RPT-сондите от прегряване;
- водни разтвори на LiCl с различна масова концентрация, приготвени непосредствено преди провеждането на експериментите.

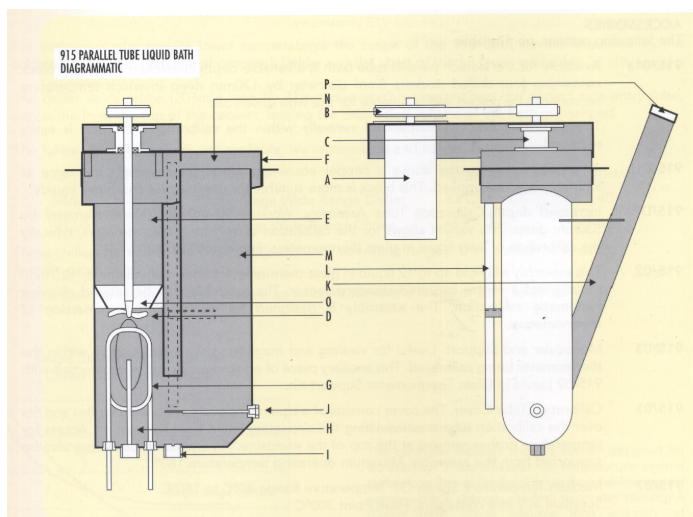


(а) Охладително тяло тип
LABPLANT Huddersfield
England RP-60³⁾



(б) Принципна схема на свързване
между водния термостат и
охладителното тяло¹⁾

Фигура 2. Експериментална установка. Охладително тяло и начин
на свързване с водния термостат



Фигура 3. Детайлна схема на структурата на термостатната камера¹⁾

Таблица 1. Описание на структурата на воднотермостатната камера

Елемент	Описание
A	нисковолтов мотор с възможност за контрол на скоростта на въртене
B	ремък за задвижване на въртящата се част
C	корпус с лагер
D	витло
E	кръгъл профил за предотвратяване появата на джобове с нециркулираща течност
F	обем, предвиден за обезпечаване на обемното разширение на течността във ваната на нагряване
G	нагревател с минерална изолация
H	сензор за прегряване
I	тръба за източване на течността от камерата на ваната
J	контролен сензор
K	тръба за сондата на охлаждащото тяло, която се потапя в течността
L	преливник
M	работна зона
N	разширение за калибриране на тънки стъкленоживачни термометри
O	отворен диск, който увеличава разликата във височините между предната и задната тръба
P	винтова капачка



(а) Горна повърхност на водния термостат



(б) Свързване на водния термостат и охлаждащото тяло

Фигура 4. Експериментална установка



Фигура 5. Експериментална установка. Електронни дисплеи на съпротивителните преобразуватели тип **DTP09A Precision Digital Thermometer**



Фигура 6. Експерименталната установка в цялост

Логично е за температурен интервал да изберем този, в който изследваните вещества са в течно агрегатно състояние. Оказва се обаче, че когато температурата на водата в термостата е по-ниска от 20°C, вследствие мощното действие на охладителното тяло тя започва да замръзва в областта на сондата. Появата дори на малки ледени кристали в циркулиращата вода крие сериозен риск за термостата и съществено изкривява данните от експеримента. Горното ограничение от 90°C се дължи на факта, че при температури, по-високи от тази, водата се изпарява усилено и при 100°C започва да кипи, което също би могло да доведе до повреда в уредите.

2.2. Теоретичен модел

Ще използваме следните означения:

- c – специфичен топлинен капацитет на изследваната течност (в нашия случай разтвора на LiCl);
- m – маса на изследваната течност;
- T – температура на изследваната течност;
- M – температура на околната среда;
- c_0 – специфичен топлинен капацитет на стъкления цилиндър;
- m_0 – маса на стъкления цилиндър;
- c_s – специфичен топлинен капацитет на стоманената сонда;
- m_s – маса на стоманената сонда на съпротивителния преобразувател;
- k – коефициент на топлопроводност на лабораторното стъкло, разделен на дебелината на стената на стъкления цилиндър;
- S – площ на повърхнината на цилиндъра;
- ε – излъчвателна способност на лабораторното стъкло;
- w – масова концентрация на електролита в разтвора;
- T_0 – начална температура.

Топлопреносът между изследваната течност и околната среда става по два механизма – конвективен и лъчист топлообмен. Мощността на топлинните загуби по първия механизъм се дава от закона на Нютон:

$$\frac{dQ_1}{dt} = kS[M(t) - T(t)], \quad (2)$$

а от закона на Стефан – Болцман за мощността на топлинното излъчване получаваме:

$$\frac{dQ_2}{dt} = \varepsilon\sigma S[M^4(t) - T^4(t)]. \quad (3)$$

Тогава за общата мощност на топлинните загуби $Q = Q_1 + Q_2$ е изпълнено:

$$\frac{dQ}{dt} = kS[M(t) - T(t)] + \varepsilon\sigma S[M^4(t) - T^4(t)]. \quad (4)$$

Приемаме, че във всеки момент компонентите са в идеален топлинен контакт (т.е. имат еднакви температури). Тогава при малка промяна на температура на системата dT се обменя количество топлина:

$$dQ = [c_s m_s + c_0(T) m_0 + c(T) m] dT. \quad (5)$$

В горното уравнение константата c_s и зависимостта $c_0(T)$ са известни величини. След заместване получаваме следното диференциално уравнение за хода на температурата:

$$[c_s m_s + c_0(T) m_0 + c(T) m] \frac{dT}{dt} = kS[M(t) - T(t)] + \varepsilon \sigma S[M^4(t) - T^4(t)]$$

$$T(0) = T_0$$
(6)

От математическа гледна точка задачата е оптимизационна – разполагайки с данни за $T(t)$, трябва да намерим функцията $c_0(T)$, при която моделът най-добре пасва на експерименталните данни. Процедурата се извършва чрез програма, написана на MATLAB.

Резултати

3.1. Параметри на експеримента

За илюстрация в таблици 2а) и 2б) са представени параметрите на експеримента при $w = 0\%$ и $w = 5\%$.

Таблица 2. Параметри на експеримента за $w = 0\%$ и $w = 5\%$

Величина	Стойност при 0%	Стойност при 5%
m, [kg]	0.423 ± 0.001	0.414 ± 0.001
m0, [kg]	0.321 ± 0.001	0.321 ± 0.001
ms, [kg]	0.020 ± 0.001	0.020 ± 0.001
cs, [J/(kg · K)]	420	420
S, [m2]	0.02561	0.02401
k, [W/(m2 · K)]	390	390
σ , [W/(m2 · K4)]	$5.67 \cdot 10^{-8}$	$5.67 \cdot 10^{-8}$
ε , [–]	0.85	0.85
t0, [s]	0	0
tend, [s]	6700	5900
T0, [K]	365.689 ± 0.001	365.366 ± 0.001

Зависимостта $c_0(T)$ за всички експерименти е във вида:

$$c_0 = 4185 \frac{0.000468(T-273.15)+0.1657}{0.00146(T-273.15)+1} \frac{J}{kg \cdot K} \quad (\text{Shapr et al. 1951}). \quad (7)$$

Зависимостта $M(t)$ е различна при всеки експеримент, като:

$$M(t) = 11.831 \exp(-8.2058 \cdot 10^{-4} t) + 354.56 \exp(-3.2771 \cdot 10^{-5} t) \quad \text{за } w = 0\%; \quad (8)$$

$$M(t) = 19.406 \exp(-9.4640 \cdot 10^{-4} t) + 346.36 \exp(-3.1066 \cdot 10^{-5} t) \quad \text{за } w = 5\%. \quad (9)$$

И в двата случая времето и температурата се измерват в основни мерни единици.

3.2. Сравнение на теоретичния модел с експерименталните данни

Провели сме следните експерименти:

1. един лабораторен експеримент за 0%-ен разтвор на LiCl (дестилирана вода);
2. два лабораторни експеримента за 5%-ен разтвор на LiCl;
3. два лабораторни експеримента за 7%-ен разтвор на LiCl;
4. два лабораторни експеримента за 9%-ен разтвор на LiCl;
5. два лабораторни експеримента за 15%-ен разтвор на LiCl.

В случаите, в които разполагаме с два експеримента, усредняваме получените резултати. От експерименталните данни намираме зависимостта $c(T)$ по метода на най-малките квадрати, като за улеснение я търсим във вида:

$$c(T) = p_1 + p_2 T + p_3 T^2. \quad (10)$$

3.2.1. Сравнение в случая на дестилирана вода

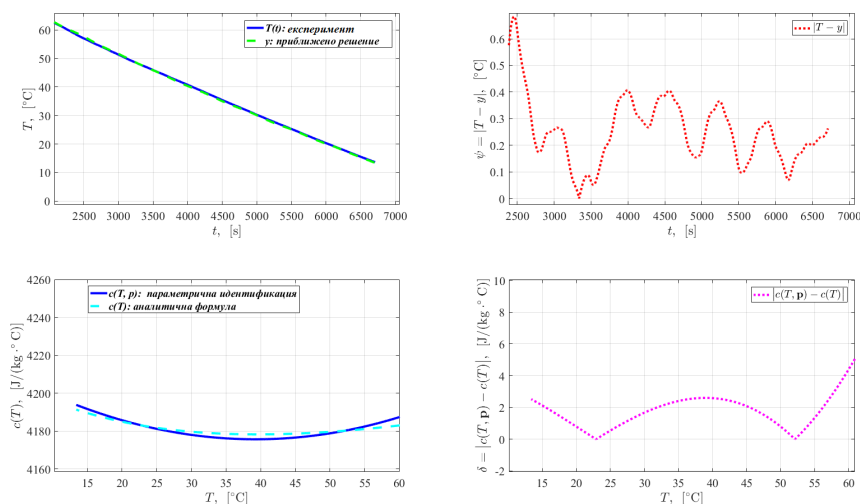
Оптимизационната задача решаваме числено, използвайки MATLAB. Получаваме следните стойности на търсените параметри:

$$p_1 = 6831.000 \frac{J}{kg \cdot K}, p_2 = -17.00000 \frac{J}{kg \cdot K^2}, p_3 = 0.027209 \frac{J}{kg \cdot K^3}.$$

Позовавайки се на източници (Holmgren 2021) и (Pramuditya 2021) очакваме в рамките на разглеждания от нас температурен интервал зависимостта да бъде от вида:

$$c_{water}(T) \approx 28.07 - 0.2817 T + 1.250 \cdot 10^{-3} T^2 - 2.480 \cdot 10^{-6} T^3 + 1.857 \cdot 10^{-9} T^4 \frac{J}{kg \cdot K}. \quad (11)$$

На фиг. 7 резултатите са представени графично. Наблюдава се добро съвпадение както между предвидената по модела от уравнение (6) крива за $T(t)$ и експерименталните данни, така и между оптималната крива за $c(T)$ и зависимостта от (Pramuditya 2014).



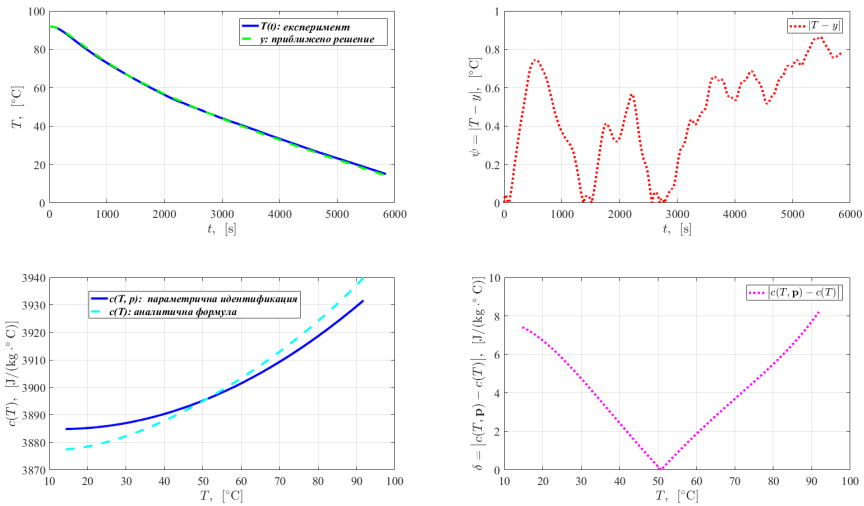
Фигура 7. Параметрична идентификация на база лабораторни експерименти с 0%-ен разтвор на литиев хлорид

3.2.2. Сравнение в случая на разтвор на LiCl с ненулева масова концентрация на разтвореното вещество

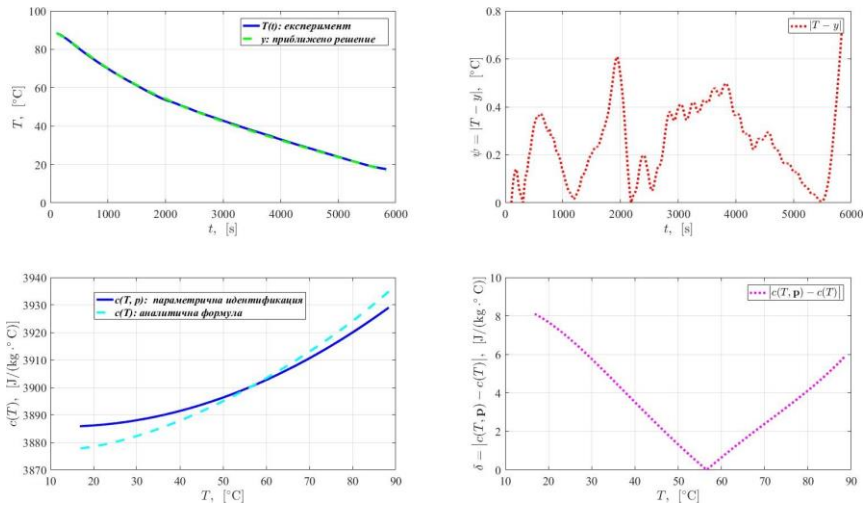
Аналогична е процедурата за 5-, 7-, 9- и 15-процентните разтвори на литиев хлорид. Резултатите са представени в таблица 4 и фиг. 14 – 17, като са сравнени със зависимостите от (Conde 2004). Отново наблюдаваме добро сравнение между експерименталните данни и очакваните стойности, като максималното абсолютно отклонение между температурните криви е приблизително 1,4 K, а между кривите на специфичния топлинен капацитет — около 14 $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$. На фиг. 18 са представени графичните резултати за получената зависимост на специфичния топлинен капацитет от температурата в случаите на 5-, 7-, 9- и 15-процентен воден разтвор на литиев хлорид. Наблюдавайки резултатите, можем да заключим, че те следват характера на съответните криви от (Melinder 2007).

Таблица 4. Оптимални стойности на параметрите $p_{1,2,3}$ в квадратичната зависимост $c(T) = p_1 + p_2 T + p_3 T^2$

w, %	$p_1, \text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	$p_2, \text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K}^2)$	$p_3, \text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K}^3)$
5	4500.000	-4.300000	$7.520102 \cdot 10^{-3}$
7	4098.056	-2.788545	$5.798558 \cdot 10^{-3}$
9	3846.183	-1.687837	$4.000005 \cdot 10^{-3}$
15	2778.681	-2.250000	$-6.000000 \cdot 10^{-4}$

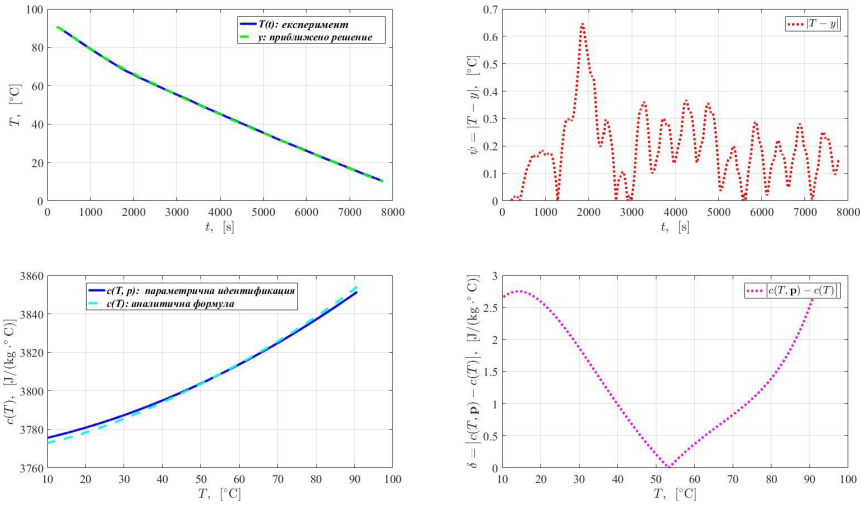


(а) Лабораторен експеримент №1

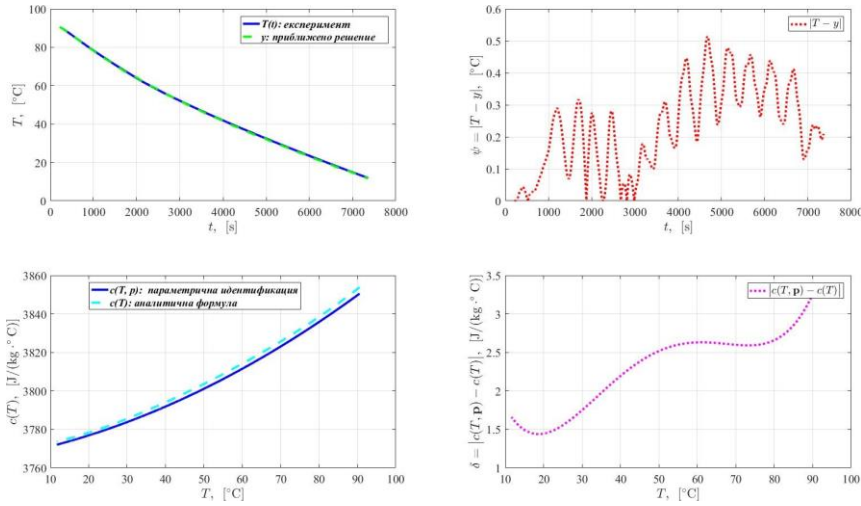


(б) Лабораторен експеримент №2

Фигура 8. Параметрична идентификация на база лабораторни експерименти с 5%-ен разтвор на литиев хлорид

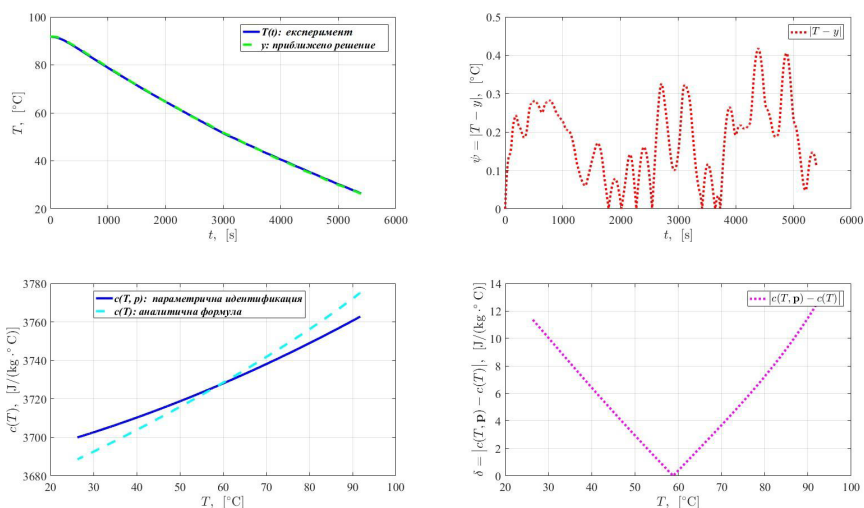


(а) Лабораторен експеримент №1

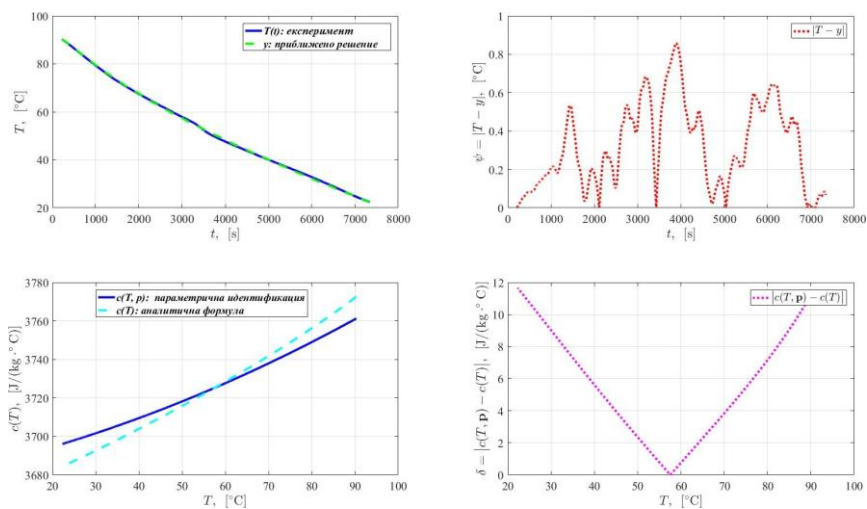


(б) Лабораторен експеримент №2

Фигура 9. Параметрична идентификация на база лабораторни експерименти със 7%-ен разтвор на литиев хлорид

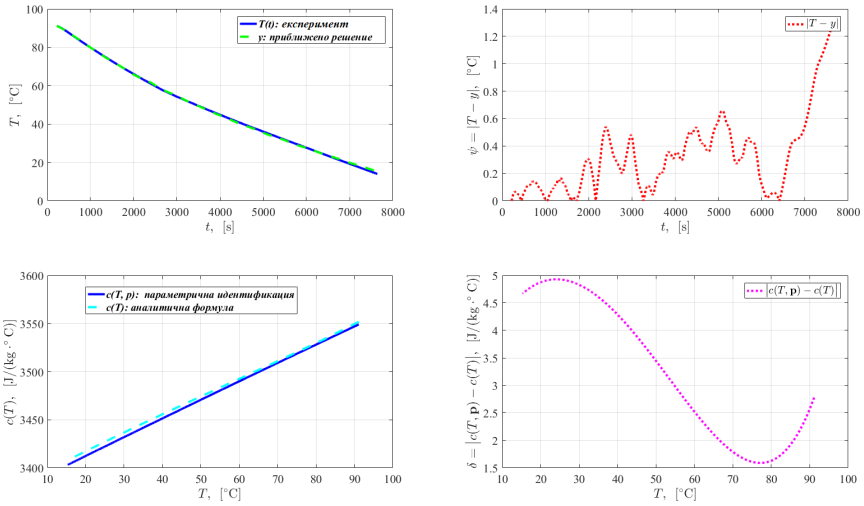


(а) Лабораторен експеримент №1

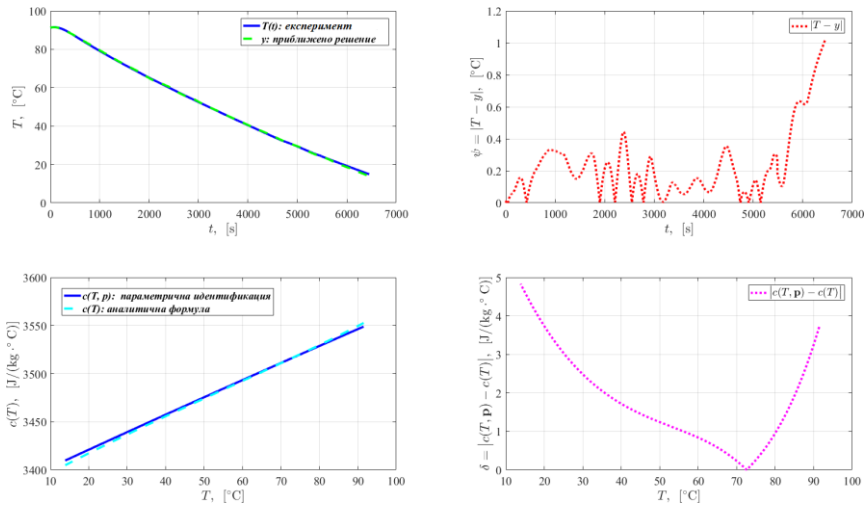


(б) Лабораторен експеримент №2

Фигура 10. Параметрична идентификация на база лабораторни експерименти с 9%-ен разтвор на литиев хлорид

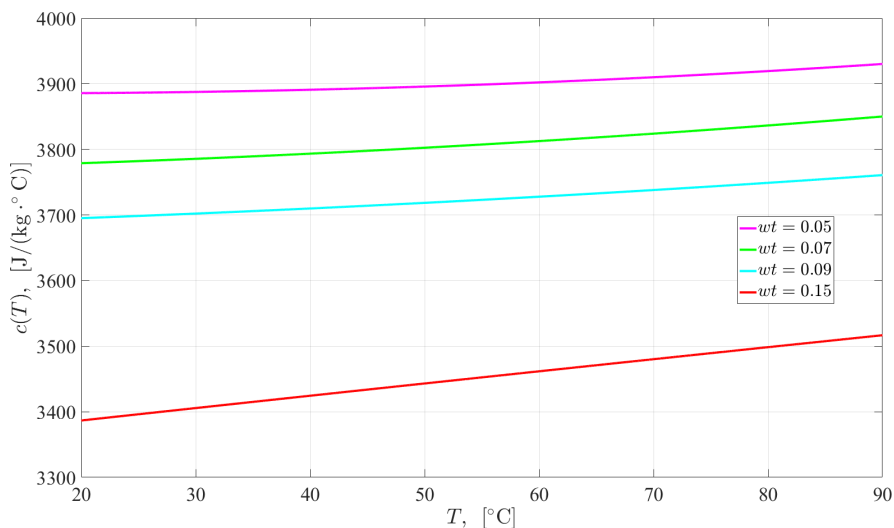


(а) Лабораторен експеримент №1



(б) Лабораторен експеримент №2

Фигура 11. Параметрична идентификация на база лабораторни експерименти с 15%-ен разтвор на литиев хлорид



Фигура 12. Графично представяне на зависимостта $c(T)$ при различни масови концентрации

Заклучение

В статията е предложен оригинален некалориметричен метод за експерименталното определяне на специфичен топлинен капацитет на течност като функция на температурата ѝ. Проведени са експерименти с водни разтвори на литиев хлорид с различна масова концентрация на разтвореното вещество и в широк температурен диапазон. Конструирани са теоретични модели на база уравнението на топлинния баланс, отчитащ преноса на топлина по закона на Нютон и по закона на Стефан – Болцман и е решен чрез оптимизационни методи с помощта на MATLAB. По предложената процедура са получени зависимостите на специфичния топлинен капацитет на 0-, 5-, 7-, 9- и 15- процентен разтвор на литиев хлорид от температурата в интервала от 20°C до 90°C. Вижда се, че направените измервания са доста близки до тези в литературните източници. В бъдеще този метод би могъл да се приложи върху други течности, както и да се развие така, че да позволява измерването на други термодинамични характеристики (например топлопроводност и топлинни ефекти при разтваряне на соли).

Благодарности. Бихме искали да благодарим на научния си ръководител д-р Людмил Йовков за цялостните му насоки и експертната му помощ при съставянето и програмирането на използваните числени методи.

БЕЛЕЖКИ

1. Parallel Tube Liquid Bath Model 915 User Maintenance Manual/Handbook
2. Short XSteam documentation. Online access: https://en.wikiversity.org/wiki/MATLAB/Engineering_thermodynamics
3. https://profcontrol.de/Labplant-RP-60-RefrigeratedImmersion-Probe-Trap-Cooling-Eintauchkuehler-45C_1

ЛИТЕРАТУРА

Аверин, В., Аронзон, Б., Бабаев, Н. и др., 1976. *Таблицы физических величин. Справочник*. Москва: Издательство Атомиздат, 141, 155 — 157

REFERENCES

- V. G. Averin, V., Aronzon, B., Babaev, N. et al., 1976. *Tablicy fizicheskikh velichin. Spravochnik*. Moscow: Atomizdat, 141, 155 – 157.
- Melinder, A., 2007. *Thermophysical Properties of Aqueous Solutions Used as Secondary Working Fluids*, 70. Doctoral thesis. Stockholm
- Sharp, D. & Ginther, L., 1951. Effect of Composition and Temperature on the Specific Heat of Glass. *Journal of American Ceramic Society*. **34**(9), 260 – 271. Westerville, OH.
- Conde, M., 2004. Properties of aqueous solutions of lithium and calcium chlorides: Formulations for use in air conditioning equipment design. *International Journal of Thermal Sciences*. **43**(4), 367 – 382.
- Holmgren, M., 2021. *X Steam. Thermodynamic properties of water and steam*. Online access: <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/9817-x-steam-thermodynamicproperties-of-water-and-steam>. MATLAB Central File Exchange
- Pramuditya, S., 2011. *Water thermodynamic properties*. Online access: <https://syeilendrapramuditya.wordpress.com/2011/08/20/water-thermodynamic-properties/>. Updated in 2011. 18 May 2014

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE SPECIFIC HEAT CAPACITY OF AQUEOUS LiCl SOLUTIONS AS A FUNCTION OF TEMPERATURE AND CONCENTRATION

Abstract. This project is focused on the experimental determination of the specific heat capacity of aqueous solutions of LiCl with different mass concentrations

as a function of temperature. A new laboratory method for its measurement has been proposed, which is applicable for various liquids and, in contrast to calorimetry, relies on the heat transfer between two media with different temperatures and thus accounts for the heat losses of this thermodynamic system. A theoretical model based on the heat balance equation for Newtonian and Stephan-Boltzmann heat transfer has been constructed. Laboratory experiments have been carried out using aqueous solutions of LiCl with mass concentration ranging from 0 to 15% and at temperatures in the range 20-90 °C. The data has been analysed using MATLAB and empiric equations for the temperature dependence of the specific heat capacity for fixed mass concentrations of the solute have been obtained. The results are in good agreement with the reference values.

Keywords: specific heat capacity; heat conduction experiment; lithium chloride; temperature dependence; concentration dependence

✉ **Ivo Lozanov (corresponding author)**

ORCID iD: 0000-0003-0701-7457

National high School of Science and Mathematics
1161 Sofia, Bulgaria

E-mail: ivolozanov1@gmail.com

✉ **Yavor Yordanov**

ORCID iD: 0000-0002-2223-8015

National high School of Science and Mathematics
1161 Sofia, Bulgaria

E-mail: yavormyordanov@gmail.com