

Karol PRAŁAT

e-mail: karol_pralat@poczta.fm

Wydział Politechniczny, Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa, Kalisz

Zastosowanie metody elektrokalometrycznej do wyznaczania ciepła właściwego wodnych roztworów soli sodowej karboksymetylocelulozy

Wstęp

Znajomość wartości ciepła właściwego c wielu materiałów jest bardzo ważna podczas praktyki inżynierskiej oraz w badaniach eksperymentalnych. Obok przewodności cieplnej λ , gęstości ρ oraz dyfuzyjności cieplnej a , jest jednym z najważniejszych parametrów fizykochemicznych substancji [Fodemski, 2001].

Ciepło właściwe ciał stałych i cieczy jest niezmienną cechą zależną tylko od struktury chemicznej tych ciał i nie zależy od ich kształtu i rozmiarów. Ciepło właściwe większości substancji zmienia się jednak nieznacznie ze zmianami temperatury nawet w obrębie jednego stanu skupienia. Bardzo często dokładne przewidywanie wartości właściwości termofizycznych ciał stałych i cieczy jest trudne, stąd też zjawiska wymiany ciepła badane są często metodami eksperymentalnymi. Istnieje wiele sposobów wyznaczania ciepła właściwego. Najbardziej znane i rozpowszechnione metody bazują na różnych odmianach pomiarów kalometrycznych [Ramasmay i in., 2000; Villano i in. 2003; Stoliarov i Walters, 2008].

Zaletą pomiarów kalometrycznych jest ich duża dokładność, natomiast wadą może być czas dokonywanych badań. W pracy przedstawiono zastosowanie metody elektrokalometrycznej do wyznaczania ciepła właściwego cieczy newtonowskich oraz wodnych roztworów soli sodowej karboksymetylocelulozy (Na-CMC).

We wcześniejszej pracy [Broniarz-Press i Pralat, 2009], wyznaczono przewodnictwo cieplne λ oraz lepkość η wodnych roztworów Na-CMC. Do pełnej wiedzy związanej z właściwościami fizykochemicznymi badanego polimeru, istotną była znajomość wartości ciepła właściwego c . Informacja na temat tego parametru ważna jest również w praktyce inżynierskiej i projektowej.

Stanowisko badawcze

W niniejszej pracy przedstawiono pomiar ciepła właściwego metodą elektrokalometryczną przy mocach emitowanych przez element grzejny dla wybranych cieczy wzorcowych: wody, jednej cieczy o gęstości większej od wody i jednej cieczy o gęstości mniejszej od wody (Tab. 1).

Tab.1. Właściwości fizykochemiczne cieczy stosowanych w badaniach ($T = 298\text{K}$) [Broniarz-Press i Pralat, 2001]

Badana ciecz	ρ [kg/m^3]	c [$\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$]	λ [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]
Woda	997	4202	0,610
Olej rzepakowy	923	1643	0,187
Gliceryna	1260	2386	0,280

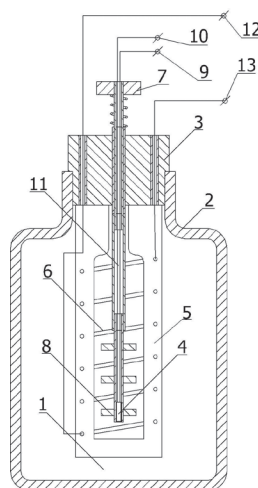
Ponadto zbadano wodne roztwory Na-CMC o udziale masowym polimeru w mieszaninie 0,001; 0,003 oraz 0,005 [$\text{kg polim.}/\text{kg}$]. W doświadczeniu wykorzystano polimery firmy *Sigma-Aldrich* (Tab. 2) o różnych średnich masach molowych M [kg/kmol].

Roztwory wodne soli sodowej karboksymetylocelulozy należą do grupy płynów rozrzedzanych ścinaniem, spełniających model potęgowej *Ostwalda-de Waele*. Ciepło właściwe tych roztworów jest stałą materiałową i nie zależy od szybkości ścinania [Semmar i in., 2003; 2004].

Na potrzeby eksperymentu wykonano precyzyjny elektrokalorymetr własnej konstrukcji (Rys. 1). Wykorzystany w badaniach kalorymetr zbudowany został w oparciu o znane w tematyce przedmiotu rozwiąza-

Tab. 2. Stężenia wodnych roztworów polimerów stosowanych w badaniach

Nazwa	Średnia masa molowa M [kg/kmol]	Udział masowy polimeru w roztworze [$\text{kg polim.}/\text{kg}$]
sól sodowa karboksymetylocelulozy $DS = 0,7$	$2,5 \cdot 10^5$	0,001
		0,003
		0,005
sól sodowa karboksymetylocelulozy $DS = 0,9$	$7,0 \cdot 10^5$	0,001
		0,003
		0,005



Rys. 1. Schemat zastosowanego w badaniach elektrokalorymetru własnej konstrukcji: 1 – badana ciecz, 2 – naczynie kalometryczne (pokryte osłoną izotermiczną), 3 – krążek izolujący, 4 – cztery czujniki Pt-100, 5 – stelaż grzałki, 6 – grzałka, 7 – mieszadło, 8 – łapy mieszadła, 9–10 – przewody miernika rezystancji, 11 – rurka izolująca, 12–13 – zasilanie grzałki

nia. Pewna nowość w konstrukcji polegała na rozmieszczeniu w układzie czterech czujników Pt-100. Rejestrowana temperatura była średnią wartością otrzymaną w wyniku czterech pomiarów.

Urządzenie składało się z naczynia Dewara, grzałki, czujników temperatury Pt-100, o klasie B oraz mieszadła. Zastosowany kalorymetr posiadał osłonę próżniową. Zamontowane mieszadło znacznie przyspieszało uzyskanie jednakowej temperatury w całej objętości kalorymetru. Dokładniejszy opis zastosowanych czujników przedstawiono w pracy [Heim i in., 2014]. W skład stanowiska pomiarowego wchodziły: kalorymetr, zasilacz prądu stałego, sekundomierz, amperomierz, woltomierz i omomierz.

Idea przyrządu polega na dostarczeniu stałego strumienia energii do układu grzewczego, w wyniku którego ilość ciepła wydzielającego się w czasie z elementu grzejnego jest stała.

Metodyka

Wstępnym etapem badań było wyznaczenie pojemności cieplnej kalorymetru. Wypełniono go do połowy wodą destylowaną o temperaturze t_c . Masa wody m_c jest różnicą masy kalorymetru z wodą m_2 i masy pustego kalorymetru m_1 , czyli $m_c = m_2 - m_1$. Po ustabilizowaniu się temperatury, dodano ochłodzonej wody o masie m_z oraz temperaturze t_z . Następnie określono temperaturę t_m ustaloną po wymieszaniu.

Po wlewniu zimnej wody kalorymetr utracił ciepło: $C_k(t_c - t_m)$, a woda w kalorymetrze: $c_w m_c(t_c - t_m)$, gdzie c_w jest ciepłem właściwym wody. Zimna woda pobrała ciepło $c_w m_z(t_m - t_z)$. Zgodnie z zasadą bilansu

ciepłego musi zachodzić równość strat i zysków ciepła. Stąd obliczono pojemność cieplną kalorymetru C_k (1):

$$C_k = c_w \left[m_z \frac{t_m - t_z}{t_c - t_m} - m_c \right] \quad (1)$$

W pomiarach wykorzystano prawo *Joule'a-Lenza*, które pozwala wyznaczyć ilość ciepła, która wydzieliła się podczas przepływu prądu elektrycznego przez przewodnik elektryczny. Z definicji mocy prądu elektrycznego P :

$$P = UI \quad (2)$$

gdzie:

U – napięcie elektryczne [V],

I – natężenie prądu [A].

Natomiast ilość wydzielonego ciepła Q jest równa pracy wykonanej przez prąd elektryczny W w czasie t stąd:

$$Q = W = P t \quad (3)$$

Oddane przez grzałkę ciepło odbierane jest przez badaną ciecz oraz kalorymetr zgodnie z równaniem:

$$Q = c m \Delta T + C_k \Delta T \quad (4)$$

gdzie:

m – masa kalorymetru wraz z badaną cieczą,

ΔT – przyrost temperatury.

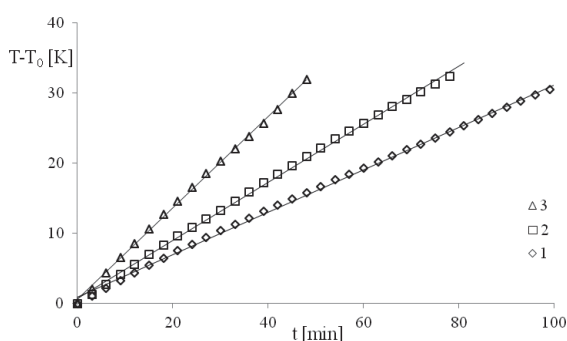
Przekształcając równanie (4) otrzymano zależność umożliwiającą obliczenie ciepła właściwego badanych cieczy:

$$c = \frac{Q - C_k \Delta T}{m \Delta T} \quad (5)$$

Wyniki pomiarów

Korzystając z zaprojektowanego i zbudowanego stanowiska badawczego wykonano doświadczalne pomiary dla trzech cieczy o znanych wartościach ciepła właściwego.

Na rys. 2 przedstawiono przyrost temperatury poszczególnych próbek w funkcji czasu $T - T_0 = f(t)$, gdzie T_0 jest temperaturą otoczenia. Najszybszy przyrost temperatury zaobserwowano dla oleju rzepakowego, którego wartość ciepła właściwego była najniższa. Najwolniejszy natomiast uzyskano dla wody, której ciepło właściwe było największe. W tab. 3 zestawiono wyznaczone eksperymentalnie wartości ciepła właściwego wzorcowych cieczy i porównano je z danymi literaturowymi.



Rys. 2. Wykres zależności $T - T_0 = f(t)$ dla badanych cieczy wzorcowych: 1 – woda, 2 – gliceryna, 3 – olej rzepakowy

Tab. 3. Porównanie obliczonych wartości ciepła właściwego c z danymi literaturowymi

Badana ciecz	Wartości eksperymentalne c [J/(kg·K)]	Wartości literaturowe c [J/(kg·K)]	Błąd [%]
Woda	4234	4202	1,10
Olej rzepakowy	1660	1643	1,10
Gliceryna	2388	2386	0,09

Uzyskane eksperymentalnie wartości ciepła właściwego cieczy wzorcowych nie różniły się od danych literaturowych więcej niż o 1,1%.

Najdokładniejsze wyniki badań ciepła właściwego wzorcowych cieczy uzyskano dla gliceryny (poniżej 0,1%). Najmniejszy błąd jest związany z największą czystością odczynnika (cz.d.a.).

Dobra zgodność otrzymanych wartości ciepła właściwego uzyskanego podczas eksperymentu, w porównaniu z danymi literaturowymi, pozwoliła na wykorzystanie stanowiska pomiarowego do wyznaczenia nieznanymi wartości ciepła właściwego wodnych roztworów Na-CMC. Otrzymane wyniki zestawiono w tab. 4.

Tab. 4. Wartości ciepła właściwego wodnych roztworów Na-CMC

Średnia masa molowa M [kg/kmol]	Udział masowy polimeru w mieszaninie [kg p/kg]	Eksperymentalne wartości ciepła właściwego c [J/(kg·K)]
$2,5 \cdot 10^5$	0,001	4310
	0,003	4632
	0,005	4789
$7,0 \cdot 10^5$	0,001	4512
	0,003	4688
	0,005	4855

Semmar [2003] wyznaczył ciepło właściwe karboksymetylocelulozy (CMC) dla trzech stężeń polimeru: 1,8%; 3,5%; 8,3%. Wykazał najwyższe jego wartości wynoszące 4500 [J/kg·K] dla stężenia 8,3%.

Porównywanie wartości ciepła właściwego polimerów jest sprawą dyskusyjną. Ten sam polimer (np.: Na-CMC), różnić się może m.in. masą molową czy stopniem podstawienia. Handlowe partie tego samego polimeru, wytwarzane w różnym czasie, posiadać mogą różne właściwości. Cechy polimeru są często bardzo różne w zależności od producenta i technologii wytwarzania. Zasadne jest zatem wyznaczanie każdorazowo nieznanymi wartości ciepła właściwego c wodnych roztworów polimerów.

Wnioski

Na potrzeby pomiaru ciepła właściwego cieczy wykonano elektrokalorymetr własnej konstrukcji. Obliczone wartości ciepła właściwego cieczy wzorcowych były w zakresie 1660-4234 J/(kg·K) i nie różniły się od danych literaturowych więcej niż o 1,1%.

W przypadku polimeru wraz ze wzrastającym stężeniem wzrasta ciepło właściwe. Istotny wpływ na otrzymane wyniki ma również masa molowa. Najwyższe wartości c uzyskano dla Na-CMC o masie molarowej $7 \cdot 10^5$ kg/kmol i stężeniu 0,005 kg p/kg. Otrzymany wynik był o ponad 15% wyższy od ciepła właściwego wody.

LITERATURA

- Broniarz-Press L., Prałat K., 2009. Thermal conductivity of Newtonian and non-Newtonian liquids. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **52**, 4701-4710. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.06.019
- Broniarz-Press L., Różański J., Wozniowski Sz., 2001. *Inżynieria chemiczna i procesowa. Procesy wymiany ciepła. Cz. II*. Wyd. Pol. Poznańskiej
- Fodemski T. 2001. *Pomiary cieplne. Cz. I*. WNT, Warszawa
- Heim D., Prałat K., Mrowiec A. 2014. Zastosowanie stanowiska badawczego małych mocy do pomiarów przewodności cieplnej cieczy o gęstości większej od wody. *Inż. Ap. Chem.*, **53**, nr 1, 21-22
- Ramaswamy H.S., Zareifard M.R. 2000. Evaluation of factors influencing tube-flow fluid-to-particle heat transfer coefficient using a calorimetric technique. *J. Food Eng.*, **45**, 127-138. DOI: 10.1016/S0260-8774(00)00047-9
- Semmar N., Tanguier J.L., Rigo M.O. 2003. Specific heat of carboxymethyl cellulose and Carbopol aqueous solutions. *Termochim. Acta*, **402**, 225-235. DOI: 10.1016/S0040-6031(02)00611-1
- Semmar N., Tanguier J.L., Rigo M.O. 2004. Analytical expressions of specific heat capacities for aqueous solutions of CMC and CPE. *Termochim. Acta*, **419**, 51-58. DOI: 10.1016/j.tca.2004.01.030
- Stoliarov S.I., Walters R.N. 2008. Determination of the heats of gasification of polymers using differential scanning calorimetry. *Polym. Degrad. Stab.*, **93** 422-427. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.022
- Villano P., Carewska M., Passerini S. 2003. Specific heat capacity of lithium polymer battery components. *Termochim. Acta*, **402**, 219-224. DOI: 10.1016/S0040-6031(02)00612-3