

СПЕЦИФИЧНА ЛАТЕНТНА ТОПЛИНА НА СВОБОДНАТА И СВЪРЗАНАТА ВОДА В ДЪРВЕНИ МАТЕРИАЛИ ПРИ ЗАМРЪЗВАНЕ И РАЗМРАЗЯВАНЕ

Ненчо Делийски, Нено Тричков, Наталия Тумбаркова
Лесотехнически университет, София

Резюме

Някои основни характеристики и термини на латентната топлина на кристализиране на течни флуиди и на топене на получаваните от тях твърди вещества са представени в тази работа. Описани са процесите на кристализиране на водата и на разтопяване на образувалия се лед. Въз основа на данни от специализираната литература е предложено математично описание на специфичната (за 1 kg) латентна топлина на свободната и свързаната вода в дървени материали. Това описание е необходимо за научно обосновано компютърно изчисляване на нестационарното разпределение на температурата в материалите и на енергоконсумацията им при процеси на замръзване, размразяване и моделно базирано автоматично управление.

Ключови думи: латентна топлина, дървени материали, свободна вода, свързана вода, замръзване, размразяване, математично описание

Key words: latent heat, wood materials, free water, bound water, crystallization, melting, mathematical description

JEL: C63, O3, O14, Q23.

Увод

Латентна топлина е прието да се нарича топлинната енергия, която се абсорбира или освобождава от тяло или термодинамична система по време на процес, при който се осъществява фазово превръщане и в резултат на това той протича при постоянна температура.

По време на такова превръщане системата или абсорбира, или освобождава определено количество енергия за единица маса или обем [3, 6, 8, 10, 13].

По време на такъв процес температурата на системата, в която се добавя топлина, остава неизменна, т. е. системата е в „смесено-фазов режим“, като в някои нейни части фазовото превръщане е завършило, а в други все още не е. Типичен пример е топенето на леда, при което той не се превръща изведнъж в течност, а се формира смес от кристали и течна вода.

Терминът „латентна топлина“ е въведен около 1762 г. от английски химик Joseph Black. Той произхожда от латинската дума *latere*, която означава нещо, което остава скрито [11].

Следователно, латентната топлина може да се разглежда като топлинна енергия в скрита форма, която се въвежда в системата или се извлича от нея, за да се промени агрегатното състояние на веществото без да се променя неговата температура [2, 6, 8, 12].

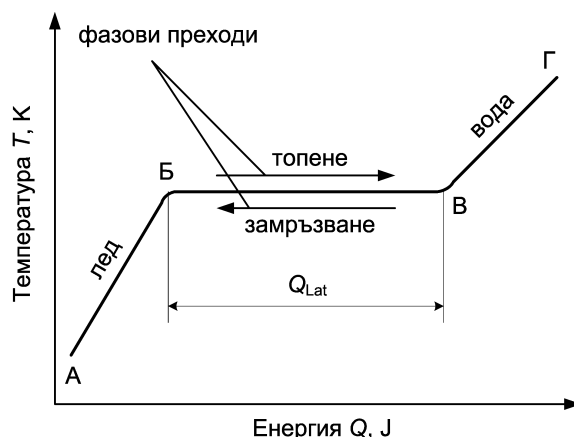
Цел на настоящата работа е с използване на данни от специализираната литература да се предложи математично описание на латентната топлина на течните флуиди и в частност на водата, което е подходящо за включване в математични модели на процеси на замръзване и размразяване на дървени материали.

1. Основни характеристики и термини на латентната топлина

За промяна на агрегатното състояние на веществото, т.е. за осъществяване на фазов преход за преминаване от твърдо в течно или от течно в газообразно състояние, е необходима енергия.

Потенциалната енергия, която е запасена във вътрешноатомните сили и силите на привличане между молекулите е необходимо да бъде преодоляна от кинетична енергия на частиците преди веществото да промени агрегатното си състояние.

На фиг. 1 е показана примерна схема на изменението на температурата T на лед при нагряването му, в резултат на което в него се осъществява фазов преход от твърдо към течно състояние.



Фиг. 1. Изменение на T на лед при преминаване от твърдо в течно състояние и от течно в твърдо

При започване нагриването на леда с помощта на източник на топлинна енергия Q , в т. А той се намира в твърдо състояние и остава изцяло в такова състояние до достигане на т. Б. Въведената в него енергия Q в участъка от т. А до т. Б повишава амплитудата на трептене на атомите в кристалната решетка, в резултат на което се повишава кинетичната им енергия, а оттам и температурата T на леда.

При по-нататъшното нагриване енергията на източника се изразходва само за разкъсване на връзките, които задържат атомите в кристалната решетка. Този процес протича без повишаване на температурата на леда и продължава до достигане на т. В, в която той се разтопява изцяло, т.е. преминава в течна вода.

Цялото количество енергия в участъка от т. Б до т. В, което на фиг. 1 е означено с Q_{Lat} , се запазва като потенциална енергия във водата и осигурява по-висока нейна енталпия H в сравнение с тази на леда [6, 8].

Енергията Q_{Lat} представлява латентната енергия на водата, която се абсорбира от нея при разтопяването на леда или се освобождава в околното пространство по време на кристализирането ѝ по време на последващо нейно охлаждане.

По-нататъшното добавяне на топлина води до увеличаване на кинетичната енергия на молекулите на водата, което повишава температурата ѝ в участъка от т. В до т. Г.

В системата СИ латентната топлина на дадено вещество се представя с помощта на параметъра специфична топлина на фазовото му превръщане, наричана още с термина специфична латентна топлина L . Тя се изразява с количеството топлина Q (в J), което се поглъща или отделя при фазовото превръщане, отнесено за единица маса (1 mol или по-често 1 kg) от дадено вещество, т.е.

$$L = \frac{Q}{m}. \quad (1)$$

Размерността на L е $J \cdot kg^{-1}$, като в някои случаи (напр. в химията) се използва и размерност $J \cdot mol^{-1}$.

С използване на уравнение (1) означената на фиг. 1 топлинна енергия Q_{Lat} (в J) може да бъде определена по следното уравнение:

$$Q_{Lat} = L \cdot m, \quad (2)$$

където:

m е масата на вещество, в което протича фазово превръщане, kg;

L – специфична латентна топлина на даденото вещество, $J \cdot kg^{-1}$.

В специализираната литература се използват следните индексирани означения на L на течни флуиди, в т.ч. и на водата:

- L_f – специфична латентна топлина на топене (англ. latent heat of fusion or melting). Тя се използва в математични модели, описващи процеси с фазови преходи от твърдо в течно състояние на веществата;
- L_{cr} – специфична латентна топлина на кристализиране (англ. latent heat of crystallization). Тя се използва в модели, описващи процеси с фазови преходи от течно в твърдо състояние на веществата.

2. Замръзване на водата и разтопяване на получения лед

За да замръзне водата, т.е. за да се образуват ледени кристали, трябва да се създадат условия за протичане на следните два процеса: възникване на ядра (зародиши) на кристалите и растеж на кристалите.

Възникването на зародиши е процес, при който атомите, които ще образуват кристал, се събират заедно в групи с определени пропорции, за да изградят атомни решетки с правилна структура. Едва след това става възможно следващите атоми да направят нов слой извън първото ядро, за да се улесни растежът на кристалите.

При кристализиране на водата тя отдава в околното пространство енергийната разлика между течното и твърдото ѝ състояние. При постоянно налягане тази разлика съответства на изменението на енталпията ΔH при превръщането на водата в лед, т.е. тази разлика представлява специфичната латентна топлина на кристализиране на водата [7], т.е.

$$L_{cr} = \Delta H. \quad (3)$$

За протичане на обратния процес без изменение на температурата, т.е. за фазово превръщане на леда във вода при постоянно налягане трябва върху леда да се приложи разликата между техните енталпии ΔH . Тази разлика ΔH представлява специфичната латентна топлина на топене на леда [7], т.е.

$$L_f = \Delta H. \quad (4)$$

Следователно, латентната топлина на кристализиране е равна количествено на латентната топлина на топене, т.е.

$$L_f = L_{cr} = \Delta H. \quad (5)$$

3. Зависимост на латентната топлина на водата от температурата

В специализираната литература изменение на енталпията ΔH на течните флуиди в зависимост от температурата при фазови преходи, осъществявани при постоянно налягане, се изразява с помощта на следното уравнение на Кирхоф [3, 8]:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta c_p, \quad (6)$$

където $\Delta c_p = c_l - c_s$ е разликата в специфичните топлинни капацитети на течната (liquid) и твърдата (solid) фази на веществото, $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$.

С вземане под внимание на уравнение (4), решението на (6) се получава във вида [7]

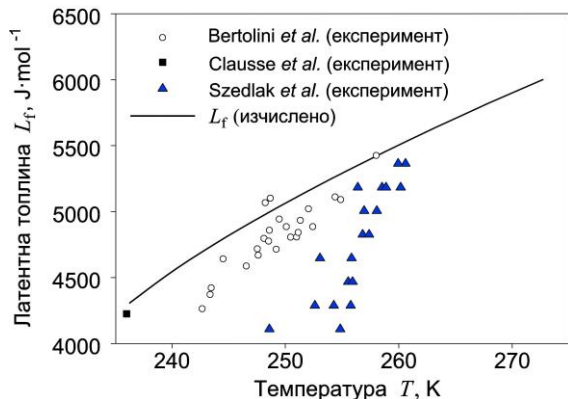
$$L_f(T) = L_f(T_f) - \int_{T^*}^{T_m} [c_l - c_s] dT, \quad (7)$$

където:

- L_f е специфичната латентна топлина на топене на веществото, $J \cdot kg^{-1}$;
- T_f – температура на топене, K;
- T – произволна температура, по-ниска от T_f , K;
- c_l и c_s – специфични топлинни капацитети съответно на течната и твърдата фази на веществото, $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$.

На фиг. 2 са показани приведените в [8] експериментални данни за L_f на преохладена вода до различни стойности на T в диапазона от 263,15 K до 236,15 K (т.е. от -10 °C до -37 °C) при замразяването ѝ и при последващото разтопяване на леда от нея. Те са измерени от 3 колектива с различни методи и апаратури.

С плътна линия на фиг. 2 е показано изменението на L_f (в $J \cdot mol^{-1}$) в зависимост от T , което е изчислено по уравнение (7) от авторите на [8].

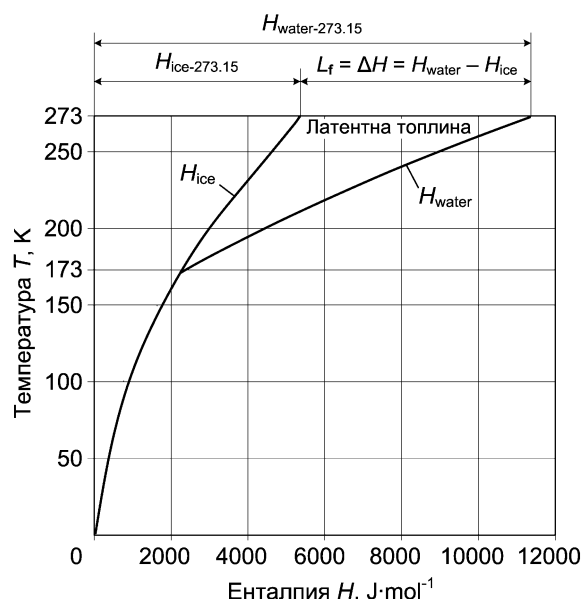


Фиг. 2. Изменение на L_f от T на вода (според [7])

На фиг. 3 са показани установените в [5] зависимости на изразените в $J \cdot mol^{-1}$ енталпии на леда H_{ice} и течната вода H_{water} от температурата в диапазона от 0 до 273 K.

Кривата на енталпията на леда H_{ice} е получена чрез интегриране стойностите на специфичния топлинен капацитет на леда c_{ice} в посочения диапазон [12].

Кривата на енталпията на течната вода H_{water} в диапазона от 248 до 273 K е построена от авторите на [5] въз основа на емпирични стойности на латентната топлина на водата L_f в този диапазон, като получената зависимост е екстраполирана в диапазона от 248 до 173 K.



Фиг. 3. Изменение на енталпиите на леда и водата (в $J \cdot mol^{-1}$) от температурата (според [0])

Анализът на фиг. 3 показва следното:

1. С повишаване на T в диапазона от 173 до 273 K енталпиите H_{ice} и H_{water} нарастват почти праволинейно. В диапазона от 0 до 173 K енталпията H_{water} е равна на нула, а H_{ice} нараства по слабо изразена криволинейна зависимост от T .
2. При $T=273,15$ K, т.е. в точката на топене на леда при атмосферно налягане, енталпиите достигат следните стойности: $H_{ice}=5375 J \cdot mol^{-1}$ и $H_{water}=11390 J \cdot mol^{-1}$. Това означава, че специфичната топлина на топене L_f при тази T е равна на $L_{f-273,15} = \Delta H_{273,15} = H_{water-273,15} - H_{ice-273,15} = 11390 - 5375 = 6015 J \cdot mol^{-1}$.
3. При понижаване на T в диапазона от 273 до 173 K енталпиите H_{ice} и H_{water} намаляват по почти линейни зависимости и при 173 K те се изравняват при стойност около $2280 J \cdot mol^{-1}$. Специфичната латентна

топлина на водата L_f в този диапазон намалява от 6 015 до 0 $J \cdot mol^{-1}$ по почти линейна зависимост от T .

- При температура $T=248$ K, до която авторите на [5] са използвали емпирични стойности на L_f при построяването на зависимостта $H_{water}=f(T)$ на фиг. 3, специфичната латентна топлина на топене е равна на $L_{f-248}=\Delta H_{248}=H_{water-248}-H_{ice-248}=8\,800-4\,570=4\,230$ $J \cdot mol^{-1}$.

4. Изразяване на специфичната латентна топлина на водата в размерност $J \cdot kg^{-1}$

На фиг. 2 и фиг. 3 по-горе специфичната латентна топлина L_f и енталпиите H_{ice} и H_{water} са дадени в размерност $J \cdot mol^{-1}$. Тази размерност е обичайна за химията [10].

При математично моделиране на различни термодинамични процеси във физиката, техниката и технологиите с участието на L_f и H обаче най-често се използва размерността им $J \cdot kg^{-1}$ вместо $J \cdot mol^{-1}$. Това налага фиг. 2 и фиг. 3 да бъдат преформатирани и анализирани след преизчисляване на L_f и H в размерност $J \cdot kg^{-1}$.

Молът е една от седемте основни единици на международната система единици СИ (метър, килограм, секунда, ампер, келвин, кандела и мол). Той представлява количеството вещество на система, съдържаща толкова структурни елемента, колкото атома се съдържат в 0,012 kg въглерод тип 12.

Следователно, единицата mol количествено означава точен брой частици от дадено вещество (атоми, йони, молекули, електрони или други субчастици), който е известен като константа на Авогадро, равна на $N_A=6,022045 \cdot 10^{23}$ mol^{-1} . Ако се знае типът на частиците, то 1 mol от тях се отъждествява с единствено възможно число, наречено моларна маса. Тя е количествена характеристика, която изразява масата на 1 mol вещество.

В химията моларната маса се изразява с единицата $g \cdot mol^{-1}$ от практически съображения, въпреки че според международната СИ трябва да се използва размерността $kg \cdot mol^{-1}$.

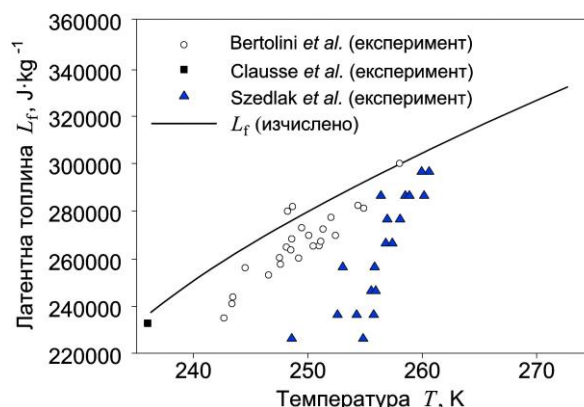
Моларната маса на дадена молекула се изчислява като се използват стойностите на съставящите я химични елементи от Периодичната система на елементите. Там те са представени като стойности в единици за атомна маса и като маса на 1 mol от химичния елемент в грамове. Съпоставимостта им с количеството от даден химичен елемент, изразено в молове, позволява адитивно да се пресмята моларната маса на молекулите.

Както е известно, молекулата на водата H_2O се състои от 2 атома водород и един атом кис-

лород. Атомната маса на водорода H е равна на 1,0079 g, а атомната маса на кислорода O е равна на 15,9994 g [10]. Следователно, моларната маса на водата е равна на $2 \times 1,0079 + 1 \times 15,9994 = 18,0152$ g. Тогава в 1 kg вода се съдържат 1 000 g: $18,0152g = 55,51$ $mol \cdot kg^{-1}$.

Специфичната латентна топлина на водата е равна на 334 000 $J \cdot kg^{-1}$ [3, 6, 7, 9]. Разделяйки тази топлина на 55,51 $mol \cdot kg^{-1}$, се получава, че тя съответства на специфична латентна топлина, равна на 6017 $J \cdot mol^{-1}$.

Преградуирането на ординатната ос на фиг. 2 е извършено като посочените на нея начална и крайна стойности 4 000 $J \cdot mol^{-1}$ и 6500 $J \cdot mol^{-1}$ са умножени с числото 55.51 $mol \cdot kg^{-1}$, в резултат на което се получават съответно следните числа: 222 036 $J \cdot kg^{-1}$ и 360 808 $J \cdot kg^{-1}$. Тези числа са използвани като опорни точки при градуирането с равномерна скала на ординатната ос на фиг. 4 за изменението на L_f от температурата в диапазона от 220 000 до 360 000 $J \cdot kg^{-1}$ с интервал през 20 000 $J \cdot kg^{-1}$.



Фиг. 4. Изменение на L_f на водата (в $J \cdot kg^{-1}$) от T

Преградуирането на абсцисната ос на фиг. 3 е извършено като посочените на нея начална и крайна стойности 0 $J \cdot mol^{-1}$ и 12 000 $J \cdot mol^{-1}$ са умножени с числото 55,51 $mol \cdot kg^{-1}$, в резултат на което се получават съответно следните числа: 0 $J \cdot kg^{-1}$ и 666 120 $J \cdot kg^{-1}$. Тези числа са използвани като опорни точки при градуирането с равномерна скала на ординатната ос на фиг. 5 за изменението на H от T в диапазона от 0 до $7 \cdot 10^5$ $J \cdot kg^{-1}$ с интервал през $1 \cdot 10^5$ $J \cdot kg^{-1}$.

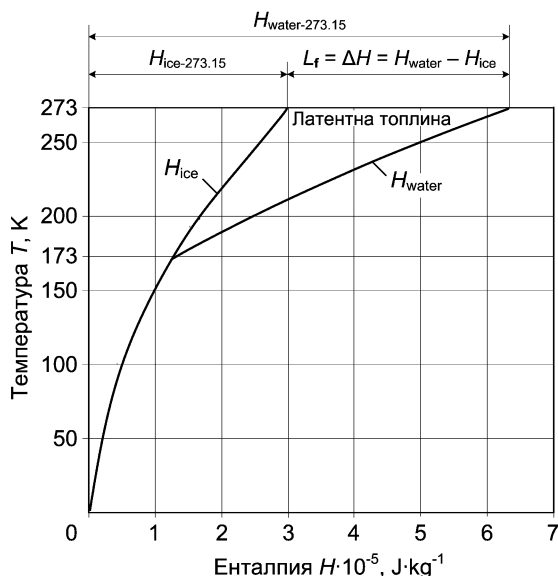
5. Специфична латентна топлина на водата в дървените материали

Значителен интерес при моделирането на процеси на замръзване и размразяване на различни дървени материали представлява изменението на латентната топлина на кристализиране на свободната и на свързаната вода в тях. В специализираната литература е общоприето,

че специфичната латентна топлина на кристализиране на свободна вода в капиллярно-порестите материали (в т.ч. и в дървесината) и на топенето на леда от нея е равна на приведената в [3, 6, 7, 9] стойност

$$L_{cr-fw} = L_{f-fw} = 3,34 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}. \quad (8)$$

Приема се също, че тази стойност на $L_{cr-fw} = L_{f-fw}$ не зависи от температурата, тъй като тя се отнася за замръзването непосредствено при около 0 °С на цялото количество свободна вода, намираща се в порите и макрокапиллярите на тези материали.



Фиг. 5. Изменение на енталпията на леда и водата (в $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$) от температурата

Различно е положението със замръзването на свързаната вода в капиллярно-порестите материали. Тъй като тази вода е разположена в микрокапиллярите и клетъчните стени на материалите, то тя замръзва постепенно в широк диапазон под 0 °С, като част от нея дори при екстремално ниските температури на земята остава в течно състояние. Колкото по-малки са микрокапиллярите, толкова по-ниска е температурата на замръзването ѝ [2].

След неголямо опростяване на класическото уравнение на Клаузиус-Клапейрон, Efimov [3] достига до следния израз, изразяващ влиянието на температурата върху специфичната латентна топлина при фазови преходи на твърди вещества и течности при постоянно налягане и температури, отдалечени значително от точка на топене:

$$\frac{\partial L}{\partial T} = \Delta c_p + \frac{L}{T}. \quad (9)$$

При условие, че $\Delta c_p = \text{const}$, решението на уравнение (9) се получава във вида [3]

$$L(T) = L_0 \frac{T}{T_0} + \Delta c_p T \ln \frac{T}{T_0}, \quad (10)$$

където:

T_0 е температурата на кристализиране на свободната вода при атмосферно налягане, К: $T_0 = 273,15 \text{ K}$;

T – температура на преохлаждане, по-ниска от T_0 , К;

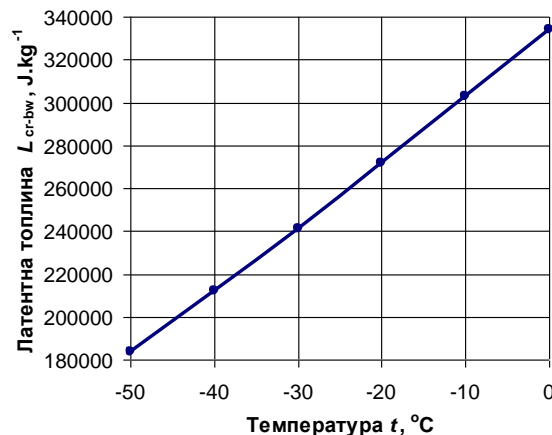
L – латентна топлина на кристализиране на свързаната вода и на топенето на леда от нея при T , $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$;

$L_0 = L_{f-fw} = 3,34 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$;

Δc_p – разлика в топлинните капацитети на течната и твърдата фази на свързаната вода, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Например, специфичният топлинен капацитет на водата при атмосферно налягане и 0 °С е равен на $4\,218 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, а на леда при същата температура той е равен на $2\,116 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [12].

На фиг. 6 е показано изчислено по (10) изменение на L_{f-bw} в диапазона от 223,15 до 273,15 К, т.е. от -50 до 0 °С. Изчисленията са извършени с използване на следните величини: $T_0 = 273,15 \text{ K}$, $L_0 = 3,34 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ и $\Delta c_p = 4\,218 - 2\,116 = 2\,102 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, т.е. те са осъществени с използване на следното уравнение:

$$L_{f-bw} = 1223T + 2102T \ln \frac{T}{273.15}. \quad (11)$$



Фиг. 6. Изменение на L_{f-bw} от T при $P = \text{const}$

На фиг. 6 се вижда, че е налице почти линейна зависимост на L_{f-bw} от T . Сравняването на графиката на L_{f-bw} от фиг. 6 с тази на L_f от фиг. 4 показва сравнително добро тяхно взаимно съответствие като първата се оказва с малко по-голям наклон от този на втората.

Това дава основание уравнение (11) да бъде препоръчано за прилагане като математично описание на $L_{f-fw} = L_{cr-fw}$ в различни модели на

процеси на замръзване и размразяване на дървени материали.

6. Заключение

В настоящата работа са разгледани някои основни характеристики и термини на специфичната латентна топлина на течни флуиди и на получаваните от тях твърди вещества.

След анализиране на данни от специализираната литература е установено следното:

- като математично описание на специфичната латентна топлина на замръзване на свободната вода в дървени материали и на разтопяване на получения от нея лед може да се използва постоянната, независеща от T стойност $L_{cr-fw}=L_{f-fw}=3,34 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- в качеството на математично описание на специфичната латентна топлина на кристализиране на свързаната вода в дървени материали и на разтопяване на получения лед $L_{cr-bw}=L_{f-bw}$ е целесъобразно да се използва предложеното по-горе уравнение (11). То се базира на класическото уравнение на Клаузиус-Клапейрон и на негова модификация, направена от Efimov [3].

Изчислените с уравнение (11) стойности на L_{f-bw} показват, че понижаването на T на замръзване на свързаната вода в дървесината на всеки $10 \text{ }^\circ\text{C}$ предизвиква намаляване на L_{f-bw} с около 9,3% спрямо специфичната латентна топлина на свободната вода L_{f-fw} .

Получените резултати могат да се използват за научно обосновано изчисляване на специфичните латентни топлини на свободната и свързаната вода и на съответстващите им енергии и топлинни потоци в математични модели на процеси на замръзване и размразяване на различни дървени материали, а също в софтуера на системи за моделно базирано управление на такива процеси [1].

Литература

1. Хаджийски, М., Делийски, Н. Моделно базирано управление на процеса на топлинно обработване на дървесина. *Автоматика и информатика*. 2. 2015. 14–23.
2. Deliiski, N., Tumbarkova, N. Modeling of the latent heat fluxes of water in logs during their freezing. *Drvna Industrija*. 69(3). 2019. (in print).
3. Efimov, S. Temperature dependence of the heat of crystallization of water. *Journal of Engineering Physics and Thermo-physics*. 49(4). 1985. 1229–1233. <https://doi.org/10.1007/BF00871924>
4. Genge, M. *Hot under the collar (part II): Crystallisation*. Igneous Petrology I, Lecture 2: 1-5 <http://www3.imperial.ac.uk/portal/pls/portallive/docs/1/39251.PDF>
5. Olien, C., Livingston, D. Understanding freeze stress in biological tissues: thermodynamics of interfacial water. *Thermochimica Acta*. 451(1-2). 2006. 52–56.
6. Pahi, S. *Understanding specific latent heat. Lesson 4.3 – Understanding thermal latent heat*. Bidang Sains dan Matematik. 2010.
7. Segalstad, T. *Crystallization and energy relations between states of matter*. 2009. <http://folk.uio.no/tomvs/minerals/geo4910/Crystallization.pdf>
8. Szedlak, A., Johnson, A., Kostinski, A., Cantrell, W. *The temperature dependence of water's latent heat of freezing*. Dept. of Physics and Atmospheric Sciences Program. Michigan Technological University, Houghton MI 49931. 2009
9. Velez, C., Khayet, M., Ortiz de Zarate, J. Temperature-dependent thermal properties of solid/liquid phase change even-numbered n-alkanes: n-Hexadecane, n-octadecane and n-eicosane. *Applied Energy*. 143. 2015. 383–394. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.054>
10. *Latent heat*. Britannica. <https://www.britannica.com/science/latent-heat>
11. https://en.wikipedia.org/wiki/Latent_heat
12. https://en.wikipedia.org/wiki/Water/data_page
13. https://www.engineeringtoolbox.com/latent-heat-melting-solids-d_96.html
14. <https://www.physics.info/heat-latent/>

SPECIFIC LATENT HEAT OF THE FREE AND BOUND WATER IN WOOD MATERIALS DURING FREEZING AND DEFROSTING

Nencho Deliiski, Neno Trichkov, Natalia Tumbarkova
University of Forestry, Sofia, Bulgaria

Abstract

Some basic characteristics and terms of the latent heat of crystallization and of fusion of the liquid fluids are being considered in this work. The processes of crystallization of the water and of the melting of the ice formed by it have been described and analyzed. Using data from the specialized literature a mathematical description of the specific latent heat of both the free and the bound water in wood materials has been suggested. This description is needed for scientifically based computation of the non-stationary temperature distribution in the materials and of their energy consumption during different processes of freezing, defrosting, and model based control.