

## **Аналитические зависимости для определения теплофизических свойств двухкомпонентных растворов с учетом фазовых превращений**

*Д-р техн наук* **И. В. БАРАНОВ, В. О. ПАЛЕШКО**

[barigor@mail.ru](mailto:barigor@mail.ru)

*Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО*

*Институт холода и биотехнологий*

*191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9*

*Теплофизические свойства пищевых продуктов значительно влияют на характеристики теплофизических процессов холодильной технологии и информация об их температурных зависимостях является весьма актуальной и востребованной. Представлены аналитические зависимости для расчета удельной энтальпии и удельной теплоемкости бинарных растворов.*

*Ключевые слова:* криоскопическая температура, удельная энтальпия, удельная теплоемкость, бинарный раствор, вымораживание, замораживание, закон Рауля.

---

## **Analytical Dependencies for Determination of Thermophysical Properties of Two-Component Solutions Considering Phase Transformations**

**I.V. BARANOV, V. O. PALESHKO**

*St. Petersburg National Research University of information technologies, mechanics and optics*

*Institute of refrigeration and biotechnologies*

*191002, St. Petersburg, Lomonosov str., 9*

*The thermophysical properties of food products significantly affect the characteristics of thermophysical processes of refrigeration technology and information about their temperature dependences is highly actual and in demand. Presented analytical dependences for calculating the specific enthalpy and specific heat capacity of binary solutions.*

*Keywords:* cryoscopic temperature, specific enthalpy, specific heat capacity, binary solution, freezing, defrosting, Raul's law.

---

Среди обширного комплекса свойств пищевых продуктов, которые определяют их достоинства для питания, теплофизические свойства занимают скромное место. Они почти совсем не ощущаются органолептически, и при оценке пищевых качеств продуктов этими свойствами позволительно пренебречь. Однако при осуществлении процессов термической обработки и их расчетов информация об изменении теплофизических свойств продуктов в зависимости от температуры весьма актуальна и востребована.

Расчеты показывают, что теплофизические свойства объекта значительно влияют на характеристики теплофизических процессов холодильной технологии, когда их получают аналитически. Поэтому при расчете процессов холо-

дильной технологии требуется осмотрительно выбирать аналитические выражения для определения теплофизических свойств пищевых продуктов [1,2].

В настоящей работе представлены аналитические зависимости, полученные с использованием закона Рауля, для определения удельной энтальпии и удельной теплоемкости на примере простейших бинарных растворов.

Жидкие растворы, состоящие из молекулярной смеси двух или более чистых химических веществ, играют в современных технологических процессах очень важную роль.

Количественно растворы характеризуются концентрацией входящих в них веществ. Концентрацию чаще всего выражают в массовых, весовых долях (как отношение массы компонента к общей массе раствора), называя ее массовой концентрацией, и в молярных долях (как отношение числа молей компонента к общему числу молей в растворе), называя ее соответственно молярной концентрацией. При расчетах более предпочтительна молярная концентрация, так как она непосредственно определяет соотношение числа молекул компонентов в растворе.

Простейшими являются бинарные растворы, состоящие из двух веществ – растворителя и растворенного вещества. Как известно, наиболее распространенным растворителем является вода. В этом случае молярные концентрации (доли) растворенного вещества  $x_{рв}$  и воды  $x_{в}$  определяются выражениями:

$$x_{рв} = \frac{v_{рв}}{v_{в} + v_{рв}} = \frac{\frac{m_{рв}}{\mu_{рв}}}{\frac{m_{в}}{\mu_{в}} + \frac{m_{рв}}{\mu_{рв}}}; \quad x_{в} = \frac{v_{в}}{v_{в} + v_{рв}} = \frac{\frac{m_{в}}{\mu_{в}}}{\frac{m_{в}}{\mu_{в}} + \frac{m_{рв}}{\mu_{рв}}}, \quad (1)$$

где  $v_{в}, \mu_{в}, m_{в}$  – количество вещества, молярная масса, масса воды, соответственно;  $v_{рв}, \mu_{рв}, m_{рв}$  – количество вещества, молярная масса, масса растворенного вещества, соответственно.

Согласно второму закону Рауля для водного раствора:

$$t_{кр}^{\circ} = - \frac{RT_{пл}^2}{\mu_{в} q_{пл}} x_{рв}, \quad (2)$$

где  $t_{кр}^{\circ}$  – начальная криоскопическая температура раствора;  $\mu_{в}$  – молярная масса воды,  $\mu_{в} = 18,0 \cdot 10^{-3}$  (кг/моль);  $q_{пл}$  – удельная теплота плавления льда (кристаллизации воды),  $q_{пл} = 334,1$  кДж/кг;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,31$  Дж/(моль·К);  $T_{пл}$  – абсолютная температура плавления льда (кристаллизации воды),  $T_{пл} = 273,15$  К.

Для удобства представим выражение (2) в виде:

$$t_{кр}^{\circ} = \theta_R x_{рв}, \quad (3)$$

где  $\theta_R$  – температура Рауля, равная

$$\theta_R = -\frac{RT_{пл}^2}{\mu_B q_{пл}} = -103,1 \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (4)$$

При замораживании изменяется количество воды в растворе  $v_B$ , так как часть воды превращается в лед, причем общая масса воды и льда неизменна:

$$M = m_B + m_{л} = const; \quad dm_B + dm_{л} = 0. \quad (5)$$

Вымораживание влаги происходит в области температур  $\theta_R \dots t_{кр}^\circ$ .

Из выражения (1) получаем

$$v_B = v_{рв} \left( \frac{1}{x_{рв}} - 1 \right). \quad (6)$$

Из выражения (6) с учетом закона Рауля (3) получаем зависимость, которая определяет закон изменения массы воды от температуры:

$$m_B(t) = \mu_B v_{рв} \left( \frac{\theta_R}{t} - 1 \right). \quad (7)$$

В зоне фазовых превращений  $\theta_R \dots t_{кр}^\circ$  элементарное изменение энтальпии раствора определяется следующим выражением:

$$dH = c_{л} m_{л} dt + c_B m_B dt + c_{сп} m_{рв} dt + q_{пл} dm_B. \quad (8)$$

Учитывая выражение (5), можно записать

$$dH = (c_{л} M + c_{рв} m_{рв}) dt + (c_B - c_{л}) m_B(t) dt + q_{пл} dm_B. \quad (9)$$

Проинтегрируем выражение (9), взяв за начало отсчета энтальпии температуру Рауля  $\theta_R$ , при которой  $m_B(\theta_R) = 0$ , т. е. вся вода вымораживается в лед и, следовательно,  $x_{рв} = 1$ :

$$H(t, \theta_R) = \int dH = (c_{л} M + c_{рв} m_{рв})(t - \theta_R) + (c_B - c_{л}) \int_{\theta_R}^t m_B(t) dt + q_{пл} m_B(t). \quad (10)$$

Учитывая, что масса воды в растворе при замораживании уменьшается согласно выражению (7), получаем:

$$H(t, \theta_R) = (c_{\text{л}}M + c_{\text{рв}}m_{\text{рв}})(c_{\text{л}}M + c_{\text{рв}}m_{\text{рв}})(t - \theta_R) + \\ + (c_{\text{в}} - c_{\text{л}})\mu_{\text{в}}\nu_{\text{рв}} \int_{\theta_R}^t \left( \frac{\theta_R}{t} - 1 \right) dt + q_{\text{пл}}\mu_{\text{в}}\nu_{\text{рв}} \left( \frac{\theta_R}{t} - 1 \right) . \quad (11)$$

Применительно к начальной криоскопической температуре имеем:

$$H(t_{\text{кр}}^{\circ}, \theta_R) = (c_{\text{л}}M + c_{\text{рв}}m_{\text{рв}})(t_{\text{кр}}^{\circ} - \theta_R) + \\ + (c_{\text{в}} - c_{\text{л}})\mu_{\text{в}}\nu_{\text{рв}} \int_{\theta_R}^{t_{\text{кр}}^{\circ}} \left( \frac{\theta_R}{t_{\text{кр}}^{\circ}} - 1 \right) dt + q_{\text{пл}}\mu_{\text{в}}\nu_{\text{рв}} \left( \frac{\theta_R}{t_{\text{кр}}^{\circ}} - 1 \right) . \quad (12)$$

Если за начало отсчета выбрать начальную криоскопическую температуру, то из выражений (11) и (12) получаем:

$$\Delta H(t, t_{\text{кр}}^{\circ}) = \left[ c_{\text{л}}M + c_{\text{рв}}m_{\text{рв}} - (c_{\text{в}} - c_{\text{л}}) \frac{\mu_{\text{в}}}{\mu_{\text{рв}}} m_{\text{рв}} \right] (t - t_{\text{кр}}^{\circ}) + \\ + (c_{\text{в}} - c_{\text{л}}) \frac{\mu_{\text{в}}}{\mu_{\text{рв}}} m_{\text{рв}} \theta_R \ln \frac{t}{t_{\text{кр}}^{\circ}} - q_{\text{пл}} \frac{\mu_{\text{в}}}{\mu_{\text{рв}}} m_{\text{рв}} \frac{\theta_R}{t_{\text{кр}}^{\circ}} \left( 1 - \frac{t_{\text{кр}}^{\circ}}{t} \right) . \quad (13)$$

Выражение (13) позволяет определить изменение энтальпии бинарного раствора в области фазовых превращений.

За границами фазового перехода изменение энтальпии замороженного и размороженного раствора возможно рассчитать с помощью соотношений:

$$t < \theta_R \quad \Delta H(t, \theta_R) = (c_{\text{л}}M + c_{\text{рв}}m_{\text{рв}})(t - t_{\text{кр}}^{\circ}) \quad (14)$$

$$t > t_{\text{кр}}^{\circ} \quad \Delta H(t, t_{\text{кр}}^{\circ}) = (c_{\text{в}}M + c_{\text{рв}}m_{\text{рв}})(t - t_{\text{кр}}^{\circ}) . \quad (15)$$

Полученные в настоящей работе выражения могут быть использованы при расчетах процессов холодильной технологии для определения теплофизических свойств бинарных растворов, а именно удельной энтальпии и удельной теплоемкости.

### Список литературы

1. *Чижев Г.Б.* Теплофизические процессы в холодильной технологии пищевых продуктов. – М.: Пищ. пром-сть», 1979. – 271 с.
2. *Е.С. Платунов, И.В. Баранов, Е.В. Куслиева.* Автоматизированный прибор для измерений теплофизических характеристик влагосодержащих материалов // Вестник МАХ. 2009. № 3.