



ΙΔΕΠ

Ινστιτούτο
Χημικών
Διεργασιών και
Ενεργειακών
Πόρων

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας

Σχεδιασμός Χημικών Εγκαταστάσεων I

Αλλαγές φάσεων και υπολογισμοί

Καλογιάννης Κων/νος, kkalogia@cperi.certh.gr

Θερινό εξάμηνο 2019-2020

Σύμβολα

Σύμβολα που χρησιμοποιούνται στις αλλαγές φάσεων και στους υπολογισμούς τους:

- Δ : «Δέλτα» που συμβολίζει την αλλαγή ενός μεγέθους.
- H : Ενθαλπία, η πιο τυπική μορφή της είναι η θερμότητα.
- Q (ή q): Θερμότητα που προστέθηκε ή αφαιρέθηκε στο/προς το σύστημα.
- m : Μάζα.
- T : θερμοκρασία.
- C_p : Θερμοχωρητικότητα (αλλάζει ανάλογα τη φάση στην οποία βρίσκεται η ύλη, πχ στερεά, υγρή, αέρια).

Ενθαλπία τήξης: ΔH_{fus}

- Όταν ένα στερεό βρίσκεται στη **θερμοκρασία τήξης** του, η ενέργεια που προστίθεται στο σύστημα αυξάνει την κινητική ενέργεια των μορίων του συστήματος κατά τη διάρκεια της αλλαγής φάσης.
- Εξαιτίας του παραπάνω, η θερμοκρασία του συστήματος που υπόκειται σε αλλαγή φάσης παραμένει σταθερή έως ότου όλο το στερεό περάσει στην υγρή φάση. Εάν συνεχίζει η προσθήκη ενέργειας στο σύστημα τότε θα παρατηρηθεί αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος, **ΑΦΟΥ** το **στερεό** θα έχει περάσει στην **υγρή** φάση.

Ενθαλπία εξάτμισης: ΔH_{vap}

- Όταν ένα υγρό βρίσκεται στη **θερμοκρασία βρασμού** του, η ενέργεια που προστίθεται στο σύστημα αυξάνει την κινητική ενέργεια των μορίων του συστήματος κατά τη διάρκεια της αλλαγής φάσης.
- Εξαιτίας του παραπάνω, η θερμοκρασία του συστήματος που υπόκειται σε αλλαγή φάσης παραμένει σταθερή έως ότου όλο το στερεό περάσει στην αέρια φάση. Εάν συνεχίζει η προσθήκη ενέργειας στο σύστημα τότε θα παρατηρηθεί αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος, ΑΦΟΥ το **υγρό** θα έχει περάσει στην **αέρια** φάση.

Μεταφορά Θερμότητας

- Ισχύει η αρχή διατήρησης της ενέργειας: Θερμότητα που αφαιρείται από μία ποσότητα ύλης πρέπει να προστεθεί σε μία άλλη ποσότητα ύλης.
- Καθώς μία ποσότητα ύλης προσλαμβάνει ενέργεια, η θερμοκρασία της θα ανέβει ανάλογα με τη θερμοχωρητικότητα της.
- Η θερμοχωρητικότητα (Heat capacity ή thermal capacity) είναι όρος της Φυσικοχημείας και ιδιαίτερα της χημικής θερμοδυναμικής, ονομάζεται το πηλίκο του ποσού θερμότητας dQ που προσφέρουμε σε ένα σώμα για να προκαλέσουμε μεταβολή της θερμοκρασίας του κατά dT προς τη μεταβολή dT , δηλαδή $C = \Delta Q / \delta T$.

Μεταφορά Θερμότητας

- Στο Διεθνές Σύστημα (SI), η μονάδα της θερμοχωρητικότητας είναι $\text{joule} / \text{Kelvin}$, j/K .
- Η ειδική θερμοχωρητικότητα ή ειδική θερμότητα ενός υλικού ονομάζεται η θερμοχωρητικότητα ανά μονάδα μάζας, ενώ η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα (molar heat capacity) αναφέρεται σε ένα mol ενός καθαρού υλικού (που αποτελείται από ομοιόμορφα μόρια).
- Μια μονάδα που χρησιμοποιήθηκε παλαιότερα είναι το kilogram-calorie (Cal), που ορίζεται σαν η ενέργεια που απαιτείται για την άνοδο της θερμοκρασίας ενός kg ύδατος κατά ένα βαθμό Κελσίου, και μάλιστα από 14.5 σε 15.5 °C. Έτσι στην κλίμακα αυτή, η ειδική θερμότητα του νερού είναι ακριβώς $1 \text{ Cal}/(^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg})$.

Μεταφορά Θερμότητας

- Εν γένει, η θερμοχωρητικότητα ενός υλικού δεν είναι μια σταθερά, αλλά εξαρτάται από την κλίμακα της θερμοκρασίας στην οποία συμβαίνει η θέρμανση του υλικού. Δηλαδή, για την ίδια μεταβολή θερμοκρασίας δT , σε διαφορετικές περιοχές θερμοκρασίας, απαιτούνται διαφορετικά ποσά θερμότητας ΔQ . Ωστόσο, σε πολλές πρακτικές εφαρμογές προσεγγιστικών υπολογισμών, μπορεί να θεωρηθεί σαν σταθερά.
- Τέλος θερμική ροή ονομάζεται ο λόγος της θερμότητας ΔQ που προσφέρεται σε ένα σώμα ανά μονάδα χρόνου δt , $Q = \Delta Q / \delta t$.

Μεταφορά Θερμότητας

- Οι αλλαγές φάσης της ύλης τυπικά απαιτούν μεγάλα ποσά θερμότητας σε σύγκριση με τη θερμοχωρητικότητα της.
- Εάν προσθέσουμε θερμότητα με σταθερό ρυθμό σε συγκεκριμένη ποσότητα πάγου ώστε να περάσει στην υγρή φάση και έπειτα στην αέρια (ατμός), τα ποσά ενέργειας που απαιτούνται για τις αλλαγές φάσης (λανθάνουσα θερμότητα τήξης και λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης αντίστοιχα) θα οδηγήσουν σε πλατώ στο διάγραμμα θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου.

Λανθάνουσες Θερμότητες Τήξης και Εξάτμισης

| Substance | ΔH_{fus} (kJ/mol) | ΔH_{vap} (kJ/mol) |
|---------------|---------------------------|---------------------------|
| Water | 5.98 | 40.6 |
| Benzene | 9.92 | 30.7 |
| Chloroform | 12.4 | 31.9 |
| Diethyl Ether | 6.86 | 26.0 |
| Ethanol | 7.61 | 38.6 |

- Οι λανθάνουσες ενθαλπίες εξάτμισης είναι σημαντικά μεγαλύτερες των αντίστοιχων τήξης. Η ενέργεια που απαιτείται για να ξεπεραστούν οι δυνάμεις έλξης μεταξύ των μορίων είναι πολύ μεγαλύτερη στην περίπτωση που πρέπει η ύλη να περάσει από υγρή σε αέρια φάση. Απαιτείται περισσότερη ενέργεια για να μετατρέψουμε υγρό σε αέριο παρά στερεό σε υγρό.

Υπολογισμοί σε αλλαγές φάσης

- Από τις παραπάνω πληροφορίες μπορούμε να υπολογίσουμε πόση ενέργεια απαιτείται για να λιώσει ένα παγάκι.
- Προσοχή: οι λανθάνουσες ενθαλπίες δίνονται τυπικά σε μονάδες **Kilojoules/mole**.
- Αντίστοιχα οι θερμοχωρητικότητες δίνονται τυπικά σε **Joules/mole**.

Υπολογισμοί – Παράδειγμα 1

Υπολογίστε την απαιτούμενη ενέργεια, σε kilojoules, που απαιτείται για να λιώσει 1 γραμμάριο πάγου.

- Οι υπολογισμοί αφορούν σε αλλαγή φάσης, συγκεκριμένα από στερεό σε υγρό.
- Η εξίσωση που θα χρησιμοποιηθεί είναι $Q=n\Delta H_{\text{fus}}$.

Όπου:

- ✓ Q είναι η ενέργεια σε Joules.
- ✓ n είναι ο αριθμός των moles.
- ✓ Δh_{fus} είναι η αλλαγή στην ενθαλπία για αυτή την αλλαγή φάσης.

Υπολογισμοί – Παράδειγμα 1

Η λανθάνουσα ενθαλπία τήξης του νερού είναι = 5,98 kJ/mol.

| | | | |
|---------------------------------------|-------------------|-------------------|------------|
| 1.00 gram H ₂ O | 1 mole | 5.98 kJ | = 0.332 kJ |
| | 18.0 grams | 1 mole | |

$$\frac{1.00 \times 5.98}{18.00} = 0.332$$

Υπολογισμοί – Παράδειγμα 2

Υπολογίστε την απαιτούμενη ενέργεια, σε kilojoules, που απαιτείται για να θερμανθούν 25 γραμμάρια νερό από τους 25 στους 100 °C και για να μετατραπούν σε ατμό 100 °C.

- Η θερμοχωρητικότητα του νερού είναι 4,184 J/kg°C και η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης είναι 40,6 kJ/mol.

Υπολογισμοί – Παράδειγμα 2

Απαιτείται ο υπολογισμός 2 διαφορετικών ποσοτήτων ενέργειας:

1. Η ενέργεια για την αλλαγή φάσης
 2. Η ενέργεια για την αύξηση της θερμοκρασίας από την αρχική έως τη θερμοκρασία όπου λαμβάνει χώρα η αλλαγή φάσης.
- Υπολογισμός ενέργειας αλλαγής φάσης μέσω του τύπου $Q=n\Delta H_{\text{vap}}$.
 - Υπολογισμός ενέργειας αύξησης θερμοκρασίας μέσω του τύπου $Q=mC_p\Delta T$.

Υπολογισμοί – Παράδειγμα 2

Βήμα 1: Αύξηση θερμοκρασίας εως σημείο βρασμού

$Q = mC_p\Delta T$, $m = 25,0$ γραμμάρια, $C_p = 4,184$ J/g°C, $\Delta T = 100 - 25 = 75$ °C.

| | | | |
|------------|---------|-------|------------------------------------|
| 25.0 grams | 4.184 J | 75 °C | = 7.8 x 10 ³ J = 7.8 kJ |
| | g°C | | |

Βήμα 2: Εξάτμιση

$Q = n\Delta H_{\text{vap}}$, $n = ?$ moles, $\Delta H_{\text{vap}} = 40,6$ kJ/mol.

| | | | |
|-------------------------|------------------------|------------------------|---------|
| 25.0 g H ₂ O | 1 mol H ₂ O | 40.6 kJ | = 57 kJ |
| | 18.0 grams | 1 mol H ₂ O | |

Βήμα 3: Πρόσθεση Ενεργειών

$Q_{\text{τελ}} = 7,8 + 57 = 64,8$ kJ.

Υπολογισμοί – Παράδειγμα 3

Πόση ενέργεια απαιτείται για να μετατρέψουμε 250 γραμμάρια πάγου στους $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ σε ατμό στους $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; Αρχικά σχεδιάστε ένα διάγραμμα φάσεων όπου αποτυπώνονται όλες οι αλλαγές του συστήματος.

| Specific Heat Values | Molar Heat of Fusion |
|---|---|
| $\text{H}_2\text{O}_{(s)} = 2.06\text{ J/g}^{\circ}\text{C}$ | $\text{H}_2\text{O} = 5.98\text{ kJ/mol}$ |
| $\text{H}_2\text{O}_{(l)} = 4.184\text{ J/g}^{\circ}\text{C}$ | Molar Heat of Vaporization |
| $\text{H}_2\text{O}_{(g)} = 2.02\text{ J/g}^{\circ}\text{C}$ | $\text{H}_2\text{O} = 40.6\text{ kJ/mol}$ |

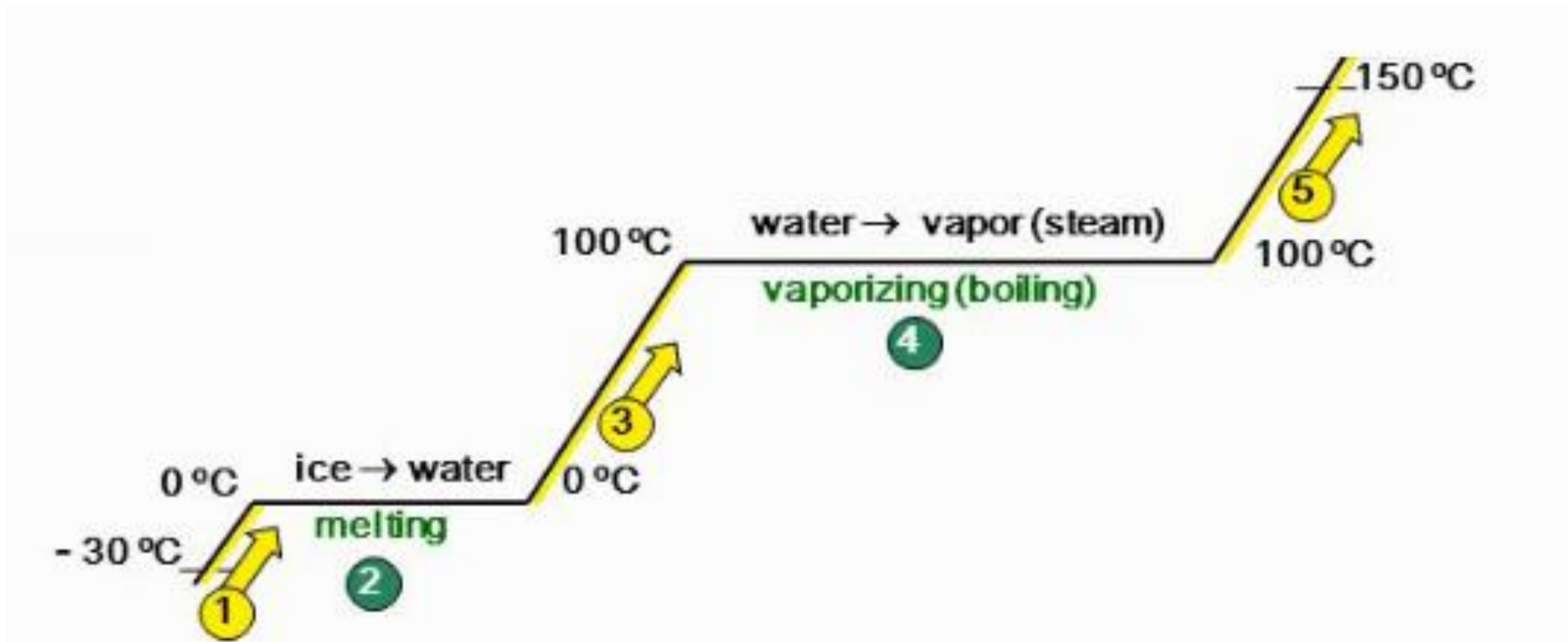
Εξισώσεις:

$$Q = mC_p\Delta T$$

$$Q = n\Delta H_{\text{fus}}$$

$$Q = n\Delta H_{\text{vap}}$$

Υπολογισμοί – Παράδειγμα 3



- 1-Ice temp rising →
- 2-melting →
- 3-water temp rising →
- 4-vaporizing →

Απαιτούνται 6 διαφορετικοί υπολογισμοί, 3 όπου δε λαμβάνει χώρα αλλαγή φάσης (κίτρινο), 2 όπου έχουμε αλλαγή φάσης (πράσινο) και ένα τελικό υπολογισμό όπου θα προστεθούν όλες οι ενέργειες.