

LABORATORIUM CHŁODNICTWA

Ćwiczenie I

Uzyskiwanie efektu ziębienia za pomocą mieszanin eutektycznych

1. Wstęp teoretyczny

1.1. Przemiany fazowe substancji jednorodnych i mieszanin.

Ilość faz i składników, która może występować w danym układzie zależy od temperatury i ciśnienia. Zależność ta określona jest przez regułę faz Gibbsa:

$$s = \alpha + 2 - \beta$$

Gdzie:

s – ilość stopni swobody (parametrów w układzie, które można zmieniać bez zmiany ilości składników i ilości faz);

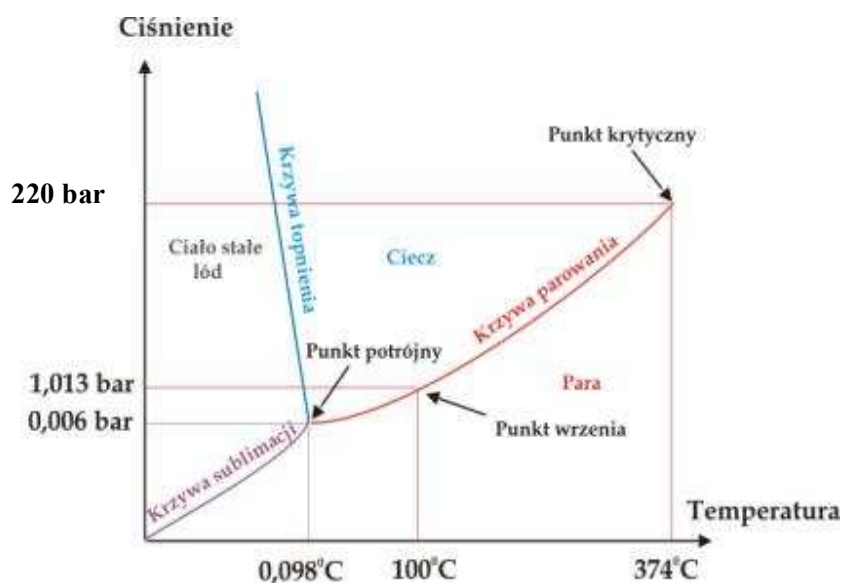
α – ilość składników niezależnych;

β – ilość faz.

SUBSTANCJE JEDNORODNE

Układ jednofazowy posiada 2 stopnie swobody, dzięki czemu możliwe jest przedstawienie wykresu fazowego w układzie dwóch współrzędnych (ciśnienia i temperatury). Wykres fazowy dla wody został przedstawiony na rysunku 1. Można na nim wyróżnić:

- Obszary jednofazowe (ciało stałe, ciecz, gaz): $\beta = 1$ – zmieniając dowolnie temperaturę i ciśnienie w obrębie danego obszaru wciąż występuje tylko jedna faza,
- Linie rozgraniczające obszary o danych fazach, odpowiadające stanowi równowagi tych faz: $\beta = 2$ (krzywe topnienia, parowania, sublimacji). Aby cały czas współistniały dwie fazy, możliwa jest zmiana jedynie jednego parametru. Przykładowo, zmieniając ciśnienie, temperatura powiązana jest zależnością funkcyjną, nie jest zaś parametrem swobodnym.
- Punkt potrójny – punkt, w którym współistnieją wszystkie trzy fazy. W takim przypadku układ ma zero punktów swobody. Położenie punktu potrójnego zależy od rodzaju substancji, dla wody odpowiada on ciśnieniu 0,006 bara i temperaturze 0,098°C



Wykres fazowy wody

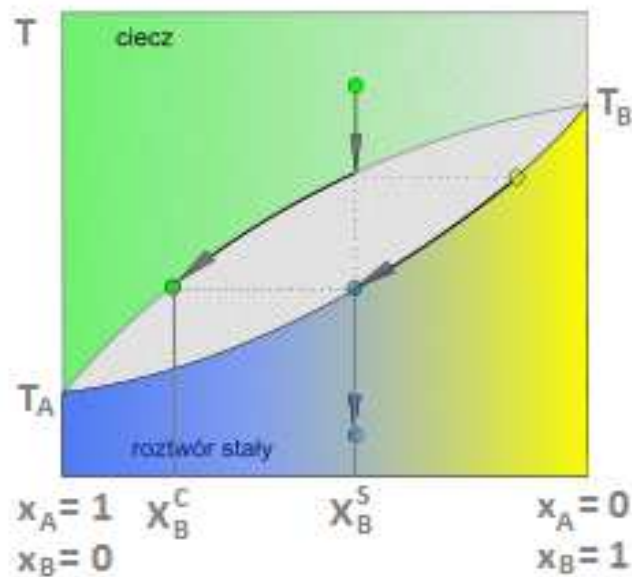
Rysunek 1. Wykres fazowy dla wody.

SUBSTANCJE NIEJEDNORODNE

Dwuskładnikowy układ jednofazowy posiada trzy stopnie swobody. Oznacza to, że musi być określony za pomocą trzech parametrów: ciśnienia, temperatury i składu chemicznego (np. poprzez stężenie molowe lub masowe). W związku z tym wykres powinien być trójwymiarowy. W uproszczony sposób można go jednak pokazać dla konkretnej wartości ciśnienia lub temperatury. Analizując wykresy przedstawione na rysunku 2 można przeanalizować wpływ zmiany składu chemicznego układu dwuskładnikowego na przemiany fazowe zachodzące w układzie. W przykładzie przedstawionym na rysunku 2 substancja B ma wyższą temperaturę wrzenia niż substancja A, w związku z czym im większy będzie udział substancji A tym niższa temperatura wrzenia mieszaniny w warunkach izobarycznych. Na wykresach fazowych mieszaniny dwuskładnikowej można wyróżnić:

- Obszary jednofazowe (obszar cieczy oraz obszar roztworu stałego);
- Obszar dwufazowy znajdujący się pomiędzy obszarami jednofazowymi (współistnienie zarówno fazy ciekłej jak i stałej);

Dla danej wartości ciśnienia lub temperatury, w obszarze dwufazowym można odczytać skład fazy ciekłej oraz stałej. Wartość stężenia dla fazy ciekłej jest przedstawiony jako punkt x_B^C , fazy stałej zaś – jako punkt x_B^S .



Rysunek 2. Wykresy fazowe dla stałego ciśnienia w przypadku mieszaniny dwuskładnikowej.

1.2. Roztwory dwuskładnikowe w celu obniżenia temperatury krzepnięcia

Stosowanie mieszanin oziębiających (np. roztworu lodu z solą kuchenną) pozwala obniżyć temperaturę krzepnięcia roztworu. Zwykle są to mieszaniny dwuskładnikowe. W celu uzyskania obniżonej temperatury można ze sobą mieszać dwa ciała stałe lub ciało stałe i ciecz. Jedna z substancji jest zwana rozpuszczalnikiem, druga zaś substancją rozpuszczoną. Stan roztworu charakteryzowany jest jako wzajemna proporcja masy rozpuszczalnika do masy ciała rozpuszczonego i może być określona jako:

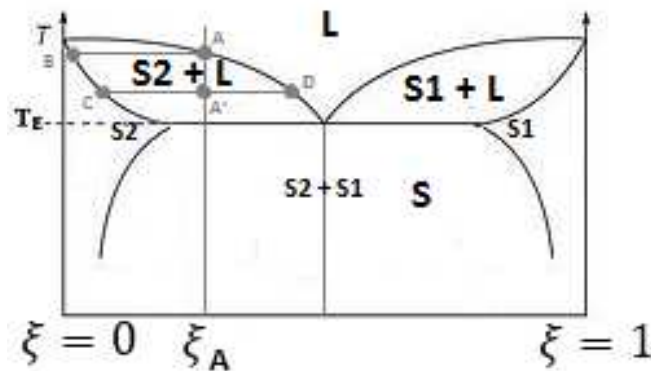
- koncentracja roztworu - liczba kilomoli jednego ze składników na 1 m^3 roztworu;
- stężenie molowe (udział molowy) - stosunek liczby kilomoli jednego ze składników do sumy kilomoli obu składników tworzących roztwór;
- stężenie masowe (udział masowy) - stosunek masy jednego ze składników do masy roztworu.

Temperatura, która może być osiągnięta przez roztwór dwuskładnikowy ograniczona jest przez położenie punktu eutektycznego na wykresie $T - \xi$ (jest to punkt, w którym obie substancje wchodzące w skład roztworu krzepną jednocześnie tworząc tzw. eutektykę, tzn. mieszaninę kryształów o ściśle określonym składzie).

1.3. Krzywa krzepnięcia roztworu dwuskładnikowego z ograniczoną rozpuszczalnością w stanie ciekłym.

Rysunek 3 przedstawia krzywą krzepnięcia roztworu dwuskładnikowego z ograniczoną rozpuszczalnością w stanie ciekłym. Mieszaninę eutektyczną otrzymać można jedynie dla

konkretnego składu mieszaniny. Gdy skład ten jest inny (np. taki jak dla punktu A) podczas ochładzania się wydzielają się kryształy o składzie ξ_B . Resztę stanowi ciecz o składzie ξ_A . Przy dalszym obniżaniu temperatury roztworu (np. o wartości takiej jak dla punktu C), skład cieczy zmienia się do wartości ξ_D , zaś kryształów do wartości ξ_C . Stosunek ilości cieczy do ilości ciała stałego w każdym przypadku może być obliczony korzystając z prawa dźwigni.



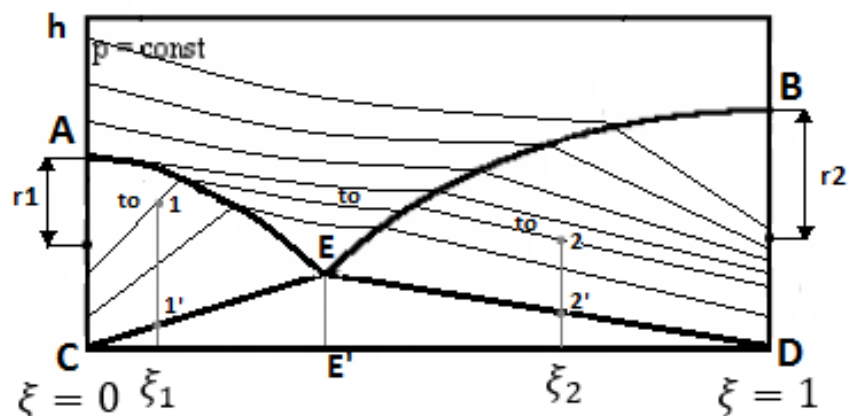
Rysunek 3. Krzywe krzepnięcia roztworu dwuskładnikowego z ograniczoną rozpuszczalnością w stanie ciekłym (S – ciało stałe, L – ciecz).

1.4. Proces obniżenia temperatury roztworu dla mieszaniny wody z solą

Proces obniżania temperatury przy użyciu mieszanin eutektycznych polega na tym, że ciepło niezbędne do rozpuszczenia niektórych soli w wodzie pobierane jest bezpośrednio z samej mieszaniny. Wykres entalpia – stężenie ($h - \xi$) dla wody z solą przedstawiony został na rysunku 4. W takim przypadku dwie krzywe równowagi A-E oraz B-E przecinają się w punkcie eutektycznym E. W punkcie A mamy do czynienia ze 100% wody, w punkcie B jedynie z solą. Odcinki A-a oraz B-b przedstawiają odpowiednio utajone ciepło krzepnięcia wody i soli. Izoterma odpowiadająca temperaturze 0°C (temperaturze krzepnięcia wody przy ciśnieniu atmosferycznym) oznaczona jest jako t_0 . Mieszanina eutektyczna rozpatrywanej mieszaniny posiada temperaturę niższą niż 0°C . Omawiając wykres warto zwrócić uwagę na poszczególne obszary:

- Obszar C-E-D: obszar o stałej temperaturze odpowiadający za przemianę fazową z fazy ciekłej w fazę stałą,
- Odcinek C-E'-D: mieszanina jest całkowicie w stanie stałym,
- Punkty E, E': eutektyka kolejno w stanie ciekłym oraz stałym,
- Odcinek E-E': ciepło utajone krzepnięcia eutektyki,
- Obszar A-E-C: mieszanina fazy ciekłej i stałej czystego lodu,
- Obszar B-E-D: mieszanina fazy ciekłej i stałej czystej soli,

- Obszar powyżej A-E-B: charakteryzuje jedynie stan ciekły.



Rysunek 4. Wykres $h - \xi$ z punktem eutektycznym w obszarze topnienia.

W zależności od składu mieszaniny od ciała ziębnego można odebrać inną ilość ciepła. Mając dwie różne mieszaniny o tej samej t_0 i składzie ξ_1 oraz ξ_2 widoczne jest, że przy niższym udziale substancjalnym soli można odprowadzić więcej ciepła od substancji ochładzanej (odcinek 1'-1 jest dłuższy niż odcinek 2'-2). Dla każdego rodzaju mieszaniny można znaleźć optymalny skład, przy którym zdolność ziębienia jest największa.

Przy tworzeniu mieszaniny eutektycznej wodę można zastąpić przez lód lub śnieg o temperaturze 0°C , dzięki czemu oprócz ciepła rozpuszczania soli z mieszaniny pobierane jest także ciepło topnienia lodu. Zwiększa to możliwości chłodnicze układu. Mieszaniny eutektyczne można stosować w połączeniu z urządzeniami ziębniczymi – w okresach nadwyżki wydajności akumulować chłód poprzez zamrożenie roztworów eutektycznych. Dzięki temu w przypadku szczytowego zapotrzebowania na moc chłodniczą, możliwe jest wykorzystanie lodu eutektycznego w celu uzyskania wymaganych temperatur bez obawy o przeciążenie systemu.

Do celów przemysłowych najczęściej stosuje się mieszaninę rozdrobnionego lodu i grubej technicznej soli kuchennej (chlorku sodu). Układ ten znajduje się w równowadze tylko w temperaturze $-21,2^\circ\text{C}$ i przy stężeniu soli w roztworze 23,1%. Odpowiada to punktowi eutektycznemu. Aby jeszcze bardziej obniżyć temperaturę mieszaniny można stosować mieszaninę soli z rozcieńczonym kwasem.

Tabela 1 przedstawia temperaturę mieszaniny lodu z solą kuchenną dla różnego składu mieszaniny. Najniższą temperaturę można otrzymać dla 23,1% masowych soli w mieszaninie, wynosi ona $-21,2^\circ\text{C}$.

Tabela 1. Temperatura mieszaniny wody z chlorkiem sodu dla różnej zawartości masowej soli w mieszaninie.

ξ , %	0,1	1,5	2,9	4,3	5,6	7,0	8,3	9,6	11,0	12,3
t , °C	0,0	-0,9	-1,8	-2,6	-3,5	-4,4	-5,4	-6,4	-7,5	-8,6
ξ , %	13,6	14,9	16,2	17,5	18,8	20,0	21,2	22,4	23,1	23,7
t , °C	-9,6	-11,0	-12,2	-13,6	-15,1	-16,6	-18,2	-20,0	-21,2	-17,2

2. Cel i sposób wykonania ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się ze sposobem uzyskiwania efektu chłodniczego przy wykorzystaniu mieszanin oziębiających.

Podczas zajęć laboratoryjnych należy stworzyć 200 g mieszaniny lodu i soli kuchennej o jak najniższej temperaturze. Każda grupa powinna obliczyć masową zawartość poszczególnych składników w celu uzyskania mieszaniny eutektycznej. Następnie należy dokonać pomiarów temperatury mieszaniny i porównać otrzymane wartości z dostępnymi w literaturze.

3. Literatura

- [1] Zbigniew Królicki. *Termodynamiczne podstawy obniżania temperatury*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 2006

4. Pytania kontrolne

- 1) Narysować wykres fazowy dla wody z zaznaczeniem najważniejszych obszarów oraz linii granicznych. Podać wartość ciśnienia i temperatury dla punktu potrójnego.
- 2) Narysować wykres $h - \xi$ dla mieszaniny wody z solą z zaznaczeniem poszczególnych faz. Zaznaczyć punkt eutektyczny.
- 3) Co to jest mieszanina eutektyczna?
- 4) Podać najniższą możliwą do otrzymania temperaturę mieszaniny lodu i soli kuchennej (jaka jest zawartość procentowa soli w takiej mieszaninie?).