

Теплообмен при фазовых переходах

Фазовый переход – образование новой фазы при изменении термодинамических параметров (температуры и/или давления).

Фазовые переходы I рода:

1. Существует теплота перехода
2. Образование границы раздела фаз энергетически выгодно
3. Термодинамические параметры (например, энтальпия) меняются скачкообразно.

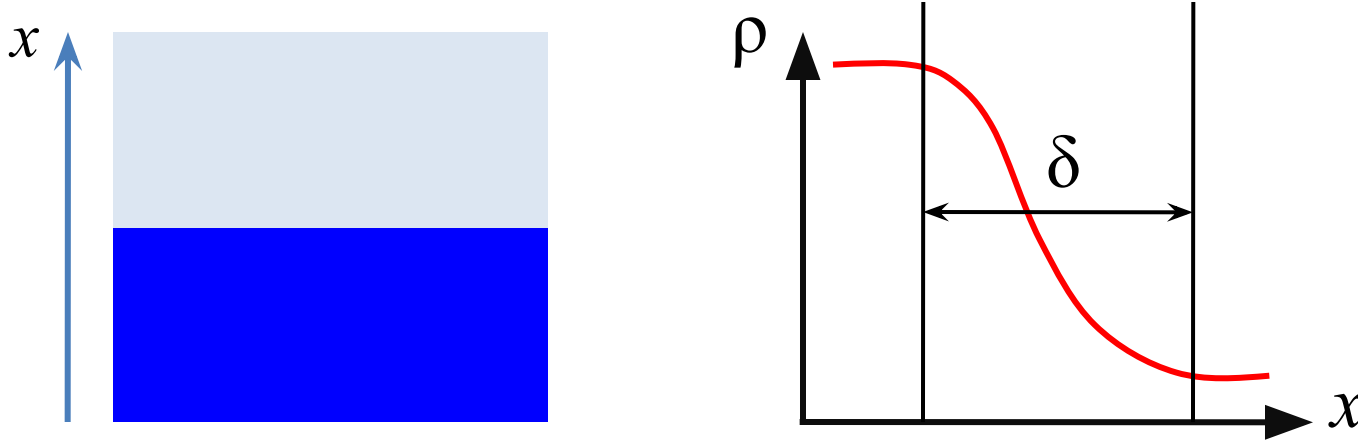
Примеры: парообразование, конденсация, плавление, кристаллизация, сублимация, десублимация.

Фазовые переходы II рода:

1. Отсутствует теплота перехода
2. Образование границы раздела фаз энергетически невыгодно
3. Термодинамические параметры меняются непрерывно, но их производные (например, теплоемкость) – скачкообразно.

Примеры: переход из нормального в сверхпроводящее состояние, переход жидкого гелия из нормального в сверхтекучее состояние.

Межфазная поверхность и ее свойства



Приближение Гиббса: поверхность не имеет толщины, но обладает некоторыми избыточными свойствами.

$$U = U_1 + U_2 + U_{изб}$$

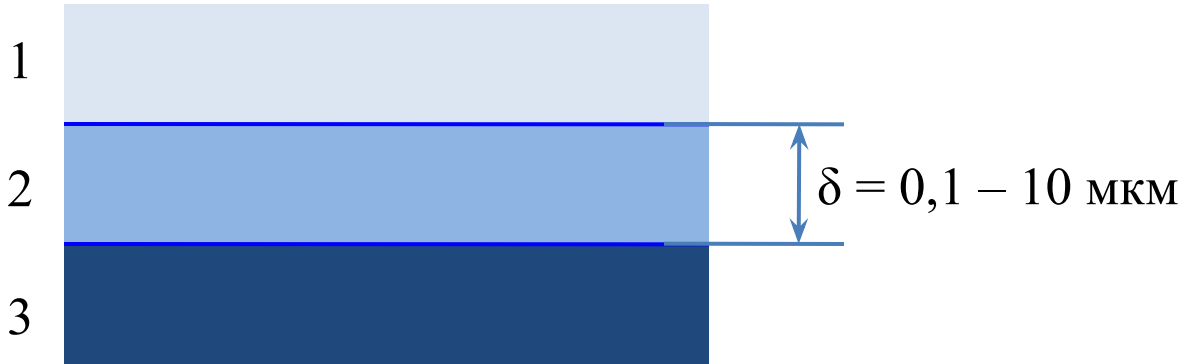
$$dU_{изб} = TdS_{изб} + \sigma dF + \sum_i \mu_i dM_i^{изб}$$

S – энтропия, σ – поверхностное натяжение, F – площадь поверхности, μ и M – химический потенциал и масса i -го компонента.

Поверхностное натяжение зависит от природы фаз и является функцией температуры.

$$\frac{d}{dT} \left[\sigma (\rho' - \rho'')^{-3/2} \right] = const$$

Тонкие пленки



Уравнение Гиббса для фазы 2: $dU_2 = TdS_2 - pdV_2 + \sigma_\Sigma dF + \sum_i \mu_i dM_i$

$$\sigma_\Sigma = \sigma_{12} + \sigma_{23}$$

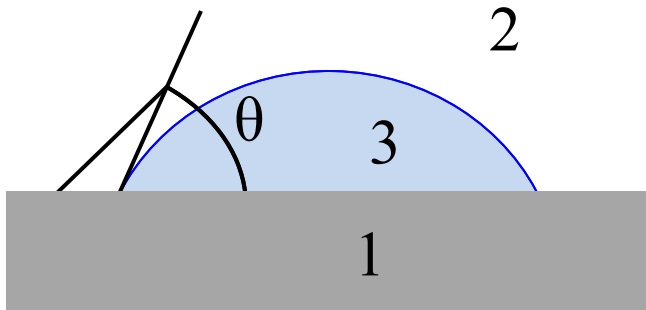
При малой толщине переходные слои 1 – 2 и 2 – 3 перекрываются, фаза 2 в чистом виде не возникает. Тогда в состоянии термодинамического равновесия

$$dU = dU_1 + dU_3 + dU_{\text{изб}}^{12,23} \quad p_1 = p_3 = p_2 - \frac{1}{F_2} \frac{\partial U_{\text{изб}}^{12,23}}{\partial \delta}$$

$\Pi = -\frac{1}{F_2} \frac{\partial U_{\text{изб}}^{12,23}}{\partial \delta}$ – расклинивающее давление в тонком слое жидкости, которое может как способствовать, так и препятствовать дальнейшему снижению толщины пленки.

$\Pi \sim \delta^{-3}$

Контакт трех фаз



Условие равновесия

(если действуют только поверхностные силы)

$$\sigma_{12} = \sigma_{13} + \sigma_{23} \cos \theta$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{12} - \sigma_{13}}{\sigma_{23}}$$

Если $\cos \theta > 0$ – жидкость смачивает поверхность

Если $\cos \theta < 0$ – жидкость не смачивает поверхность

При смачивании расклинивающее давление больше нуля и препятствует уменьшению толщины, при несмачивании – наоборот.

Избыточное давление под искривленной поверхностью: $\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$

R_1 и R_2 – радиусы кривизны.

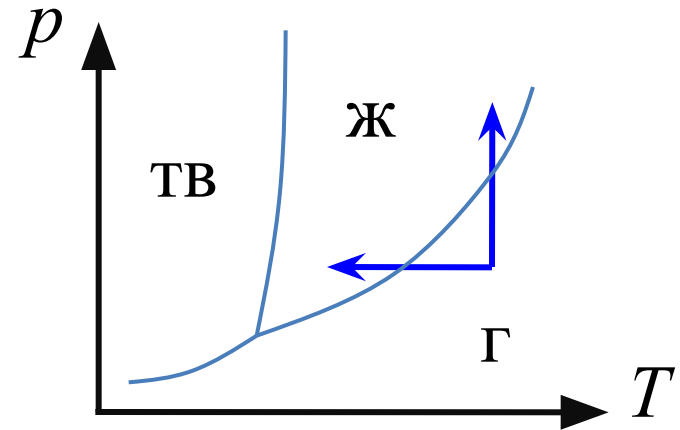
Для сферической поверхности: $\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$

Часть I.

Теплообмен при конденсации

Классификация процессов конденсации

Конденсация – процесс образования жидкой фазы из газообразной. Возможна только в докритической области как при понижении температуры, так и при повышении давления.



По месту образования жидкости а) в объеме; б) на поверхности.

В состоянии насыщения пар и жидкость находятся в равновесии



Процессы переноса невозможны

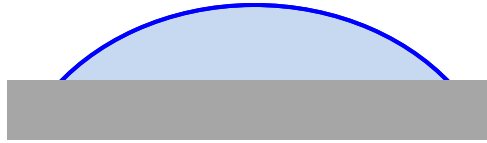


Для конденсации нужна температура, которая **ниже** температуры насыщения

Для **объемной конденсации** это температура самого пара, которая должна быть существенно ниже температуры насыщения. Давление пара должно в несколько раз превышать давление насыщения!

Для **поверхностной конденсации** это температура стенки, на которой конденсируется пар. Требуемая разность температуры стенки и температуры насыщения существенно ниже, чем при объемной конденсации.

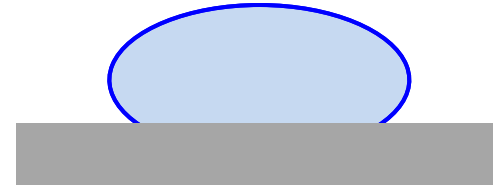
Смачивание



При смачивании площадь контакта капли со стенкой заметно больше, чем при несмачивании



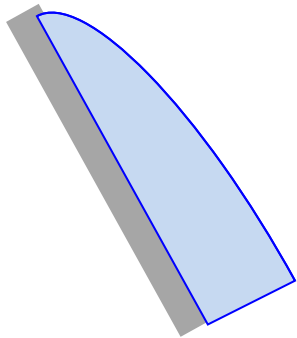
Несмачивание



При большом количестве капель они легко сливаются и образуют сплошную пленку жидкости

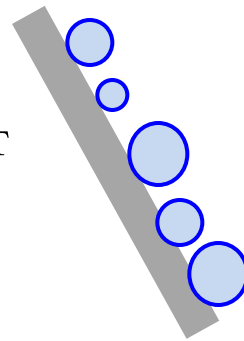
Пленочная конденсация

возможна, если жидкость смачивает поверхность. Встречается очень часто.



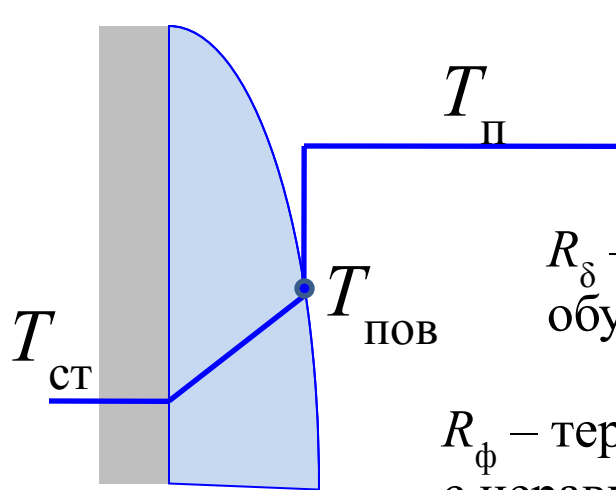
Капельная конденсация

возможна, если жидкость не смачивает поверхность. Лучше с точки зрения теплоотдачи, так как термическое сопротивление жидкости есть только там, где есть капли



Классификация по внешним условиям: а) пар неподвижен; б) пар движется и оказывает динамическое воздействие на жидкость.

Термические сопротивления при конденсации

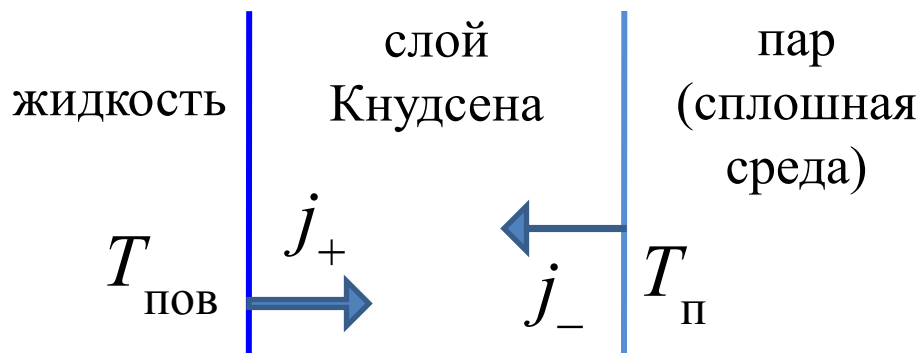


$$R_{\Sigma} = \frac{T_n - T_{cm}}{q} = R_{\delta} + R_{\phi} \quad \alpha = \frac{1}{R_{\Sigma}}$$

R_{δ} – термическое сопротивление пленки жидкости, обусловлено конечным значением ее теплопроводности.

R_{ϕ} – термическое сопротивление фазового перехода, связано с неравновесностью процессов на межфазной поверхности.

Вблизи поверхности существует слой Кнудсена, в котором приближение локального термодинамического равновесия не работает!



$$j = j_- - j_+ = \rho_- w_- - \rho_+ w_+$$

$$\rho = p/RT \quad w = \sqrt{RT/2\pi}$$

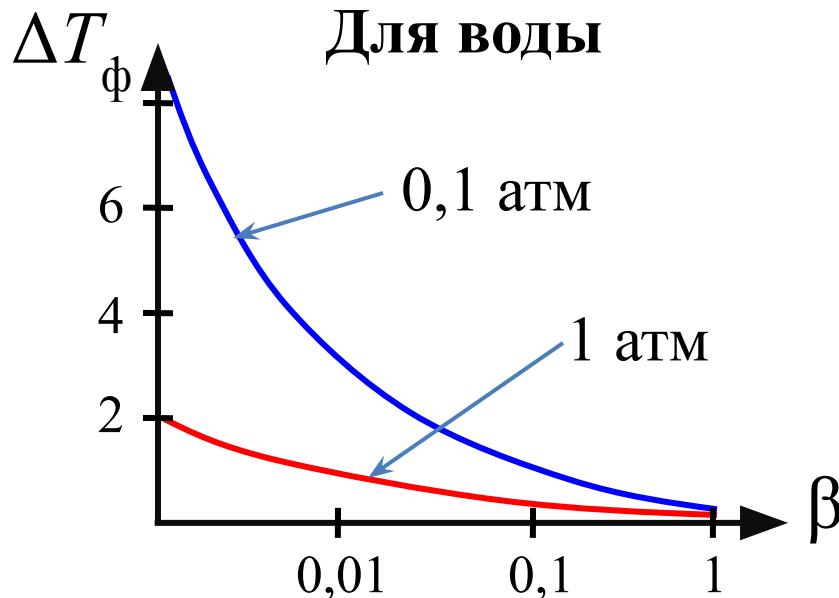
$$j = \frac{p_n}{\sqrt{2\pi RT_n}} - \frac{p_{вог}(T)}{\sqrt{2\pi RT_{нов}}}$$

В общем случае конденсируются не все молекулы пара, падающие на межфазную поверхность. Для учета этого фактора вводят коэффициент конденсации:

$$\beta = j_{\text{конд}} / j_- \quad j = \beta \left(\frac{p_n}{\sqrt{2\pi RT_n}} - \frac{p_{\text{вог}}(T)}{\sqrt{2\pi RT_{\text{нов}}}} \right) \quad \text{формула Герца – Кнудсена}$$

Более точные расчеты, учитывающие столкновения в слое Кнудсена (Д.А. Лабунцов, Т.М. Муратова, 1969):

$$j = \frac{\beta}{1 - 0,4\beta} \cdot \frac{p_n - p_s(T_{\text{нов}})}{\sqrt{2\pi RT_{\text{нов}}}} \quad \frac{T_n - T_{\text{нов}}}{T_{\text{нов}}} \ll 1$$



При атмосферном и более высоком давлении термическим сопротивлением фазового перехода можно пренебречь.

Для большинства веществ коэффициент конденсации по данным различных экспериментов имеет слишком большой разброс.