

# Лекции 1-2. Введение в термодинамику фазовых переходов.

## Основные понятия и законы

Контрольная система (КС) ограничена  
Контрольной поверхностью (КП)

**Замкнутая (закрытая) КС** –  
без перетока массы через КП  
в отличие от **разомкнутой (открытой)**.

**Абсолютно жесткая** – ( $V = \text{const}$ ).

**Идеально гибкая** – ( $p = \text{const}$ ).

КП может пропускать тепло, а может быть **адиабатной**.

**Изолированная** – без взаимодействия  
с окружающей средой.

Совокупность функций, потенциалов  
и координат состояния образуют  
**параметры системы.**

**Параметры состояния – любая  
величина, присущая телу, изменение  
которой определяется только начальным и  
конечным состоянием тела и не зависит от  
характера процесса изменения его  
состояния, при переходе тела из первого  
состояния во второе.**

ИНТЕНСИВНЫЕ  
ЭКСТЕНСИВНЫЕ





**Термомеханическая** – обменивается с окружающими телами энергией в форме теплоты и работы.

Для нее параметры:  
давление  $p$ , температура  $T$  (потенциалы),  
удельный объем  $v$  (**термические** или **основные**)  
и энтропия  $s$ .

Выбираются любые из пар.

Все возможные состояния системы описываются **уравнениями состояния**.

Остальные **калорическими параметрами** или **функциями состояния**.

Для термомеханической  
функциями состояниями являются:

внутренняя (тепловая) энергия	– $U (u)$
энтальпия	– $H (h)$
свободная энергия	– $F (f)$
свободная энтальпия (потенциал Гиббса)	– $\Phi (\varphi)$

Они определяют **равновесное состояние** системы

$$u_{\min} (du = 0) \Rightarrow s = const, v = const$$

$$h_{\min} (dh = 0) \Rightarrow s = const, p = const$$

$$f_{\min} (df = 0) \Rightarrow T = const, v = const$$

$$\varphi_{\min} (d\varphi = 0) \Rightarrow T = const, p = const$$

**Равновесное состояние** системы  
меняется под воздействием окружающей среды



**Термодинамическим процессом** называется процесс изменения состояния термодинамического тела (системы), **не находящегося** в термодинамическом равновесии с внешней средой и **не изолированного** от нее.

При этом наблюдается энергетическое взаимодействие между телом и окружающей средой, сопровождающееся изменением параметров тела.

**«ВСЕ РАВНОВЕСНОЕ»**



**Обратимыми** называются процессы, которые могут быть проведены в прямом и обратном направлениях таким образом, что все тела, участвующие в процессе, проходят через одни и те же промежуточные равновесные состояния (но в обратной последовательности), а после проведения прямого и обратного процессов все тела закрытой изолированной системы возвращаются в первоначальное состояние, и, следовательно, распределение энергии между ними оказывается прежним.

Процессы, не отвечающие поставленным условиям, называются **необратимыми**.

**Внешняя необратимость** - разностью температур при теплообмене между телами;

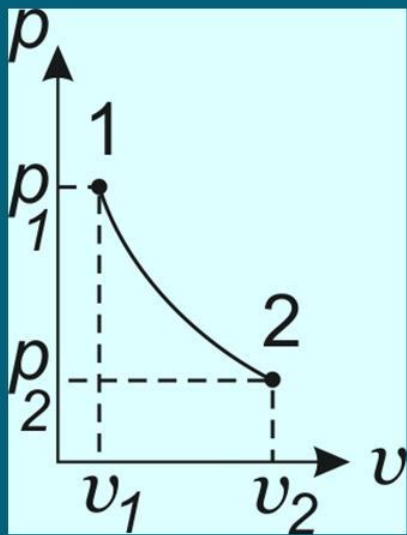
**Внутренняя необратимость** - наличием трения.

В прямом и обратном процессах в этом случае имеется работа, затрачиваемая на трение, она превращается в теплоту.

Всякая необратимость связана с уменьшением возможной работы системы, эта потеря является мерой необратимости процесса. Процессы с полной потерей возможной работы называются **предельно необратимыми**.







Работа расширения

$$w_{12} = \int_{v_1}^{v_2} p dv$$



Работа внешняя  
(располагаемая,  
техническая)

$$l_{12} = - \int_{p_1}^{p_2} v dp$$



Внешняя работа  $l_{12}$  в потоке зачастую служит работой проталкивания и увеличивает кинетическую энергию потока на величину

$$\Delta e_{\text{Кин.12}} = \int_{c_1}^{c_2} c dc = \int_{\frac{c_1^2}{2}}^{\frac{c_2^2}{2}} d \left( \frac{c^2}{2} \right)$$

Работа сил трения  $l_{\text{трения12}}$  уменьшает  $e_{\text{Кин.}}$  и в виде бесполезной теплоты  $q_{\text{трения}}$  рассеивается в потоке



**Теплота** через **КП** передается в процессе **теплообмена** – самопроизвольного необратимого процесса передачи энергии в виде теплоты при термическом контакте тел (частей тел) с разной температурой (разной степенью нагретости)

$\Delta Q$  – количество теплоты;  $Q = \frac{\Delta Q}{\Delta \tau}$  – тепловой поток;

$q = \frac{\Delta Q}{\Delta \tau \cdot F}$  – плотность теплового потока

Теплоотдача...

Теплопередача...



Теплота передается...  
Теплопроводностью.

Закон Фурье:

$$q = -\lambda \cdot \text{grad}(t) = -\lambda \cdot \frac{\partial t}{\partial n}$$

При конвективной теплоотдаче.

Закон Ньютона – Рихмана:

$$q_c = \alpha(t_c - t_{\text{ж}})$$

В процессе лучистого теплообмена.

Следствие из Закона Стефана – Больцмана:

$$q_c = \varepsilon_{\text{приведенный}} c_0 \left[ \left( \frac{T_c}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_{\text{ж}}}{100} \right)^4 \right], \quad c_0 = 5.67$$

# Понятие температуры и температурной шкалы

**Расплывчатое : «температура – это степень *нагретости* тела»**

Термодинамика: «температура»-параметр идеальной обратимой тепловой машины, не зависящего от рабочего вещества.

Температура тесно связано с усредненной кинетической энергией частиц. Однако, энергия теплового движения частиц очень мала по сравнению с джоулем, поэтому использование этой величины оказывается неудобным. Тепловое движение измеряется в других единицах, которые получаются из джоулей посредством переводного коэффициента «k»

$$E_k = (3/2) kT$$

$$p = (2/3)n E_k$$



Число молекул представить в виде  $N = \nu N_A$ ,

$\nu$  – число молей газа,

$N_A$  – число Авагадро, т.е число частиц на один моль.

Клапейрона – Менделеева:

$$pV = \nu RT$$

$R$  – молярная газовая постоянная  $R = N_A \cdot k$

$T$  – будет зависеть от константы Больцмана  $k$

В 1954 г. МКМВ принял резолюцию о переходе на новое определение кельвина, никак не связанное с интервалом 0 -100 °С.

Оно фактически закрепило за тройной точкой воды значение 273,16 К (0,01 °С)

и

«пустило в свободное плавание» около 100 °С точку кипения воды.

Вместо «градуса Кельвина» для единицы температуры был введен просто «Кельвин».





## Современное определение кельвина

Единицей фундаментальной физической величины, термодинамической температуры, обозначаемой символом  $T$ , является кельвин, обозначение  $K$ , который по определению равен

$$\frac{1}{273,16}$$

части термодинамической температуры тройной точки воды.

**Тройная точка воды – температура равновесия газообразной, жидкой и твердой фаз воды, при условии , что жидкая фаза воды имеет следующий изотопный состав:**

**0,00015576 моля  $^2\text{H}$  на один моль  $^1\text{H}$**

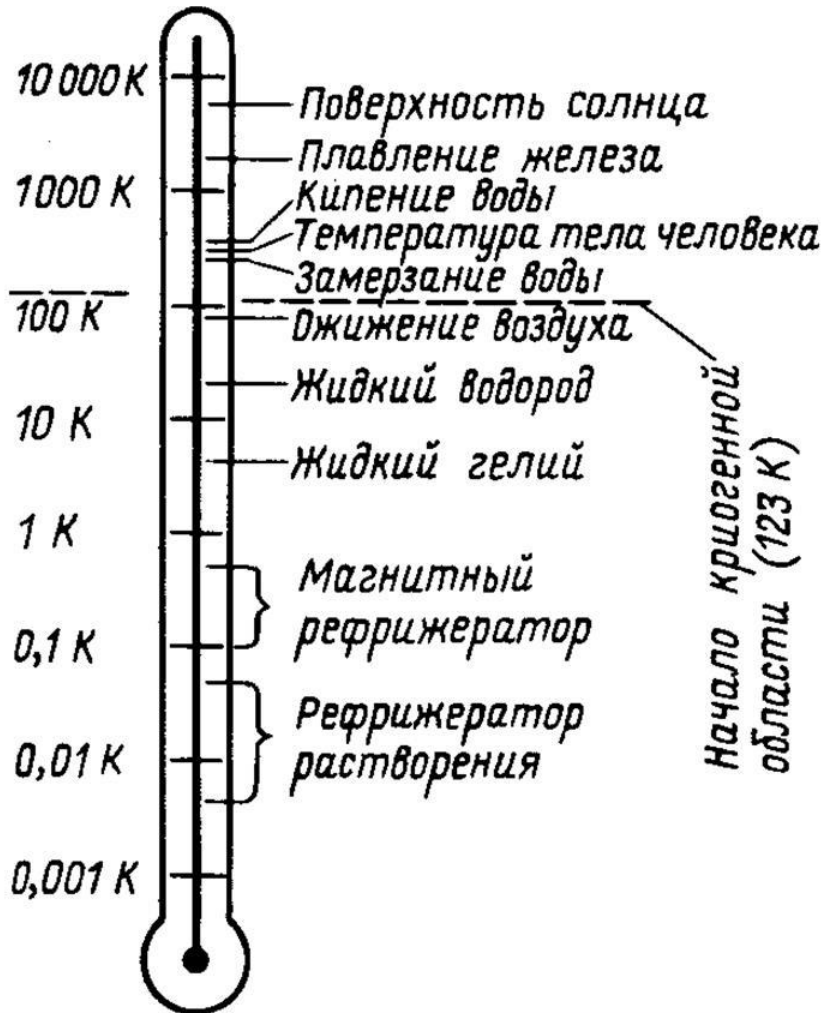
**0,0003799 моля  $^{17}\text{O}$  на один моль  $^{16}\text{O}$**

**0,0020052 моля  $^{18}\text{O}$  на один моль  $^{16}\text{O}$ .**

**Температуре тройной точки воды по определению приписано значение 273,16 К в соответствии с МТШ-90.**



Криогеника – «производство ледяного холода» зачастую то, что начинается ниже  $-150^{\circ}\text{C}$  ( $\sim 120\text{K}$ )



$\text{H}_2$  (жид.) : 20,4 K

$\text{He}$  (жид.) : 4,2 K

## Измерение низких температур

Первичным термометрическим приборами:

- вплоть до 1 К служит *газовый термометр*,
- *акустический* (связь термодинамической температуры со значением скорости звука в газе),
- *шумовой термометры* (связи термодинамической температуры соответственно с интенсивностью тепловых флуктуаций напряжения в электрической цепи



Первичные *прецизионные термометры* используются в основном для определения температур легко воспроизводимых фазовых равновесий в однокомпонентных системах (т. н. *реперных точек*), которые служат опорными температурными точками Международной практической температурной шкалы (МПТШ-68).

В области низких температур такими реперными точками являются:

тройная точка равновесного  $\text{H}_2$  (13,81 К), точка равновесия между жидкой и газообразной фазами равновесного  $\text{H}_2$  при давлении 25/76 нормальной атмосферы (17,042 К), точка кипения  $T_s$  равновесного  $\text{H}_2$  (20,28 К),  $T_s$  равновесного  $\text{Ne}$  (27,102 К), тройная точка кислорода (54,361 К),  $T_s$  равновесного  $\text{O}_2$  (90,188 К).

## МПТШ – 68 (ред. 1975 г.)

		Ратм	T, К	t, 0С
<b>H<sub>2</sub></b>	тройная точка	$6,939 \cdot 10^{-2}$	13,81	-259,34
<b>Ne</b>	кипение	1	27,102	-246,048
<b>O<sub>2</sub></b>	тройная точка	$1,54 \cdot 10^{-3}$	54,361	-218,789
<b>O<sub>2</sub></b>	кипение	1	90,188	-182,962
<b>Ar</b>	тройная точка	0,680	83,798	-189,352
<b>H<sub>2</sub>O</b>	тройная точка	$6,03 \cdot 10^{-3}$	273,16	0,01
<b>H<sub>2</sub>O</b>	плавление	1	373,15	100
<b>Sn</b>	плавление	1	505,1181	231,9681
<b>Zn</b>	плавление	1	692,73	419,58
<b>Ag</b>	плавление	1	1235,08	961,43
<b>Au</b>	плавление	1	1337,58	1064,43



вторичные реперные точки (ред. 1975 г.)

		$P_{\text{атм}}$	T, K	t, °C
Ne	тройная	0,4283	24,561	-248,589
N <sub>2</sub>	тройная	0,1236	63,146	-210,004
N <sub>2</sub>	кипение	1	77,344	-195,806
Ar	кипение	1	87,294	-185,856
CO <sub>2</sub>	сублим.	1	194,674	-78,476
Hg	плавление	1	234,314	-38,836
H <sub>2</sub> O	плавление	1	273,15	0
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	тр.точка	1	300,02	26,87
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	тр.точка	1	395,52	122,37
In	плавление		429,74	156,634
Bi	плавление		544,592	271,442
Pb	плавление		600,652	327,502
Hg	кипение	1	629,81	356,66
S	кипение	1	717,824	444,674
Эвт. CuAl	плавление		821,41	548,26
Sb	плавление		903,905	630,756
Al	плавление		933,61	660,46
Cu	плавление		1358,03	1084,88
Ni	плавление		1728	1455
Co	плавление		1768	1495
Pd	плавление		1827	1554
Rh	плавление		2236	1963
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	плавление		2327	2054
Ir	плавление		2720	2447
Nb	плавление		2750	2477
Mo	плавление		2896	2623
W	плавление		3695	3422



Для воспроизведения любого значения температуры от 630,74 °С до 13,81 К по МПТШ-68 с точностью  $\sim 0,001$  К служит платиновый термометр сопротивления.

В диапазоне низких температур температура по МПТШ-68 отличается от истинного термодинамического значения не более чем на 0,01 К.

МПТШ-68, пока не продлена ниже 13,8 К, ввиду отсутствия в этой области низких температур вторичного термометра, не уступающего по чувствительности, точности и воспроизводимости показаний платиновому термометру сопротивления при более высоких температурах.



В диапазоне 0,3-5,2 К низкотемпературная термометрия основана на зависимости давления насыщенных паров  $p_s$  гелия от температуры  $T$ , устанавливаемой с помощью газового термометра. Эта зависимость была принята в качестве международной температурной шкалы в области 1,5-5,2 К (шкала  $^4\text{He}$ , 1958) и 0,3-3,3 К (шкала  $^3\text{He}$ , 1962).

Зависимость  $p_s(T)$  в этих температурных диапазонах не может быть представлена простой аналитической формулой и поэтому табулируется; табличные данные обеспечивают точность определения температуры до тысячной доли Кельвина.

В области низких температур для целей практической термометрии применяют главным образом *термометры сопротивления*:

- до 20 К - медный;
- в области водородных и гелиевых температур - вплоть до 1 мК - угольные, сопротивление которых возрастает при понижении температуры.





Применяют также термометры сопротивления из чистого германия.

Высокая стабильность и достаточная чувствительность делают их удобным инструментом измерения температуры ниже 100 К.

Существует ряд др. чувствительных к изменениям температуры устройств, которые могут быть использованы в качестве вторичных термометров для измерения низких температур: термопары, термисторы, полупроводниковые диоды, датчики из сверхпроводящих сплавов (в области гелиевых и водородных температур).

Ниже 1 К газовым термометром пользоваться практически нельзя.

Для определения термодинамической температуры в этой области используют магнитные и ядерные методы.

В магнитной термометрии пользуются понятием магнитной температуры  $T^*$ , которую определяют из измерений магнитной восприимчивости с парамагнитной соли. Согласно закону Кюри, при достаточно высоких температурах  $\chi \sim 1/T^*$ . Для многих солей закон Кюри справедлив и при гелиевых температурах. Экстраполируя эту закономерность в область сверхнизких температур, определяют магнитную температуру как величину, обратно пропорциональную восприимчивости.

Для получения точных результатов необходимо учитывать различные побочные факторы: анизотропию восприимчивости, геометрическую форму образца и др.

Область температур, в которой магнитная температурная шкала достаточно близка к термодинамической, зависит от конкретной соли.

Наиболее широко для измерения сверхнизких температур до 6 мК применяют церий-магниевого нитрата, для которого расхождение шкал при указанной температуре меньше 0,1 мК.

В основе ядерных методов измерения низких температур лежит принцип квантовой статистической физики, согласно которому равновесная заселенность дискретных уровней энергии системы зависит от температуры. В одном из таких методов измеряется интенсивность линии ядерного магнитного резонанса, определяемая разностью заселённости уровней ядерных магнитных моментов в магнитном поле.

В др. методе определяется зависящее от температуры отношение интенсивностей компонент, на которые расщепляется линия резонансного гамма-излучения во внутреннем магнитном поле ферромагнетика.

Аналогом термометрии по давлению насыщенных паров в области сверхнизких температур является измерение температуры в диапазоне 30-100 мК по осмотическому давлению  $^3\text{He}$  в смеси  $^3\text{He} - ^4\text{He}$ . Абсолютная точность измерений - около 2 мК при чувствительности осмотического термометра 0,01 мК.



# Основные термодинамические соотношения

$$ds = \frac{\delta q}{T}$$

$$\delta q = Tds = du + pdv = dh - vdp$$

$$\delta q = Tds = dh - vdp + d\left(\frac{w^2}{2}\right) + gdz$$

$$du = Tds - pdv = c_v dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv$$

$$dh = Tds + vdp = c_p dT + \left[ -T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + v \right] dp$$

$$df = du - Tds - sdT = -sdT - pdv$$

$$d\phi = dh - Tds - sdT = -sdT + vdp$$

## ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

По мере приближения температуры к 0 К энтропия всякой равновесной системы при изотермических процессах перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния и в пределе ( $T = 0$  К) принимает одну и ту же для всех систем универсальную постоянную величину, которую можно принять равной нулю.

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ К}} [S(T, x_2) - S(T, x_1)] = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ К}} \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = 0$$

где  $x$ —любой термодинамический параметр.



# Вспомним о смесях

$$g_i = \frac{m_i}{m}; \quad n_i = \frac{v_i}{v}; \quad r_i = \frac{V_i^{\text{парциальный}}}{V}.$$

$$\mu = \sum_i r_i \cdot \mu_i; \quad \mu = \frac{1}{\sum_i \frac{g_i}{\mu_i}};$$

$$\mu \cdot g_i = r_i \cdot \mu_i; \quad n_i = r_i.$$

## Законы Дальтона

.....  
 $p_i$  – парциальное

$$p = \sum_i p_i; \quad p_i = r_i \cdot p.$$

$c'$  – объемная  
(объем при н.у.)

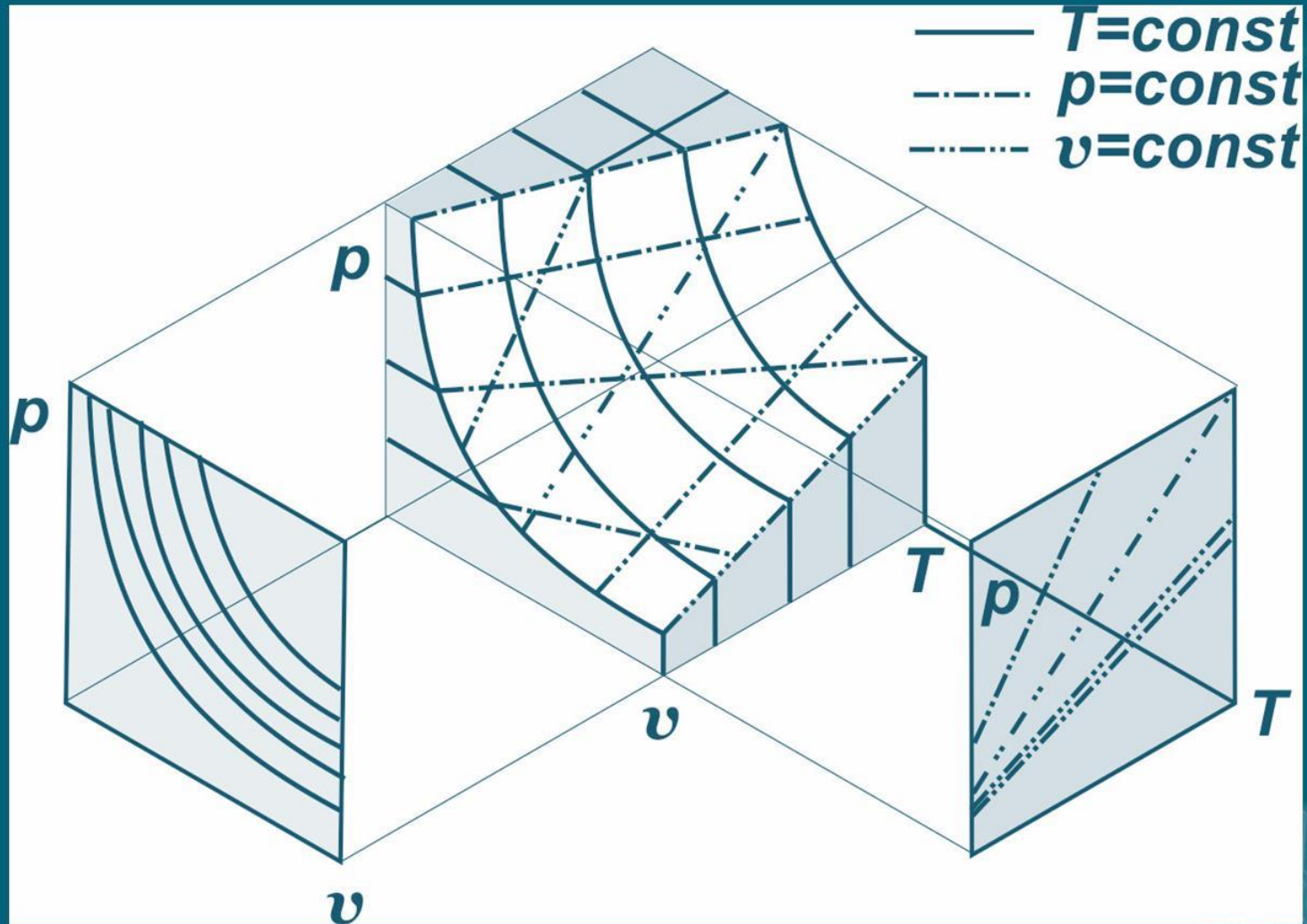
$$c = \sum_i c_i \cdot g_i;$$

$$c' = \sum_i c'_i \cdot r_i;$$

$$\mu c = \sum_i \mu c_i \cdot n_i.$$

# Идеальный газ

$$pv = \frac{R}{\mu} T$$



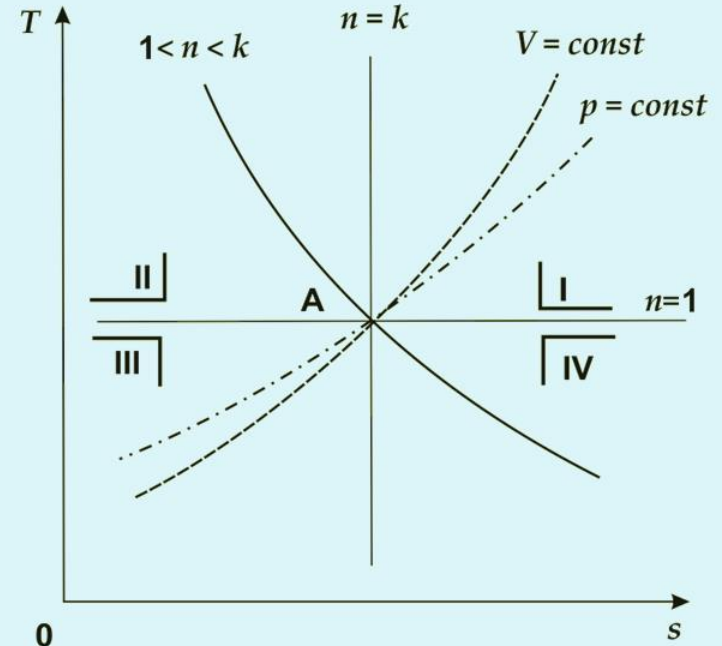
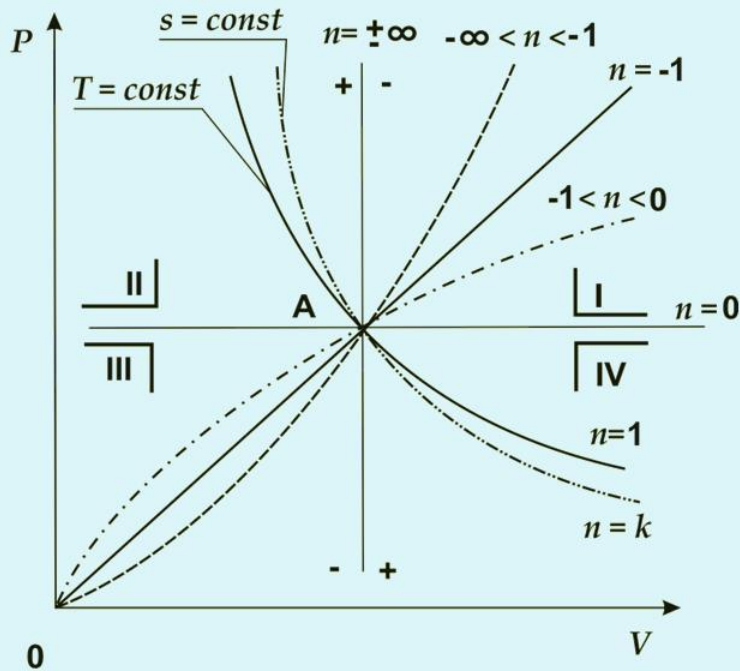
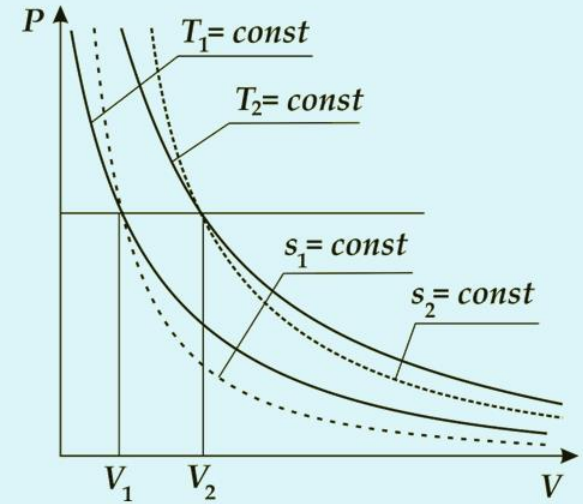
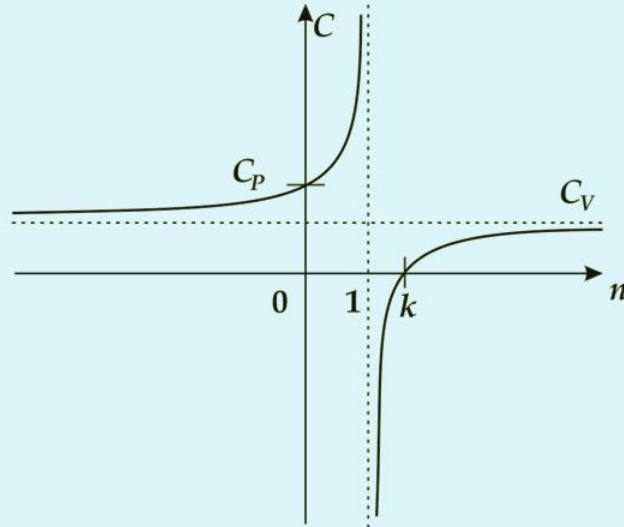


# Политропный процесс

$$p v^n = \text{const};$$

$$T v^{n-1} = \text{const};$$

$$T p^{\frac{1-n}{n}} = \text{const}$$

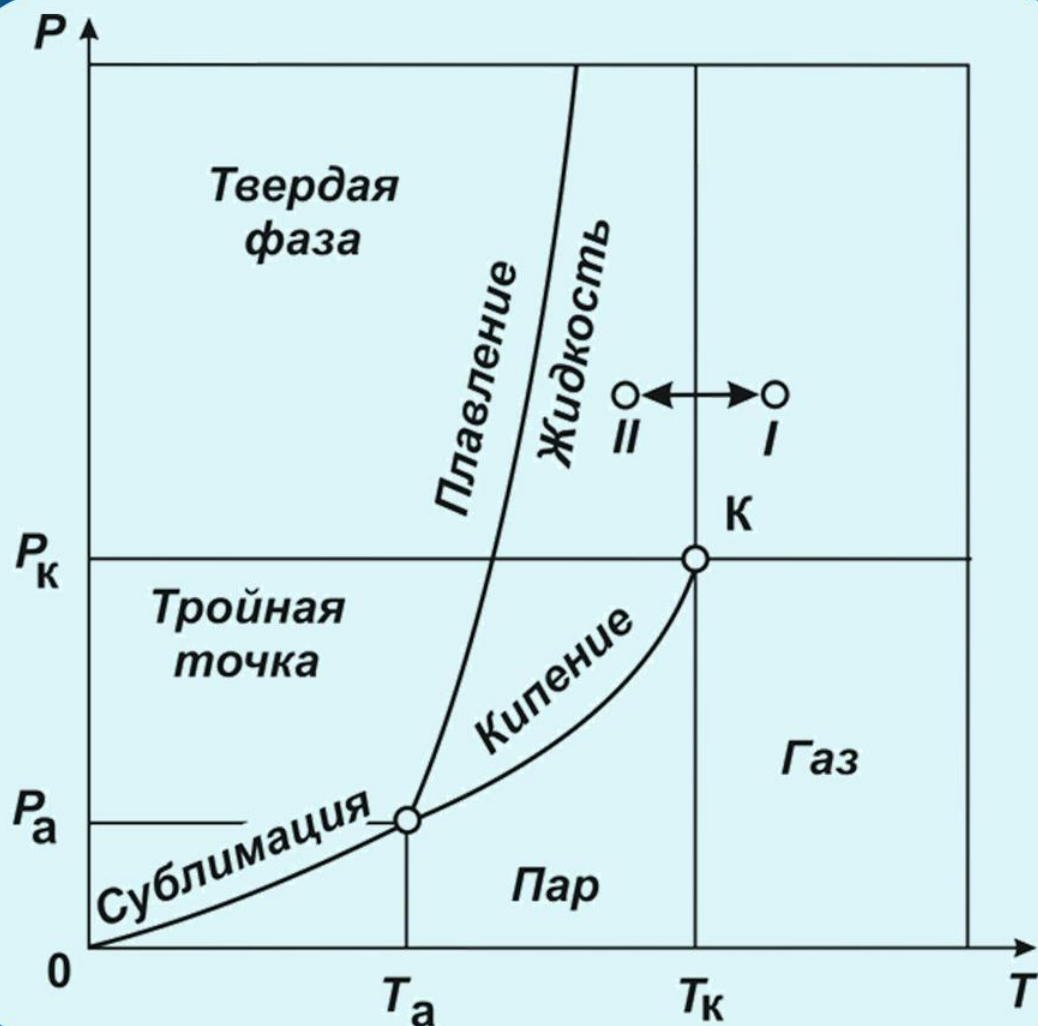


Правило фаз Гиббса

$$\psi = n - r + 2$$

Фазовое равновесие

$$T_1 = T_2; p_1 = p_2; \Phi_1 = \Phi_2$$



$$M_{KC} = M_1 + M_2$$

$$H_{KC} = H_1 + H_2$$

$$S_{KC} = S_1 + S_2$$

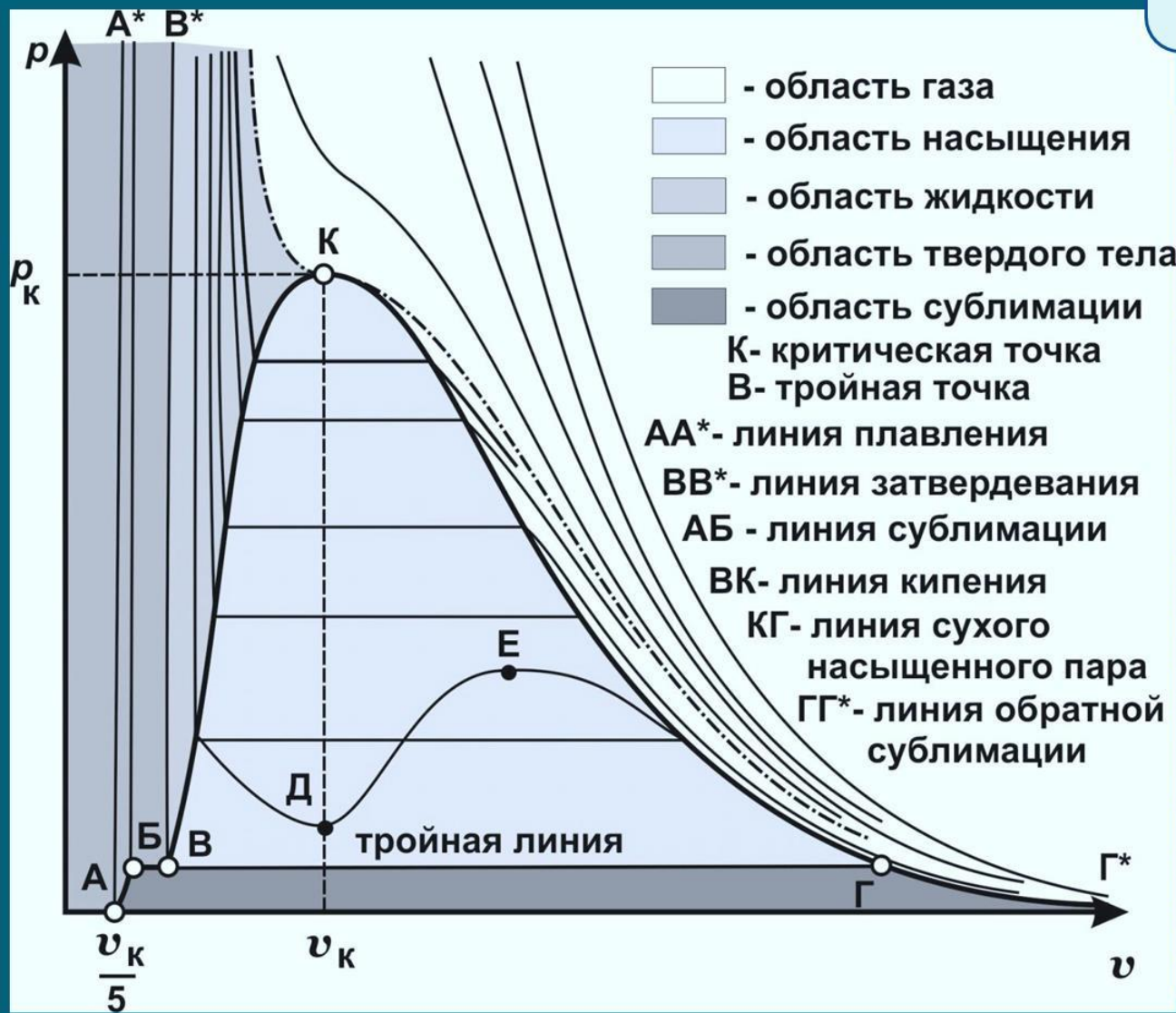


# Газ Ван дер Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{R}{\mu}T$$

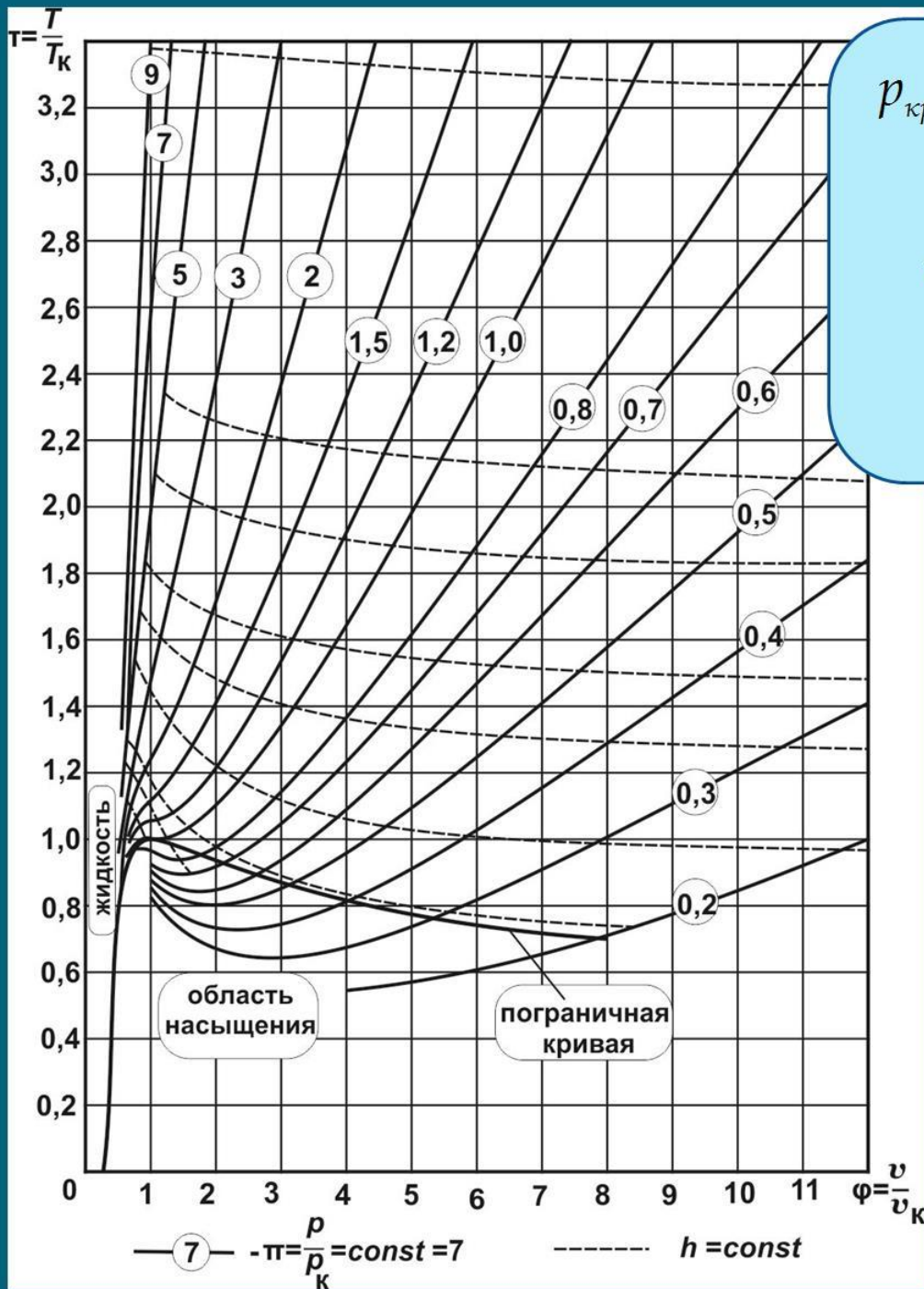
# Газ Майера - Боголюбова

$$Pv = RT \left(1 - \sum_{i=1}^{i=\infty} \frac{i}{i+1} \cdot \frac{b_i}{v^i}\right)$$



Констант уравнения Ван дер Ваальса для некоторых газов

Газ	$a, \frac{\text{МПа} \cdot \text{м}^6}{\text{кмоль}^2}$	$b, \frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}}$
Азот	0,1390	0,03913
Аргон	0,1345	0,322
Аммиак	0,4170	0,0371
Ацетилен	0,4390	0,05136
н-Бутан	1,447	0,1226
Водород	0,0244	0,0266
Водяной пар	0,5464	0,0305
Воздух	0,1338	0,03634
Гелий	0,003412	0,0237
Диоксид серы	0,6714	0,0563
Диоксид азота	0,5284	0,0443
Диоксид углерода	0,3592	0,0427
Кислород	0,1360	0,0318
Криптон	0,2318	0,0398
Ксенон	0,4194	0,0510
Метан	0,2253	0,0428
Неон	0,0211	0,0171
Оксид углерода	0,1485	0,0399
Оксид азота	0,134	0,0278
Пропан	0,8664	0,0844
Пропилен	0,838	0,083
Сероводород	0,4431	0,0428
Озон	0,2217	0,0299
Хлор	0,6493	0,0562
Фтор	0,1179	0,0261
Этан	0,5489	0,0638
Этилен	0,447	0,0571



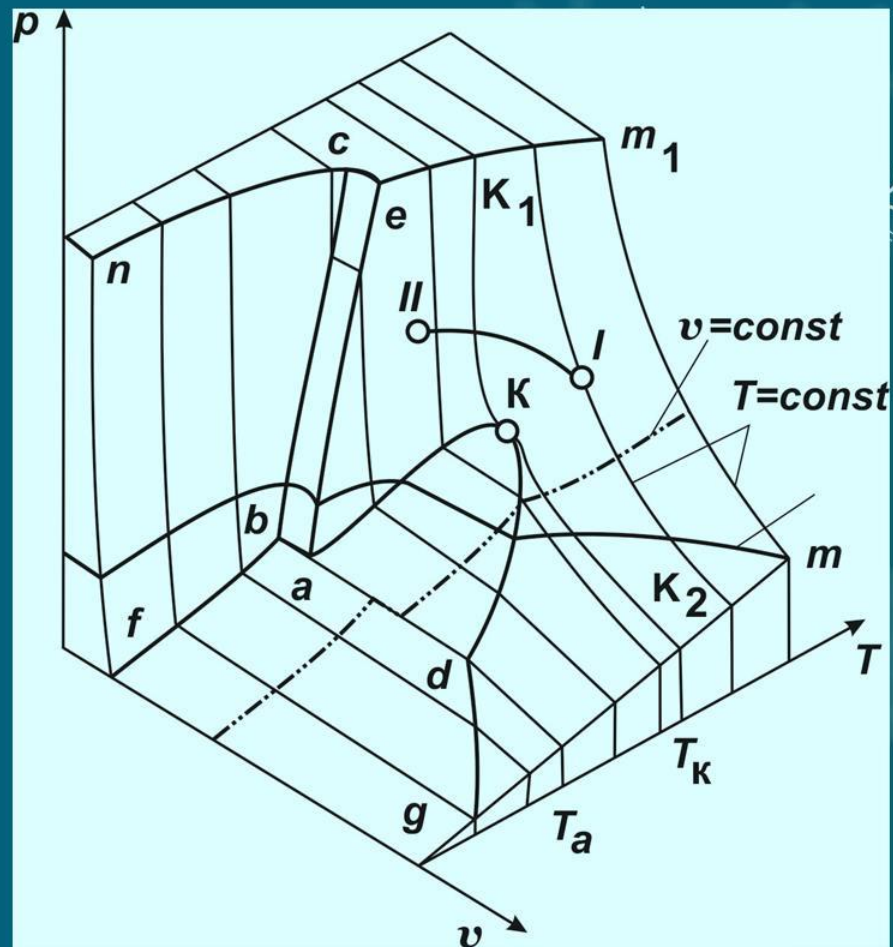
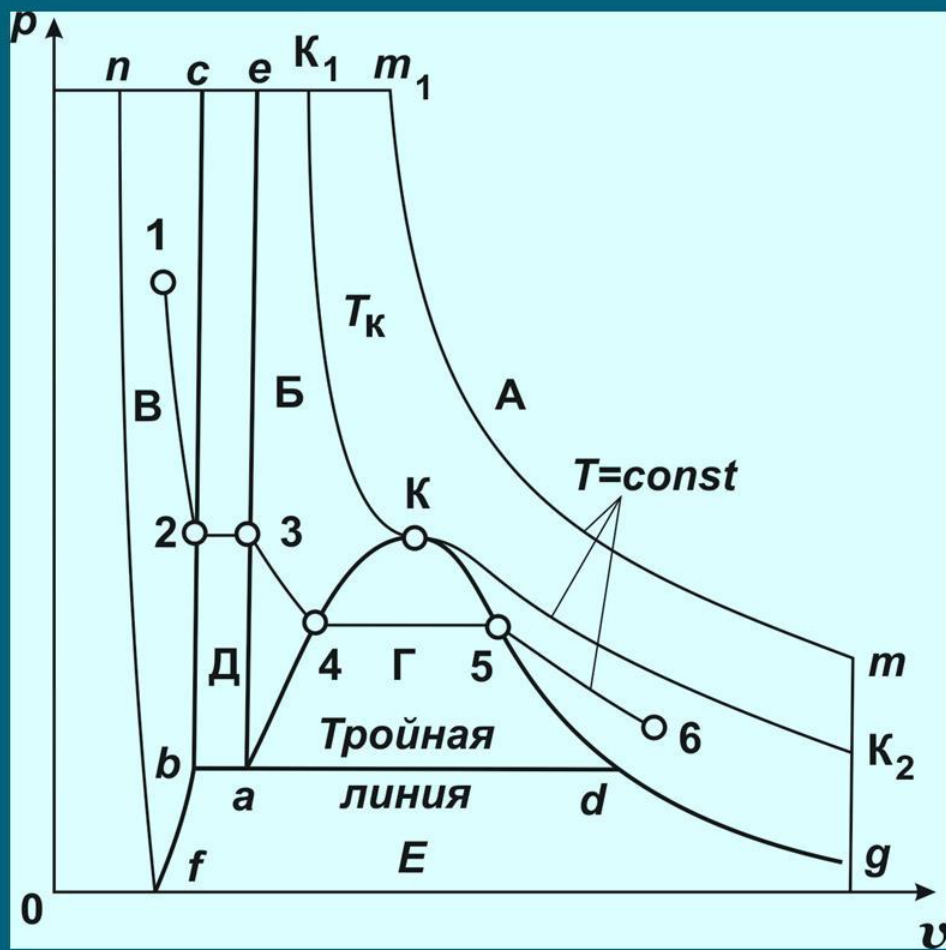
$$p_{кр} = \frac{a}{27b^2}; \quad T_{кр} = \frac{8\mu a}{27Rb}; \quad v_{кр} = 3b$$

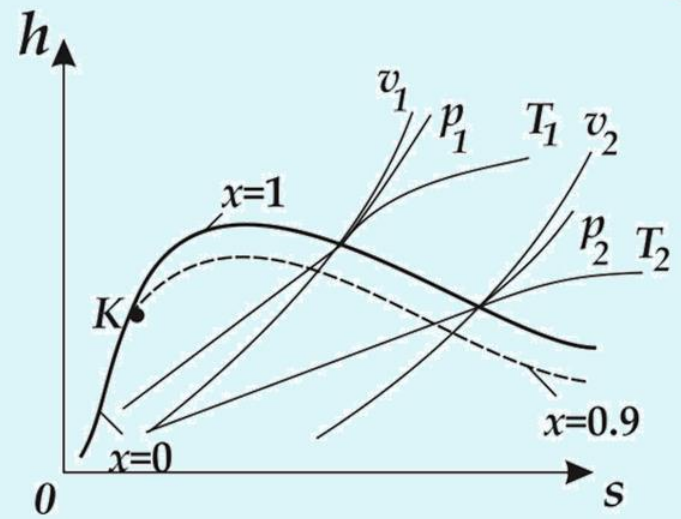
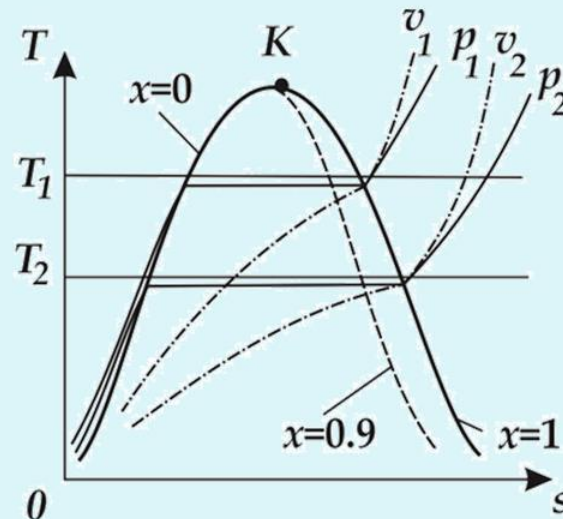
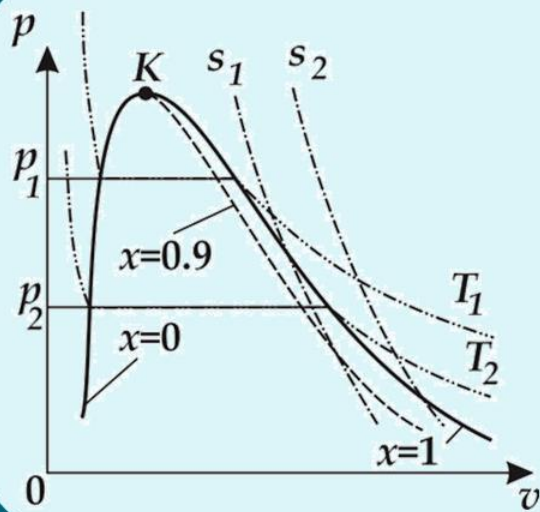
$$\pi = p/p_{кр}; \quad \tau = T/T_{кр}; \quad \omega = v/v_{кр}$$

$$(\pi + 3/\omega^2)(3\omega - 1) = 8\tau$$



# Основные процессы





$$v = v'' \cdot x + (1-x) \cdot v' = v' + (v'' - v') \cdot x,$$

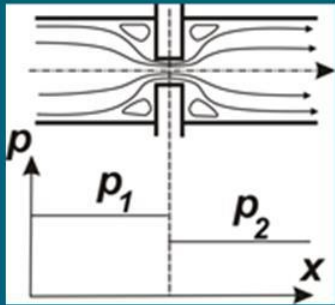
$$h = h'' \cdot x + (1-x) \cdot h' = h' + (h'' - h') \cdot x = h' + r \cdot x,$$

$$s = s'' \cdot x + (1-x) \cdot s' = s' + (s'' - s') \cdot x,$$

$$x = \frac{M_{\text{CHП}}}{M_{\text{CHП}} + M_{\text{KB}}} = \frac{v - v'}{v'' - v'} = \frac{h - h'}{h'' - h'} = \frac{s - s'}{s'' - s'}$$



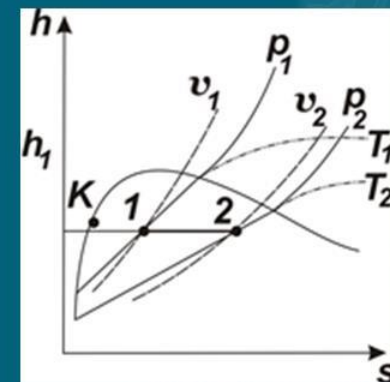
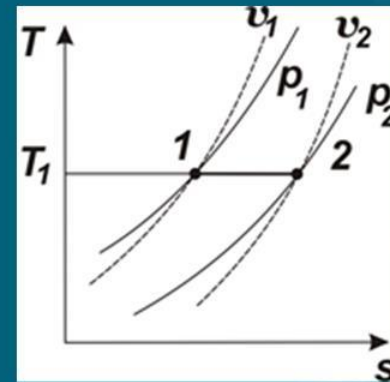
# Основные процессы, в которых уменьшается температура рабочего тела



## Дросселирование (эффект Джоуля – Томсона)

Дросселирование – это необратимый процесс падения давления потока рабочего тела без совершения полезной работы при преодолении преграды (например, через сужение в канале).

$$h_1 = h_2 \quad (w_1^2 \approx w_2^2)$$



Джоулем и Томсоном  
в 1852 году

$$dT_h = \alpha_h dp$$

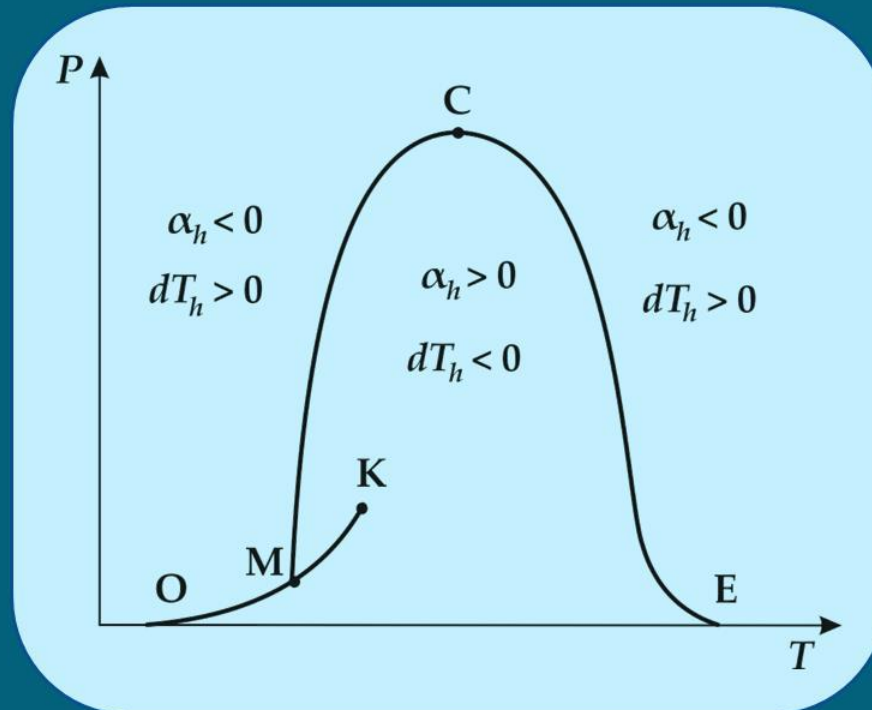




$\alpha_h = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h$  – дифференциальный дроссель-эффект

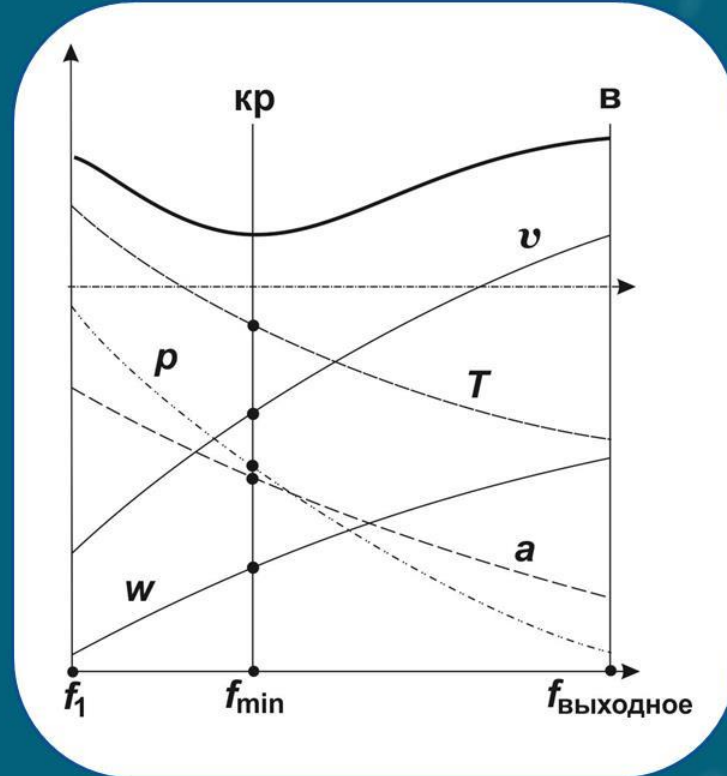
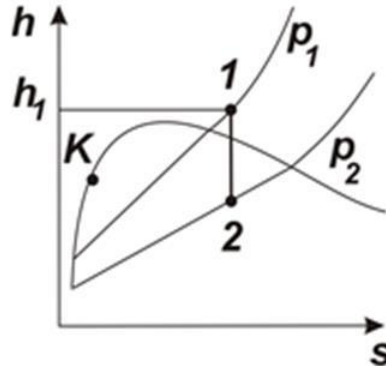
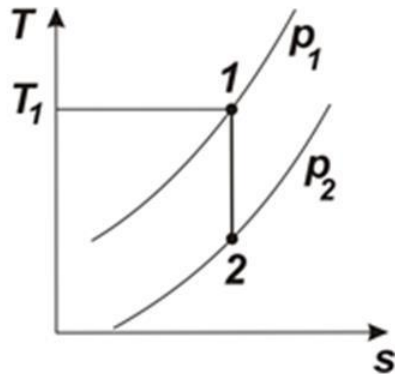
$\Delta T = \int_{p_1}^{p_2} \alpha_h dp$  – интегральный дроссель-эффект

Кривая  
инверсии



# Изэнтропическое расширение газа ( $s = \text{const}$ )

$$\delta q = dh + \delta l_{\text{полезная}} + d\left(\frac{w^2}{2}\right)$$





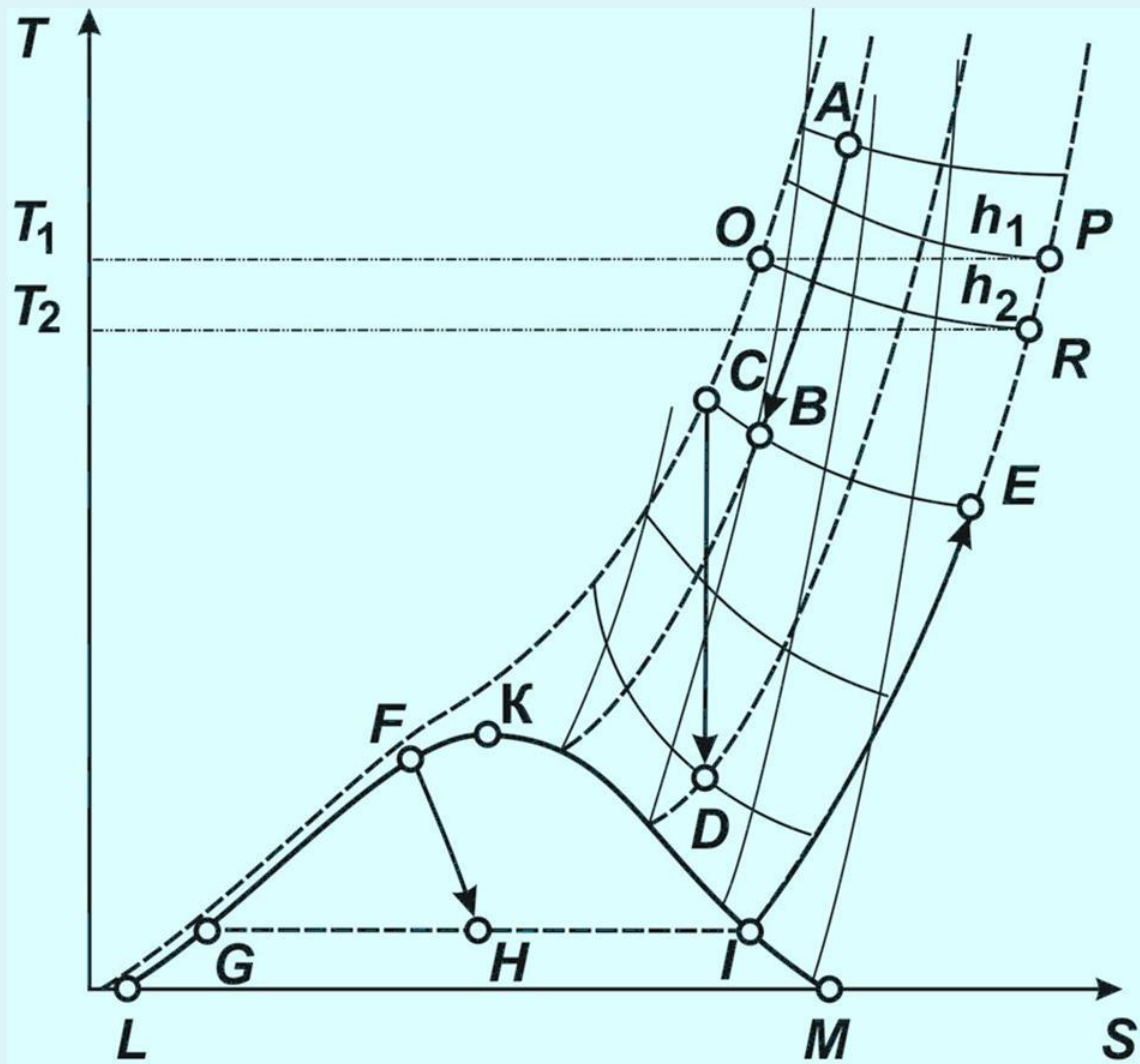
$$dq = dh + dl$$

$$Tds = c_p dT - v dp = c_p dT - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$$

$$\alpha_s = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \frac{T}{c_p} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

$$\frac{\alpha_h}{\alpha_s} = 1 - \frac{v}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p$$

$$\alpha_s^{\text{идеальный}} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{T}{p}$$



- изотермы
- изохоры
- изобары
- изоэнтальпы





# Эффект Ранка (1931 – Ж.Ранк) Вихревая трубка Ранка - Хилша



По данным  
В.И. Метенина  
ОПТИМУМ

$$D \approx 3.57 \sqrt{f_c};$$

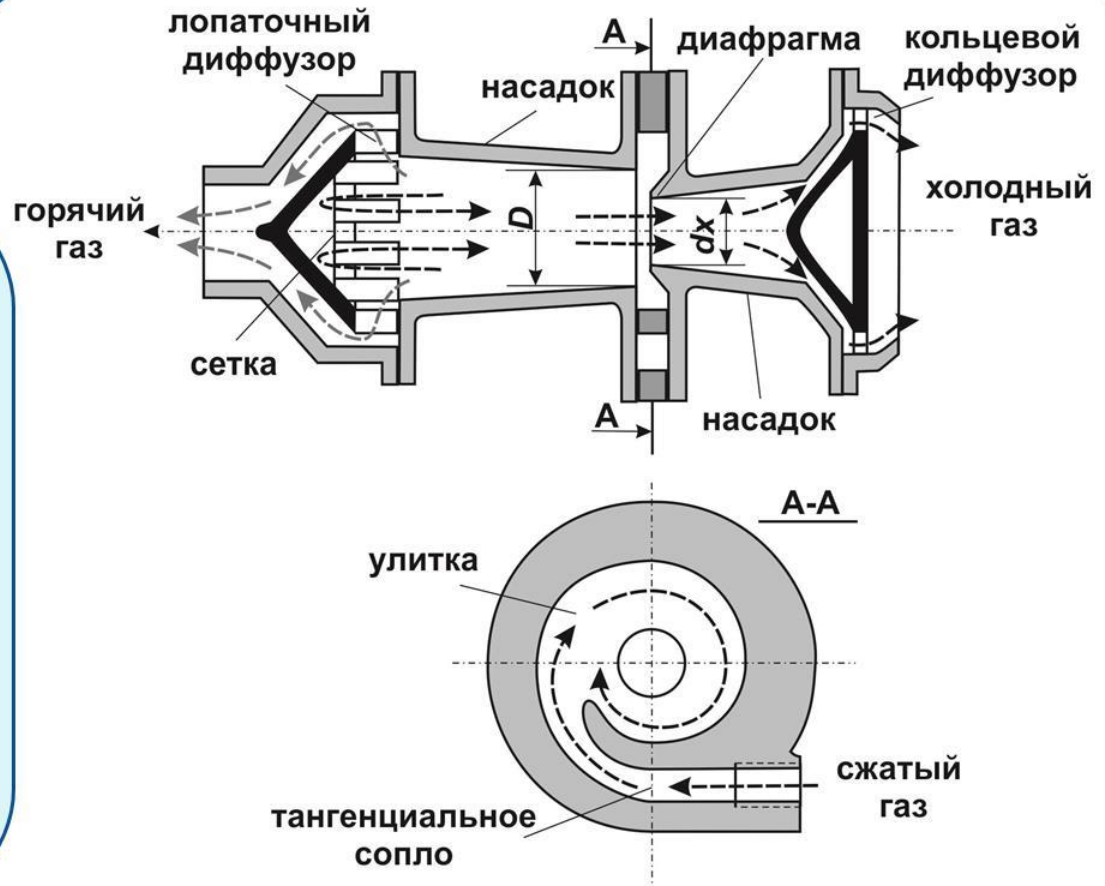
$$dx \approx 0.5D;$$

$$l_{\Gamma \text{ диффузора}} = (3.0 \div 3.5) D;$$

$$l_{\chi \text{ диффузора}} = (3.0 \div 3.5) dx;$$

$$\theta_{\Gamma \text{ диффузора}} = (3.0 \div 7)^\circ;$$

$$\theta_{\chi \text{ диффузора}} \approx 3.5^\circ$$



$$Gh_{\text{BX}} = G_X h_X + G_{\Gamma} h_{\Gamma};$$

$$G = G_X + G_{\Gamma};$$

$$h_{\text{BX}} = \mu h_X + (1 - \mu) h_{\Gamma};$$

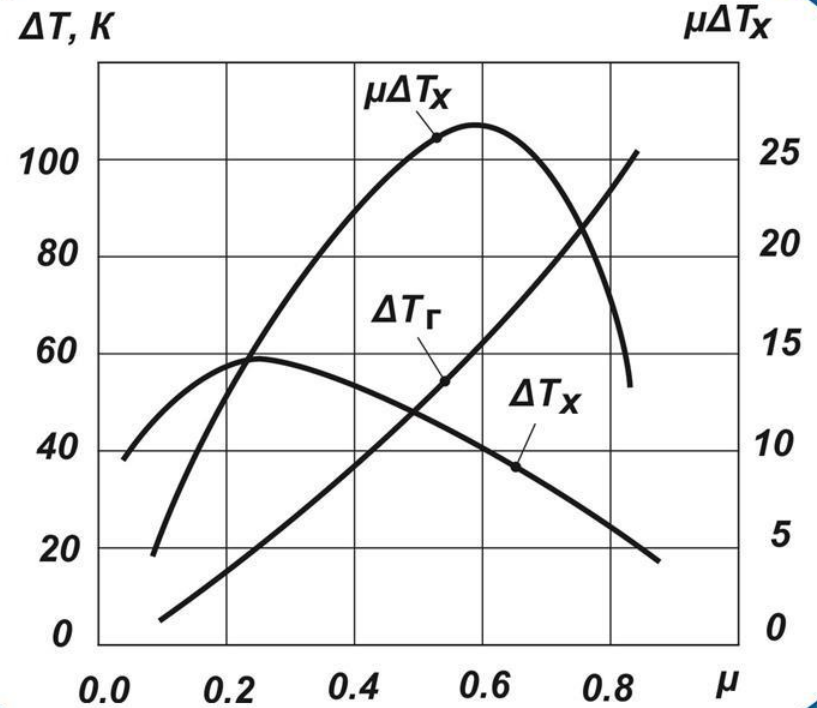
$$\mu = \frac{G_X}{G}; \quad 1 - \mu = \frac{G_{\Gamma}}{G};$$

$$Q_B = G_X (h_{\text{BX}} - h_X) = G_{\Gamma} (h_{\Gamma} - h_{\text{BX}});$$

$$q_B = \mu (h_{\text{BX}} - h_X) = (1 - \mu) (h_{\Gamma} - h_{\text{BX}});$$

При  $c_p = \text{const}$

$$q_B = \mu c_p (T_{\text{BX}} - T) = \mu c_p \Delta T_X = (1 - \mu) c_p (T_{\Gamma} - T_{\text{BX}}) = (1 - \mu) c_p \Delta T_{\Gamma};$$





# Диаграмма Давление-Энтальпия: Метан(CH<sub>4</sub>)

Vapor Quality [Q %] Temperature [T K] Density [ $\rho$  kg/m<sup>3</sup>] Entropy [S kJ/(kg·K)]

