

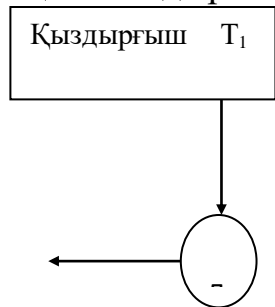
2.13 Термодинамиканың бірінші заңы

Термодинамиканың бірінші заңы жылу, жұмыс және ішкі энергияны байланыстырады, бірақ процестің бағытын көрсетпейді. Тәжірибелер жылудың ыстық денеден суық денеге берілетіндігін көрсетеді. Мысалы, автомобильдің тежелу уақытындағы бөлінген жылу айналаға тарап кетеді. Осы жылу қайтадан жиылып, автомобильдің кинетикалық энергиясына айналмайды. Мұндай процестер бірінші заңға қайшы емес, бірақ екінші заңға қайшы келеді.

Термодинамиканың екінші заңы жылу процестерінің өту бағытын анықтайтын заң. Табиғатта жылу процесінің өту бағыты процесс өтетін жүйенің бастапқы және соңғы күйіне тәуелді. Клаузиус бойынша: «жылу өздігінен суығырақ денеден ыстығырақ денеге берілмейді». Мұндай жылу беру үшін сыртқы көздер жұмыс істеуі керек.

Планк бойынша нәтижесі тек жылудың жұмысқа айналуы болатын периодты процесс болмайды.

Айталық, бу машинасының цилиндріндегі бу жұмысшы дене қыздырғыштан Q_1 жылу алып түгелдей жұмысқа айналдырсын дейік (2. 26-сурет).



2.26- сурет – Бу машинасының жұмысы

Бірақ Планк бойынша мұндай процесс болуы мүмкін емес, тек жылудың біраз бөлігі ғана жұмысқа айналады, жылудың Q_2 бөлігі суытқышқа беріледі. Сонда істелінген жұмыс $A = Q_1 - Q_2$ болады. Сонда идеал (Карно машинасы) машина үшін *п.э.к-і*

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \text{ болады}$$

$Q_2 = 0$ болу үшін $T_2 = 0$ керек. Іштен жанатын двигательдерде ең көп дегенде суытқыш температурасы $T_2 = 373\text{K}$, ал қыздырғыштың температурасы $T_1 = 600\text{K}$ болады. Сондықтан оның *п.э.к. – і* $\eta = (0,4 - 0,5)$ аралығында болса, ал паровоздардікі $\eta = (0,05 - 0,07)$ – ға тең болады.

Термодинамиканың екінші заңының Карно бойынша анықтамасы: идеал жылу машинасының *п.э.к. – і* суытқыш және қыздырғыш температуралары арқылы анықталады.

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (2.127)$$

Кельвин бойынша анықтамасы: жүйедегі ең суық дененің жылуын жұмысқа айналдыратын жылу машинасын жасауға болмайды. Мұндай машина мұхиттардағы судың жылуын жұмысқа айналдыратын машина болар еді. Мұхиттағы судың көлемі 1370 млн. км^3 делік. Жыл мезгіліне, ендікке қарай оның температурасы $+32^\circ\text{C}$ – тан $-1,9^\circ\text{C}$ -қа дейін секірмелері болады. Тереңдікке қарай температура өзгерісі $dt = (3-4)^\circ\text{C}$ болса, тереңдігі 100 м мұхиттың температурасы $0,1^\circ\text{C}$ -қа төмендеу үшін барлық машиналар жұмыс істегенде 1500 жыл керек болар еді. Бұндай мәңгілік двигательді жасау мүмкін емес.

Карно теоремасы

Карно циклы бойынша жұмыс істейтін идеал жылу машинасының *п.э.к.-і* машинадағы жұмысшы денеге байланысты емес. Бір қыздырғышпен және бір суытқышпен жұмыс істейтін екі машина

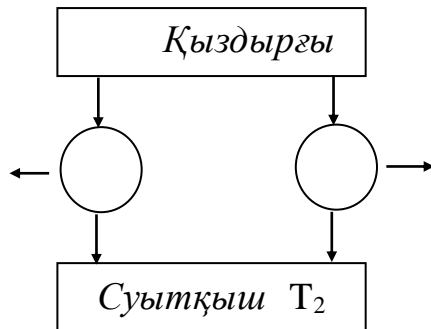
қарастырылсын. Біреуінде жұмыстық дене идеал газ, екіншісінде кез келген серпімді зат болсын. Бірінші машина қыздырғыштан Q_1 жылу алсын да суытқышқа Q_2 жылу берсін (2.27-сурет) және $A = Q_1 - Q_2$ жұмыс істесін. Екінші машина қыздырғыштан Q_1' жылу алып, суытқышқа Q_2' жылу берсін, сол кезде істейтін жұмысы $A' = Q_1' - Q_2'$ болсын.

Бірінші машинаның *n.ә.к.-і*

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Екінші машинаның *n.ә.к. - і*

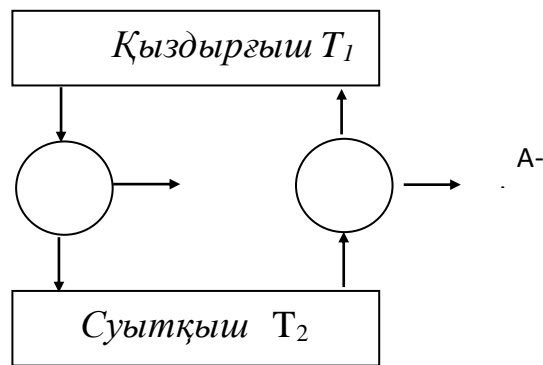
$$\eta' = \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_2'}$$



2. 27-сурет – $\eta = \eta'$ болғандағы жылу машиналарының жұмысы

Машиналардың қыздырғыштан алатын жылулары бірдей болсын: $Q_1=Q_1'$. Егер машиналардың істейтін жұмыстары бірдей ($A=A'$) болса, онда суытқышқа беретін жылулары да ($Q_2=Q_2'$) және ПӘК–і де ($\eta=\eta'$) бірдей болады.

Айталық, $\eta > \eta'$ және $Q_1=Q_1'$ болған жағдайда $A > A'$ және $Q_2' > Q_2$ болады. Яғни 2–ші машинаның суытқышқа беретін жылуы бірінші машинаның суытқышқа беретін жылуынан көп болады. Енді 2–ші машинаның 1–ші машинаның жұмысы A арқылы суытқыш машина ретінде жұмыс істетейік және $Q_1=Q_1'$ дейік, онда қыздырғыш 1–ші машинаға Q_1 жылу берсе, 2–ші машинадан Q_1' жылу алады, яғни қыздырғыштың күйі өзгермейді (2.28-сурет).



2. 28-сурет – $\eta > \eta'$ болғандағы жылу машиналарының жұмысы

1–ші машина оң жұмыс жасайды ($A > 0$), 2–ші машина теріс жұмыс істейді ($A' < 0$). Екі машинаның жұмыс істеуінің нәтижесінде ($A - A'$) артық жұмыс қалады. 2–ші машина суытқыштан Q_2' жылу алады, ал суытқыш 1–ші машинадан Q_2 жылу алады, бірақ $Q_2' > Q_2$.

$Q_2' - Q_2$ жылу айырмасы жұмыс істеуге жұмсалады. Яғни жүйедегі ең суық дененің жылуы жұмысқа айналады. Бұл жағдай термодинамиканың 2-ші заңына қайшы келеді, сондықтан $\eta > \eta'$ болуы мүмкін емес. Дәл осылай $\eta < \eta'$ болмайтындығын көрсетуге болады. Ендеше $\eta > \eta'$ болады.

Нақты газдар. Молекула аралық күштер

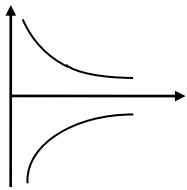
Нақты газдардың қасиеттері молекула аралық өзара әсерлесулеріне тәуелді болады. Молекулалар арасындағы күштер өте қысқа қашықтықта ($\leq 10^{-9}m$) байқалатын электрлік күштер болып табылады. Бір атомды молекула оң ядродан және теріс электрондық қабықшадан тұрады. Мұндай молекула диполь делінеді, олардың өзара әсерлесу күші ара қашықтықтарының квадратына кері пропорционал болады. Көп атомды молекулалар күрделі электрлік жүйе болады. Ара қашықтықтары $10^{-8}cm$ болғанда тартылыс және тебіліс күштері әсер етеді. Тартылыс күштері теріс, тебіліс күштері оң болады

$$F_1 = -\frac{A_1}{r^{x_1}}; F_2 = -\frac{A_2}{r^{x_2}}$$

Бұл шамаларды интегралдап потенциалдық энергиялар шамасын анықтайық

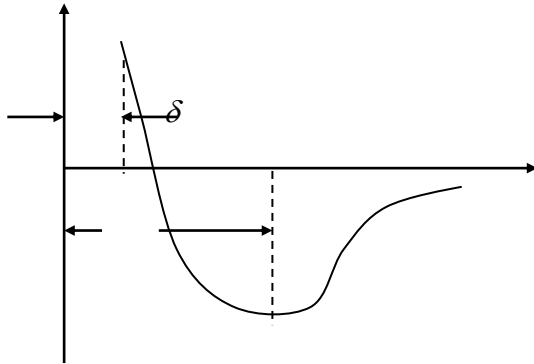
$$U_1 = -\frac{A_1'}{r^{x_1-1}}; U_2 = -\frac{A_2'}{r^{x_2-1}}$$

Тартылыс потенциалдық энергиясы ара қашықтыққа байланысты тебіліс потенциалдық энергиясына қарағанда баяу өзгереді



2.29-сурет – Потенциалдық энергияның арақашықтыққа байланыстылығы

Толық энергиясы $U=U_1+U_2$ болады, оның графигі (2.29) суретте көрсетілген. Молекулалардың арақашықтығы r_0 болғанда тартылыс және тебіліс күштері өзара тең болады. Бұл кезде жүйенің потенциалдық энергиясы ең минимал мәніне тең болады. Қашықтықтары әрі қарай жақындай түскенде тебіліс күштері күрт артады да потенциалдық энергияның қисығы күрт жоғары көтеріледі. Бірте-бірте потенциалдық энергия кинетикалық энергияға айнала бастайды. δ - ашықтықта (радиустардың қосындысынан үлкен қашықтықта) тебіліс күштері нәтижесінде молекулалар ажырап кетеді, потенциалдық энергия кинетикалық энергияға айналады.



2.30-сурет – Толық потенциалдық энергия

U_{min} және kT шамаларының арасындағы қатынас заттардың агрегат күйлерінің критерийі болып табылады. U_{min} – тепе-теңдікте тұрған ($r_0 = r$) молекулаларды ажыратуға қажетті, тартылыс күшіне қарсы істелінетін жұмысқа тең. kT - молекулалардың хаосты жылулық қозғалысының кинетикалық энергиясы.

Егер $U_{min} \ll kT$ болса, онда зат газ күйде, $U_{min} \gg kT$ болса, онда зат қатты күйде, $U_{min} = kT$ болса зат сұйық күйде болады.

Ван – дер Ваальс теңдеуі

Идеал газдарды қарастырғанда молекулаларды серпімді шар деп қарастырдық және олардың бір-біріне әсері тек соқтыққанда ғана білінеді деп есептедік. Олардың арасындағы әсерлесу күшін серпімді тебіліс күші деп қарастырдық та, молекулалардың өлшемін ескермедік. Идеал газдар үшін мынадай заңдар тағайындалды: Бойль – Мариотт, Гей – Люссак, Шарль заңдары. Ал нақты газдар бұл заңдарға тек жуықтап қана бағынады. Жоғары қысымдарда Бойль – Мариотт заңына барлық газдар бағынбайды. Егер молекуланың радиусы $r = 10^{-8} \text{ см}$ болатын сфера деп қарастырсақ, онда оның көлемі

$V = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 = 4 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ болады. 1 см^3 көлемде $3 \cdot 10^{19}$ молекула бар. 1 см^3 көлемде молекуланың өзінің алатын көлемі

$$V_m = 3 \cdot 10^{19} \cdot 4 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 = 10^{-4} \text{ см}^3$$

Егер 1 см^3 көлемнің қысымы 1 атм. болса, қысым 5000 атм. болғанда көлем $1 \text{ см}^3 / 5000 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$ болу керек. Бұл жағдайда осы көлемнің жартысын молекуланың өзі алуы керек. Ендеше Бойль – Мариотт заңын пайдалануға болмайды.

Сонымен молекуланың өзінің алатын көлемі мен молекулалардың өзара әсерлесу күшін есепке алу нақты газдардың теңдеуін Ван–дер – Ваальс теңдеуін қорытып шығаруға әкелді. Ол үшін идеал газ күйінің теңдеуіне (Менделеев – Клапейрон теңдеуіне) екі түзеткіш енгізіледі

$$PV_0 = RT$$

мұндағы V_0 молярлық көлемнен молекуланың көлеміне тең шама b алынып тасталуы керек

$$P(V_0 - b) = RT \quad (2.128)$$

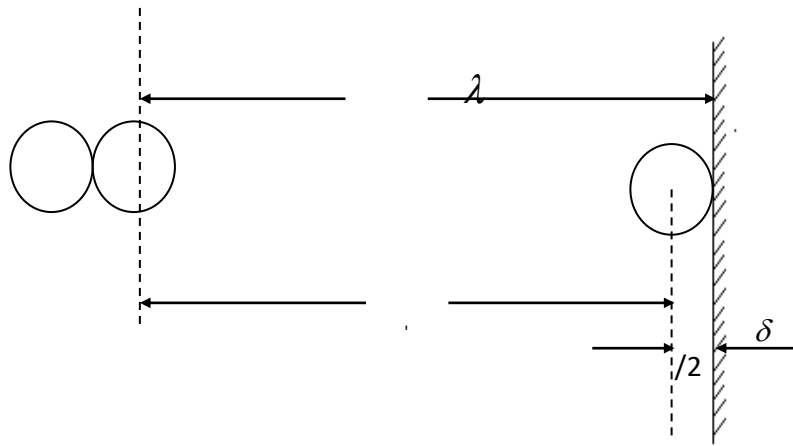
Бір молекула ыдыс қабырғасына соқтықсын дейік. Сонда молекуланың центрі қабырғаға $\delta/2$ – ге жетпейді, ($\delta/2$ – ашықтықта болады). Екінші молекула да қабырғадан $\delta/2$ қашықтықта болады. (Берілген осының салдарынан оның молекулалардың центрлері δ ға жақындай алмайды, бірақ молекулалардың соқтығысы қиғаш болғандықтан $\delta/2$ ескерілмейді).

Еркін қозғалыс жол ұзындығы $\delta/2$ – ға қысқарады $\langle \lambda' \rangle = \langle \lambda \rangle - \delta/2$

Ендеше соқтығысу саны $\langle \lambda \rangle / \langle \lambda' \rangle$ шамасына артады, бұл қысымның сонша шамаға артатынын көрсетеді. Ендеше,

$$PV_0 = \frac{\langle \lambda \rangle}{\langle \lambda' \rangle} RT \quad (2.129)$$

болып жазылады.



2.31-сурет – Молекулалардың еркін жол ұзындығының қысқаруы

$$\langle \lambda' \rangle = \langle \lambda \rangle - \frac{\delta}{2}$$

$$\frac{\langle \lambda \rangle}{\langle \lambda' \rangle} = \frac{\langle \lambda \rangle}{\langle \lambda \rangle - \frac{\delta}{2}} = \frac{1}{1 - \frac{\delta}{2\langle \lambda \rangle}}$$

$$\frac{\langle \lambda \rangle}{\langle \lambda' \rangle} = \frac{1}{1 - \frac{\delta^3}{2} \sqrt{2} \pi m_0} = \frac{1}{1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \delta^3 \frac{N}{V_0}}$$

Бұл өрнектен $\frac{\sqrt{2}}{2} \pi \delta^3 N = b$ – га тең деп белгілеп алғанда

$$\frac{\langle \lambda \rangle}{\langle \lambda' \rangle} = \frac{1}{1 - \frac{b}{V_0}}.$$

теңдігі шығады. Ендеше (2. 128) формуланы

$$PV_0 = \frac{RT}{1 - \frac{b}{V_0}}$$

немесе

$$P(V_0 - b) = RT$$

деп жазуға болады.. Бір молекуланың көлемі $V = \frac{1}{6} \pi \delta^3$ болғандықтан

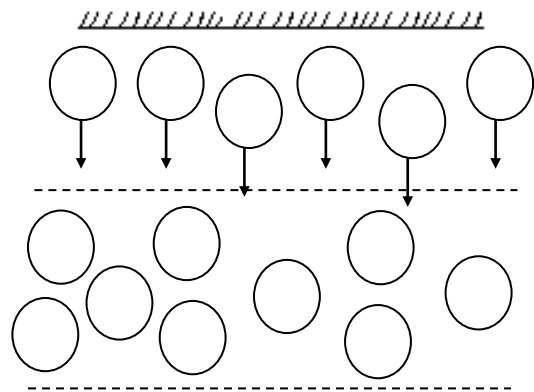
$$b = \frac{\sqrt{2}}{2} 6 \cdot \nu \cdot N = 3\sqrt{2} \cdot \nu \cdot N \approx 4 \cdot \nu \cdot N$$

мұндағы νN – 1 моль газдағы молекуланың көлемі. Сонда Ван–дер–Ваальс түзеткіші b молекуланың алатын өз көлемінің 4 еселігіне тең болады.

Нақты газдардың молекулаларының арасында тартылыс күші әсер етеді. Идеал газда ол ескерілмеген. Нақты газдарда тартылыс күшінің әсерінен ішкі қысым деп аталатын қосымша қысым пайда болады. Молекулалардың өзара тартылыс күші ыдыс ортасындағы молекулаларға жан-жағынан әсер етеді де, олардың бір-біріне әсері компенсацияланады. Қабырға жақтағы молекулаларды газ өзіне қарата тартады. (2.32)-суреттегі ab қабатындағы молекулалар саны P' -ге пропорционал, қабырғадан тебілуші молекулалар саны n_0 , нәтижесінде, $P^1 = \alpha \cdot n_0$, ал $n_0 = \frac{N}{V}$ екендігін ескеріп қосымша энергия үшін мынадай теңдік жазамыз

$$P^1 = \alpha \cdot \frac{N^2}{V_0^2} = \frac{a}{V_0^2}$$

мұндағы $\alpha \cdot N^2 = a$ деп белгілеу енгіземіз.



2.32-сурет – Молекулалар аралық тартылыс

Қорыта келе

$$\left(P + \frac{a}{V_0^2}\right)(V_0 - b) = RT \quad (2.130)$$

деп жазамыз. Осы теңдікке a, b ескермеген жағдайда $PV_0 = RT$ теңдеуі шығады. Бұл теңдеу тек төменгі қысымдарда ғана дұрыс болады. Ван–дер–Ваальс теңдеуі мен Менделеев – Клапейрон теңдеулерін салыстырайық (4-кесте).

4-кесте

Қысым (атм)	PV	$\left(P + \frac{a}{V_0^2}\right)(V_0 - b) = RT$
1	1,0000	1,000
100	0,9941	1,000
200	1,0483	1,009
500	1,3900	1,014
1000	2,0685	0,893

Аса жоғары қысымда Ван–дер–Ваальс теңдеуі де дәл орындалмайды екен, бірақ Менделеев – Клапейрон теңдеуіне қарағанда дұрысырақ орындалатындығы көрінеді. Кез келген массалы газ үшін $V_0 = \frac{V\mu}{m}$ деп, оны (2.130) формулаға қойсақ

$$\left(P + \frac{m^2 a}{\mu^2 b^2} \right) \left(V - \frac{m}{\mu} b \right) = \frac{m}{\mu} RT$$

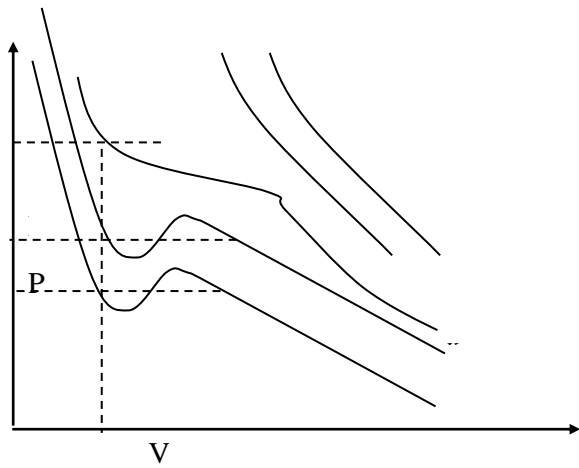
теңдігі шығады

Ван–дер–Ваальс изотермалары. Заттың кризистік күйі

Ван–дер–Ваальс теңдеуі

$$\left(P + \frac{a}{V_0^2} \right) (V_0 - b) = RT$$

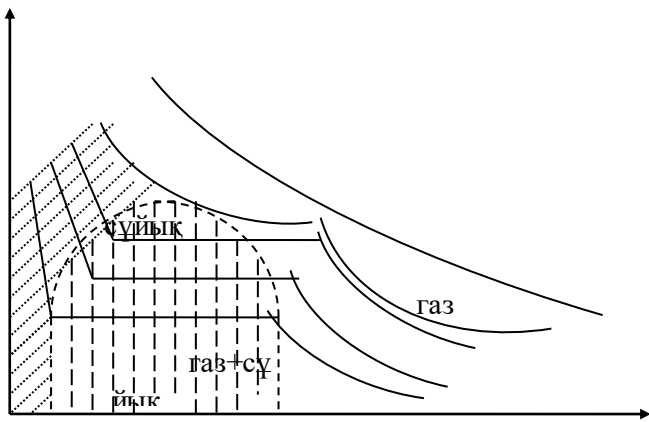
немесе нақты аздар күйенің теңдеуі деп аталады. Осы теңдеу бойынша әрбір температураға сәйкес изотермалар салайық Тек жоғары температураларда ғана Ван–дер–Ваальс изотермалары Бойль–Мариотт изотермаларына ұқсас болады. Төменгі температураларда Ван–дер–Ваальс изотермалары өркештер береді.



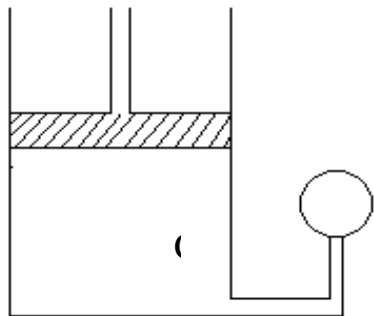
2.33-сурет – Ван–Дер–Ваальс изотермалары

Әр қысым P – ға бірнеше $V_{01}, V_{02} \dots$ көлемдер сәйкес келеді. Осыны түсіну үшін эксперимент нәтижесіне тоқталайық. (2.33) – суретте эксперименттік изотермалар көрсетілген. Изотермалар жоғары температураларда идеал газ изотермаларына ұқсас. Төменгі температураларда изотерма сипаты тіпті басқаша.

Тәжірибенің қондырғысы (2.34)-суретте көрсетілген. Қалың қабырғалы цилиндр ішінде 1 моль көмірқышқыл газы бар (тәжірибе кезінде температура тұрақты болады). Суреттегі G – манометр, B – поршень.



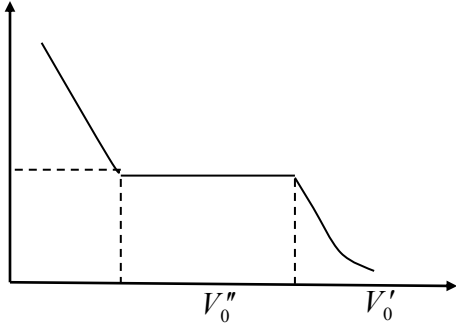
2. 34-сурет – Эксперименттік изотермалар



2.35-сурет – Цилиндрлік қондырғы

Поршеньді төмен қарай қозғай отырып қысымды арттырайық, сонда газдың көлемі кішірейеді. (2.35)-суреттегі ON қисығы. Ары қарай қысым P_0 – ге жеткенде көлем кішірейгенмен қысым өзгермейді. CO_2

сұйыла бастайды. Бұл уақытта көлем V'_0 – ге тең болады. Енді көлем кішірейе берген сайын газ көбірек сұйыла бастайды. M нүктесінде газ тегіс сұйыққа айналады. Бұл кезде көлем V''_0 болады. Әрі қарай сығылу қиындала бастайды.



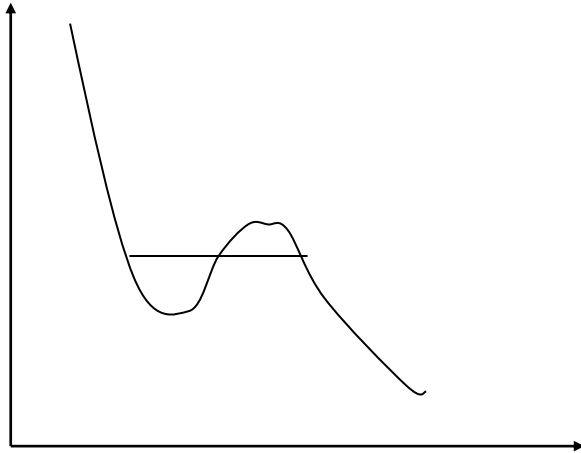
2. 36-сурет – Газ күйлерінің ауысуы

P_0 қысым T температурадағы қаныққан бу серпімділігі делінеді. Осы қысымда берілген зат V''_0 пен V'_0 арасындағы көлемдерді ала алады. Бұл аймақта газ екі агрегаттық күйде бола алады. Теориялық изотермадағы өркештер заттардың газ күйінен сұйық күйіне ауысып отыратындығын көрсетеді. Графикте пунктермен бөлінген бөлік сұйық газ, штрихтар сұйықты көрсетеді (2.36-сурет). Ван–дер–Ваальс изотермалары ішінде өркештелген изотерма мен өркештелмеген изотермаларды бөліп тұрған изотерма бар. Мұны кризистік изотерма деп атайды да оған сәйкес температураны кризистік T_k дейді. Бұл K нүктесінде өркештер орнына майысу ғана болады. K – кризистік нүкте, $V_{ок}$ - кризистік көлем. P_k – кризистік қысым делінеді. Сонымен:

1) T_k - кризистік температурадан жоғарғы температурада зат тек газ күйінде болады. Кризистік температурадан жоғарғы температура газды ешқандай қысыммен сұйылтуға болмайды. T_k – ден төменгі температурада газ сұйық күйінде де, газ күйінде де болуы мүмкін.

2) P_0 қаныққан бу серпімділігі P_k кризистік қысымнан артық бола алмайды.

3) Заттың сұйық күйіндегі көлемі осы заттың сондай мөлшердегі кризистік көлемінен үлкен бола алмайды. Кризистік нүктеде сұйық және бу арасында айырма болмайды.



2.37-сурет – Эксперименттік изотерма

Эксперименттік изотермада өркештер аймағы MN түзуі арқылы көрсетілген (2.37-сурет).

Тозаңсыз және электр зарядтары жоқ жерде будың қысымы P қаныққан бу серпімділігінен жоғары болуы мүмкін. Мұны аса қаныққан бу деп атайды.

Заттың сұйық күйіндегі қысымы қаныққан бу серпімділігінен төменгі қысымда бола алады. Ол чертежде bM сызығымен көрсетілген. ab – бөлігі тұрақсыз күй болып табылады. Өйткені, көлемнің үлкеюімен қатар қысымның да артып отыруы мүмкін емес.

Нақты газдардың ішкі энергиясы

Идеал газдардың ішкі энергиясы молекулалардың ілгерілемелі және айналмалы қозғалысының кинетикалық энергияларынан тұрады. Ал нақты газдарда молекулалардың өзара әсерін ескеру қажет. Ендеше қосымша энергия

$$U' = \int P' dV \quad (2.131)$$

Қосымша қысым $P' = \frac{a}{V^2}$ болғандықтан

$$U' = \int \frac{a}{V^2} dV = -\frac{a}{V}$$

Сонда нақты газдың толық энергиясы

$$U = C_v T - \frac{a}{V} \quad (2.132)$$

Нақты газдың ауасыз кеңістікке қарай ұлғаятын қарастырайық. Нақты газдарда идеал газдардағы сияқты газ ұлғайғанда істелетін жұмыс газға жылу берудің немесе ішкі энергия есебінен істеледі. Нақты газ ауасыз кеңістікке ұлғайсын, бұл уақытта сыртқы қысым жоқ деп есептеуге болады. Сондықтан газ сыртқы күштерді жеңуге жұмыс жасамайды, бірақ молекулалардың арасында ілінісу бар. Газ ұлғайғанда осы ілінісу

күштерін жеңуге жұмыс жасайды. Бұған ішкі энергияны бірден жұмсауға тура келетіндіктен газдың температурасы кемитін болады..

Мынадай тәжірибе қарастырайық

Ыдыс қалқанмен бөлінген болсын. Қалқанның бір жағы газ, екінші жағы бостық (вакуум) болсын. Қалқанды алып тастағанда газ бостыққа ұмтылады. Молекулалардың арасы қашықтап, ілінісу күштерін жеңеді. Энергияның сақталу заңы бойынша газдың толық ішкі энергиясы ұлғайғанға дейін де және ұлғайғаннан кейіннен де өзгермейді.

$$C_v T_1 - \frac{a}{V_1} = C_v T_2 - \frac{a}{V_2} \quad (2.133)$$

$$C_v (T_2 - T_1) = a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \quad (2.134)$$

$V_2 > V_1$ болғандықтан газ бостыққа ұлғайғанда температура азаяды.

Фазалық түрлену. Булану және қайнау

Фаза деп заттың басқа тепе-тең күйлерінен физикалық қасиеттері жағынан ерекшеленетін термодинамикалық тепе-тендік күйін айтады. Фаза ұғымын көбінесе заттың агрегат күйі ұғымы ретінде қолданылады. Бірақ оның мағынасы кеңірек. Бір агрегат күй аралығында зат бірнеше фазада бола алады. Заттың фазалық ауысуы – бір фазадан келесі фазаға – заттың қасиетінің сапалық өзгеруімен байланысты болады. Фазалық ауысудың екі тегі болады. Бірінші реттік фазалық ауысуға мынадай процесстер жатады: балқу, кристалдану, булану, конденсациялану ...), ол жылудың бөлінуі не жұтылуы арқылы сипатталады. Мысалы, 1g мұзды суға айналдыру үшін қалыпты атмосфералық қысымда $Q=80$ кал. жылу беру керек, ал 1g

суды 1 атм. қысымда $100^{\circ} C$ температурада буға айналдыру үшін $Q=540$ кал. жылу беру керек. Кері процестерде будың суға айналуы үшін, судың мұзға айналуы үшін осы алған жылулар бөліну керек.

Сұйықтан буға айналу процесін қарастырайық. Қайнау процесінде үлкен кинетикалық энергиясы бар сұйық молекулалары сұйықтың бетіне шығып, молекулааралық тартылысты жеңіп, сұйық бетінен шығып кетуі керек. Яғни

$$E_k = \frac{m\bar{g}^2}{2} = \frac{3}{2}kT \quad (2.135)$$

энергиясы молекулалардың тартылыс күшіне қарсы істелетін жұмыстан көп болуы керек ($E_k > A$). Бұл жұмыс $A=2rF$ теңдігі арқылы анықталады. Мұндағы r – молекулалардың әсерлесу сферасының радиусы, F – әсерлесу күші.

Молекулалардың тартылыс күші өте үлкен шама. Судың молекулалық ішкі қысымы 11 мың атм. Ендеше молекуланың сұйық бетіне шығуы үшін өте үлкен энергия керек. Энергиясы жоғары молекулалар, яғни «ыстық» молекулалар ғана сұйық бетіне шыға алады. Осының нәтижесінде қалған молекулалардың энергиясы азаяды. Кебу кезінде дене суыйды. Булануға кері процесс қоса жүреді. Яғни ауадағы су буы қайтадан сұйыққа айналады. Екі процесс үздіксіз жүреді. Егер булану конденсацияға қарағанда интенсивті болатын болса, сұйық буланады, ал керісінше конденсациялану булануға қарағанда интенсивті жүрсе онда сұйық көбейеді.

Екі процесс өзара тең болса тепе-теңдік процесс делінеді, яғни қанша молекула буланса, сонша молекула конденсацияланады. Бұл уақыттығы буды қаныққан бу дейді.

Егер адиабаталық кебу болса, температура төмендейді. Изотермалық кебуде (тұрақты температурада) берілген жылу тұрақты болады. Сұйықты қайнауға дейін қыздырғанда жылудың біразы ғана булануға жұмсалады, ал көп бөлігі тек қыздыруға кетеді. Қайнау басталу үшін сұйықтың ішінде ауа көпіршіктері болуы керек, яғни қос фазалы болу керек.

Ауа көпіршіктері сұйықтың ішінде ыдыс қабырғасындағы не түбіндегі денелерге жабысып тұрады. Осы көпіршіктер булану орталығы болып табылады. Сұйық осы көпіршіктің ішінде буланады, көпіршік үлкейіп өз орнына кішкене көпіршік қалдырады да сұйық бетіне көтеріліп жарылады. Кішкене көпіршік тағы ұлғайып, тағы көтеріледі. Осылай қайталану болады. Көпіршіктер тізбек жасап көтеріліп отырады.

Қайнау кезінде сұйыққа берілген жылу түгелдей булануға жұмсалады, ендеше температура тұрақты болады. Мұның себебі – температураның көтерілуі мұң екен, сол сәтте–ақ қайнау тездей бастайды. Яғни келген жылу кебуге кеткен жылумен тең болады. Көпіршік ауадан тұруы керек, ал көпіршік тек сұйық буынан тұрса қысым көбейгенде (тепе-теңдік қалыптан жоғары болғанда) бу суға айналып көпіршік көлемі кішірейеді. Көпіршік үшін тепе-теңдік қалып мынадай

$$P + \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} = p + \rho dh + \frac{2\alpha}{r} \quad (2.136)$$

Мұнда P – көпіршік ішіндегі қаныққан бу қысымы, $\frac{mRT}{\mu V}$ – көпіршік ішіндегі ауа қысымы, p – атмосфералық қысым, ρgh – гидростатикалық қысым, $\frac{2\alpha}{r}$ – қисық беттегі Лаплас қысымы.

Ұзақ қайнаудан кейін аса қызған сұйық алуға болады. Бұл жағдай сұйықтың ішіндегі еріген ауа түгелдей буланып болған соң бу тек сұйықтың өз буы болған кезде ғана орындалады. Қайнау температурасы жоғарылайды.

Булану жылуы екі бөліктен тұрады. Біріншісі молекуланың беттік қабаттан бөлінуі үшін қажет, ал екінші бөлігі ұлғаю кезіндегі жұмысқа тең. Кебу кезінде будың көлемі алғашқы сұйық күйінен үлкен болады. (Су үшін 1650 есе).

Кебу жылуы λ беттік қабаттың тартуын жеңу үшін жұмсалатын λ_i және ұлғаю үшін кететін λ_e жылулардың қосындысына тең болады.

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_e \quad (2.137)$$

Ұлғаю үшін қажетті жылу $\lambda_e = P\Delta V = 1,013 \cdot 10^6 \frac{Дж}{см^2} \cdot 1650 см^3 = 40 кал$. Беттің тартылысын жеңу үшін

жұмсалатын жылу: $\lambda_i = 540 - 40 = 500 кал$.

Будың конденсациялану процесін қарастырайық. Бұл процесс тек қос фаза болғанда орындалады. Конденсация болу үшін конденсация орталығы болу керек. Будың молекулалары осындай орталыққа жанасып, үлкен тамшы құрайды да сұйық бетіне түседі. Ауаны ерекше тазартып аса қаныққан бу алуға болады. Бұл уақытта қысым тепе-теңдік қысымнан жоғары болады. Аса қаныққан буды адиабаттық ұлғайтса температура төмендейді де конденсация болады. Конденсация кезінде булану жылуы қайта бөлінеді.

Екінші реттік фазалық түрлену туралы түсінік

Бірінші реттік фазалық ауысу жылуды жұту немесе бөлу арқылы орындалады. Екінші реттік фазалық ауысуда жылу шығару немесе жұту болмайды, тек жылу сыйымдылық не басқа физикалық қасиеттері өзгереді. Мысалы, $T = \theta$ болғанда ферромагнетиктер парамагнетикке айналады және жылу сыйымдылығы өзгереді.

Төменгі температурада $T = 2,9 K$ сұйық гелий ерекше фазалық күйге – гелий-II-ге айналады. Бұл уақытта үйкеліс коэффициенті өте аз болады да, «төтенше аққыштық» қасиетке ие болады. Ол $d = 0,5 \cdot 10^{-3} мм$ саңылаудан аға береді. Кәдімгі сұйық мұндай саңылаудан өтпейді. Төтенше өткізгіштік күйлерде кедергі болмайды.

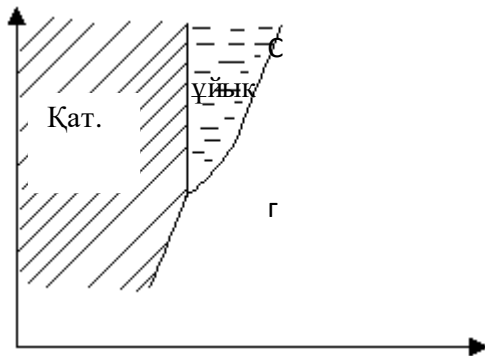
Күй диаграммасы. Фазалардың тепе – теңдігі

Кейбір кристалды заттар атмосферада қатты күйде де тез буланады. Мысалы, нафталин, мұз (қысты күні далаға жайылған кірдің кебуі). Мұндай денелер үстіндегі бу қысымын өлшеуге болады. Ал көптеген

заттар үшін өлшеуге мүмкін болмайды. Бірақ кез келген қатты дененің молекулалары ретсіз қозғалыста болады да денеден атмосфераға ұшып кетеді және керісінше процесс өтеді.

Қатты дененің булануын сублимация деп атайды (жоғары көтерілген деген сөз). Сублимация жылуы балқу жылуы мен булану жылуының қосындысына тең болады. Сублимация процесіне кері процесс будың қатты күйге айналу процесі болады. Сұйық және оның буының динамикалық тепе-теңдігі кез келген температурада болады. Осының тепе-теңдік нүктелердің геометриялық орны булану қисығын береді: PK – булану қисығы, K – кризистік нүкте (2.38-сурет).

Сол заттың қатты және сұйық фазасының динамикалық теңдігінің геометриялық нүктелер орны балқу қисығы делінеді .



2.38-сурет – Күй диаграммасы

Бір өлшем уақыт ішіндегі сұйықтан қатты фазаға келетін молекулалар саны, қатты күйден сұйық фазаға баратын молекулалар санына тең болады. Булану қисығы және балқу қисығы бір нүктеде – P нүктесінде түйіседі. AP – қисығы сублимация қисығы делінеді (қатты газ күйі динамикалық тепе –теңдікте болу қисығы). P нүктесі үш қисықтың түйісу нүктесі. Оны үштік нүкте деп атайды.

