

Tallinna Ülikool
Matemaatika ja Loodusteaduste Instituut
Loodusteaduste osakond

Soojusõpetuse lühikonspekt

Tõnu Laas

2009-2015

Sisukord

1	Molekulaarfüüsika alused. Kehade soojuspaismine. Ideaalne gaas.....	
1.1	Sissejuhatus. Soojusõpetuse kaks erinevat käsitusviisi.....	
1.2	Aine atomaarne ehitus.....	
1.3	Temperatuur ja rõhk. Nende mõõtmine.....	
1.3.1	Temperatuuri mõõtmise viisid ja vahendid.....	
1.3.2	Rõhk ja rõhu mõõtmine.....	
1.4	Kehade soojuspaismine.....	
1.5	Vee anomaalsed omadused.....	
2	Süsteemi olek. Termodünaamika I seadus.....	
2.1	Süsteemi olek. Protsess. Tasakaaluline protsess.....	
2.2	Termodünaamika I printsiip.....	
3	Gaasid.....	
3.1	Ideaalse gaasi olekuvõrrand.....	
3.2	Gaaside kineetilise teooria põhialused.....	
3.3	Temperatuur ja siseenergia.....	
3.4	Siseenergia ja soojusmahtuvus.....	
3.5	Adiabaatiline ja polütroopne protsess.....	
3.6	Ideaalse gaasi töö erinevates protsessides.....	
3.7	Gaasimolekulide jaotus kiiruste järgi.....	
3.8	Baromeetiline valem. Boltzmanni jaotus.....	
IV	pt. Soojuslikud protsessid. Reaalsed gaasid. Vedelikud ja kristalsed kehad.....	
4.1	Soojuse ülekanne.....	
4.2	Ülekandenähtused.....	
4.2.1	Soojusjuhtivus.....	
4.2.2	Viskoossus.....	
4.2.3	Difusioon gaasides.....	
4.2.4	Molekulide keskmine vaba tee pikkus gaasides.....	
4.3	Gaaside kõrvalekaldumine ideaalsusest. Van der Waalsi võrrand.....	
4.4	Kristallid. Kristallilise oleku omadused.....	
4.5	Faasidiagramm. Faasiüleminekud I.....	
4.6	Faasiüleminekud II.....	
4.7	Vedelikud. Pindpinevusjõud. Kapilaarsus.....	
4.6.1	<i>Pindpinevusjõud</i>	
4.6.2	Vedeliku ja tahkise kokkupuutepinnal esinevad nähtused.....	
	Ülesanded.....	
V	Termodünaamika alused.....	
5.1	Soojusmasin. Soojusmasina kasutegur.....	
4.2	Termodünaamika II printsiip, ideaalne soojusmasin. Külmkapp ja soojapump.....	
4.3	Entroopia.....	
4.3.1	Clausiusi võrratus. Entroopia muut ja termodünaamika II printsiip.....	
4.3.2	Entroopia.....	
4.3.3	Entroopia statistiline interpretatsioon.....	

1 Molekulaarfüüsika alused. Kehade soojuspaismine. Ideaalne gaas

1.1 Sissejuhatus. Soojusõpetuse kaks erinevat käsitusviisi

A. Molekulaarfüüsika

Molekulaarfüüsika – füüsika haru, mis uurib aine ehitust ja omadusi lähtudes aine molekulaarkineetilistest omadustest.

Lähtepunktid – iga keha koosneb suurest hulgast väga väikestest osakestest (molekulidest ja aatomitest). Iga aine molekulid on korrapäratus, kaootilises liikumises. Liikumise intensiivsus, mida iseloomustab osakeste kiirus, sõltub temperatuurist.

Teooria alused.

- *Idee, et aine koosneb aatomitest*, on pärit vana-Kreekast Demokritoselt (460-370 e.m.a.) (atomistliku ideed vt lähemalt nt. Vikipeediast). *Katselised tõestused* on antud teooria saanud 18.sajandi teisest poolest – 19.sajandil saadud *katseandmete üldistusest*: kui kaks või enamat elementi moodustavad uue aine, siis on nende massiproportsioonid alati samad. Näiteks – soola moodustamisel on alati 23 osa naatriumit ning 35 osa kloori (NaCl). John Dalton (1766-1844 inglise keemik ja füüsik ehk – loodusfilosoof) juhtis tähelepanu tõsiasjale, et sellised massiproportsioonid oleksid võimalikud vaid juhul, kui aine molekul moodustub aatomitest, mis on kindlate massidega. Sellist massiproportsioonide kehtivust ei õnnestunud seletada aine pidevuse hüpoteesiga.
- *Browni liikumine* (avastatud Robert Browni (1773-1858, Šoti botaanik) poolt 1827.a.) - mikroskoopilise ainetüki juhuslik liikumine. Algselt avastatu oli õietolmuosakeste juhuslik liikumine. Kuigi seda osakest loetakse mikroskoopiliseks, on see aatomite ja molekulide mõõtmega võrreldes märgatavalt suurem. Browni liikumise põhjus – aatomite või/ja molekulide pörked vastu osakest.

1905. a. käsitles Albert Einstein Browni liikumist teoreetilisest lähtepunktist ja arvutas eksperimentaalsetele andmetele tuginedes aatomite ligikaudse massi ja mõõtmed. Aatomite ligikaudne läbimõõt: $D \sim 10^{-10} \text{ m}$.

Simulatsioon Browni liikumise kohta:

<http://www.phy.ntnu.edu.tw/ntnujava/index.php?topic=24.0>

Molekulaarkineetilise teooria eesmärk – seletada katsetes ilmnevaid ja mõõdetavaid kehade omadusi (temperatuur, rõhk, ruumala, tihedus) kui molekulide summaarse mõju tulemust. Kasutatakse statistilise meetodeid (statistiline füüsika, statistiline termodünaamika), milles kasutatakse suurusu nagu keskmine kiirus, kontsentratsioon, molekulide keskmine kineetiline energia jms.

B. Millega tegeleb termodünaamika?

Termodünaamika uurib keha omadusi ning olekute muutumise seaduspärasusi lähtudes makroskoopilistest parameetritest (rõhk, temperatuur jne). Termodünaamika põhiprintsiibid (põhiseadused) on suure hulga katseliste faktide üldistus (termodünaamika I, II printsiip, Gay-Lussaci, Boyle-Mariotte'i seadus jt). Termodünaamika on viinud tehniliste rakendusteni, nagu näiteks aurumasin ja erinevad sisepõlemismootorid.

Lähtekohad aine olekute muutuste uurimisele on erinevad, lõppjärelused langevad kokku – need kaks teooriat täiendavad teineteist.

1.2 Aine atomaarne ehitus

Keemilise elemendi **aatommass** A näitab aatomi massi suhet $\frac{1}{12} {}^{12}\text{C}$ aatomi massi. Aatommassi ühik on $1 u$.

$$1u = \frac{1}{12} m({}^{12}\text{C}) = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}. \quad (1.1)$$

Molekulmass M on aine molekuli massi suhe $\frac{1}{12} {}^{12}\text{C}$ aatomi massi. Kuivõrd tegemist on ühe massi suhtega teise massi, siis on molekulmass on dimensioonita suurus.

Sellist aine hulka, mille mass kilogrammides on arvuliselt võrdne tema molekulmassiga, nimetatakse *kilomooliks*.

Molaarmassiks nimetatakse aine ühe mooli massi grammides. Arvuliselt on molekulmass ja molaarmass võrdsed, kuid molekulmass on ühikuta suurus, molaarmassi ühikuks on g/mol.

Iga aine kilomool sisaldab sama palju molekule, seda arvu nimetatakse **Avogadro arvuks**

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{26} \frac{1}{\text{kmol}}. \quad (1.2)$$

Molekulide lineaarmõõtmete suurusjärg on $1 \text{ Å (ongström)} = 10^{-10} \text{ m}$ suurusjärgus. Vesiniku aatomi läbimõõt on 10^{-12} m , aatomituuma läbimõõt on 10^{-15} m suurusjärgus.

Näide 1. Hindame vase aatomi mõõtmeid arvestades, et vase tihedus on 8900 kg/m^3 .

1.3 Temperatuur ja rõhk. Nende mõõtmine

Temperatuur on füüsikaline suurus, mis iseloomustab aine osakeste keskmist kineetilist energiat, ehk – osakeste keskmise kineetilise energia mõõt.

Temperatuur on keha siseenergia kvantitatiivne hinnang. Temperatuuri mõõtmiseks saab kasutada erinevaid keha omadusi – näiteks keha ruumala muutuse, elektritakistuse muutuse vms kaudu. Temperatuuri mõõtmisel on kasutusel erinevad skaalad.

Celsiuse skaala fikseeritud punktideks on valitud jää sulamise temperatuur 0°C ,

ning vee keemistemperatuur 100°C normaalõhurõhu korral. Valides temperatuuri mõõtmise viisiks näiteks keha paisumise, saame temperatuuri leida seosest

$$t = \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0} \cdot 100^\circ, \quad (1.3)$$

kus V_0 on keha ruumala temperatuuril 0°C, V_{100} on keha ruumala temperatuuril 100°C ning V keha ruumala temperatuuril t . Õnnestunud keha, mida mõõtmiseks kasutatakse, materjali valikul on seos keha ruumala suurenemise ja temperatuuri vahel lineaarne ning ülaltoodud seos kehtib.

Temperatuuri mõõtmisel tuleb termomeeter viia soojuslikku tasakaalu kehaga ning siis määrata mõõdetav tunnus (füüsikaline suurus). Temperatuuri mõõtmisel on probleemiks see, et mõõtmise ajal toimub soojuse ülekanne süsteemist termomeetrile, seega – mõõtmise protseduur mõjutab keha.

Termodünaamika II printsiibi (vaatleme hiljem) järgi on loodud absoluutse temperatuuri skaala. Mõõtühik – 1 K (kelvin). Selle skaala järgi vastab 0 K nn absoluutsele nullile, millest väiksemaid temperatuure pole põhimõtteliselt võimalik saavutada. Absoluutse temperatuuri skaala ning Celsiuse skaala on omavahel seotud järgmiselt:

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273,15(^{\circ}C). \quad (1.4)$$

USA-s ja ka paljudes teistes riikides kasutatakse temperatuuri mõõtmiseks Fahrenhaiti skaalat, mis on Celsiuse skaalaga seotud järgmiselt:

$$t(^{\circ}C) = \frac{5}{9}(t(^{\circ}F) - 32). \quad (1.5)$$

Fahrenhaiti skaala 100 kraadi vastab ligikaudu keha normaaltemperatuurile 36,6°C.

USA-s kasutatakse tehnikas ka Rankine'i skaalat, mis on Kelvini skaalaga seotud järgmiselt:

$$t(^{\circ}R) = 1,8 \cdot T(K). \quad (1.6)$$

1.3.1 Temperatuuri mõõtmise viisid ja vahendid

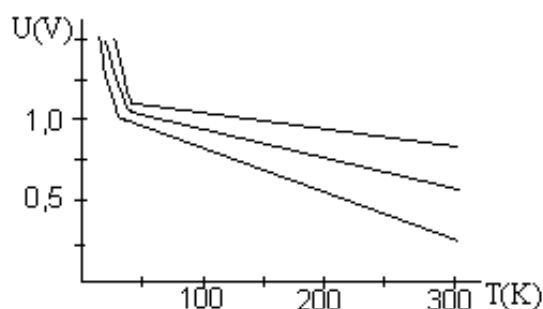
a) Toatemperatuuril ja sellele lähedaste temperatuuride korral kasutatakse tavaliselt vedelike soojuspaisumist. Kui vahemik, milles temperatuuri mõõdetakse, ei ole väga suur ('suur' on suhteline mõiste, sõltub vedelikust, mida kasutatakse), siis sõltub keha ruumala temperatuurist lineaarselt. Sellist piirkonda saabki kasutada mõõtmiseks.

b) Takistustermomeetrid tuginevad sellele, et juhtide elektritakistus sõltub (mingis piirkonnas) temperatuurist lineaarselt:

$$R = R_0(1 + \alpha(t - t_0)). \quad (1.7)$$

Selliselt võib temperatuure mõõta vahemikus -261 .. 1000°C.

c) Pooljuhtide elektrijuhtivusel tuginevad termomeetrid. Mitmete pooljuhtide elektrijuhtivus suureneb temperatuuri tõusul temperatuuri kasvuga lineaarselt (st takistus väheneb lineaarselt). Vt joonis 1.

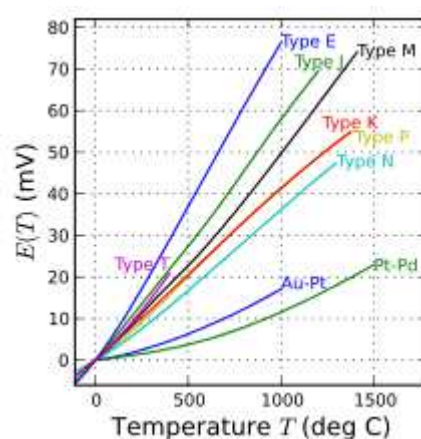
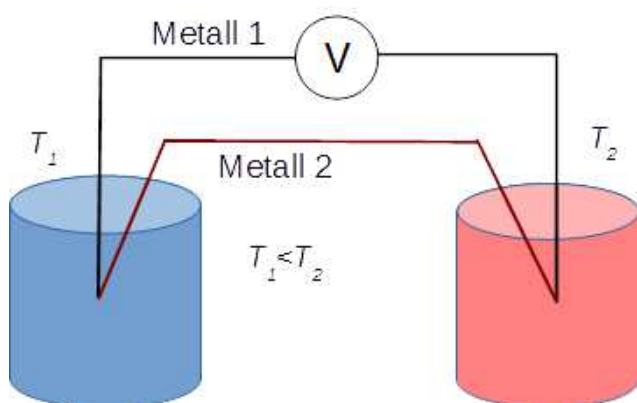


Joonis 1. Räni pn-siirdel põhinevate diodide tüüpilised pinge sõltuvused temperatuurist.

d) Gaastermomeetrid. Kasutatakse asjaolu, et gaasi rõhk p kasvab temperatuuri kasvamisel lineaarselt temperatuuri tõusuga.

e) Termoelemendid ehk termopaarid – mõõdavad temperatuuri erinevustest põhjustatud elektromotoorjõudu (pinget) erinevate metallide vahel.

Tegemist on järgmise efektiga – teatavate metallide puhul, kui kahest erinevast metallist (või metallisulamist) juhtmete ühenduskohad on erineva temperatuuriga keskkondades, siis tekitatakse vooluahelas elektromotoorjõud ning ahelas elektrivool, mille tugevus on sõltuvuses temperatuuride vahest (vt joonis 2a). Joonisel 2b on kujutatud erinevate metallisulamite korral elektromotoorjõu sõltuvus temperatuuride vahest. Type E – kromelli (90%Ni-10%Cr) ja konstantaani (55%Cu-45%Ni) termopaar, Type J – raud-konstantaan, Type T – vask-konstantaan, Type M – NiMo – NiCo sulam, Type K – kromell-alumell (95%Ni-2%Mn-2%Al-1%Si) – üks enamlevinud ning väga laia temperatuuridevahemikuga termopaare.



Joonis 2. a) Termopaari põhimõtteskeem. Kahe metalli(sulami) ühenduspunktid on erinevate temperatuuridega keskkondades. b) Mõnede tüüpiliste termopaaride elektromotoorjõu sõltuvus ühenduspunktide temperatuuride vahest.

f) Optilised püromeetrid – arvestavad keha heleduse (kiirgusvõime) ja temperatuuri vahelist seost. Kasutatakse kui $t > 600^\circ\text{C}$.

g) Paramagnetiliste soolade magnetilised omadused: $-273..-270^{\circ}\text{C}$.

1.3.2. Rõhk ja rõhu mõõtmine

Mehaanikas on rõhk määratud kui pinnale mõjuva jõu F ja selle pinna pindala S suhe: $p = \frac{F}{S}$. Rääkides gaasis või vedelikus mingis punktis mõjuvast rõhust, siis selline definitsioon enam hästi ei sobi (punkti pindala on 0). Seega peaks defineerima rõhu järgmise seose abil:

$$p = \lim_{S \rightarrow 0} \frac{F}{S}. \quad (1.8)$$

Kasutatakse järgmisi rõhuühikuid:

$$1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}, \quad (1.9)$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \quad , \quad (1.10)$$

$$1 \text{ Torr} = 1 \text{ mmHg} \approx 1,33 \text{ mbar} \quad . \quad (1.11)$$

Normaalõhurõhk on $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$.

Rõhu mõõtmise korral mõõdetakse tihti rõhkude erinevust (mitte absoluutset rõhku). Sel puhul saab kasutada vedelikusammaste kõrguste erinevust. Elektrooniliste andurite korral saab mõõtmiseks kasutada näiteks piesoelektrilist efekti – kristallile mõjuv jõud tekitab elektromotoorjõu, mis on võrdeline mõjuva jõuga. Samuti saab kasutada efekti, et pooljuhist läbi mineva voolu tugevus muutub, kui pooljuhtkristallile avaldada rõhku.

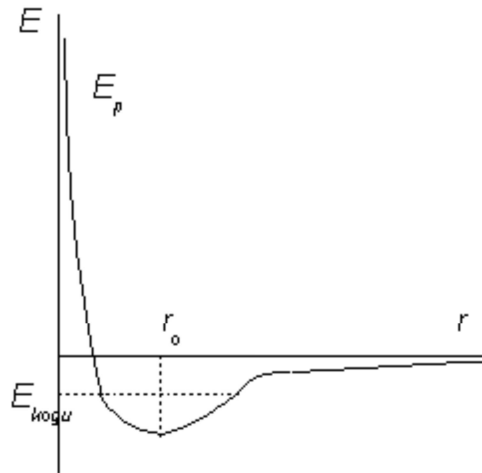
1.4 Kehade soojuspaisumine

A Soojuspaisumine

Enamik aineid paisub temperatuuri tõustes, sest nende aatomite ja molekulide vahelised keskmised kaugused suurenevad. Tuleb märkida, et tahkiste ja vedelike ning gaaside soojuslik paisumine on erinevad. Kui vedelikel ja tahkistel on igal fikseeritud temperatuuril kindel ruumala ning temperatuuri tõustes ruumala suureneb, siis gaasil kindel ruumala puudub – gaas võtab enda alla kogu võimaliku vaba ruumi. Seetõttu käsitleme siinkohal vedelike ja gaaside soojuspaisumist.

Vaatame lihtsuse mõttes kahest aatomist koosnevat süsteemi, kus aatomite keskpunktide vaheline kaugus temperatuuril 0 K on r_0 . Joonisel 3 on toodud sellise kahest aatomituumast koosneva süsteemi potentsiaalse energia kõver sõltuvana tuumade vahelisest kaugusest. Selline süsteem üritab võtta minimaalsema potentsiaalse energiaga olekut, st olekut, mille korral tuumade vaheline kaugus on r_0 . Kui süsteemile anda juurde energiat (temperatuuri tõus tähendab kineetilise energia suurenemist), siis võib tuumade vaheline kaugus muutuda – sellises piires nagu seda lubab potentsiaalse energia kõver – näiteks energia E_{kogu} korral hakkab süsteem võnkuma sellistes piires nagu energiatase E_{kogu} selle määrab. Kui süsteemile anda juurde väga palju energiat, siis tuumadest koosnev süsteem laguneb. Tänu asjaolule, et potentsiaalse energia auk on ebasümmeetriline, nihkub tuumade keskmine kaugus temperatuuri

tõusul (ning energia suurenemisel) r_0 -st suuremaks. Kui nüüd on tegemist kehaga, mis koosneb väga paljudest aatomitest, siis suurenevad temperatuuri tõusul kõigi aatomite vahelised keskmised kaugused ning seega ka keha pikkus.



Joonis 3. Kahe aatomi vahelise potentsiaalse energia sõltuvus aatomite vahelisest kaugusest.

Eksperimentidest on teada, et keha pikkus l on temperatuuri kasvuga $\Delta T = T - T_0$ seotud järgmiselt:

$$l = l_0(1 + \alpha \Delta T), \quad (1.12)$$

$$\text{ehk} \quad l - l_0 = \Delta l = \alpha l_0 \Delta T, \quad (1.13)$$

kus α on lineaarmõõtmete soojuspaisumistegur (ehk ka soojuse lineaarpaisumistegur) ehk lihtsalt soojuspaisumistegur ning l_0 on keha pikkus temperatuuril T_0 . Keha suhteline pikenemine on sel juhul

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \Delta T. \quad (1.14)$$

Leiame ka seose pindala suhtelise suurenemise jaoks. Lihtsuse mõttes eeldame, et pinnaks on ruut, mille külje pikkus temperatuuril T_0 on l_0 . Temperatuuril T on külje pikkus l . Pindala suhteline pikenemine on seega

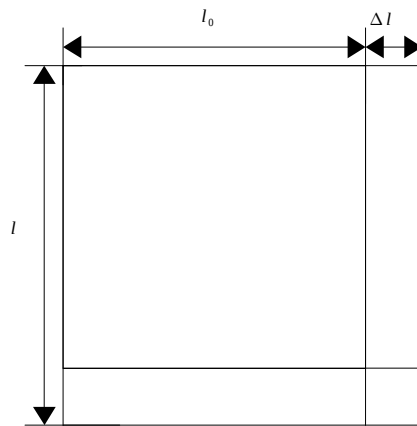
$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{S - S_0}{S_0} = \frac{l^2 - l_0^2}{l_0^2} = \frac{l_0^2 + 2l_0\Delta l + (\Delta l)^2 - l_0^2}{l_0^2}.$$

(vt ka joonis 4 selgituseks). Kuivõrd $(\Delta l)^2 \ll 2l_0\Delta l$, siis võime võtta $(\Delta l)^2 \approx 0$. Saame

$$\frac{\Delta S}{S_0} \approx \frac{2l_0\Delta l}{l_0^2} = \frac{2\Delta l}{l_0} = 2\alpha \Delta T. \quad (1.15)$$

Järelikult on soojuse pindpaisumistegur kaks korda suurem lineaarpaisumistegurist. Analooiliselt võib näidata, et keha ruumala suhteline suurenemine keha soojenemisel on

$$\frac{\Delta V}{V_0} = 3\alpha \Delta T. \quad (1.16)$$



Joonis 4. Keha pindala suurenemine soojenemisel.

B Soojuspaisumise seos mehaaniliste pingetega

Mehaanikast on teada Hooke'i seadus: kehale mõjuv jõud ja keha deformatsioon (pikenemine või lühenemine) on võrdelised:

$$F = k \Delta l, \quad (1.17)$$

kus F on kehale mõjuv jõud, Δl on keha deformatsioon ning k on keha jäikus. Samas, mehaanikast on teada ka asjaolu, et keha jäikus sõltub keha pikkusest l_0 , keha ristlõikepindalast S ning elastsusmoodulist ehk Youngi moodulist E :

$$k = \frac{E \cdot S}{l_0}. \quad (1.18)$$

Kui keha pikkus ja ristlõikepindala (möödetud mõjuva jõuga risti) iseloomustavad füüsikalisi mõõtmeid, siis Youngi moodul iseloomustab vaid keha materjali.

Arvestades nüüd võrdusi (1.14), (1.17), (1.18), võime kirjutada

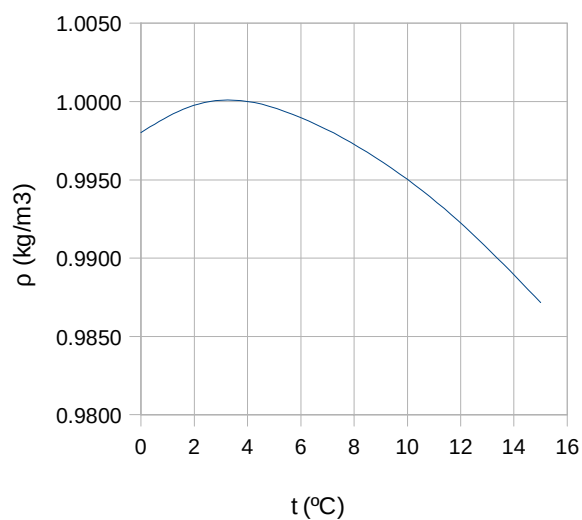
$$F = k \Delta l = E \cdot S \cdot \frac{\Delta l}{l_0} = E \cdot S \cdot \alpha \Delta T. \quad (1.19)$$

Seega oleme saanud järgmise tulemuse: keha soojuspaisumisest tingitud pikenemine avaldab teda ümbritsetavatele kehadele jõudu, mille saame leida seose (1.14) abil.

1.5 Vee anomaalsed omadused

Erinevalt teistest ainetest on vee tihedus tahkes olekus (ehk jää tihedus) väiksem kui vedelas olekus. Jää ja vee tihedused on vastavalt 900 kg/m^3 ning 1000 kg/m^3 . Analooiliselt tahkete kehade soojuspaisumisega paisuvad ka vedelikud mõningal määral. Joonisel 5 on toodud vee tiheduse sõltuvus temperatuuris. Nagu näha, on vee tihedus suurim temperatuuril 4°C . Seega, kui veekogu hakkab jahtuma, siis soojem vesi on pinnal kuni hetkeni, mil veetemperatuur veekogu põhjas saavutab 4°C . Edasisel jahtumisel langeb ka veekogu pinnal temperatuur kuni 4°C -ni ning seejärel allapoole 4°C . St, võrreldes algse olukorraga, mil põhjas oli külmem vesi, on nüüd põhjas soojem vesi (võrreldes vee pinnatemperatuuriga).

Kui vesi hakkab nüüd külmuma, siis algab ka külmumine pealt, ning kuivõrd jää tihedus on väiksem kui veel, jääb jää vee pinnale, takistades sedasi veekogu edasist kiiret jahtumist. Vee selline käitumine temperatuuri muutustel on võimaldanud elu arengut piirkondades, kus vesi külmub.



Joonis 5. Vee tiheduse sõltuvus temperatuurist.

2 Süsteemi olek. Termodünaamika I seadus

2.1. Süsteemi olek. Protsess. Tasakaaluline protsess.

Kehade süsteemi ehk süsteemina käsitlema vaadeldavate kehade kogumit, vedelik ja aur on antud juhul erijuhud.

Süsteemi olekut iseloomustavad temperatuur, rõhk, ruumala, tihedus jms parameetrid. Iga süsteem võib olla erinevates olekutes, mille korral on parameetrite väärtused erinevad. Neid parameetreid, mis olekutes võivad muutuvad, nimetatakse *olekuparameetriteks*. Olekuparameetrid võivad olla kõigis süsteemi osades ühesugused, kuid ei pruugi. Näiteks temperatuur toas või gaasi rõhk võivad ruumi erinevates osades olla erinevad. Näiteks jääst ja veest ja veeaurust koosnevas 0°C juures olevas süsteemis on tihedused ning rõhud erinevad süsteemi erinevates osades.

Süsteemi tasakaaluolekuks nimetatakse sellist olekut, mille puhul süsteemi kõigil parameetritel on kindlad väärtused, mis *muutumatu väärtustena* korral püsivad *muutumatuks* kaua.

Kui parameetrid või üks neist on süsteemi erinevates osades erinev, siis nimetatakse süsteemi olekut **mittetasakaaluolekuks**. Kui selline süsteem ülejäänud kehade (ehk väliskeskkonnast) isoleerida, siis saavutavad süsteemi parameetrid kõikjal ühesuguse väärtuse, st – süsteem läheb üle tasakaaluolekusse.

Tasakaaluolekut saab kujutada punktina pV -, pT -, TV -graafikutel, mittetasakaaluolekuid selliselt graafikul kujutada ei saa.

Protsess – süsteemi üleminek ühest olekust teise, on seotud tasakaaluolekute rikkumistega, st – minnes üle ühest olekust teise läbib süsteem rea mittetasakaaluolekuid. Kui protsess on nõ lõpmata aeglane, siis võib seda vaadata kui järjestikuliste tasakaaluolekute rida. Sellist protsessi, mis toimub nii aeglaselt, et süsteemi kõigis osades jõuavad parameetrid igal ajamomendil võrdsustuda, nimetatakse *tasakaaluliseks protsessiks*. Tasakaaluline protsess on tegelikult abstraktsioon.

Antud kursuse raames käsitletav teooria on rangelt võttes rakendatav ainult tasakaaluliste protsesside korral.

Termodünaamika nullis printsiip: Kui kaks keha on soojuslikus tasakaalus kolmandaga, siis on nad tasakaalus ka omavahel.

Süsteemi *siseenergia* U saame, kui lahutame süsteemi koguenergiast keha kui terviku kineetilise energia ja potentsiaalse energia välisjõudude väljas. Siseenergia sõltub molekulide kaootilise liikumise kineetilisest energiast, molekulide vahelisest potentsiaalsest energiast ning molekulidesisest energiast.

Liitsüsteemi siseenergia on alamsüsteemide siseenergiate summa pluss alamsüsteemide vastastikune potentsiaalne energia:

$$U = \sum_i U_i + E_p \quad . \quad (2.1)$$

E_p on sisuliselt kahe keha pinnal olevate molekulide vastastikune potentsiaalne energia.

Süsteemi siseenergia on *olekufunktsioon* – ta sõltub vaid olekuparameetritest ning mitte sellest, kuidas süsteem on antud olekusse jõudnud. Seega, siseenergia muutus süsteemi üleminekul ühest olekust teise on vaid nende kahe oleku siseenergiate vahe:

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (2.2)$$

kus U_2 on süsteemi siseenergia lõppolekus ning U_1 süsteemi siseenergia algolekus.

2.2. Termodünaamika I printsiip.

Süsteemi siseenergia võib muutuda peamiselt kahe protsessi arvel – kehale rakendatud töö A või kehale väljastpoolt antud soojushulga ΔQ tõttu. Töö tegemine on alati seotud süsteemi mõjutavate väliskehade ümberpaiknemisega. Näiteks gaasi kokkusurumisel teevad väliskeskkonna kehad tööd A' . Gaas teeb sellisel juhul tööd $A = -A'$.

Soojusenergia ülekandumine toimub kas molekulide põrgete (mikroskoopilised protsessid) tagajärjel või soojuskiirguse abil.

Seega $\Delta U = U_2 - U_1 = \Delta Q + A'$, seega $\Delta Q = \Delta U - A' = \Delta U + A$.

Termodünaamika I printsiip: Süsteemile antud soojushulk läheb süsteemi siseenergia kasvuks ning töö tegemiseks süsteemi välisjõudude vastu (ehk – süsteemi poolt tehtavaks tööks).

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (2.3)$$

kus δQ on nn elementaarsoojushulk (soojushulga väga väike muutus), dU on sisenergia väike muutus ning δA on süsteemi poolt tehtud töö väike muutus.

Termodünaamika I printsiipi võib nimetada ka energia jäävuse printsiibiks.

3. Gaasid.

3.1 Ideaalse gaasi olekuvõrrand

Anname esmalt *ideaalse gaasi* mõiste – ideaalne gaas on gaas, mille osakesed ei ole omavahel mingis vastastikmõjus ning nende mõõtmised võib jätta arvestamata.

Ideaalne gaas on idealisatsioon – ükski reaalne gaas ei vasta ideaalse gaasi ülaltoodud definitsioonile, kuid samas – väga paljudel juhtudel võib ka reaalseid gaase käsitleda nõ ideaalsetena.

Kui gaas (või ka mingi muu keha või süsteem) on tasakaalulises olekus, siis võib keha olekut kirjeldada makroskoopiliste olekuparameetritega (rõhk, tihedus, temperatuur, siseenergia, entroopia). Iga gaasihulga oleku määramiseks piisab kolmest parameetrist – rõhk, ruumala ja temperatuur. Need 3 parameetrit on omavahel seotud teatava seaduspäraga, mille üldisel kujul võib kirjutada järgmiselt: $f(p, V, T) = 0$.

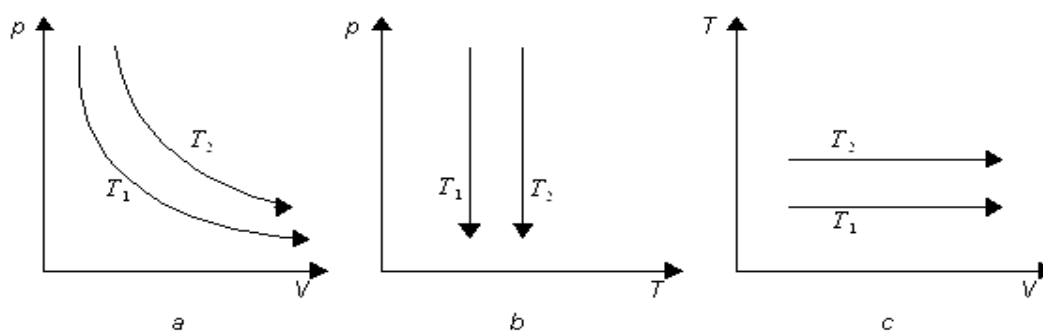
Olekuvõrrandiks nimetatakse avaldist, mis määrab ära seose nende parameetrite vahel (etteantud gaasikoguse korral).

Empiiriliselt ehk katseliselt on tehtud juba 17.-18. sajandil kindlaks järgmised seaduspärasused.

Boyle-Mariotte'i seadus: Konstantsel temperatuuril on etteantud gaasikoguse rõhk pöördvõrdeline tema ruumalaga:

$$p \sim \frac{1}{V} \text{ ehk } pV = p_1 V_1 = p_2 V_2 = \text{const} \quad (3.1)$$

Boyle-Mariotte'i seadus kirjeldab nn isotermilist protsessi. Näited isotermiliste protsesside graafikutest ehk isotermidest erinevates teljestikes on toodud joonisel 6 (a-c).

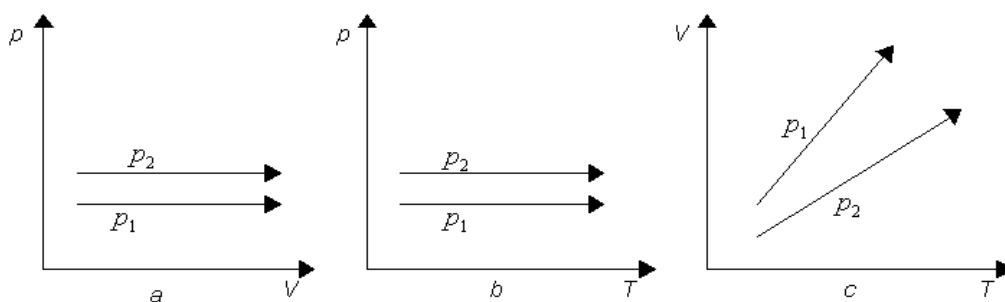


Joonis 6. Isotermilise protsessi graafikud erinevates teljestikes. $T_1 < T_2$. Noodel graafikutel a, b ja c näitavad protsessi kulgemise suunda – rõhk kahaneb ning ruumala suureneb.

Charles'i seadus: Konstantsel rõhul on etteantud gaasikoguse ruumala võrdeline tema temperatuuriga:

$$V \sim T \text{ ehk } \frac{V}{T} = \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \text{const} \quad (3.2)$$

Ülalnimetatud seadus kirjeldab isobaarilist protsessi. Näited isobaaridest ehk isobaariliste protsesside graafikutest on toodud joonisel 7 (a-c).

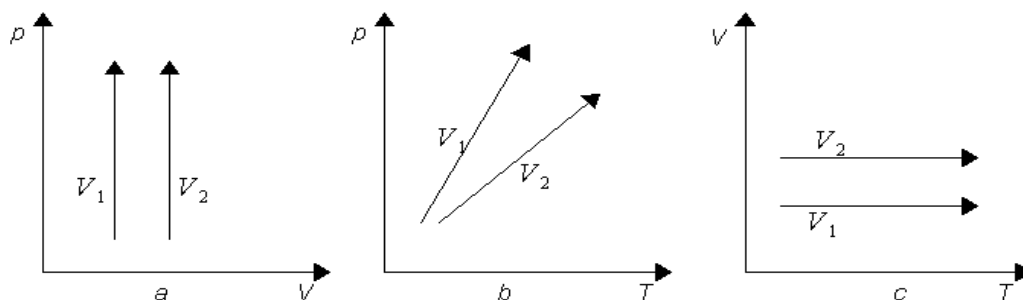


Joonis 7. Isobaarid erinevates teljestikes.

Gay-Lussac'i seadus: Jääval ruumalal on etteantud gaasikoguse rõhk võrdeline gaasi temperatuuriga:

$$p \sim T \text{ ehk } \frac{p}{T} = \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = \text{const} \quad (3.3)$$

Ülalnimetatud seadus kirjeldab isokoorilist protsessi. Isokooride ehk samaruumalakõverate graafikud on toodud joonisel 8 (a-c).



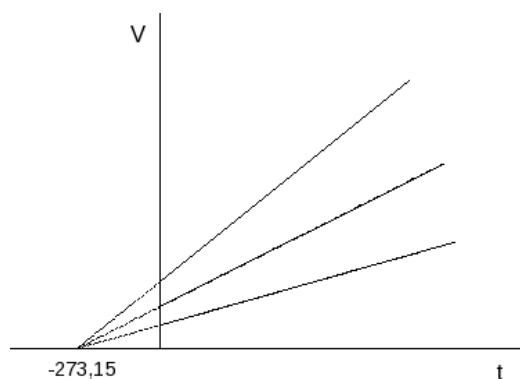
Joonis 8. Isokoorid (isohoorid) erinevates teljestikes.

Antud alapunkti alguses toodud ideaalse gaasi määratlusest erineva võime anda selliselt: gaasid, mis käituvad etteantud protsessis vastavalt seostele (3.1)-(3.3), võib käsitleda ideaalsete gaasidena.

Alljärgnevalt uurime, millest tuleneb seos (3.2). Eksperimendist on teada, et temperatuuri tõusul Δt võrra on gaasi ruumala suurenenud:

$$V = V_0(1 + \alpha \Delta t) \quad (3.4)$$

kus V_0 on etteantud gaasikoguse ruumala temperatuuril $T = 0^\circ\text{C}$ ning α on konstant. Katsed näitavad, et sõltumata gaasi rõhust lõikuvad kõik graafikud $V(t)$ punktis, kus $t = -273,15^\circ\text{C}$ (vt joonis 9). Võttes $\Delta t = (T - \frac{1}{\alpha})$, saame võrdusest (3.4) seose $V = V_0 \alpha T$, st konstantsel rõhul on etteantud gaasikoguse ruumala võrdeline tema temperatuuriga. Üaltoodud seletusest tuleneb ka absoluutne temperatuuri skaala, mis tugineb gaaside paisumisel.

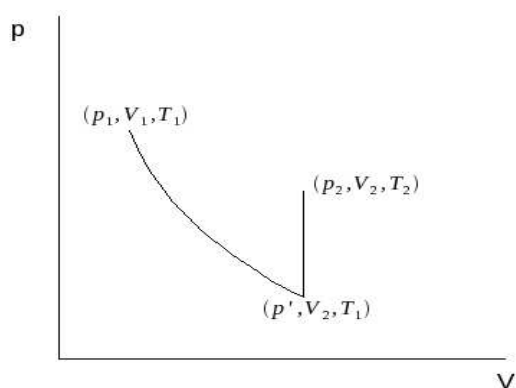


Joonis 9. Keha ruumala suurenemine temperatuuri tõusul. Kõikide kehade ruumala-temperatuuri sõltuvust kirjeldavad sirged lõikuvad ühes punktis.

Leiame üldisema seose isoprotsesside üldistuseks. Selleks vaatleme protsessi, mis koosneb kahest osast – esimene osa on isothermiline paisumine olekust parameetritega (p_1, V_1, T_1) olekusse (p', V_2, T_1) ning teine osa on isohooriline protsess – üleminek olekust (p', V_2, T_1) olekusse (p_2, V_2, T_2) (vt joonist 10). Esimese protsessi kohta kehtib võrdus:

$$p_1 V_1 = p' V_2, \quad (3.5)$$

teise protsessi kohta
$$\frac{p'}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}. \quad (3.6)$$



Joonis 10. Üldine protsess – alguses toimub isothermiline paisumine, seejärel isohooriline protsess (soojenemine).

Avaldades seosest (3.5) p' ning asendades selle seosesse (3.6), saame järgmise võrduse:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \text{const}. \quad (3.7)$$

Katseliselt on leitud, et ühe mooli korral on antud konstandi väärtus

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}.$$

Arvestades, et etteantud massiga m ja molaarmassiga M

moolide arv on $z = \frac{m}{M}$, saame suvalise gaasikoguse kohta **ideaalse gaasi olekuvõrrandi** ehk **Mendelejev-Clapeyroni võrrandi**:

$$\frac{pV}{T} = \frac{m}{M} R \quad . \quad (3.8)$$

Antud võrrand on saadud katseliste seaduspärasuste üldistamisel.

Näide ideaalse gaasi omaduste uurimise kohta (meedialabor):
<https://phet.colorado.edu/en/simulation/gas-properties>

3.2. Gaaside kineetilise teooria põhialused

A Gaaside kineetilise teooria põhipostulaadid.

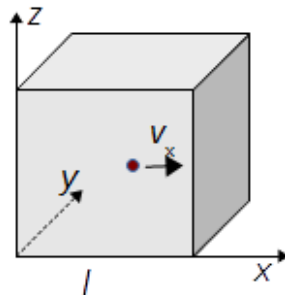
Gaaside kineetilise teooria põhivõrrandite tuletamisel lähtutakse järgmistest postulaatidest:

- 1) Molekulidevahelised kaugused on palju suuremad molekulide lineaarmõõtmetest (läbimõõdust).
- 2) Gaasisüsteemi osakesed alluvad mehaanika seaduspärasustele.
- 3) Molekulid liiguvad kaootiliselt. Et neid on palju, siis liiguvad molekulid igas suunas võrdse tõenäosusega. Molekulide kiirused muutuvad vaid põrgetel. Gaasi kui terviku masskese on paigal.
- 4) Molekulide põrked anuma seintega ning omavahel on absoluutselt elastsed.
- 5) Põrgete vahel ei mõjuta molekule mingid jõud, nende liikumine on ühtlane. Põrgeteks kulunud aeg on tühiselt väike võrreldes põrgetevahelise ajaga.

Gaasides on molekulide vahelised kaugused suurusjärgus $40 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Kuivõrd molekulide läbimõõt on 1-3 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$), siis on esimene postulaat rahuldatud.

B Ideaalse gaasi rõhk

Tuletame seose ideaalse gaasi rõhu määramiseks mikroparameetritest (osakeste keskmine kiirus, ühe osakese mass, osakeste kontsentratsioon jms) ning mehaanika seaduspärasustest lähtudes. Lihtsuse mõttes eeldame, et anumaks, milles gaas paikneb, on kuup küljepikkusega l (vt joonis 11). Olgu molekuli mass m_0 ning (keskmine) kiirus v . Leiame gaasi poolt seinale avaldatava rõhu. Kuivõrd ruumisuunad on samaväärsed (ning molekulid liiguvad kõigis suundades võrdse tõenäosusega), võime valida suvalise seina. Olgu seinaks, millele avaldatavat rõhu uurime, x-teljega risti olev sein.



Joonis 11. Molekul liikumas kuubis ning avaldamas selle seintele rõhku.

Gaasi poolt seinale avaldatav rõhk on

$$p = \frac{F_x}{S}, \quad (3.9)$$

kus $S = l^2$ on külje pindala ning F_x on x-telje sihis liikuvate molekulide poolt seinale avaldatav jõud. Jõu leiame Newtoni II seadusest:

$$F_x = \frac{\Delta(m_0 v_x)}{\Delta t} = \frac{m_0 \Delta v_x}{\Delta t} = \frac{2 m_0 v_x}{\Delta t}, \quad (3.10)$$

kus arvestasime, et absoluutselt elastsel põrke korral muutub keha kiirus suunalt algsega vastassuunaliselt ning jääb suuruse poolest algsega võrdseks, st

$$\Delta v_x = v_{x_1} - v_{x_2} = v_{x_1} - (-v_{x_1}) = 2 v_{x_1} \equiv 2 v_x.$$

Ajavahemik Δt on aeg molekuli kahe põrke vahel vastu sama seina, selleks on aeg, mis kulub kahekordse seinapikkuse läbimiseks, st $\Delta t = \frac{2l}{v_x}$. Seega oleme saanud ühe molekuli poolt avaldatava jõu jaoks avaldise

$$F_x = \frac{m_0 v_x^2}{l}. \quad (3.11)$$

Olgu molekulide arv N , siis kõigi molekulide poolt avaldatav jõud on

$$F_x = \frac{m_0}{l} (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + v_{3x}^2 + \dots + v_{Nx}^2). \quad (3.12)$$

Molekulide x-telje suunaliste kiiruste ruutude keskmine ehk (x-telje suunaline) ruutkeskmine kiirus on

$$\overline{v_x^2} = \frac{\sum_{i=1}^N v_{ix}^2}{N}. \quad (3.13)$$

Seega, kõigi molekulide poolt x-teljega risti asuvale seinale avaldatav jõud on

$F_x = \frac{m}{l} N \overline{v_x^2}$. Teisalt, arvestame, et kõikides suundades on ruutkeskmised kiirused võrdsed, st $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$, siis et $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3 \overline{v_x^2}$ võime jõu jaoks kirjutada

$$F_x = \frac{1}{3} m_0 l N \overline{v^2}. \quad (3.14)$$

Arvestades, et gaasi kontsentratsioon

$$n = \frac{N}{V} \quad (3.15)$$

ning gaasihulga kogumass $m = m_0 N$, siis võime seostest (3.9) ja (3.14) kirjutada gaasi rõhu järgmistel kujudel:

$$p = \frac{1}{3} n m_0 \overline{v^2}, \quad (3.16)$$

$$p = \frac{1}{3} \rho \bar{v}^2 \equiv \frac{1}{3} \rho v_{rk}^2 . \quad (3.17)$$

Kuigi seoste (3.16) ja (3.17) tuletamisel on kasutatud lihtsustavaid eeldusi, võib näidata, et täpsete arvutuste korral saab ülaltoodutega samad tulemused.

Arvestades ideaalse gaasi olekuvõrrandit ning seost $\rho = m/V$, saame seosest (3.17)

$$v_{rk} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} .$$

3.3 Temperatuur ja siseenergia

A Ideaalse gaasi siseenergia seos temperatuuriga

Leiame nüüd seosed temperatuuri, osakeste kineetilise energia ja gaasi siseenergia jaoks. Lähtume seostest (3.15) ning (3.16):

$$p = \frac{1}{3} \frac{N m_0 \bar{v}^2}{V} . \quad (3.18)$$

Viime antud avaldises ruumala vasakule poolele ning korrutame ja jagame parema poole läbi 2-ga:

$$pV = \frac{2}{3} N \frac{m_0 \bar{v}^2}{2} = \frac{2}{3} N \bar{\epsilon}_k = \frac{2}{3} E_k , \quad (3.19)$$

kus $\bar{\epsilon}_k$ on osakeste keskmine kineetiline energia ning E_k on gaasi kõigi osakeste kogu kineetiline energia. Arvestades võrduse (3.18) jaoks Mendelejev-Clapeyroni võrrandit (3.8) ning et $N = \frac{m}{M} N_A$, siis

$$pV = \frac{m}{M} RT = \frac{2}{3} \frac{m}{M} N_A \bar{\epsilon}_k . \quad (3.20)$$

Siit saame osakeste keskmise kineetilise energia jaoks avaldise

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} kT , \quad (3.21)$$

kus $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$ on Boltzmanni konstant.

Kuivõrd ideaalse gaasi korral tema osakeste vahelise vastastikmõju võib jätta arvestamata, st ka osakeste vahelise vastastikmõju potentsiaalne energia on null, siis on ideaalse gaasi siseenergia võrdne tema kõigi osakeste kineetiliste energiatega summaga:

$$U = N \bar{\epsilon}_k = \frac{3}{2} k N T = \frac{3}{2} z RT , \quad (3.22)$$

kus z on gaasi moolide arv.

B Energia jaotus vabadusastmete järgi

Alapunktis A leidsime ideaalse gaasi osakese keskmine kineetiline energia (3.21) ja gaasi temperatuuri vahelise seose. Seos (3.21) kehtib tegelikult gaaside korral, mille molekulid koosnevad ühest aatomist. Lähem analüüs näitab, et iga

võimaliku ruumisuuna kohta, mille sihis osake saab liikuda, tuleb kineetiline energia $\frac{1}{2}kT$. Kui vaatleme 1-aatomilise osakese liikumist 3-mõõtmelises ruumis, siis on võimalikke vabadusastmeid $i=3$ - st 3 võimalikku (kulgliikumissihti. Kui tegemist on 2-aatomilise molekuliga, siis lisaks kulgliikumise kolmele vabadusastmele tuleb arvestada molekuli võimaliku pöörlemisega. Kaheaatomiline molekul saab pöörelda kahes erinevas pöörlemistasandis, seega on pöördliikumise vabadusastmeid 2 ning vabadusastmeid kokku (kulgliikumine + pöördliikumine) on $i=5$. Kui molekulis on kolm või rohkem aatomit, siis on võimalikke pöördliikumise tasandeid (ning pöördliikumise vabadusastmeid) kolm ning vabadusastmeid kokku $i=6$.

Seega, üldjuhul avaldub ideaalse gaasi osakese keskmine kineetiline energia temperatuuri abil seosega

$$\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} kT, \quad (3.23)$$

kus i on molekuli vabadusastmete arv. Samuti muutub siis ka gaasi siseenergia avaldis:

$$U = \frac{i}{2} z RT. \quad (3.24)$$

Kui gaasi temperatuur on toatemperatuurist märgatavalt kõrgem, tuleks lisaks kulg- ja pöördliikumise vabadusastmetele arvestada ka võnkliikumise vabadusastmeid - aatomid molekulis hakkavad üksteise suhtes võnkuma.

C Gaaside segu rõhk

Võrdustest (3.16) ja (3.21) on lihtne tuletada, et ideaalse gaasi rõhk ja gaasi temperatuur on omavahel seotud järgmiselt:

$$p = nkT, \quad (3.25)$$

kus n on gaasi kontsentratsioon. Oletame, et gaas koosneb erinevat liiki gaaside segust, sel juhul on gaasi kogurõhk erinevate gaaside osarõhkude (ehk partsiaalarõhkude) summa:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = n_1 kT + n_2 kT + n_3 kT + \dots, \quad (3.26)$$

kus $n_1, n_2, \dots$ on erinevat liiki gaaside kontsentratsioonid. Seost (3.26) nimetatakse ka **Daltoni seaduseks**.

3.4 Siseenergia ja soojusmahtuvus

Keha soojusmahtuvuseks C_{aine} nimetatakse suurust, mis võrdub soojushulgaga, mis tuleb kehale anda, et tõsta tema temperatuur ühe kraadi võrra.

Olgu temperatuuri tõstmiseks dT võrra vajalik soojushulk dQ . Siis on keha soojusmahtuvus vastavalt definitsioonile:

$$C_{aine} = \frac{dQ}{dT}. \quad (3.27)$$

Soojusmahtuvuse mõõtühiks SI-s on J/K.

Aine moolsoojuseks C nimetatakse ühe mooli aine soojusmahtust, st – moolsoojus on võrdne soojushulgaga, mis kulub ühe mooli aine temperatuuri

tõstmiseks 1 kraadi võrra.

$$C = \frac{C_{keha}}{z} \left(\frac{J}{mol \cdot K} \right) . \quad (3.28)$$

Aine *erisoojuseks* nimetatakse soojushulka, mis on vajalik aine massiühiku temperatuuri tõstmiseks 1 kraadi võrra.

$$c = \frac{C}{M} = \frac{C_{keha}}{m} \left(\frac{J}{K \cdot kg} \right) . \quad (3.29)$$

Gaasi soojusmahtuvus sõltub sellest, millise protsessi käigus gaasi soojendatakse. Edaspidi, antud peatükis vaatleme ideaalse gaasi soojusmahtuvusi ning moolsoojusi. Uurime lähemalt moolsoojust jääva ruumala ning jääva rõhu korral.

A Moolsoojus jääva ruumala korral

Olgu meil tegemist ideaalse gaasiga ning aine hulk $z = 1$ mool. Leiame siis ideaalse gaasi moolsoojuse jääva ruumala korral C_V . Lähtume termodünaamika I seadusest:

$$dQ \equiv \delta Q = dU + dA. \quad (3.30)$$

Kuivõrd gaasi töö (väga väike töö) lõpmata väiksesel paisumisel $dA = p \cdot dV$ ning et $V = \text{const}$, siis $dV = 0$. Seega on gaasi töö null ning gaasile antud (elementaar)soojushulk on $dQ = dU$. Teisalt, vastavalt seosele (3.24) on

$$U = \frac{i}{2} RT . \text{ Järelikult}$$

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \frac{i}{2} R \frac{dT}{dT} = \frac{i}{2} R. \quad (3.31)$$

Arvestades seoseid (3.27) ja (3.29), avaldub z mooli gaasi soojusmahtuvus jääval ruumalal järgmiselt:

$$C_{aine_V} = \frac{i}{2} z R \quad (3.32)$$

ning erisoojus jääval ruumalal:

$$c_V = \frac{i R}{2 M} . \quad (3.33)$$

Ühe mooli ideaalse gaasi siseenergia võime seega kirjutada

$$U_m = C_V T . \quad (3.34)$$

B Moolsoojus jääva rõhu korral

Eeldame taas, et tegemist on 1 mooli ideaalse gaasiga ning lähtume termodünaamika I seadusest, mille kirjutame kujul

$$dQ = dU + dA = dU + p dV . \quad (3.35)$$

Arvestame seost (3.34), siis saame

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{dU}{dT} + \frac{d}{dT} (pV) = \frac{d}{dT} (C_V T) + p \frac{dV}{dT} = C_V + p \frac{dV}{dT} . \quad (3.36)$$

Viimase võrduse paremal poolel oleva tuletise $\frac{dV}{dT}$ leiame Mendeleejev-Clapeyroni võrrandist:

$$V = \frac{R}{p} T, \text{ siit saame } \frac{dV}{dT} = \frac{R}{p} \text{ ning kokkuvõttes}$$

$$C_p = C_v + R = \frac{i+2}{2} R. \quad (3.37)$$

Ideaalse gaasi protsesside uurimisel on oluline gaasi moolsoojuste suhe, mida tähistatakse

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}. \quad (3.38)$$

3.5 Adiabaatiline ja polütroopne protsess

A Ideaalse gaasi adiabaadi võrrand

Adiabaatiliseks protsessiks nimetatakse protsessi, mille korral vaadeldava süsteemi ja väliskeskkonna vaheline soojusvahetus puudub, st $dQ = 0$.

Leiame adiabaatilist protsessi kirjeldava võrrandi (analoogiliselt teiste isoprotsesside võrranditega (3.1), (3.2) ja (3.3)). Lähtume termodünaamika I seadusest ning arvestame, et $dQ = 0$. Siis võime kirjutada

$$dQ = 0 = dU + dA = z C_v dT + p dV. \quad (3.39)$$

Ideaalse gaasi olekuvõrrandist avaldame rõhu $p = z R \frac{T}{V}$ ning asendame selle võrdusesse (3.39):

$$z C_v dT + z R T \frac{dV}{V} = 0. \quad (3.40)$$

Jagame saadud võrrandi mõlemad poole zT -ga ning integreerime:

$$C_v \int \frac{dT}{T} + R \int \frac{dV}{V} = C_v \ln T + R \ln V = A, \quad (3.41)$$

kus A on integreerimiskonstant. Arvestame, et $\frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \gamma - 1$, siis saame võrdusest (3.41)

adiabaatilise protsessi võrrandi:

$$T V^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (3.42)$$

Kasutades ideaalse gaasi olekuvõrrandit, võib antud seose anda ka teisel kujul:

$$p V^{\gamma} = \text{const}. \quad (3.43)$$

Võrdust (3.43) nimetatakse *Poissoni võrrandiks*. Joonisel 9 on toodud ideaalse gaasi adiabaat ehk adiabaatilist protsessi kirjeldav graafik võrdluses tema isotermiga.

B Polütroopsed protsessid.

Polütroopse protsessi võrrandi saame adiabaatilise protsessi võrrandist üldjuhul,

asendades $\gamma=n$, kus n võib võtta suvalisi väärtusi. Reaalselt toimuvad protsessid ongi pigem polütroopsed protsessid – ei ole võimalik saavutada ideaaljuhtumit, mil gaasi soojusvahetus väliskeskkonnaga puudub, ka teised isoprotsessid on ikkagi erijuhtumid. Seega võime polütroopse protsessi võrrandi kirjutada kujul

$$pV^n = \text{const} \quad (3.44)$$

Näitame, et teatavate n väärtuste korral tulenevad polütroopse protsessi võrrandist ka kõigi isoprotsesside võrrandid.

- 1) $n = \gamma$. Adiabaatiline protsess.
- 2) $n = 1$. Isotermiline protsess.
- 3) $n = 0$. Võrrandist (3.44) tuleneb, et $p_1 V_1^0 = p_2 V_2^0$, st $p_1 = p_2 = \text{const}$, st tegemist on isobaarilise protsessiga.
- 4) $n = \infty$. Võtame võrrandist (3.44) n -nda juure: $p_1^{\frac{1}{n}} V_1 = p_2^{\frac{1}{n}} V_2$. Et $\frac{1}{\infty} \rightarrow 0$, siis sellest tuleneb, et $V_1 = V_2 = \text{const}$, seega on tegemist isohoorilise protsessiga.

3.6 Ideaalse gaasi töö erinevates protsessides.

Ideaalse gaasi töö valemi tuletamisel lähtume nn elementaartöö valemist: $dA = p dV$, st

$$A = \int_{(1)}^{(2)} p dV, \quad (3.45)$$

kus (1) ja (2) tähistavad vastavalt alg- ja lõppolekuid (täpsemalt – nende olekutele vastavaid parameetrite väärtusi).

1. Isohooriline protsess

Isohoorilise protsessi korral $V = \text{const}$, st $dV = 0$, seega ka $A = 0$.

2. Isobaariline protsess.

$p = \text{const}$, seega

$$A = \int_{(1)}^{(2)} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p V \Big|_{V_1}^{V_2} = p (V_2 - V_1) = p \Delta V. \quad (3.46)$$

3. Isotermiline protsess.

$T = \text{const}$, st $p = p(V)$ ning me ei saa p enam integraalimärgi alt välja tuua nagu valemi (3.46) tuletamisel. Avaldame rõhu ideaalse gaasi olekuvõrrandist ning arvestame, et nii temperatuur kui ka moolide arv on konstantsed. Siis saame

$$A = \int_{(1)}^{(2)} p(V) dV = \int_{V_1}^{V_2} z R T \frac{dV}{V} = z R T \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = z R T \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.47)$$

4. Adiabaatiline protsess.

Analoogiliselt ülaltoodud juhuga ei ole võimalik rõhku p integraalimärgi alt välja tuua. Kasutame Poissoni võrrandit, millest avaldame p : $pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma$, kus p_1 ja V_1 on algolekule vastavad gaasi rõhk ja ruumala, mis on konstantsed, sest vastavad kindlale olekule. Avaldame siit rõhu ning asendame seosesse (3.45), saame

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p_1 V_1^\gamma \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{p_1 V_1}{1-\gamma} V^{1-\gamma} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{p_1 V_1}{1-\gamma} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) .$$

Lihtsate algebraliste teisendustega saame siit töö avaldise jaoks järgmise kuju:

$$A = \frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (3.48)$$

Kasutades ideaalse gaasi olekuvõrrandit võime anda töö adiabaatilises protsessis ka järgneva valemi abil:

$$A = \frac{z R T_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (3.49)$$

Seostest (3.48) ja (3.49) saab leida ka ideaalse gaasi töö polütroopses protsessis võttes $\gamma = n$.

3.7 Gaasimolekulide jaotus kiiruste järgi.

Gaasimolekulid liiguvad väga erinevate kiirustega. Põrkudes omavahel ning anuma seintega, muutuvad nii kiiruse väärtus kui ka liikumise suund pidevalt. Igas sekundis toimub ühe molekuliga umbes 10^9 põrget. Seda, kui palju gaasi molekule liigub mingis kiirustevahemikus $]\nu, \nu + \Delta\nu[$ näitab *tihedusfunktsioon* ehk *tõenäosusfunktsioon*

$$\rho(\nu) = \frac{\Delta N_\nu}{\Delta \nu}, \quad (3.50)$$

kus ΔN_ν on kiirustevahemikus $]\nu, \nu + \Delta\nu[$ liikuvate molekulide arv. Tihedusfunktsiooni väärtus sõltub peale kiirustevahemiku ka molekulide koguarvust N . Molekulide koguarvust sõltumatut suurust nimetatakse jaotusfunktsiooniks:

$$f(\nu) = \frac{1}{N} \rho(\nu) = \frac{1}{N} \frac{\Delta N_\nu}{\Delta \nu}. \quad (3.51)$$

Jaotusfunktsioon näitab, milline on tõenäosus, et antud molekul liiguks kiirustevahemikus $]\nu, \nu + \Delta\nu[$, või - jaotusfunktsioon näitab, milline osa molekulidest liigub antud kiirustevahemikus.

James Clark Maxwell näitas, et gaasi molekulide kiiruste jaoks on jaotusfunktsioon järgmine:

$$f(\nu) = A \cdot e^{\frac{-m_0 \nu^2}{2kT}} \nu^2 = 4\pi \sqrt{\left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^3} e^{\frac{-m_0 \nu^2}{2kT}} \nu^2, \quad (3.52)$$

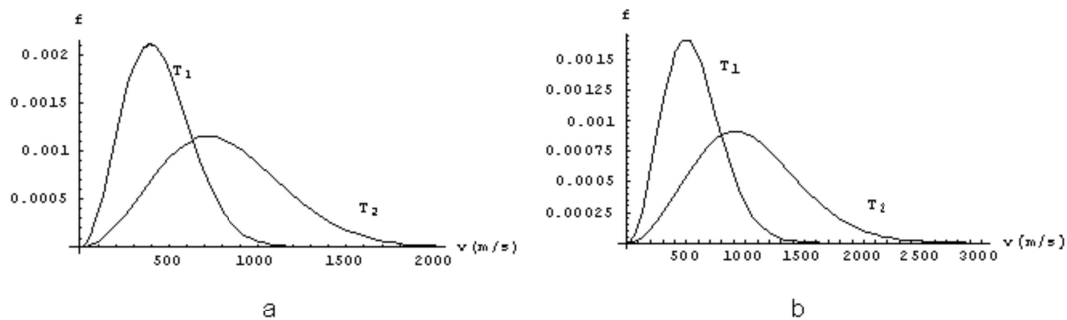
kus A on konstant, m_0 on molekuli mass ning T on gaasi temperatuur. Nagu seosest (3.52) näha, sõltub jaotusfunktsioon (ja seega ka mingis fikseeritud kiirustevahemikus liikuvate molekulide osakaal) ka gaasi temperatuurist. Antud jaotusfunktsiooni võib esitada ka pisut teistsugusel kujul, kui arvestame, et universaalne gaasikonstant $R = k \cdot N_A$ ning gaasi molaarmass $M = N_A \cdot m_0$, siis

saame $\frac{m_0}{k} = \frac{M}{R}$ ning seega on jaotusfunktsioon esitatav ka järgmiselt:

$$f(v) = 4\pi \sqrt{\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^3} e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} v^2 \quad (3.53)$$

Jaotusfunktsiooni kuju erinevate temperatuuride korral on toodud joonisel 10. Kõige tõenäolisema kiiruse korral on jaotusfunktsiooni graafikul maksimum. Seega saab ekstreemumtingimusest leida kõige tõenäolisema kiiruse avaldise:

$$v_t = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (3.54)$$



Joonis 12. Molekulide kiiruste jaotus temperatuuridel $T_1=300\text{K}$ ja $T_2=1000\text{K}$ a) hapniku korral; b) vesiniku korral.

3.8 Baromeetiline valem. Boltzmanni jaotus

Atmosfäärirõhk mingil kõrgusel h on tingitud sellest kõrgusest kõrgemal asuvate õhukihtide rõhust. Olgu rõhk kõrgusel h võrdne p -ga. Kõrgusel $h+dh$ ja h on rõhkude vahe dp , kusjuures suuremal kõrgusel on rõhk väiksem. Seega võib kirjutada

$$dp = -\rho g dh \quad (3.55)$$

kus ρ on õhu keskmine tihedus selles kihis. Mendelejev-Clapeyroni võrrandist

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad \text{. Seda arvestades saame}$$

$$dp = -\frac{pMg}{RT} dh \quad \text{ehk} \quad \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh \quad (3.56)$$

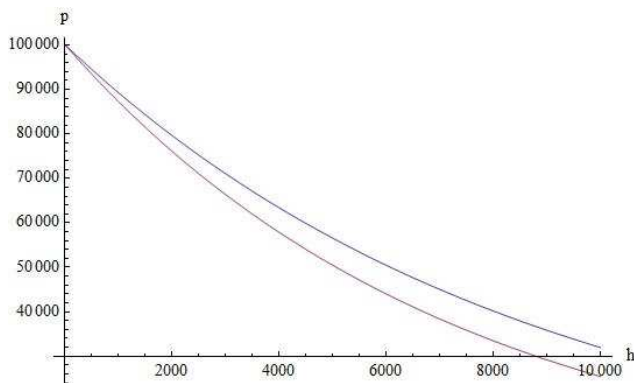
Võttes (3.56) mõlemast poolest integraali, leiame

$$\ln p = -\frac{Mgh}{RT} + \ln C \quad \text{, ehk} \quad p = C e^{-\frac{Mgh}{RT}} \quad .$$

Võttes kõrgusel h_0 rõhu võrdseks p_0 -ga, siis võime saadud seose ümber kirjutada kujul

$$p = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}} \quad (3.57)$$

Seost (3.57) nimetatakse baromeetriliseks valemiks ning see kirjeldab õhu rõhu muutumist kõrguse kasvades. Saadud seost kirjeldav graafik on toodud joonisel 13. Tuleb nimetada, et see kehtib suhteliselt väikeste kõrguste vahemike korral, mil temperatuuri T ning vaba langemise kiirenduse g võib ligikaudu konstantseks lugeda.



Joonis 13. Gaasi rõhu sõltuvus kõrgusest.

Tehes valemis (3.57) asenduse $p = nkT$, saame analoogilise seose molekulide kontsentratsiooni jaoks

$$n = n_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}, \quad (3.58)$$

kus n_0 on kontsentratsioon maapinnal. Tehes viimases valemis asenduse $\frac{M}{R} = \frac{m_0}{k}$, kus m_0 molekuli mass, saame kontsentratsiooni sõltuvuse kõrgusest kujul:

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 gh}{kT}}. \quad (3.59)$$

Saadud jaotus kirjeldab molekulide kontsentratsiooni muutust kõrguse muutumisel ning kontsentratsiooni sõltuvust temperatuurist. Kui Maxwelli jaotus oli molekulide jaotus kineetiliste energiatega järgi, siis antud jaotuses on eksponendis oleva murru nimetajas molekulide keskmist kineetilist energiat iseloomustav kT , lugejas aga molekuli potentsiaalne energia kõrgusel h . Seega võime selle kujutada ümber ka üldisemal kujul:

$$n = n_0 e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}}, \quad (3.60)$$

kus ϵ_p on molekuli potentsiaalne energia. Saadud jaotust nimetatakse Boltzmanni jaotuseks, see on jaotus potentsiaalsete energiatega järgi.

IV pt. Soojuslikud protsessid. Reaalsed gaasid. Vedelikud ja kristalsed kehad

4.1 Soojuse ülekanne

Soojuse ülekanne aines saab toimuda kolmel erineval viisil:

1) soojus levib aines tänu aineosakeste omavahelistele põrgetele. Kui näiteks panna kokku kaks erineva temperatuuriga tahkist (näiteks tükk vaske ning tükk rauda), mille temperatuurid on erinevad, siis kokkupuutepinnal olevad aatomid põrkuvad üksteisega, suurema energiaga ('kuumemad') aatomid annavad põrgetel oma energiat madalama energiaga aatomitele ning need omakorda aine sisse edasi.

2) soojus levib aines tänu aineosakeste liikumisele. See on eriti oluline soojuse levimise viis eriti vedelikes ja gaasides. Eriti hästi ilmneb see vedeliku soojendamisel pliidil. Siis on näha, kuidas vedelik hakkab liikuma – soojem vedelik tõuseb üles, jahedam langeb alla. Seda nähtust nimetatakse konveksiooniks. Konveksiooni teel toimub vee liikumine näiteks vanemates suurte majade küttesüsteemides. Soojuse levimine tänu aineosakeste endi liikumisele on oluline ka metallides. Kuid sel juhul liiguvad elektronid – nende poolt edasikantav energia on oluliselt suurem võrreldes energiaga, mis kandub edasi tänu metalli kristallvõre võnkumisele.

3) Soojuskiirgus. Iga keha, millel on temperatuur, kiirgab kiirgust, mille kogu intensiivsus (ajaühikus 1 ruutmeetri poolt kiiratatav energia) on võrdeline antud keha ja keskkonna temperatuuride neljandate astmete vahega. Seega, isegi juhul, kui mingi keha (ahi), on vaakumis, toimub energia ülekanne soojuskiirguse abil.

Keha temperatuuri muut ja talle antud soojusenergia on võrdelises seoses:

$$Q = c m \Delta T = c m (T_2 - T_1) , \quad (4.1)$$

kus c on antud keha erisoojus, m – keha mass, T_1 – algtemperatuur, T_2 – lõpptemperatuur.

4.2. Ülekandenähtused

Antud osas käsitleme gaasi (kuid ka vedelikke ja osalt ka tahkeid kehasid) juhul, kui kõrvalekalded tasakaalulisest olekust on väikesed. Käsitleme järgmisi ülekandenähtuseid:

1) (gaaside ja vedelike) viskoossus ehk sisehõõrdumine. Üle kantakse impulssi ehk liikumishulka.

2) soojusjuhtivus. Üle kantakse soojushulka.

3) difusioon. Üle kantakse ainet ehk aine hulka.

4.2.1. Soojusjuhtivus

Läbi pinna pindalaga S minev soojusvoog ehk soojushulk ajaühiku jooksul on vastavalt empiirilisele seosele järgmine:

$$q = \frac{dQ}{dt} = -\kappa \frac{dT}{dz} S, \quad (4.2)$$

kus κ on keskkonna soojusjuhtivustegur ning $\frac{dT}{dz}$ on temperatuuri gradient (näitab kui palju muutub temperatuur ühe pikkusühiku kohta). On võimalik näidata (vt tuletuskäiku lähemalt näiteks Saveljevi 'Üldfüüsika I'), et gaaside korral $\kappa = \frac{1}{3} n m \bar{v} \lambda c_v$, kus c_v on gaasi erisoojus jääval ruumalal. Kuivõrd

$c_v = \frac{C_v}{M} = \frac{i R}{2 m N_A} \sim \frac{i}{m}$, siis $\kappa \sim \frac{i \sqrt{T}}{\sigma \sqrt{m}}$, st suurema molekuli massiga (ning ka suurema molaarmassiga) gaasi soojusjuhtivustegur on väiksem. Kuid temperatuurist ja molekulide ristlõikepindalast sõltuvad nii gaasi soojusjuhtivustegur kui ka gaasi sisehõõrdetegur ühtemoodi.

Seose (4.2) abil võib kirjeldada ka soojusjuhtivust vedelikes ja gaasides, kuid soojusjuhtivusteguri iseloomustamine – millest see sõltub, ei ole nii lihtne. Kui tegemist on mitmest erineva soojusjuhtivusteguriga kihist koosnevast seinaga kogupaksusega Δz , siis sellise liitmaterjali korral on pindala S läbiv soojusvoog

$$q = \frac{S \Delta T}{\frac{\Delta z_1}{\kappa_1} + \frac{\Delta z_2}{\kappa_2} + \frac{\Delta z_3}{\kappa_3} + \dots}, \quad (4.3)$$

kus $\Delta z_1, \Delta z_2, \Delta z_3, \dots$ on erinevate kihtide paksused ning $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3, \dots$ on vastavalt nende kihtide soojusjuhtivustegurid.

4.2.2. Viskoossus

Vaatleme gaasi voolamist, olgu see laminaarne voolamine, 'kihiline' - kiirus erinevates gaasi kihtides on erinev. Empiiriliselt (ehk katseliselt) on kindlaks tehtud, et kahe naaberkihi vahel mõjub sisehõõrdejõud:

$$f = \eta \frac{du}{dz} S, \quad (4.4)$$

kus S - kahe naaberkihi kokkupuutepinna pindala, $\frac{du}{dz}$ - kiiruse muutumise gradient (näitab kui palju muutub kiirus liikumissuunaga ristipidises sihis, η - sisehõõrdetegur.

Järgnevalt analüüsime, millest sisehõõrdetegur sõltub.

Vaatleme kaht kõrvutiasetsevat gaasikihti, mõlema paksusega on Δz . Tähistame ühe kihi kiiruse u_1 , teisel u_2 , Seejuures $u_1 < u_2$. Iga molekul võtab osa kaootilisest soojusliikumisest, keskmise kiirusega $\bar{v}$ ning korrapärasest liikumisest kiirusega u . Olgu kihtide impulsid vastavalt p_1 ja p_2 . Kuivõrd molekulid liiguvad ühest kihist teise, siis kihi impulss muutub pidevalt. Aja Δt jooksul muudab asukohta ehk hüppab naaberkihti $\Delta N = \frac{1}{6} n \bar{v} S \Delta t$ molekuli. (n - molekulide kontsentratsioon, kordaja $1/6$ tuleneb sellest, et ruumisuundasid on 6). Üle kantakse impulss $\Delta p' = \Delta N m u_1$, kus m on ühe molekuli mass. Tänu teisest kihist esimesse tulevatele molekulidele tuuakse juurde impulss

$\Delta p'' = \Delta N m u_2$. Impulsi muut on seega

$$\Delta p = \frac{1}{6} n \bar{v} m (u_2 - u_1) S \Delta t \quad (4.6)$$

Kahe naaberkihi vahel mõjuv jõud $f = \frac{dp}{dt} \approx \frac{\Delta p}{\Delta t}$. Seega

$$f = \frac{1}{6} n \bar{v} m \Delta u S = \frac{1}{6} n \bar{v} m (u_2 - u_1) S \quad (4.7)$$

Tegelikult saavad otse ühest kihist teise hüpata vaid molekulid, mis asuvad kihist maksimaalselt molekulide keskmise vaba tee λ kaugusel. Kasutades Taylori rittaarendust, võime leida kihi kiiruse $u(z+\lambda)$:

$$u(z+\lambda) = u(z) + \frac{du}{dz} \lambda \quad (4.8)$$

millest saame $u_2 = u(z+\lambda) = u(z) + \lambda \frac{du}{dz}$ ning $u_1 = u(z-\lambda) = u(z) - \lambda \frac{du}{dz}$. Asendades saadud avaldised võrdusesse (4.7), saame

$$f = \frac{1}{3} n m \bar{v} \lambda \frac{du}{dz} S \quad (4.9)$$

millest saame avaldise sisehõõrdeteguri jaoks: $\eta = \frac{1}{3} n m \bar{v} \lambda$. Kuivõrd molekulide vaba tee keskmine pikkus $\lambda \sim \frac{1}{n \sigma}$, kus σ - molekulid ristlõikepindala, ning soojusliikumise keskmine kiirus $\bar{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$, siis järelikult $\eta \sim \frac{\sqrt{mT}}{\sigma}$, st sisehõõrdetegur sõltub molekulide mõõtmetest ja massist ning gaasi temperatuurist, kuid mitte gaasi rõhust ja kontsentratsioonist.

4.2.3. Difusioon gaasides

4.2.4. Molekulide keskmine vaba tee pikkus gaasides

4.3. Gaaside kõrvalekaldumine ideaalsusest. Van der Waalsi võrrand

A. Gaaside kõrvalekaldumine ideaalsusest.

Ideaalse gaasi olekuvõrrand (3.8) $pV = \frac{m}{M} RT$ sobib ka reaalsete gaaside kirjeldamiseks, kuid mitte väga suurtel rõhkudel ja temperatuuridel. Reaalse gaasi olekuvõrrandi koostamisel tuleb arvestada molekulide lõplikke mõõtmeid ning molekulide vahel mõjuvaid tõmbe- ja tõukejõudusid.

Molekuli diameeter on suurusjärgus 10^{-10} m. Võttes molekuli kujuks 'kerakujulisuse', leiame, et molekuli ruumala on suurusjärgus $4 \cdot 10^{-24}$ m. Normaaltingimustel on 1 cm³-s gaasis $2,7 \cdot 10^{19}$ molekuli, nende poolt hõivatud ruumi koguruumala seega ligikaudu 10^{-4} cm³. Kui aga seesama gaas on 5000 korda normaalarõhust suurem, on samas ruumalas 5000 korda rohkem molekule ning nende poolt hõivatud ruumi koguruumala umbes 0,5 cm³. On selge, et

antud juhul peame arvestama, et vaba ruumala on 1 cm^3 -st oluliselt väiksem.

Analoogiliselt tuleb arvestada ka molekulide omavahelist interaktsiooni, mis avaldub rõhule lisanduvatest parandusliikmetest.

Kahe molekuli vahelist interaktsiooni kirjeldab potentsiaalne energia U , mille sõltuvus molekulide vahelisest kaugusest r on toodud joonisel 1. Molekulide vaheline mõjub jõud $F = -\frac{dU}{dr}$. Seega, kui $r > r_0$, siis on puutuja graafiku $U(r)$

puutuja tõus $\frac{dU}{dr} > 0$ ning molekulide vahel mõjuv jõud $F < 0$, st molekulide vahel mõjuv jõud on suunatud r kasvule vastupidises suunas - jõud üritab molekule tasakaaluasendisse tagasi tõmmata. Seejuures, mida suurem on molekulide vaheline kaugus r , seda väiksem on graafiku tõus ning seda väiksem absoluutväärtuse poolest ka molekulide vaheline jõud. Teisalt, analoogiliselt, kui $r < r_0$, siis $\frac{dU}{dr} < 0$ ning $F > 0$ - molekulide vaheline jõud on tõukejõud. Kui molekulide vahelised keskmised kaugused on suured, siis võib molekulide vahelised tõmbejõud jätta arvestamata, molekulide kontsentratsiooni kasvades aga seda ignoreerida ei tohi.

B. Van der Waalsi võrrand

Vaatleme gaasikogust, mille hulk on $z=1$ mool. Siis kirjutatakse van der Waalsi võrrand järgmiselt:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (4.10)$$

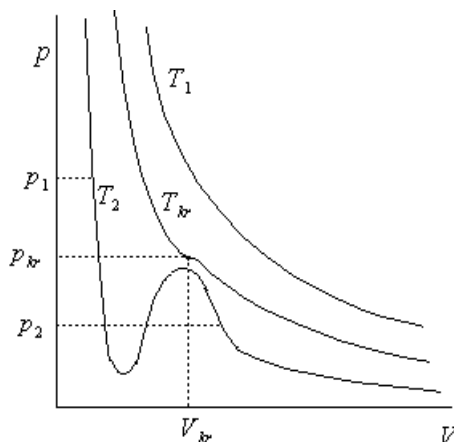
kus b on ühe mooli gaasi poolt hõivatud ruumala (neljakordne molekulide ruumala), a iseloomustab tänu molekulide omavahelisele külgetõmbejõule ilmnevat lisarõhku. Konstandid a ja b määratakse eksperimentaalselt. Selgitame konstantide b ja a tähendust. Olgu molekuli raadius d . Siis saaksid oleks kahe teineteisele võimalikult lähedale jõudnud molekulide tsentrite vaheline kaugus $2d$. Kummagi molekuli tsentri jaoks jääks seega kättesaamatuks ruum raadiusega $2d$, st kaheksa molekuli ruumalaga võrdne ruumala. Ühe molekuli tsentri kohta jääks seega kättesaamatuks 4-kordne molekuli ruumala. Parandusliige a/V^2 näitab 1 mooli molekulide poolt tekitatud lisarõhku tänu nendevahelisele külgetõmbele. Kuivõrd molekulide vahelise kauguse suurenemisele vähenevad molekulide vahelised külgetõmbejõud, siis on lisarõhk seotud ka gaasi ruumalaga V . Suvalise gaasikoguse z mooli korral on van der Waalsi võrrand järgmisel kujul:

$$\left(p + \frac{a'}{V^2}\right)(V - b') = zRT, \quad (4.11)$$

kus $a' = z^2 a$ ning $b' = z b$. Sõltuvalt temperatuurist võib konkreetse gaasi korral olla võrrandi (4.11) järgi esitatud gaasi isotermidel erinev kuju (vt joonis 12). Kriitilisest temperatuurist T_{kr} kõrgemal temperatuuril $T_1 > T_{kr}$ on graafik monotoonselt kahanev - ruumala kasvamisega väheneb rõhk monotoonselt. Kriitilisest temperatuurist madalamal temperatuuril $T_2 < T_{kr}$ esineb graafikul ka kasvav osa - kuigi ruumala suureneb, hakkab rõhk kasvama. Reaalsuses pole selline gaasi sellist käitumist täheldatud.

Siiski on van der Waalsi võrrandi kasutamine reaalsete gaaside puhul võimalik. Analüüsime võrrandit (4.11) lähemalt. Korrutame võrrandit (4.11) V^2 -ga ning viime kõik liikmed ühele poole võrdusmärgi. Saame

$$pV^3 - (b' + zRT)V^2 + a'V - a'b' = 0. \quad (4.12)$$



Joonis 12. Van der Waalsi isotermid – gaasi rõhu p sõltuvus gaasi ruumalast V etteantud gaasikoguse z korral.

Antud võrrand on iga fikseeritud z , T ja p väärtuse korral V jaoks kuupvõrrand, millel on üldjuhul 3 lahendit. Näiteks joonisel 12 on gaasi temperatuuril T_2 rõhu väärtusel p_2 gaasil võimalik 3 erinevat ruumala väärtust. Rõhu p_1 korral on gaasil üks võimalik ruumala väärtus. Temperatuuril $T_1 > T_{kr}$ korral saab võrrandil (4.12) iga fikseeritud rõhu väärtuse jaoks olla vaid 1 reaalne lahendit, st ruumala suurenemisel väheneb gaasi rõhk monotoonselt.

Kriitilise temperatuuri T_{kr} korral esineb isothermil nn kriitiline punkt, milles nii $\frac{dp}{dV} = 0$ kui ka $\frac{d^2p}{dV^2} = 0$. Avaldades võrrandist (4.12) rõhu p ning võttes tuletised, siis saame kolm võrrandit kolme parameetri (kriitiline temperatuur T_{kr} , kriitiline rõhk p_{kr} ja kriitiline ruumala V_{kr} ühe mooli aine korral) jaoks, millest saame

$$V_{kr} = 3b', p_{kr} = \frac{a'}{27b'^2} T_{kr} = \frac{8a'}{27b'R} \quad (4.13)$$

Teisalt, määraes eksperimendist ülaltoodud kriitilised väärtused, saab leida konstandid a' ja b' . Kriitilises punktis kehtib ühe mooli gaasi korral seos

$$p_{kr} V_{kr} = \frac{3}{8} R T_{kr}.$$

C Reaalse gaasi isotermid

Reaalse gaasi isotherm on toodud joonisel 13a. Olgu meil gaas fikseeritud temperatuuril ning väikese rõhu korral. Gaasi ruumala vähendamisel ruumalani V_A hakkab alguses rõhk tõusma kuni punktini A , seejärel hakkab gaas kondenseeruma vedelikuks – aine kihistub kaheks faasiks – vedelaks ja

gaasiliseks. Ruumala edasisel vähendamisel V_B -ni on kogu gaas kondenseerunud vedelikuks ning aine ruumala edasisel vähendamisel kasvab rõhk väga kiiresti. Isotermi horisontaalsele osale $A-B$ vastaval osal on gaas ja vedelik tasakaalus – gaas on küllastunud auru olekus.

Oma vedelikuga tasakaalus olevat auru nimetatakse küllastunud auruks.

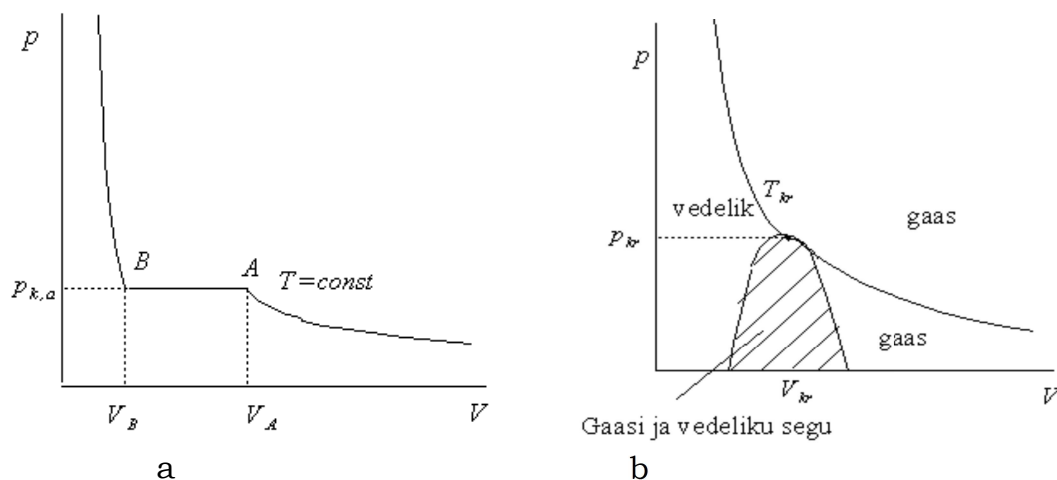
Graafikul toodud horisontaalne osa vastab küllastunud auru rõhule $p_{k,a}$, antud gaasi hulga korral vastava gaasi ruumala on $V_g = V_A$ ning vedeliku ruumala on $V_v = V_B$.

Kui aine temperatuur on kõrgem kui kriitiline temperatuur, siis kondenseerumist ei toimu – pole võimalik vahet teha gaasilisel ja vedelal olekul. Kriitilisest temperatuurist kõrgemal temperatuuril pole gaaside veeldamine kokkusurumise teel enam võimalik. Joonisel 13b toodud faasidiagrammil on näidatud piirkond, millel on aine gaasi ja vedeliku seguna – gaas on sel juhul küllastunud auruna.

4.4. Kristallid. Kristallilise oleku omadused

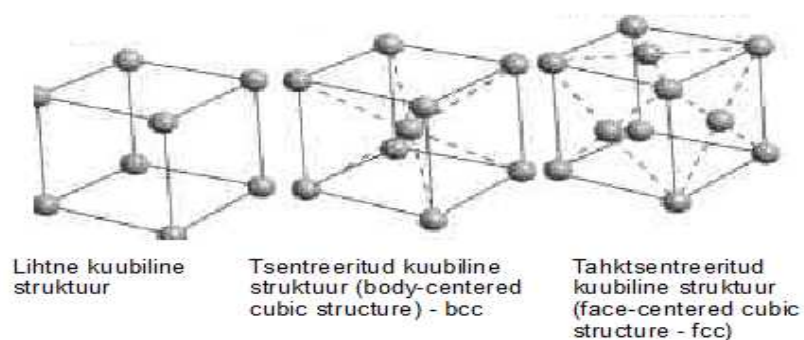
Mitte kõik tahked kehad ehk tahkised ei ole kristallilised olekus. Kristallilisi kehasid iseloomustab *anisotroopsus* – füüsikaliste omaduste sõltuvus valitud sihist. Näiteks keha mehaanilised omadused (elastsuskoefitsient, purunemispinge vms), optilised omadused (murdumisnäitaja vms), soojuslikud omadused (soojusjuhtivus) või elektrilised omadused on erinevates suhtes erinevad. Keha omaduste *anisotroopsus* on tingitud aatomite korrapärasest asendist. Erinevatelt vedelikest paiknevad aatomid kristallides korrapäraselt, kuid aatomitevahelised kaugused erinevates suhtes paiknevate kaasaatomite vahel on erinevad.

Struktuuriliselt on vähimaks elemendiks nn elementaarrakk – see on selline vähim ruumikontsentratsioon, milles on kajastatud aatomite struktuur. Joonistel 14 on toodud mõned kristallide näited. Lihtsaimaks struktuuriks on kuubiline struktuur. Näiteks keedusoola NaCl kristallis on tegelikult kaks kuubilist struktuuri – nii Na kui ka Cl aatomid paiknevad kuubilises struktuuris vastavalt Na ja Cl aatomite suhtes (vt joonis 15). Need kaks kuubilist struktuuri on omavahel nihutatud poole võrekonstandi (võrekonstant on elementaarraku pikkus) võrra.

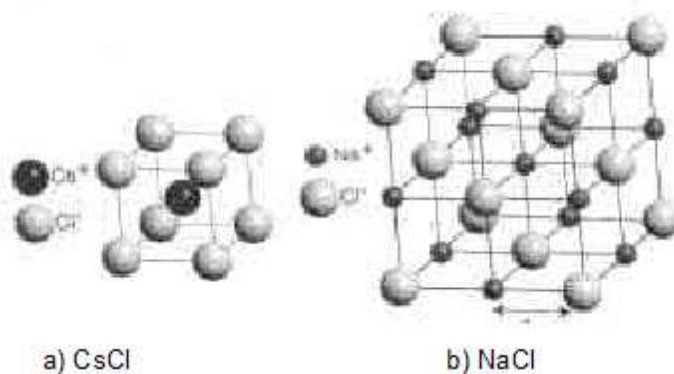


Joonis 13. a) Reaalse gaasi isoterm, kui $T < T_{kr}$; b) faasidiagramm pV -teljestikus. Kriitilisest temperatuurist kõrgematel temperatuuridel võib aine olla

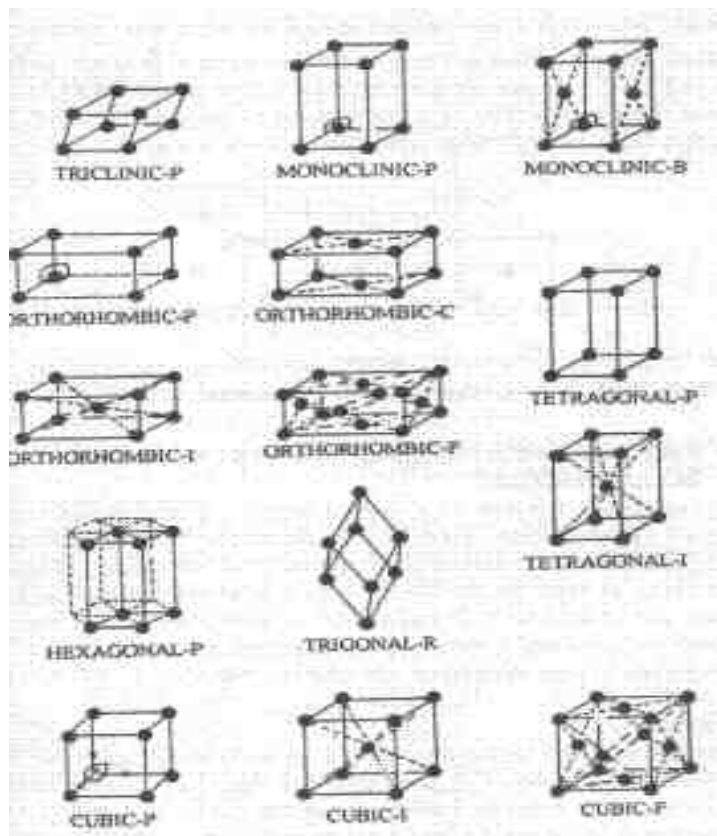
vaid gaasilises faasis.



Joonis 14. Näited kuubilistest kristallstruktuuridest. Lihne kuubiline struktuur on näiteks polooniumil. Raud võib olla nii bcc kui ka fcc-struktuuriga. Nikkel on fcc-struktuuriga, kroom bcc-struktuuriga.



Joonis 15. a) Tseesiumkloriidi ja b) naatriumkloriidi ehk keedusoola kristallide struktuurid.



Joonis 16. Mõned enamlevinud kristallstruktuurid.

Kristallides saavad aatomid saavad võnkuda oma tasakaaluasendi ümber. Mida kõrgem on keha temperatuur, seda suurem on võnkumiste sagedus ning amplituud. Tänu aatomite vahel mõjuvatele van der Waalsi jõududele (vt 6) suureneb temperatuuri kasvul ka aatomite vaheline keskmine kaugus, mis viib keha paisumiseni.

Kristallide soojusmahtuvus.

Kristallis on aatomil kolm vabadusastet. Iga vabadusastme kohta tuleb kineetilist energiat $\frac{1}{2}kT$ (nii nagu ka gaaside korral), ka potentsiaalset energiat on iga vabadusastme kohta $\frac{1}{2}kT$. Seega on keha siseenergia (keha moodustavate aatomite kineetiliste ja potentsiaalsete energiatega summa) võrdne

$$U = 3N \left(\frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT \right) = 3NkT. \quad (4.6)$$

Kui tegemist on ühe mooli ainega, siis $N = N_A$ ning et $N_A k = R$, siis saame ühe mooli kristalli siseenergiaks $U = 3RT$.

Kui jätame arvestamata kehale soojushulga andmisel toimuva keha paisumise (see on väga väike), st keha paisumistöö on väike võrreldes siseenergia kasvuga, siis $\Delta Q = \Delta U$ ning seega on keha moolsoojus võrdne moolsoojusega jääval ruumalal:

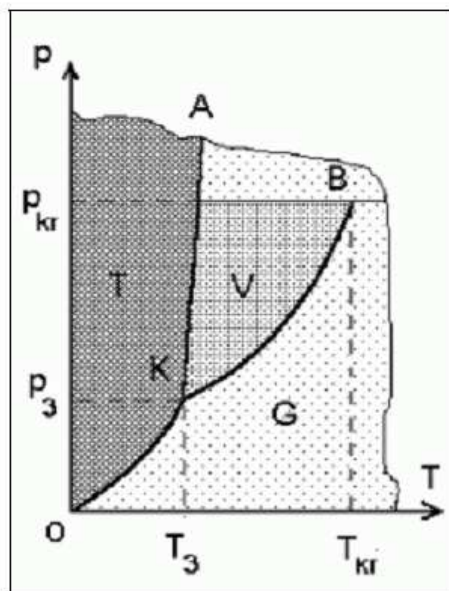
$$C = C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial 3RT}{\partial T} \right) = 3R \approx 25,12 \frac{J}{mol \cdot K}. \quad (4.7)$$

Seda seost nimetatakse ka Dulong-Petit' seaduseks – tegemist on katselise

seadusega. Nagu täpsemad katsed näitavad, ei ole kristalli moolsoojus päris konstantne, vaid sõltub temperatuurist (eriti madalamatel temperatuuridel).

4.5. Faasidiagramm. Faasiüleminekud I.

Käsitleme siinkohal faasiüleminekuid ehk faasisiirdeid, mis on tuntud üldhariduskoolist. Joonisel 17 on toodud aine faasidiagramm.



Joonis 17. Faasidiagramm. G – gaasiline olek, V – vedel olek, T – tahkis. B – kriitiline punkt temperatuuri väärtusel T_{kr} ning rõhu väärtusel p_{kr} . K – kolmikpunkt.

Kui aine temperatuur on suhteliselt madal ning rõhk väike, on aine gaasilises faasis (agregaatolekus). Rõhu tõstmisel sama temperatuuri korral aine tahkestub – läheb gaasilisest faasist üle tahkesse faasi. Vastupidist faasisiiret nimetatakse *sublimeerumiseks*. Juhul, kui rõhk aines on kõrgem – üle p_3 , siis temperatuuri tõstmisel toimub aine *sulamine*, temperatuuri edasisel tõusul vedeliku *aurustumine*. Vastupidised protsessid on *kondenseerumine* – gaasi muutumine vedelikuks, ning *kristalliseerumine* – vedeliku üleminek kristallilisse faasi.

Ülaltoodud faasisiirete korral eraldub või neeldub nn *siirdesoojus ehk siirdeenergia*. **Sulamissoojuseks** nimetatakse soojushulka, mis on vaja anda 1 kg ainele, et selle täielikuks sulatamiseks sulamistemperatuuril (ehk – aine faasisiirdeks kristallilisest faasist vedelasse faasi). Aine üleminekul vedelast faasist kristallilisse see soojushulk eraldub.

Aurustumissoojuseks nimetatakse soojushulka, mis on vaja anda 1 kg ainele selle aurustamiseks keemistemperatuuril (üleminekuks vedelast faasist gaasilisse). Ning ka vastupidi – kui gaas kondenseerub vedelikuks, siis antud soojushulk eraldub.

Joonisel 17 toodud faasidiagrammist on näha, et ainuüksi temperatuur ei määra aine faasi. Sama temperatuuri korral saab aine olla erinevates faasides, sõltuvalt aine rõhust. Näiteks temperatuuril T , mille korral kehtib $T_3 < T < T_{kr}$ võib aine olla nii vedelal kui ka gaasilisel kujul. Üldiselt realiseerubki selline olukord. Pannes piirituse temperatuuril 30°C kinnisesse anumasse, hakkab osa sellest kohe aurama, kuigi temperatuur on madalam kui piirituse keemistemperatuur (78°C).

Kui tegemist oleks lahtise anumaga, siis auruks piiritus pikapeale täielikult ära. Kinnise anuma puhul saab ära aurata vaid teatav hulk piiritust, et piirituseaur oleks nn küllastunud. Analoogiliselt juhtub kõigi vedelikega.

Punkti *K* joonisel 17 nimetatakse **kolmikpunktiks** – selles punktis on kõik kolm faasi tasakaalus. Vee puhul on see temperatuuril 273,16K ehk 0,01°C ning rõhul 0,61 kPa. Punkti *B* nimetatakse **kriitiliseks punktiks** – sellest suurema temperatuuri puhul ei saa eristada vedelat ja gaasilist faasi, st sellest kõrgema temperatuuri korral pole võimalik gaasi veeldada rõhu tõstmisega. Vee korral on kriitiliseks temperatuuriks 647K ehk 374°C ning kriitiliseks rõhuks 22 MPa.

Vee puhul nimetatakse veeauru hulka õhus **absoluutseks õhuniiskuseks**. Seda väljendatakse kas veeauru tihedusena – a (g/m^3) või veeauru osarõhuna õhus – e (Pa). Igal temperatuuril on olemas maksimaalne veeauru hulk, mis õhku mahub. Seda hulka nimetatakse õhku küllastavaks veeauru **tiheduseks** A (või küllastava veeauru rõhuks E). Joonisel 18a on toodud küllastava veeauru tiheduse sõltuvus temperatuurist, joonisel 18b on toodud küllastava veeauru rõhu sõltuvus temperatuurist.

Suhteliseks õhuniiskuseks nimetatakse antud temperatuuril õhus oleva veeauru osarõhu (või tiheduse) suhet antud temperatuuril küllastava veeauru osarõhuse (või tiheduse). St

$$R = \frac{e}{E} \cdot 100\% = \frac{a}{A} \cdot 100\% \quad . \quad (4.8)$$

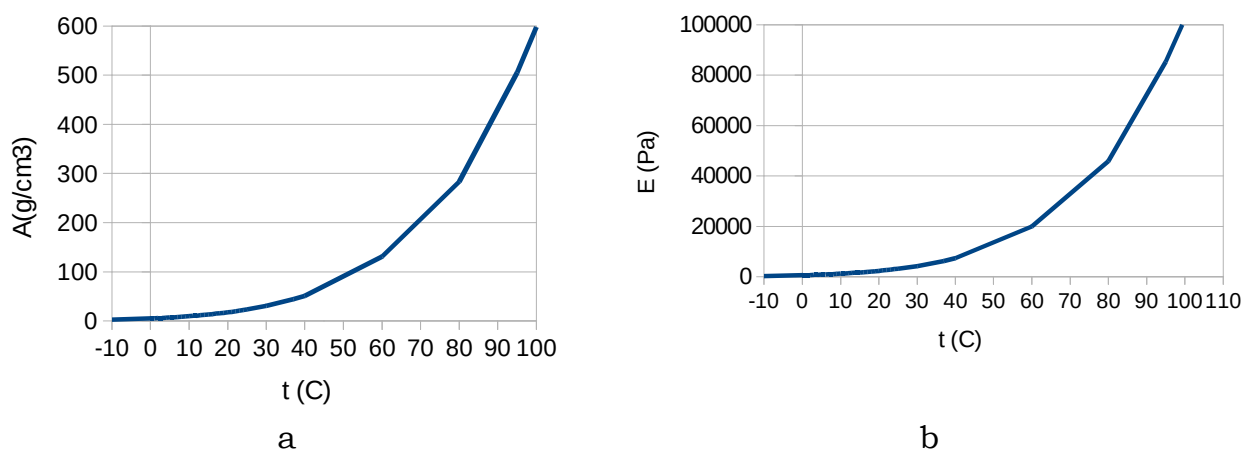
Suhteline õhuniiskus näitab, kui 'kaugel' on õhk veeauru küllastumisest. Kui õhuniiskus on 100%, siis rohkem vee molekule õhku ei mahu, iga õhku ilmunud vee molekuli kohta peab üks vee molekul minema õhust välja, vedelasse olekusse. Juhul, kui õhuniiskus on 100% ning temperatuur langeb, peab veeaur hakkama konsenseeruma, sel juhul tekib udu (veepiisad), veeaur kondenseerub erinevatele jahedamatele pindadele või – õues hakkab sadama.

Sama kehtib ka teiste ainete korral – kui näiteks piirituse aur on küllastunud, siis temperatuuri langemisel peab see aur hakkama kondenseeruma.

Tegelikult on võimalik ka nn **üleküllastunud auru** olek. Nimelt – et aur hakkaks kondenseeruma, peavad olema õhus nn kondenseerumistsentrid, tavaliselt on selleks näiteks tolmuosakesed. Ülipuhaste ainete korral sellised kondenseerumistsentrid puuduvad ning temperatuuri langemisel ei hakka aine kondenseeruma, kuid äkilise mõjutuse (helilaine vmt) mõjul võib selline aine hetkeliselt minna üle vedelasse olekusse. Praktiliselt on võimalik üleküllastunud auru saada auru kiirel paisumisel, sel juhul soojusvahetus väliskeskkonnaga puudub ning auru temperatuur langeb kiiremini kui isothermilisel protsessil. Seetõttu läheb gaas üle stabiilsest olekust metastabiilseks olekusse, kus püsib kuni mingi mõjur viib selle uuesti stabiilseks olekusse (sama temperatuuri korral see tähendab, et osa aurust kondenseerub vedelikuks).

Analoogiliselt üleküllastunud auruga on võimalik ka **allajahutatud vedeliku** olek. Ka kristalliseerumiseks on vajalikud kristalliseerumistsentrite olemasolu. Kui ülipuhta vedeliku temperatuuri langetada alla sulamistemperatuuri, peaks aine kristalliseeruma, kuid juhul, kui kristalliseerumistsentrid puuduvad või pole võimalik soojust ära anda, võib vedeliku jahutada allapoole sulamistemperatuuri. Siiski leidub terve hulk aineid, mille korral allajahutatud vedeliku olek on nõ normaalne – näiteks klaasid, pigi, plastid. Kui vedeliku üleminekul kristallilisse

olekusse toimub üleminek hüppeliselt, kindla temperatuuri juures, siis üldnimetatud ainete korral toimub tahkestumine aeglaselt. Nende ainete puhul ei paikne aine osakesed korrapäraselt suures mastaabis nagu kristalliliste kehade puhul. Kord eksisteerib vaid lähimate osakeste suhtes (lähiskord). Selliseid aineid nimetatakse **amorfseteks**. (vt ka alapunkt 4.6).



Joonis 18. a) Küllastava veeauru tiheduse sõltuvus temperatuurist. b) Küllastava veeauru rõhu sõltuvus temperatuurist.

4.6. Faasiüleminekud II.

Näiteks – kristallilises olekus olevale ainele rõhu kasvamisel võivad molekulid teatava kriitilise rõhu väärtuse korral võtta uue asendi. Faasiüleminekuks on ka näiteks raua üleminek magneetuvast olekust mittemagneetuvaks kui temperatuur tõuseb kõrgmela nn Curie punktist; üleminek ülijuhtivasse faasi, kus ainel puudub elektriline takistus elektronide (rühma kui terviku) omaduste modifitseerumise tõttu; heeliumi üleminek ülivoolavuse faasi jne.

1) faasiüleminekud, mille toimumise ajal konstantsete makroparameetrite korral (konstantse rõhu, temperatuuri korral) eraldub või neeldub soojust ning olekuparameetrid muutuvad hüppeliselt. Näiteks sulamise korral eraldub soojust ning tihedus muutub hüppeliselt.

2) faasiüleminekud ilma soojuste neeldumise ning eraldumiseta, olekuparameetrid muutuvad seejuures pidevalt. Teisalt võivad muutuda (muutuvad) hüppeliselt nende olekuparameetrite tuletised rõhu, temperatuuri järgi.

Kogemustest on teada, et aine kui terviku üleminek uude faasi algab mikroskoopilises skaalas – näiteks aurust tekivad mikroskoopilised, alla mikronilise läbimõõduga vedeliku kerad enne terviklikku vedelasse faasi üleminekut. Sulametallis tekivad ülalpool sulamistemperatuuri temperatuuri vähenedes mikrokristallid, millest saavad tahke kristallilise faasi tahkestumise tsentrid või tuumad. Polükristallide, näiteks keraamika, omadused sõltuvad oluliselt mikrokristallide suuruselt. Näiteks vee anomaalne käitumine 4°C juures ning jää väiksem tihedus vee tihedusega võrreldes on põhjustatud vesiniksidemetest.

Nagu teame võib vedelikku alajahutada – vedelas olekus olevad aine temperatuuri saab langetada alla sulamis/tahkestumistemperatuuri ilma et aine olek muutuks. Sellist vedelikku nimetatakse alajahutatud vedelikuks. Kui tegemist on

silikaadiga (räniühendiga), siis jälgitakse vedeliku üleminekut tahkesse klaasilisse olekusse ehk nn klaasi-üleminekut. Mitteorganiseeritud, mittekristalliline tahke olek on saavutatud eriliste termodünaamiliste, mehaaniliste ning optiliste omadustega, kusjuures antud olek ei ole termodünaamilise tasakaalu olekus. Selline üleminek on toimunud ilma soojuse eraldumiseta ning ilma tiheduse hüppelise muutuseta.

Mitmete ainete korral, mil tahkes olekus aine teostab faasiülemineku, on see seotud kristallis aatomite asukoha muutustega, seetõttu muutub ka kristalli sümmeetria. Selliseid üleminekuid nimetatakse **struktuurilisteks üleminekuteks**. Sümmeetria muutus on seotud kõrgema sümmeetriaga oleku (rohkem sümmeetriatelgi ja -parameetrid) üleminekust väiksema sümmeetriaga olekusse. Vedelikus on gravitatsioonitsentrid, mis on üle kogu vedeliku juhuslikult jaotunud ning anisotroopsete molekulide teljed on suunatud juhuslikes suundades. Korrastatumas faasis on kõigi molekulide sümmeetriateljed suunatud ühes suunas: Selliseid vedelaid faase nimetatakse vedelkristallideks (ka mesomorfseteks faasideks).

Mehaaniliste omaduste seisukohalt on vedelkristalli korral tegemist vedelikuga. Kuid sümmeetriaomadused on analoogilised kristallide omadustega. Need sümmeetriad muutuvad vedeliku-vedelkristalli faasiülemineku korral. Erandiks selliste üleminekute korral on klaasi-üleminekud. Klaasides puudub kaugkord, mis on omane kristallidele. Klaasid on mittekorrastatud materjalid allpool tasakaalupunkti. Struktuurilised üleminekud on tihti seotud füüsikaliste suuruste muutustega – tiheduse, soojusjuhtivusteguri, elastsuskoeffitsendi jne, või uute omaduste ilmnemisega – ferromagneetilisus näiteks. Struktuurilised üleminekud võib omakorda kaheks jagada:

- korra/korratusega seotud üleminekud;
- nihetega seotud üleminekud.

Korra/korratusega seotud üleminekud on iseloomulikud näiteks binaarsetele metallisulamitele (näiteks vask-tsink sulam e β -messing). Messingi jaoks on kristallistruktuur madalatel temperatuuridel kuubiline, kõrgematel temperatuuridel tahk-tsentreeritud kuubiline. Korrastumist iseloomustab tõenäosus, et tahu keskel olev punkt hõivatakse vase või tsingi aatomiga. Kõrgematel temperatuuridel on tõenäosused 50-50. Korra/korratusega seotud üleminekud on seotud mõnedes kristallides ferroelektriliste-paraelektriliste üleminekutega.

Nihetega seotud üleminekud on tingitud kas aatomi nihkest kristallvõres või aatomite grupi pöördest kristallvõres teiste aatomite suhtes. Kuigi need liikumised on lokaalsed, on need siiski suuremal või vähemal määral kollektiivsed – need toimuvad kõikjal kogu materjalis. Teisalt, sellise ülemineku puhul ei muutu aine keemiline koostis, vaid ainult struktuur. Samuti ei ilmne aatomite difusiooni.

Teistsugused üleminekud kristallides on nõ **mittestruktuurilised üleminekud**, mille korral kristallide struktuur jääb muutumatuks. Paljud sellistest üleminekutest on seotud tahkistes olevate elektronide omadustega. Need on näiteks ferromagnetilised, ülijuhtivuse ja metalli/isolaatori üleminekud.

Ferromagnetism tuleneb tahkises olevate elektronide magnetilisest sidustamisest. Ülijuhtivasse olekusse üleminek viib elektrilise takistuse kadumiseni kristallides

ning on seotud elektronide kollektiivse käitumisega. See on teist liiki üleminek. Metall/isolaatori üleminek ilmneb mõningates tahkistes rõhu tõstmisel üle teatava kriitilise rõhu – rõhu tõusmisel muutub kristall elektrit juhtivaks, see ilmneb näiteks räni ja germaaniumi rikastamisel arseeni ja galliumiga.

Mittetasakaalulised üleminekud

Mitmed vedelikud teostavad faasiülemineku, mille käigus muutuvad nende mehaanilised omadused. Need üleminekud on seotud kas difusiooniga seotud aatomite või molekulide vabadusastmete arvu vähenemisega või seotud segudes lisandite erineva käitumisega. Uus faas vastab mittekorrastatud faasile – molekulide või aatomite vahelist kaugkorda ei ole. Need üleminekud toimuvad kindlal temperatuuril, mis antud materjali jaoks ei ole fikseeritud, sest sõltub sellest, kuidas materjali soojuslikult töödeldakse. Uus faas ei ole tasakaaluline. Klaasi-faasiüleminekul toimub uue faasi moodustumine vedelikust. See ilmneb vedelike korral, mille viskoossus kasvab jahutamisel väga suureks (10^7 - 10^{10} P). Allpool sulamispunkti läbivad need materjalid esmalt alajahutatud vedeliku oleku, seejärel tahkestuvad klaasiliseks. Sellisteks aineteks on mitmed oksiidid, näiteks SiO_2 , B_2O_3 , mitmed binaarsed süsteemid, näiteks As-S, As-Sc, Fe-B, Pd-Si, orgaanilised lahused jne.

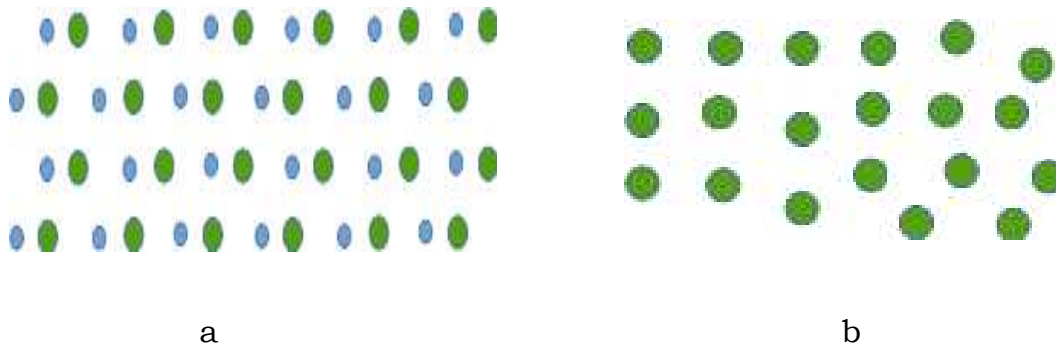
Geelistumine on lahuse-geeli üleminek. Seda on täheldatud mitmete lahuste korral, kus lahusti võib olla nii orgaaniline kui ka mitteorgaaniline. Geelistumine toimub kindlate parameetrite (temperatuur, kontsentratsioon, pH-tase) korral. Moodustub kolmemõõtmeline mitteperioodiline struktuur, kuid tahkise viskoelastsete omadustega.

Mittetasakaalulise üleminekuna võib mainida ka ülemineku kolloidaalsesse faasi, mis on tegelikult kahefaasiline segu, kus ühes faasis olev on peenelt pihustunud teise faasi sisse.

4.7. Vedelikud. Pindpinevusjõud. Kapilaarsus

Röntgeniuuringud kinnitavad, et vedelikes eksisteerib nn lähiskord – lähimad molekulid paiknevad üksteise suhtes enam-vähem korrapäraselt, kui kaugemate molekulide suhtes korrapära puudub, erinevalt kristallidest, milles aatomid erinevates rakkudes paiknevad üksteise suhtes võrekonstandi kordse sammu kaugusel (vt joonis 19).

Arvestades aine struktuuri, võib öelda, et paljud tahked kehad, näiteks klaas, on tegelikult vedelikud oma füüsikaliste omaduste poolest (need on isotroopsed) – kuigi, väga suure viskoossusega vedelik (voolab väga aeglaselt). Selline vedelik on tegelikult nn metastabiilses olekus – alajahutatud vedelik. Kui selline tahke aine sulab (muutub vedelaks, voolavaks), siis ei soojust ei eraldu, üleminek tahkest olekust vedelasse on pidev, mitte hüppeline.

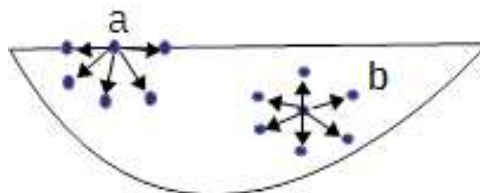


Joonis 19. a) Kristallides on aatomite vahel kaugkord. b) Vedelikes on aatomite vahel lähiskord.

Vastavalt Frenkeli teooriale toimub vedelikus molekulide soojusliikumine järgmiselt: molekul võngub oma tasakaaluasendi juures; kui energia läheb suuremaks (naabermolekulid annavad pisut energiat juurde) või naabermolekulid nihkuvad pisut, hüppab molekul järgmisse kohta, uude tasakaaluasendisse. Tänu molekulide suuremale liikuvusele vedelikus võrreldes kristallidega, toimub ka difusioon vedelikes märgatavalt kiiremini kui kristallides, st difusiooni mehhanism on sarnane difusiooniga gaasides.

Vedelikke iseloomustab nn **pindpinevusjõud**. Tänu sellele, et vedelikes on osakestevahelised kaugused väiksemad kui gaasis, siis üritavad kõik vedelik võtta kuju, mille korral maksimaalne hulk molekule oleks ümbritsetud teiste molekulidega (vt ka joonis 20). Vedeliku sees olevatele molekulidele mõjuvad igalt poolt võrdsed jõud, pinnal olevatele molekulidele mõjub jõud ainult vedeliku seest. Seetõttu üritatakse kõik molekulid tõmmata vedeliku sisse ning pinnale peaks jääma minimaalne hulk molekule. St, vedelik üritab võtta kuju, mille korral antud ruumala puhul oleks minimaalne pindala. Kui gravitatsioonijõud jätta arvestamata, võtaksid kõik vedelikud kera kuju. Kuivõrd pindpinevusjõud mõjuvad vaid piki vedeliku pinda ning selle tekitamisel mängivad rolli vaid pinnal olevad molekulid, siis praktikas võtavad kera kuju vaid väikesed vedeliku kogused (või kosmoses). Suur anumasse asetatud vedelik võtab anuma kuju, selle pind on sile.

Pindpinevusjõud on seotud ka nn pinnaenergiaga. Vedelik üritab võtta kuju, milles tema energia oleks minimaalne. Kui gaaside korral moodustas gaasi siseenergia gaasiosakeste kineetiliste energiatega summa, siis vedeliku korral tuleb arvestada nii osakeste kineetiliste energiatega kui ka vastastikmõju potentsiaalsete energiatega. Seetõttu üritab vedelik võtta kuju, milles potentsiaalne energia oleks minimaalne, sisuliselt tähendab see, et tema pindala oleks minimaalne (sel juhul on pinnal olevate molekulide kogu potentsiaalne energia minimaalne).

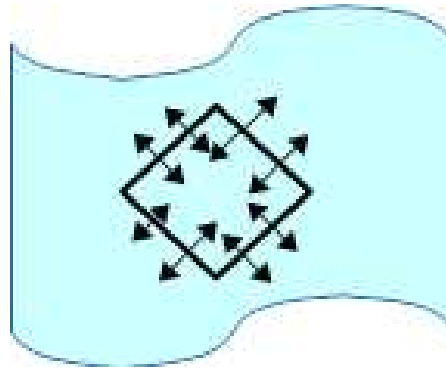


Joonis 20. Vedeliku pinnal (a) ning vedeliku sees (b) olevatele vedeliku molekulidele mõjuvad jõud.

Näiteks seebimull võtab kera kuju. Juhu, kui soovime seebimulli suuremaks puhuda, tuleb kulutada energiat mulli pindala suurendamiseks, see läheb pinna vaba energia suurendamisele.

4.6.1. Pindpinevusjõud.

Eraldame vedelikust mõtteliselt ühe osa kontuuriga (vt joonis 21). Eraldatud osa püüab kokku tõmbuda, kuid ülejäänud osa püüab seda tõmmata enda suunas, vastavalt Newtoni III seadusele sama suurte, vastupidiselt mõjuvate jõududega. Need jõud on suunatud piki pinda ning neid nimetatakse **pindpinevusjõududeks**.



Joonis 21. Kontuurile mõjuvad pindpinevusjõud.

Kontuuri pikkusühiku kohta tuleva jõu tähistame tähega σ . Seda suurust nimetatakse vedeliku **pindpinevusteguriks**, selle mõõtühikuks on N/m. Seega, kontuur pikkusega l mõjutab teist osa pindpinevusjõuga

$$F = \sigma l \quad . \quad (4.9)$$

Vedeliku pindpinevustegur sõltub tema koostisest, kuid ka temperatuurist. Tabelis 1 on toodud mõningate ainete pindpinevustegurid toatemperatuuril.

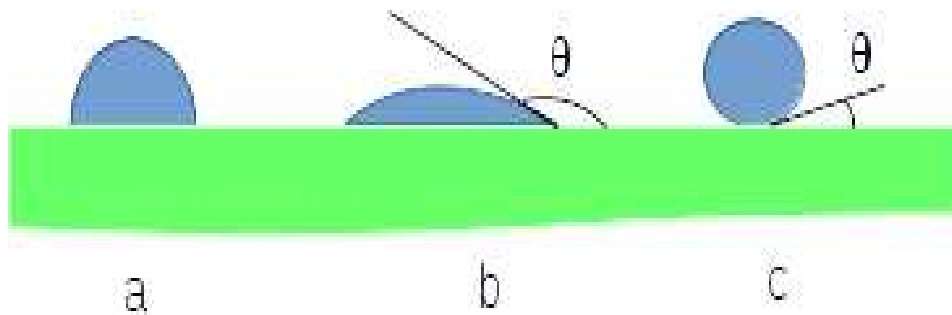
Vedelike pindpinevustegur väheneb temperatuuri tõusmisel. Kriitilisel temperatuuril muutub pindpinevustegur nulliks. Pindpinevustegurit saab vähendada ka lisandainetega – vee korral saab pindpinevustegurit vähendada näiteks pesupulbrite lisamisega, soola lisamisel pindpinevustegur suureneb.

Tabel 1. Vedelike pindpinevustegurid toatemperatuuril

Aine	Pindpinevustegur σ (N/m)
Elavhõbe	0,490
Vesi	0,073
Seebivesi	0,040
Piiritus	0,023
Eeter	0,020
Atsetoon	0,024
Ammoniaak	0,020

4.6.2 Vedeliku ja tahkise kokkupuutepinnal esinevad nähtused

Sarnaselt vedeliku molekulide vahel mõjuvate jõududega mõjuvad jõud ka vedeliku ning sellega kokkupuutes oleva tahkise vahel. Sõltuvalt sellest, kui suured on vedeliku ja tahkise molekulide vahel mõjuvad külgetõmbejõud võrreldes vaid vedeliku molekulide vahel mõjuvate jõududega, üritab vedelik pinnale rohkem laiali valguda (tahkise ja vedeliku molekulide vahel on suuremad külgetõmbejõud võrreldes vedelik-vedelik molekulide vaheliste jõududega) või vastupidi. Joonisel 22 on toodud mõned võimalustest, kuidas vedelik tahkise pinnal asetseb. Vedeliku ümberpaiknemist tahkisel nimetatakse **märgamiseks**.

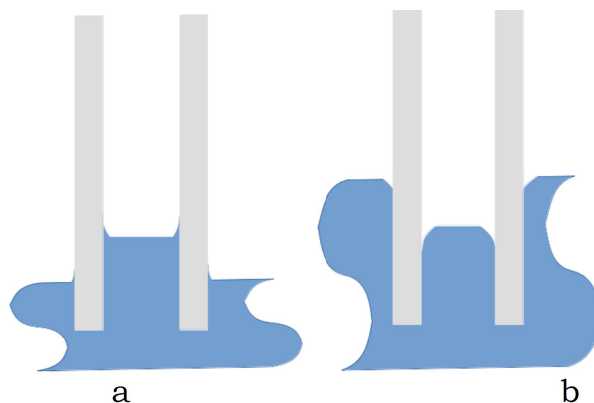


Joonis 22. Märgamine a) 'tavaline' märgamine, b) täielik märgamine, c) mittemärgamine.

Joonisel 22 b ja c on toodud ära märgamise piirinurk θ . Kui $\theta = 180^\circ$ (joonis 22b), siis on tegemist täieliku märgamisega – vedelik üritab tahkise pinnale võimalikult laiali valguda, Kui $\theta = 0^\circ$, siis on tegemist absoluutse mittemärgamisega – vedelik üritab jääda kera kujuga. Mittemärgamise näiteks on elavhõbe – laual olevad elavhõbedakuulikesed jäävad peaaegu kerakujuliseks (vaid gravitatsioon vajutav veidike lapikuks), st need ei märga laua pinda. Samas, piiritus valgub klaasi pinnale peaaegu täielikult laiali, st tegemist on täieliku märgamisega.

Tavaliselt vesi märgab klaasi hästi, kuid näiteks juhul, kui klaas on kaetud õlija kihiga või rasvaga, siis koguneb ka vesi sellele piiskadena, st ei märga klaasi (või nahka või lindudel sulgesid).

Märgamisega on seotud ka **kapillaarsuse** nähtus. Kapillaarsuseks nimetatakse vedeliku taseme muutust peenikest torudes või piludes (vt joonis 23).



Joonis 23. a) Kapillaarsus märgava vedeliku korral. b) Kapillaarsus mittemärgava vedeliku korral.

Peenikestes torudes ehk kapillaarides tõuseb märgav vedelik oma tavalisest tasemest kõrgemale tänu vedeliku pinna ja tahkise piirjoonel mõjuvale pindpinevusjõule, mis tõmbab vedeliku ülespoole kuni gravitatsioonijõud selle peatab, Mittemärgamise puhul on vastupidi – vedelik surutakse kapillaarides tavalisest vedeliku tasemest allapoole.

Ülesanded.

- 1.** Kui kõrgele tõuseb vesi kahe vertikaalselt asetatud paralleelse klaasplaadi vahel, kui nendevaheline kaugus on 0,5 mm. Eeldada, et märgamine on täielik. Vee pindpinevustegur on 0,072 N/m. Vee tihedus on 1000 kg/m³. Vaba langemise kiirendus $g=9,81 \text{ m/s}^2$.
- 2.** Veetorust tilgub külma vett 10 tilka minutis. Mitu korda on suurenenud või vähenenud vee pindpinevustegur, kui samast torust tilgub seda 12 tilka minutis?
- 3.** Kui kõrgele tõuseb vesi kapillaartorus, mille läbimõõt on 0,5 mm?
- 4.** Kalorimeetrisse soojusmahtuvusega 63 J/K valati 250 g õli temperatuuril 12°C. Kui õlisse lasti vasksilinder massiga 500g temperatuuril 100°C, kujunes lõpptemperatuuriks 33°C. Kui suur oli õli erisoojus katseandmete põhjal? Vase erisoojus on 380 J/(kg*K), vee erisoojus on 4190 J/(kg*K).
- 5.** Kolbi, milles on 600g vett temperatuuril 10°C, soojendatakse piirituslambil. Lambi kasutegur on 35%. Millise aja möödudes hakkab vesi keema ja kui palju vett muutub auruks igas sekundis, kui ühes minutis põleb 2 g piiritust? Kolvi soojusmahtuvus on 100 J/K, vee aurustumissoojus on 2,25 MJ/kg, piirituse kütteväärtus on 29 MJ/kg.
- 6.** Anumasse, milles on 1,5 kg vett temperatuuril 15°C, juhitakse 200g veeauru temperatuuril 100°C. Kui suur on segu lõpptemperatuur?

V Termodünaamika alused

5.1. Soojusmasin. Soojusmasina kasutegur

Vaatle siinkohal olid soojusülekandega seonduvad protsesse ja seaduspärasusi. Termodünaamika uuris alguses, kuidas muuta soojust tööks, st. kuidas muuta siseenergia (auru energia) mehaaniliseks tööks. Sellest on tuletatud üldised termodünaamika seaduspärasused, mida rakendatakse nii füüsikas, keemias, bioloogias ning tehnikas. Termodünaamika uurimisvaldkonna alla ei kuulu kehade molekulaarne struktuur ja siseehitus.

Klassikalise termodünaamika aluseks on 2 printsiipi (vahel tuuakse neid siiski 3).

Termodünaamika I printsiip:

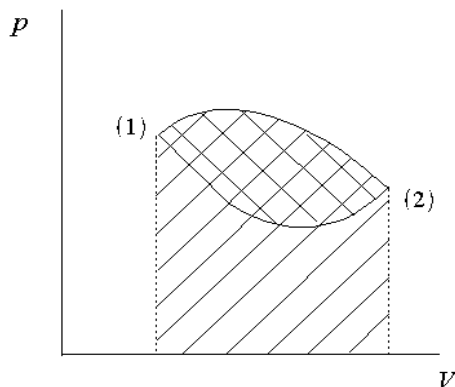
Süsteemile antud soojushulk ΔQ läheb süsteemi siseenergia muuduks ΔU ning töö A tegemiseks välisjõudude vastu:

$$\Delta Q = \Delta U + A \quad . \quad (5.1)$$

Pööratav protsess - protsess, mida saab teostada algele suunale vastupidises suunas nii, et süsteem läbib kõik samad olekud, mis pärisuunas, kuid vastupidises järjekorras.

Kuivõrd süsteemi oleku fikseerimiseks peab süsteem kui tervik olema tasakaalulises olekus, siis on läbib süsteem nii päri- kui ka vastusuunas tasakaaluliste olekute jada, st protsess on tasakaaluline. Seega, pööratav protsess on tasakaaluline protsess. Pöörataval protsessil on järgmine omadus: kui süsteemi üleminekul olekust (1) olekusse (2) saab süsteem soojushulga ΔQ ning teeb tööd A , siis vastupidises suunas minnes (2) $\rightarrow$ (1) annab süsteem ära soojushulga $\Delta Q' = -\Delta Q$ ning välisjõud teevad tööd $A' = -A$. Seega, pööratava protsessi (1) $\rightarrow$ (2) $\rightarrow$ (1) järel jäävad süsteemi ümbritsevad kehad 'muutumatuks'.

Ringprotsessiks ehk tsüklik (ehk tsükliliseks protsessiks) nimetatakse protsessi, mille korral pöördub protsess algolekusse tagasi (üldjuhul pöördub algolekusse tagasi teist teed pidi). pV -, pT - ja TV -graafikutel kujutab tsükli kinnine kõver. Tsüklilise protsessi näide on toodud joonisel 24.



Joonis 24. Tsükliline protsess olekust (1) parameetritega T_1, p_1, V_1 olekusse (2) parameetritega T_2, p_2, V_2 mööda ülemist kaart, ning olekust (2) olekusse (1) mööda alumist teed.

Üleminekul olekust (1) olekusse (2) teeb gaas tööd $A_{12} = \int_{(1)}^{(2)} p(V) dV$. Geomeetriliselt on see töö võrdne V -telje ning (ülemise) kõvera (1)-(2) vahele jääva kõvertrapetsi pindalaga. Üleminekul olekust (2) olekusse (1) teeb gaas tööd $A_{21} = \int_{(2)}^{(1)} p(V) dV$. Kuivõrd gaasi ruumala väheneb, siis on töö negatiivne. Geomeetriliselt on tehtud töö A_{21} absoluutväärtuselt võrdne V -telje ning (alumise) kõvera (2)-(1) vahele jääva kõvertrapetsi pindalaga. Kogu tsükli vältel tehtav töö on $A = A_{12} + A_{21} = |A_{12}| - |A_{21}|$, joonisel 24 on tsükli vältel tehtav töö geomeetriliselt võrdne ruudulise ala pindalaga.

Kui soojusmasin töötab tsükliliselt, siis teeb soojusmasin ümbritsevate kehadega pidevalt tööd (või tehakse temaga tööd). Tsükli lõpuks on jäävaks suuruseks olekufunktsioon - siseenergia.

Kõik soojusmasinad - aurumasinad, bensiini- ja diiselmootorid vms - töötavad mingi tsükli e ringprotsessi alusel. Kõige lihtsam tsüklil on näiteks selline - tööd tegev gaas paisub ruumalast V_1 ruumalani V_2 , seejärel surutakse taas kokku tagasi. Et gaasi poolt tsükli jooksul tehtav töö oleks positiivne, peab rõhk paisumisel olema suurem kui kokkusurumisel. St, et paisumisel tuleb töötavat gaasi soojendada - tänu gaasi siseenergia suurenemisele on rõhk suurem, kokkusurumisel tuleb gaasi jahutada.

Rakendame termodünaamika I seadust tsüklilise protsessi korral:

- tsükli esimeses osas saab süsteem soojushulga: $\Delta Q_{12} = U_2 - U_1 + A_{12}$
- tsükli teises osas annab süsteem soojushulga ära, st saab negatiivse soojushulga: $-\Delta Q_{21} = U_1 - U_2 + A_{21}$.

Liites need võrdused kokku saame süsteemi poolt tsükli vältel tehtud kogutöö

$$A = A_{12} + A_{21} = Q_{12} - Q_{21} \quad (5.2)$$

Soojus(jou)masinaks nimetatakse perioodiliselt töötavat masinat, mis teeb tööd väljastpoolt saadava soojuse arvelt.

Termodünaamika I seaduse üks formuleeringutest: pole võimalik ehitada soojusmasinat, mis teeks rohkem tööd, kui talle väljastpoolt energiat juurde antakse.

Kogu juurdeantav energia eilähe tööks. Soojusmasina kasutegur on masina poolt tehtud (kasuliku) töö A ja juurdeantava soojushulga Q_{12} suhe:

$$\eta = \frac{A}{Q_{12}} = \frac{Q_{12} - Q_{21}}{Q_{12}} \leq 1 \quad (5.3)$$

Sageli tähistatakse $Q_s = Q_1 \equiv Q_{12}$ - soojendaja poolt kehale antav soojushulk; $Q_k = Q_2 \equiv Q_{21}$ - kehalt jahutajale antav soojushulk.

5.2. Termodünaamika II printsiip, ideaalne soojusmasin. Külmkapp ja soojapump

A Termodünaamika II printsiibi mõned formuleeringud:

1) Ei ole võimalik selline protsess, mille **ainus** lõpptulemus oleks soojuse üleminek külmemalt kehalt soojemale.

Soojuse ülekandmine külmemalt kehalt soojemalt on võimalik, kuid sel juhul peab mingi masin tegema tööd soojuse ära võtmiseks külmemalt kehalt, st ümbritsevates kehaes toimub muutus - lõpptulemuseks on soojuse ülekandmine külmemalt kehalt soojemale ja masina poolt ümbritsevas keskkonnas teostatud muutus. Selliselt toimivad näiteks külmkapp ja soojapump.

2) On võimatu selline protsess, mille ainus lõpptulemus oleks soojuse võtmine mingilt kehalt ja selle **täielik** muundamine tööks.

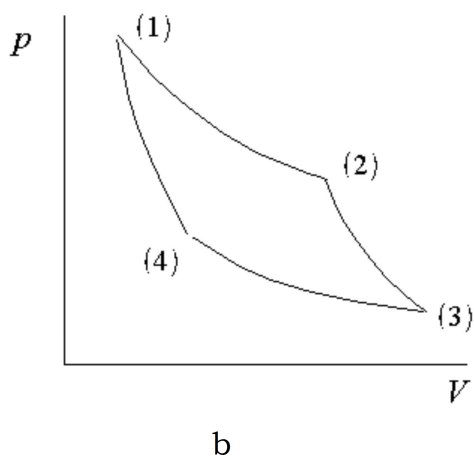
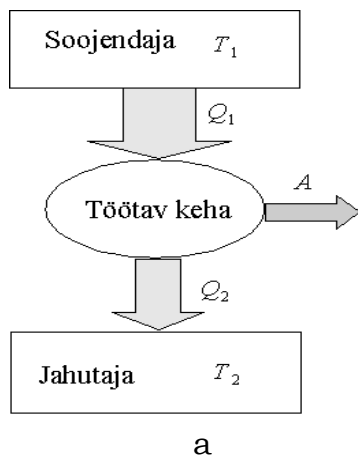
Ideaalne gaas paisub soojendamisel ning teeb seejuures tööd - kogu juurdeantav soojushulk võib minna paisumisel tehtud tööks, kuid - gaasi ruumala on suurenenud, st juurdeantava soojushulga muutmine tööks ei ole ainus lõpptulemus. Teisalt, kui soojusmasin töötab tsükli alusel, siis toimub vahepeal soojushulga Q_2 andmine külmemale kehale, st kogu juurdeantav soojushulk ei lähe tööks.

B Carnot' tsükkel.

Olgu meil kaks soojusreservuaari temperatuuridega T_1 ja T_2 , kusjuures $T_1 > T_2$. Eeldame, et mõlema reservuaari soojusmahtuvused on lõpmata suured, st soojuse juurdeandmisel reservuaarile või reservuaarist võtmisel nende temperatuur ei muutu. Vaatame, kuidas sel juhul pööratavat protsessi käsitleda.

Tsükli erinevates osades on töötava keha temperatuur erinev - soojuse saamisel soojendajalt (reservuaarilt temperatuuriga T_1) on keha temperatuur T_1 ning soojuse andmisel jahutajale on keha temperatuur T_2 - vastasel juhul ei saa protsess olla pööratav (et soojus üle kanduks peab temperatuuride erinevus muidugi olema, olgu see väga väike erinevus). Seega võime eeldada, et soojusvahetuse protsess on isotermiline.

Protsessi osadel, mil keha jahtub või soojeneb, soojusvahetust toimuda ei tohi, st need protsessi osad on adiabaatilised. Sellise tsükli - isotermiline-adiabaatiline-isotermiline-adiabaatiline - graafik on toodud joonisel 25. Sellist tsükli nimetatakse Carnot' tsüklik.



Joonis 25. a) Soojusmasina üldine skeem - töötav keha koos soojusreservuaaridega. Soojendaja annab soojushulga Q_1 töötavale kehale, mis annab soojushulga Q_2 jahutajale tehes seejuures tööd A . b) Carnot' tsükkel (1)-(2) - isotermiline paisumine; (2)-(3) - adiabaatiline paisumine; (3)-(4) - isotermiline kokkutõmbumine; (4)-(1) - adiabaatiline kokkutõmbumine. Lähemaid selgitusi vaata tekstist.

Joonisel 25b on toodud Carnot' tsükkel pV -teljestikus. (1)-(2) - töötav keha (gaas) paisub isotermiliselt temperatuuril T_1 saades juurde soojushulga Q_1 . (2)-(3) - töötav keha paisub adiabaatiliselt, st soojusvahetust ei toimu. Keha temperatuur langeb T_2 -ni. (3)-(4) - gaas surutakse kokku isotermiliselt temperatuuril T_2 , kusjuures keha annab jahutajale soojushulga Q_2 . (4)-(1) - gaas surutakse kokku adiabaatiliselt - soojusvahetus puudub - temperatuur tõuseb T_1 -ni.

Saab näidata, et kõigi Carnot' tsükli alusel toimivate soojusmasinate kasutegurid on võrdsed,

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (5.4)$$

Saab ka näidata, et soojusmasina kasutegur on maksimaalne, kui see töötab pööratava protsessi alusel. St, Carnot' tsükli alusel töötava soojusmasina kasutegur on maksimaalne. Selline protsess on idealiseeritud. Reaalsete soojusmasinate kasutegur $\eta_{real} = \frac{A}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$.

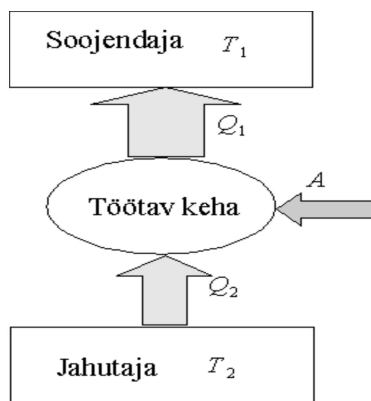
C Külmkapp ja soojapump

Külmkapi ja soojapumba põhimõtteskeem on toodud joonisel 26. Külmkapi korral on jahutajaks külmkapis olev õhk, esemed kapis; ning soojendajaks väliskeskkond. Töötavaks kehaks on mootor koos gaasisüsteemiga. Gaasiga tehakse tööd (näiteks Joule'i-Thomsoni efekti kasutades), mille tulemusena võetakse tsükliliselt külmkapi sisemusest energiat Q_2 ning soojendajale antakse soojushulk $Q_1 = A + Q_2$. Samamoodi - soojapumba korral võetakse sooja kas välisõhust või Maa sisemusest, temperatuuriga T_2 , ning antakse edasi toaõhule, temperatuuriga T_1 , kusjuures $T_1 > T_2$. Külmkapi korral arvestatakse külkapi efektiivsust - mitu korda ületab külmkapilt ära võetav soojushulk äravõtmiseks vajaliku töö

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \quad (5.5)$$

Sarnaselt ideaalsele soojusmasinale võib ka antud juhul välja tuua ideaalse külmkapi efektiivsuse:

$$\varepsilon_{id} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (5.6)$$



Joonis 26. Külmkapi ja soojapumba põhimõtteskeem. Soojust võetakse tänu töötava keha poolt läbiviidud tööle külmemalt kehalt ning antakse edasi soojemale kehale.

Soojapumba korral on kasulikuks energiahulgaks soojendajale ehk toaõhule antav soojushulk ning seetõttu arvutatakse soojapumba efektiivsust järgmiselt:

$$\varepsilon = \frac{Q_1}{A} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} \quad (5.7)$$

ning ideaalse soojapumba efektiivsus on

$$\varepsilon_{id} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \quad .$$

5.3. Entroopia

5.3.1. Clausiuse võrratus. Entroopia muut ja termodünaamika II printsiip

Alapunktist 5.2B selgus, et soojusmasina kasutegur

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_2} = \eta_{id} \quad , \quad (5.8)$$

kus 5.8) saame

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1} \quad , \text{ st } \quad \frac{Q_2}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1} \quad . \quad (5.9)$$

Arvestame, et kui süsteem annab ära soojushulga Q_2 , siis võime öelda, et ta saab negatiivse soojushulga $Q_2' = -Q_2$. Seega võime võrratuse (5.9) kirjutada ümber

järgmiselt:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} \leq 0. \quad (5.10)$$

Võrratust (5.10) nimetatakse Clausiuse võrratuseks (Clausiuse võrratuse erijuhtum). Suurust $\frac{Q}{T}$ nimetatakse taandatud soojushulgaks. Antud võrratuses kehtib võrdusmärk vaid pööratavate protsesside korral, mittepööratavate protsesside korral on taandatud soojushulkade summa väiksem nullist. Võime vaadelda vaadelda pööratavate protsesside tsükli ka üldisemal juhul - eeldame, et tsükli jooksul on iga väike lõik, mille korral süsteemi temperatuur on peaaegu konstantne, pööratav (võime eeldada, et tsükli jooksul on süsteem vastastikmõjus terve hulga reservuaaridega), siis võime kirjutada

$$\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \leq 0,$$

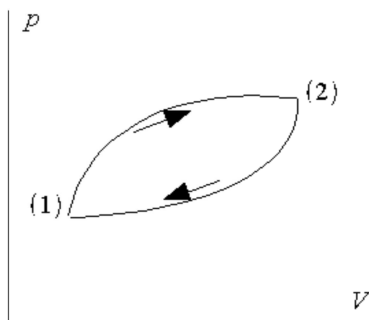
kus T_i on süsteemi temperatuur väikesel lõigul ning δQ_i on süsteemi poolt saadud soojushulk sel lõigul ning summa on võetud üle kogu tsükli. Siin tuleb silmas pidada, et kui süsteem annab soojust ära, siis süsteemi poolt saadud soojushulk on tegelikult negatiivne. Kui vaatleme tsükli kui järjestikuste tasakaaluliste olekute jada (kvaasitasakaaluline protsess), siis võime tükeldada tsükli järjest väiksemateks ja väiksemateks osadeks, st summa asemele tuleb integraal üle tsükli:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (5.11)$$

Toodud võrratust nimetatakse Clausiuse võrratuseks üldjuhul. Temperatuuri T all tuleb siin mõista süsteemi temperatuuri (mis erinevatel tsükli osadel võib võrrelda erinevate väliskeskkonna osade temperatuuriga).

5.3.2. Entroopia

Oletame, et tsükli jooksul süsteemi poolt läbiviidav protsess on pöörduv. Sel juhul on võib protsess (antud juhul täistsükkel) toimuda nii pärisuunas kui ka vastassuunas. (vt joonis 27). Mõlemal juhul peab kehtima Clausiuse võrratus (5.11). Soojushulk δQ on süsteemi poolt tsükli väikeses lõigus saadav soojushulk. Tsükli läbimisel vastassuunas annab süsteem samas lõigus energiat ära, st vastupidises suunas saadud soojushulk $\delta Q' = -\delta Q$.



Joonis 27. Pöörduvate protsesside korral võib süsteem läbida tsükli nii pärisuunas (1)-(2)-(1) joonisel toodud jooni pidi, kuid ka vastassuunas. Mittepöörduvate protsesside korral pole vastassuunas tsükli läbimine võimalik.

Kuivõrd peavad samaaegselt kehtima nii $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ kui ka $\oint \frac{\delta Q'}{T} \leq 0$, st $-\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$, siis on see võimalik vaid juhul, kui

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (5.12)$$

Seega kehtib pöörduvate protsesside korral võrdus (5.12): integraal taandatud soojushulgast üle kogu tsükli on võrdne nulliga.

Vaatleme nüüd taas protsessi (1)-(2) (mitte enam tsükli). Süsteem saab olekust (1) olekusse (2) minna üle paljusid erinevaid teid pidi, vaatleme neist vaid kahte võimalust I: (1)-(2) ülemist trajektoori pidi (joonis 27 ülemine kaar) ning II: alumist teed pidi (joonis 27 alumine kaar). Pöörduva protsessi korral kehtib võrdus (4.12). Kasutades integraali omadusi, võime kirjutada

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{(1)I}^{(2)I} \frac{\delta Q}{T} + \int_{(2)II}^{(1)II} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(1)I}^{(2)I} \frac{\delta Q}{T} - \int_{(1)II}^{(2)II} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (5.13)$$

Viimasest võrdusest saame

$$\int_{(1)I}^{(2)I} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(1)II}^{(2)II} \frac{\delta Q}{T} \quad (5.15)$$

Kuivõrd me oleme valinud protsessid, mille käigus süsteem läheb olekust (1) olekusse (2) suvaliselt, võib öelda, et pöörduvate protsesside puhul ei sõltu integraal taandatud soojushulgast üleminekul süsteemi olekust (1) olekusse (2) valitud protsessist (ülemineku teest), st antud suurus on olekufunktsioon, mida nimetatakse süsteemi *entroopiate* vaheks ehk entroopia muuduks.

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q}{T} \quad (5.16)$$

Seosega (5.16) on defineeritud entroopia muut pöörduvate protsesside korral.

Entroopia omadused:

1. Süsteemi entroopia on määratud vaid aditiivse (ehk otsaliidetava) konstandi täpsusega.
2. Entroopia on aditiivne suurus. Olgu süsteem moodustatud alamsüsteemidest, mille temperatuurid on omavehel võrdsed. Siis süsteemi koguentroopia on võrdne alamsüsteemide entroopiate summaga.
3. Soojusvahetuse puudumisel on entroopia muutus tasakaalulises (ehk pöörduvas) protsessis võrdne nulliga.

Kuivõrd $ds = \frac{\delta Q}{T} = 0$, siis ka $ds = 0$ ning $\Delta s = \int ds = 0$.

4. Jääval ruumalal on entroopia muut monotoonselt kasvav funktsioon süsteemi siseenergiast.

Lähtume termodünaamika I seadusest: $\delta Q = dU + \delta A$, kuivõrd $V = \text{const}$, siis $\delta A = 0$ ning $dU = \delta Q = T ds > 0$. Seega $ds = \frac{dU}{T}$. Kuivõrd temperatuur on alati positiivne, siis siseenergia kasvamisel ($dU > 0$) kasvab ka entroopia ning

siseenergia kahanemisel kahaneb ka entroopia.

5. Kui on teada süsteemi siseenergia sõltuvus süsteemi entroopiast ja ruumalast $U=U(s,V)$, siis on teada homogeense keha kõik termodünaamilised omadused.

Ideaalse gaasi entroopia

Leiame ideaalse gaasi entroopia (ja entroopia muudu) lähtudes entroopia definitsioonvalemist

$$ds = \frac{\delta Q}{T} \quad (5.17)$$

ning termodünaamika I seadusest

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - p dV .$$

Saab näidata, et ideaalse gaasi siseenergia on

$$s = N \left[C + k \ln \left(\frac{T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}}{p} \right) \right] , \quad (5.18)$$

kus p on ideaalse gaasi rõhk, k on Boltzmanni konstant, N on gaasi osakeste arv ning $\gamma = \frac{i+2}{i}$, kus i on molekuli vabadusastmete arv. C on konstant. Kuivõrd i on määratud molekuli struktuuriga, võime väita, et ideaalse gaasi korral annab entroopia infot ka aine mikroskoopilise ehituse kohta.

Termodünaamika II seadus

Isoleeritud termodünaamilise süsteemi entroopia muut mistahes protsessi korral on suurem nullist:

$$\Delta s \geq 0 .$$

Entroopia muut protsessi käigus on võrdne nulliga vaid pööratavate protsesside korral. Iga süsteem, mis läheb mittetasakaalulisest olekust üle tasakaalulisse olekusse suurendab entroopiat. Näiteks - kui panna soojuslikult isoleeritud anumasse kokku erinevatel temperatuuridel kehad, siis ajapikku nende temperatuurid võrdsustuvad - süsteem läheb üle tasakaaluolekusse. Entroopia on selle protsessi käigus suurenenud.

Entroopia on protsesside pööratavuse mõõt, näitab protsesside toimumise iseeneslikku suunda.

5.3.3. Entroopia statistiline interpretatsioon

Boltzmann näitas entroopia tähendust ka mikroskoopiliselt tasandilt lähtudes. Süsteemi üks ja sama olek võib realiseeruda erinevate mikroolekute kaudu. Näiteks süsteemi siseenergia võib olla sama erinevate mikroolekute korral – alamsüsteemide siseenergiad võivad olla erinevad, kuid nende summa on sama. Erinevad olekud realiseeruvad erineva tõenäousega. TD II seadus evõib formuleerida ka järgmiselt:

Iseenda hoolde jäetud süsteem läheb vähema tõenäosusega olekust üle suurema tõenäosusega olekusse. Termodünaamlise oleku statistilise kaalu W abil on süsteemi entroopia avaldatav järgmiselt:

$$s = k \ln W, \quad (5.19)$$

kus k on Boltzmanni konstant.

Selgitame entroopia statistilist tähendust ning statistilise kaalu mõistet järgmise näite abil.

Olgu meil süsteem, millel on 5 alamsüsteemi, mis kõik võivad olla viies erinevas olekus siseenergiatega $E_1 = E_0$, $E_2 = 2E_0$, $E_3 = 3E_0$, $E_4 = 4E_0$, $E_5 = 5E_0$. Olgu süsteemi kui terviku siseenergia $15E_0$ ning eeldame, et süsteemide vahel ei ole mingeid vastastikmõjusid (puudub alamsüsteemide vahel mõjuv jõud ning sellest tingitud potentsiaalne energia). Sellise koguenergiaga olekuid on võimalik realiseerida mitmel erineval viisil. Üks võimalus – kõigil alamsüsteemidel on energia võrdne $E(i) = 3E_0$, siis kogusüsteemi energia on $E = E(1) + E(2) + E(3) + E(4) + E(5) = 15E_0$. Antud oleku statistiline kaal on

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!}, \quad (5.20)$$

kus N on alamsüsteemide arv, N_i on esimeses olekus olevate alamsüsteemide arv, N_2 on teises olekus olevate alamsüsteemide arv jne. Meil on võimalikud 5 olekut, seega $n=5$. Kuivõrd kõik alamsüsteemid on olekus 3, siis $N_1 = N_2 = N_4 = N_5 = 0$ ning $N_3 = 5$. Seega saame antud oleku statistiliseks kaaluks

$$W = \frac{5!}{0!0!5!0!0!} = 1.$$

Antud olekule vastava entroopia võime leida valemi (5.19) abil.

Teine realisatsioon: $N_1 = N_5 = 0$, $N_2 = N_4 = 1$, $N_3 = 3$. Siis

$$W = \frac{5!}{0!1!3!1!0!} = \frac{120}{6} = 20.$$

Kolmas realisatsioon: $N_1 = N_5 = 0$, $N_2 = N_4 = 2$, $N_3 = 1$. On lihtne leida, et sel juhul $W = 30$. Neljas realisatsioon: $N_1 = N_2 = N_3 = N_4 = N_5 = 1$. Sel juhul $W = 120$. Kuivõrd antud oleku statistiline kaal on suurim vaadeldud võimalustest, siis ka selle süsteemi entroopia on suurim. Seega, vastavalt termodünaamika II seadusele läheb süsteem üle antud olekusse.

Ülaltood juhtum on analoogiline näiteks gaasi osakestega gaasikogumis. Kui algselt oleks kõik osakesed ühe ja sama energiaga, siis pärast pörkeid läheb süsteem olekusse, kus osa osakesi on keskmisest madalama, osa suurema energiaga olekutes – nende kiirused alluvad Maxwelli jaotusele, vastavalt on ka siis keskmise kineetilise energiaga osakesi kõige rohkem, kuid ka teiste energiatega osakesi on palju.

Entroopiat saab siduda ka süsteemi korra ja korrapäratusega. Võib öelda, et süsteem läheb suurema korraga olekust olekusse, kus selle korrapära on väiksem (ja entroopia suurem). Ülaltoodud näite korral on suure korrapäraga olek, kui kõigil osakestel on üks ja seesama energia, suurim korrapäratust aga vastab Maxwelli jaotusele.

Teine näide on seotud ruumilise korrapäraga. Laseme näiteks tinditilga vette.

Algul on see tihedalt ühes kohas koos ja hakkab siis varsti tänu difusioonile laiali valguma. Ka see on seotud entroopia suurenemise ja korrapära vähenemisega.