

REAALSED GAASID

§ 117. GAASIDE KÕRVALEKALDUMINE IDEAALSUSEST

Nagu juba mainitud, kirjeldab võrrand (98.14)

$$pV = \frac{m}{\mu} RT$$

reaalsete gaaside käitumist üsna hästi mitte eriti suuritel rõhkudel ja küllalt kõrgetel temperatuuridel. Rõhu suurenedes ja temperatuuri langedes esinevad olulised kõrvalekaldumised sellest võrrandist. Tabeli 10 teises veerus on toodud korrutise pV väärtused niisuguse lämmastikuhulga puhul, mille ruumala normaaltingimustes on üks liiter. Nimetatud väärtused vastavad erinevatele rõhkudele ühel ja samal temperatuuril 0°C .

Tabel 10

p , at	pV , at·l	$\left(p + \frac{a'}{V^2}\right)(V - b')$, at·l
1	1,000	1,000
100	0,994	1,000
200	1,048	1,009
500	1,390	1,014
1000	2,069	0,893

Vastavalt võrrandile (98.14) peab korrutis pV jääval temperatuuril olema konstantne. Tegelikult, nagu tabelist näha, esinevad juba rõhkudel ~ 200 at märgatavad kõrvalekaldumised, mis rõhu suurenedes pidevalt kasvavad ning rõhkudel 1000 at ja enam ületavad 100%. Niisugused hälbed ei ole midagi imelikku, sest võrrandi (98.14) tuletamisel jätsime arvestamata molekulide mõõtmed ja nende interaktsiooni mistahes kaugusel üksteisest. Rõhu kasvades aga gaasi tihedus suureneb ning molekulide keskmine vahekaugus väheneb, seepärast hakkavad olulist osa mängima nii molekulide ruumala kui ka nende interaktsioon.

Vastavalt meie arvutustele (vt. § 92) on molekulide joonmõõtmete suurusjärk 10^{-8} cm. Võttes molekuli raadiuseks 10^{-8} cm, saame molekuli ruumala väärtuseks

$$\frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \approx 4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

Järelikult on 1 cm^3 -s normaaltingimustes olevas gaasis sisalduvate molekulide ruumala umbes

$$4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \cdot 2,7 \cdot 10^{19} \approx 10^{-4} \text{ cm}^3.$$

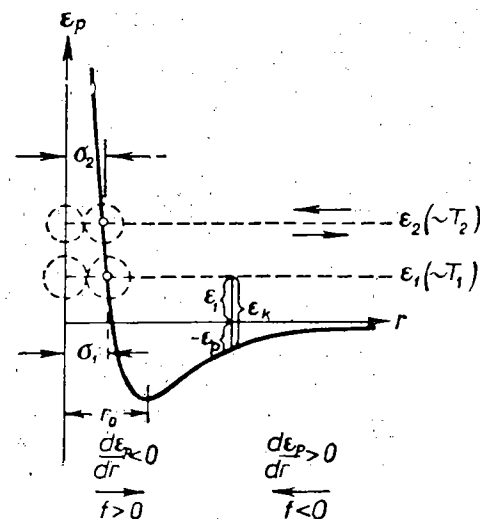
Selle ruumala võime jätta arvestamata, võrreldes gaasi ruumalaga (1 cm^3).

Kui gaas alluks võrrandile (98.14), siis rõhu kasvades 5000 at-ni suureneks tema tihedus 5000 korda ning 1 cm^3 -s sisalduvate molekulide ruumala oleks $10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot 5 \cdot 10^3 = 0,5 \text{ cm}^3$. Seega täidaksid molekulid ise poole gaasi koguruumalast. Molekulide liikumiseks jääv ruum oleks siis kaks korda väiksem kui atmosfäärirõhul. Täiesti arusaadav, et niisugustes tingimustes rõhu ja ruumala pöördvõrdelisus paika pidada ei saa.

Molekulide interaktsiooni iseloomu saame kõige paremini näidata joonisel 264 esitatud kõvera abil, mis kujutab kahe molekuli potentsiaalset energiat nende tsentrite vahekauguse r funktsioonina. Kõvera konstrueerimisel on võetud nulliks kahe molekuli potentsiaalne energia, kui molekulid on lõpmata kaugel teineteisest, s.t. kui nende vahel puudub igasugune interaktsioon. Järelikult läheneb kõver r kasvades asümptootiliselt r -teljele.

Selle järgi, kuidas potentsiaalne energia sõltub molekulidevahelisest kaugusest, on võimalik määrata molekulide vahel mõjuvat jõudu. Selleks tuleb kasutada mehaanikast tuntud seost

$$f_r = - \frac{\partial \epsilon_p}{\partial r}.$$



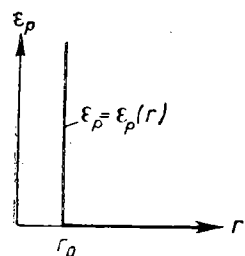
Joon. 264

Miinusmärk peegeldab asjaolu, et molekulide vahel mõjuvad jõud püüavad viia molekule minimaalse potentsiaalse energiaga asendisse. Järelikult mõjuvad molekulide vahel r_0 -st suuremate kauguste korral tõmbejõud ning r_0 -st väiksemate kauguste korral tõukejõud. Kõvera tõus antud kohas määrab jõu väärtuse.

Vaatleme kõvera ε_p abil molekulide lähenemis-(põrke-)protsessi. Asetame mõttes ühe molekuli tsentri koordinaatide alguspunkti, teise tsentrit kujutame liikuvana mööda r -telge. Oletame, et teine molekul lendab esimese suunas lõpmatuselt ning et tema kineetilise energia esialgne väärtus oli $\varepsilon_k = \varepsilon_1$. Lähenedes esimesele molekulile, liigub ta tõmbejõudude mõjul suureneva kiirusega. Selle tulemusena kasvab ka molekuli kineetiline energia. Kuid süsteemi koguerenergia $\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$ jääb muutumatuks (kahest molekulist koosnev süsteem on isoleeritud) ning tema väärtus on ε_1 , sest potentsiaalne energia ε_p samal ajal kahaneb. Kui molekul läbib punkti koordinaadiga r_0 , asenduvad tõmbejõud tõukejõudega ja molekul hakkab ruttu kiirust kaotama (tõukumispiirkonnas on kõvera ε_p tõus suur). Hetkel, kui potentsiaalne energia ε_p saab võrdseks süsteemi koguer energiaga ε_1 , muutub molekuli kiirus nulliks. Sel hetkel on molekulid maksimaalselt lähedal teineteisele. Minimaalset kaugust d_1 , milleni saavad läheneda molekulide tsentrid, nimetatakse molekuli efektiivdiameetriks. Pärast osakese seiskumist kordub kõik vastupidises järjekorras: algul liigub molekul tõukejõudude mõjul kiirenevalt, läbinud punkti kaugusega r_0 satub ta liikumist pidurdavate tõmbejõudude mõjupiirkonda ning eemaldub lõpmatusse, omandades esialgse kineetilise energia varu ε_1 .

Jooniselt 264 võib näha, et juhul, kui molekul alustab oma liikumist lõpmatuselt suurema energiavaruga ε_2 , on minimaalne kaugus d_2 molekulide vahel väiksem. Seega sõltub molekulide efektiivdiameeter nende keskmisest energiast ning järelikult ka temperatuurist. Temperatuuri tõustes molekulide efektiivdiameeter d väheneb, mistõttu kasvab molekulide vaba tee keskmine pikkus λ (vt. (111.7)).

Ideaalse gaasi olekuvõrrandi tuletamisel oletatud molekulide interaktsiooni iseloom vastab joonisel 265 kujutatud potentsiaalse



Joon. 265

energia graafikule. Kaugustel, mis ületavad r_0 , on ε_p konstantne, seega jõud on võrdne nulliga. $r = r_0$ puhul kasvab ε_p lõpmata suureks, moodustades potentsiaalibarjääri, mis takistab molekulide tsentrite lähene- mist r_0 -st väiksemate kaugusteni. Niisugune lihtsustatud ettekujutus on lubatav, kui keskmine kaugus gaasimolekulide vahel on küllalt suur: r suurte väärtuste puhul on ε_p kõver väga väikese tõusuga, seega $\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial r} \approx 0$.

Sedamööda, kuidas molekulide keskmine

vahekaugus väheneb, s.o. gaasi tihedus kasvab, suureneb ka molekulidevaheliste tõmbejõudude osatähtsus. Samal ajal, nagu eespool nägime, väheneb see ruumiosa, milles molekulid liikuda saavad.

Kõigest öeldust järeldub, et võrrand, mis kirjeldaks õigesti gaasi käitumist suurtel tihedustel, peab arvestama, esiteks, molekulidevahelisi tõmbejõudusid ning, teiseks, molekulide ruumala lõplikkust.

§ 118. VAN DER WAALSI VÕRRAND

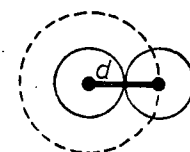
Paljude reaalsete gaaside käitumise kirjeldamiseks esitatud võrrandite hulgast on kõige lihtsamaks ning sealjuures küllalt hästi sobivaks osutunud van der Waalsi võrrand. See võrrand on saadud parandusliikmete lisamisega ideaalse gaasi olekuvõrrandisse $pV_{km} = RT$ ning tal on järgmine kuju:

$$\left(p + \frac{a}{V_{km}^2}\right)(V_{km} - b) = RT, \quad (118.1)$$

kus p on väljastpoolt gaasile avaldatav rõhk (võrdne gaasi rõhuga anuma seintele), a ja b — eksperimentaalselt määratavad ning eri gaaside puhul erineva väärtusega van der Waalsi konstandid. Kui rõhk on avaldatud njuutonites ruutmeetri kohta ning ruumala kuupmeetrites kilomooli kohta, siis on van der Waalsi konstantide dimensioonid a -l $\text{Nm}^4/\text{kmol}^2$ ning b -l m^3/kmol . Mõnikord avaldatakse konstant a ka $\text{at} \cdot \text{l}^2/\text{mol}^2$ -des ning konstant p l/mol-des.

Konstant b määrab selle osa gaasiga täidetud ruumalast, mis jääb molekulidele nende lõplike mõõtmete tõttu kättesaamatuks. See konstant on võrdne ühes kilomoolis sisalduvate molekulide neljakordse ruumalaga. Niisuguse tulemuseni jõuame järgmiste kaalutluste varal. Olgu anumas ainult kaks molekuli. Ühe molekuli tsenter saab läheneda teise tsentrile kuni molekuli diameetri d kaugusele (joon. 266). Seega jääb kummagi molekuli tsentri jaoks kättesaamatuks sfääriline ruum raadiusega d , s.o. kaheksa molekuli ruumalaga võrdne ruum, ühe molekuli kohta seega molekuli neljakordne ruumala. Et molekulid põrkuvad reeglina kahekaupa (kolme ja enama molekuli üheaegse põrkumise tõenäosus on ääretult väike), siis peab selline arutluskäik paika iga molekulipaari puhul. Siit järeldubki, et igale gaasimolekulile jääb kättesaamatuks ruumiks neljakordne ühe molekuli ruumala, kõikide molekulide jaoks on see kõikide molekulide summaarse ruumala neljakordne.

Parandusliige a/V_{km}^2 väljendab siserõhku p_i , mille tingib molekulide tõmbumine. Kui molekulide interaktsioon äkki lakkaks,



Joon. 266

tuleks gaasi ruumala säilitamiseks suurendada välisrõhku siserõhu p_i võrra. Siserõhu p_i pöördvõrdelisust ruumala ruuduga saab seletada järgmiselt. Et molekulide tõmbejõud kahanevad kaugusega kiiresti, siis võib alates teatud kaugusest r molekulide omavahelise mõju jätta arvestamata. Kaugust r nimetatakse molekulaarmõjusfääri raadiuseks. Sfäär raadiusega r on molekuli mõjusfäär. Kujutame mõttes gaasis tasapinna (joon. 267) ning püüame hinnata jõudu, millega tõmbuvad kaks teine teisel pool tasapinda asuvat gaasiosa. Arvutanud selle jõu pindalaühiku kohta, saame siserõhu.

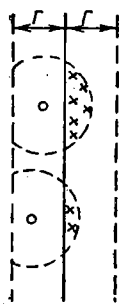
Iga tasapinnast vasakul asuvat molekuli mõjutavad need paremal pool olevad molekulid, mis paiknevad selle molekuli mõjusfääri ulatuses (joonisel 267 on need molekulid märgitud ristikestega). Niisuguste molekulide arv, aga järelikult ka nende poolt vasakul pool tasapinda olevatele molekulidele avaldatav tõmbejõud, on võrdeline molekulide arvuga ruumalaühikus (n). Paremal pool tasapinda asuvad molekulid avaldavad mõju ainult nendele vasakul paiknevatele molekulidele, mis satuvad kihti paksusega r . Nende molekulide arv on samuti võrdeline molekulide arvuga ruumalaühikus (n). Seega on gaasiosade vahel mõjuv tõmbejõud ning järelikult ka siserõhk võrdeline n^2 -ga. Kuna n on pöördvõrdeline gaasi ruumalaga, on siserõhk pöördvõrdeline ruumala ruuduga.

Võrrand (118.1) on kirjutatud ühe kilomooli gaasi kohta. Et üle minna suvalisele gaasihulgale massiga m ($z=m/\mu$), peame arvestama, et z kilomooli gaasi ruumala on z korda suurem ühe kilomooli ruumalast:

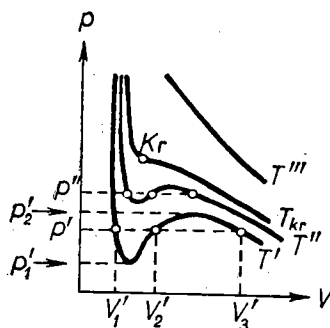
$$V = zV_{km}.$$

Teinud võrrandis (118.1) asenduse $V_{km} = V/z$, saame

$$\left(p + \frac{z^2 a}{V^2}\right) \left(\frac{V}{z} - b\right) = RT.$$



Joon. 267



Joon. 268

Korrutanud selle võrrandi kilomoolide arvuga z ning võtnud tarvitusele tähistused

$$a' = z^2 a; \quad b' = zb, \quad (118.2)$$

saame van der Waalsi võrrandi z kilomooli gaasi kohta:

$$\left(p + \frac{a'}{V^2}\right) (V - b') = zRT. \quad (118.3)$$

Tähtedega a' ja b' on tähistatud van der Waalsi konstandid z kilomooli gaasi puhul. Nende seose a ja b -ga määravad valemid (118.2). Konstandi a' dimensioon on Nm^4 , b' dimensioon ühtib ruumala omaga.

Selle üle, kuipalju paremini ideaalse gaasi olekuvõrrandist (98.14) kirjeldab reaalse gaasi olekut van der Waalsi võrrand, võib otsustada tabelis 10 (vt. eelnevat paragrahvi) toodud andmete alusel. Tabeli kolmandas veerus on suuruse $\left(p + \frac{a'}{V^2}\right) (V -$

$-b')^1$ väärtused selle gaasihulga kohta, mille parameetrite korrutise pV väärtused on tabeli teises veerus. Nagu tabelist selgub, ühtivad kolmandas veerus seisvad arvud eksperimendiga paremini kui võrrandi (98.14) alusel saadud teise veeru arvud.

Et tiheduse vähenedes lähenevad kõik reaalsed gaasid omaduste poolest ideaalsele, saab gaasi ruumala kasvades lõpmata suureks van der Waalsi võrrandist võrrand (98.14). Selles on kerge veenduda, kui tuua võrrandis (118.3) rõhk p ja ruumala V sulgude ette:

$$pV \left(1 + \frac{1}{pV} \frac{a'}{V}\right) \left(1 - \frac{b'}{V}\right) = zRT$$

ning arvestada, et korutis pV jääb ligikaudu konstantseks.

Avame van der Waalsi võrrandis (118.3) sulud ning korrutame saadud avaldise ruumala ruuduga V^2 , siis saame võrrandi kujul

$$pV^3 - (b'p + zRT)V^2 + a'V = a'b'. \quad (118.4)$$

See on kuupvõrrand ruumala V suhtes, koefitsiendid sõltuvad parameetritest p ja T . Reaalsete koefitsientidega ning vabaliikmega kuupvõrrandil on kolm lahendit. Olenevalt koefitsientide vahekorras võivad kas kõik kolm lahendit olla reaalsed või on üks lahend reaalne, teised aga kompleksed. Et ruumala saab olla ainult reaalne, siis ei oma kompleksed lahendid füüsikalist mõtet.

Joonisel 268 on kujutatud mitmele eri temperatuurile vastavad van der Waalsi isoterimid. Temperatuuril T' ning rõhkude vahemikus p_1' kuni p_2' on võrrandi (118.4) koefitsiendid niisugused, et kõik kolm lahendit on reaalsed, teistsugustel rõhu väärtustel on ainult üks lahenditest reaalne. Kolme reaallahendi väärtuste

¹ Võrrandi (118.3) kohaselt peab see suurus olema konstantne.

erinevus väheneb temperatuuri tõustes (võrdle isoterme T' ja T'' , $T'' > T'$). Alates igale ainele omasest iseloomulikust temperatuurist T_{kr} jääb mistahes rõhkude puhul reaalseks ainult üks võrrandi (118.4) lahend. Temperatuuri T_{kr} nimetatakse kriitiliseks temperatuuriks. Temperatuuri tõustes lähenevad võrrandi lahenditele V'_1 , V'_2 ja V'_3 vastavad punktid üksteisele ning ühinevad kriitilisel temperatuuril üheks punktiks Kr (joon. 268). Punkti Kr nimetatakse kriitiliseks punktiks. Vastavale isothermidele on punkt Kr käänupunktiks. Sellele punktile vastavad võrrandi (118.4) kõik kolm ühesugust reaalist lahendit. Kriitilise isothermi puutuja punktis Kr on piir, millele lähenevad lõikajad p' ja p'' jne. temperatuuri liginedes kriitilisele. Järelikult on see puutuja, samuti kui kõik lõikajad, paralleelne V -teljega, nii et tuletise $\frac{dp}{dV}$ väärtuseks punktis Kr on null. Peale selle peab käänupunktis võrduma nulliga ka teine tuletis $\frac{d^2p}{dV^2}$.

Lahendame võrrandi (118.1) rõhu p suhtes:

$$p = \frac{RT}{V_{km} - b} - \frac{a}{V_{km}^2}. \quad (118.5)$$

Selle võrrandi diferentseerimine V_{km} järgi annab

$$\frac{dp}{dV_{km}} = -\frac{RT}{(V_{km} - b)^2} + \frac{2a}{V_{km}^3},$$

$$\frac{d^2p}{dV_{km}^2} = \frac{2RT}{(V_{km} - b)^3} - \frac{6a}{V_{km}^4}.$$

Kriitilises punktis, s. o. asendades $T = T_{kr}$, $V_{km} = V_{km, kr}$, peavad need avaldised saama nulliks:

$$-\frac{RT_{kr}}{(V_{km, kr} - b)^2} + \frac{2a}{V_{km, kr}^3} = 0,$$

$$\frac{2RT_{kr}}{(V_{km, kr} - b)^3} - \frac{6a}{V_{km, kr}^4} = 0.$$

Koos punkti Kr kohta kirjutatud võrrandiga (118.5):

$$p_{kr} = \frac{RT_{kr}}{V_{km, kr} - b} - \frac{a}{V_{km, kr}^2}$$

moodustavad nad kolm võrrandit kolme tundmatuga p_{kr} , $V_{km, kr}$ ja T_{kr} . Võrrandisüsteemi lahendamisel saame

$$V_{km, kr} = 3b,$$

$$p_{kr} = \frac{a}{27b^2},$$

$$T_{kr} = \frac{8a}{27bR}.$$

Teades van der Waalsi konstantide a ja b väärtusi, saab leida kriitilisele punktile vastavad $V_{km, kr}$, p_{kr} ja T_{kr} . Neid suurusi nimetatakse kriitilisteks suurusteks. Vastupidi, kriitiliste suuruste teadmine võimaldab määrata van der Waalsi konstandid.

Kriitiliste suuruste avaldistest järeldub, et

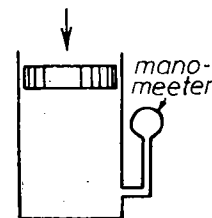
$$p_{kr} V_{km, kr} = \frac{3}{8} RT_{kr}.$$

Ideaalse gaasi olekuvõrrandi kohaselt peaks aga kehtima võrdus

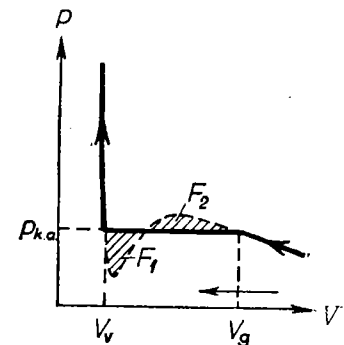
$$p_{kr} V_{km, kr} = RT_{kr}.$$

§ 119. EKSPERIMENTAALSED ISOTERMID

Isothermi saamiseks katselisel teel peame paigutama gaasilises olekus aine liikuva kolviga suletud silindrisse (joon. 269) ning hakkama teda aeglaselt kokku suruma, tehes üheaegseid rõhu ja ruumala lugemeid ning jälgides samal ajal, et gaasi temperatuur jääks konstantseks. Niisuguste katsete tulemusi kriitilisest madalamatel temperatuuridel on kujutatud joonisel 270. Algul gaasi¹ rõhk ruumala vähenedes kasvab ning isothermi käik on kaunis heas kooskõlas van der Waalsi võrrandiga. Kuid alates ruumala teatud väärtusest V_g ei kulge eksperimentaalne isotherm enam võr-



Joon. 269



Joon. 270

¹ Kriitilisest madalamal temperatuuril võetud gaasilises olekus ainet nimetatakse mõnikord auruks.

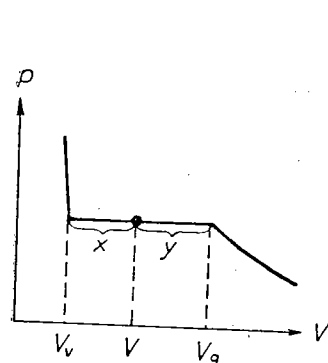
randi (118.3) järgi. Sellest ruumala väärtusest alates jääb rõhk anumasse muutmata, aine ise aga pole enam homogeenne: osa ainet kondenseerub vedelikuks. Õeldakse, et toimub aine kihistumine kaheks faasiks — vedelaks ja gaasiliseks. Ruumala edasise vähendamisel läheb vedelasse faasi ikka enam ja enam ainet. See üleminek toimub konstantsel rõhul, mis joonisel on tähistatud sümboliga $p_{k.a.}$.

Pärast seda kui aine kondenseerumine lõpeb, (s. o. kui ruumala on saavutanud väärtuse V_v), saadab ruumala edasist vähendamist rõhu kiire tõus. Nüüd kulgeb isoterm jälle ligikaudu võrandi (118.3) järgi. Sellele isotermi osale vastavates olekutes on aine uuesti homogeenne, kuid nüüd mitte enam gaasiline, vaid vedel.

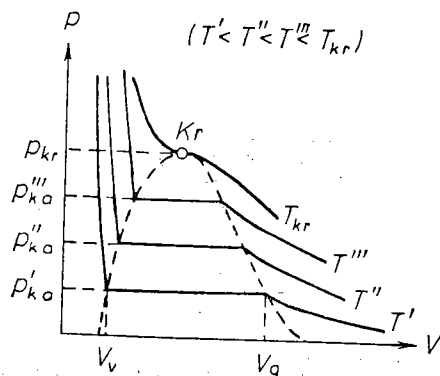
Seega kirjeldab van der Waalsi võrand peale gaasilise oleku veel aine üleminekut gaasilisest olekust vedelasse ja vedeliku kokkusurumist.

Kõrvutades eksperimentaalset isotermi van der Waalsi isoteriaga, näeme, et need langevad küllalt hästi kokku nendes osades, kus on tegemist aine ühefaasilise olekuga, kuid on täiesti erinevad selles piirkonnas, kus toimub kihistumine kaheks faasiks. Van der Waalsi isotermi S-kujulise osa asemel on eksperimentaalsel isotermil sirge horisontaalne lõik, mis asetseb nii, et van der Waalsi isotermi kaksikkõvera osa kaartega piiratud pindalad F_1 ja F_2 (joon. 270) on võrdsed.

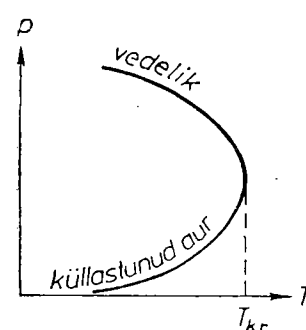
Isotermi horisontaalsele osale vastavates olekutes on aine vedel ja gaasiline faas tasakaalus. Oma vedelikuga tasakaalus olevat gaasi (või auru) nimetatakse küllastunud auruks. Rõhku $p_{k.a.}$, mille juures antud temperatuuril selline tasakaal võimalik on, nimetatakse küllastunud auru rõhuks. V_g on rõhule $p_{k.a.}$ vastav aine ruumala selle gaasilises olekus; V_v — aine ruumala vedelas olekus samal rõhul. Massiühiku aine ruumala V' nimetatakse selle aine eriruumalaks. Võtnud ainehulga



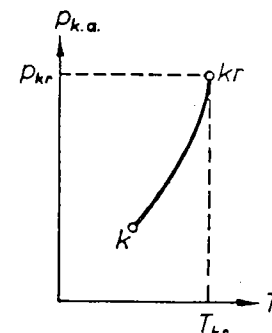
Joon. 271



Joon. 272



Joon. 273



Joon. 274

massiga m , saame küllastunud auru ja vedeliku eriruumalad temperatuuril T ja rõhul $p_{k.a.}$:

$$V'_a = \frac{V_g}{m}; \quad V'_v = \frac{V_v}{m}. \quad (119.1)$$

Iga vahepealse ruumalaväärtuse V puhul (joon. 271) on osa ainet massiga m_v vedelas olekus ning ülejäänud osa massiga m_a auruna. Järelikult on vedela osa ruumala $V'_v m_v$, küllastunud auru ruumala aga $V'_a m_a$. Nende ruumalade summa peab olema võrdne koguruumalaga V :

$$V = V'_v \cdot m_v + V'_a m_a.$$

Asendanud selles võrduses eriruumalad nende avaldistega (119.1) ning massi m summaga $m_v + m_a$, saame

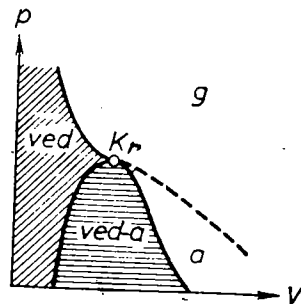
$$V = V_v \frac{m_v}{m_v + m_a} + V_g \frac{m_a}{m_v + m_a},$$

kust

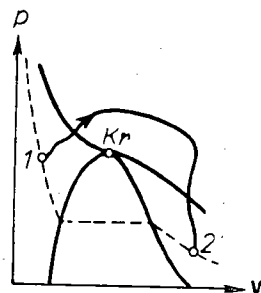
$$\frac{m_v}{m_a} = \frac{V_g - V}{V - V_v} = \frac{y}{x}.$$

Järelikult on vedeliku ja küllastunud auru masside suhe aine kahefaasilises olekus võrdne lõikude suhtega, milleks aine olekut kujutav punkt jagab isotermi horisontaalse osa.

Joonisel 272 on kujutatud eri temperatuuridele vastavad eksperimentaalsed isotermid. Jooniselt on näha, et temperatuuri tõustes jääb isotermi horisontaalne lõik lühemaks ning kriitilisel temperatuuril T_{kr} tõmbub punktiks. Vastavalt sellele väheneb ka erinevus vedeliku ja küllastunud auru eriruumalade ning järelikult nende tiheduste vahel. Kriitilisel temperatuuril kaob see erinevus täielikult. Koos sellega kaob ka igasugune erinevus vedeliku ja auru vahel. Vedeliku ja küllastunud auru tiheduste temperatuurikäik on kujutatud joonisel 273.



Joon. 275



Joon. 276

Jooniselt 272 on näha, et küllastunud auru rõhk tõuseb temperatuuriga ning saavutab kriitilises punktis väärtuse p_{kr} . Küllastunud auru rõhu $p_{h.a.}$ sõltuvust temperatuurist kujutab joonis 274. Kõver algab niinimetatud kolmikpunktis K , millest tuleb juttu § 151, ja lõpeb kriitilises punktis, sest kriitilisest kõrgematel temperatuuridel kaotab küllastunud auru mõiste mõtte.

Uhendanud isothermide horisontaallõike otspunktid pideva joonega, saame kuplikujulise kõvera, mis piirab aine kahefaasiliste olekute ala. Kriitilisest kõrgematel temperatuuridel on aine mistahes rõhul homogeenne. Niisugustel temperatuuridel ei ole võimalik ainet veeldada kokkusurumise teel.

Kriitilise temperatuuri mõiste võttis esmakordselt kasutusele D. Mendeleejev 1860. a. Ta nimetas selle temperatuuri vedeliku absoluutse keemise temperatuuriks ja mõistis seda kui temperatuuri, mille juures kaovad molekulidevahelised tõmbejõud ning vedelik muutub auruks, olenemata rõhust ja ruumalast.

Kuplikujuline kõver koos kriitilise isothermi selle osaga, mis asub punktist K_r vasemal, jagavad p, V -diagrammi kolmeks piirkonnaks (joon. 275). Kaldviirutusega on joonisel märgitud aine homogeensete vedelate olekute piirkond. Kuplikujulise kõvera all asub kahefaasiliste olekute piirkond ning lõpuks kuplikujulisest kõverast ja kriitilise isothermi ülemisest osast paremal asub aine homogeensete gaasiliste olekute piirkond. Viimasest võib eraldada auru piirkonna, mis on kriitilise isothermi parempoolse haru all. Auru piirkonna iga olek erineb teistest gaasilistest olekutest selle poolest, et auru saab isothermilise kokkusurumise teel viia vedelasse olekusse. Kui aine on kriitilisest kõrgemal temperatuuril, ei saa teda veeldada, ükskõik kui suurt rõhku ka ei rakendataks. Gaasiliste olekute jaotamine gaasiks ja auruks ei ole üldtunnustatud.

Valinud üleminekuprotsessi nii, et see ei läbi kahefaasilist piirkonda (joon. 276), saab üle minna vedelast olekust gaasilisse või vastupidi ilma aine kaheks faasiks kihistumiseta. Sel juhul jääb aine üleminekuprotsessis alati homogeenseks.

§ 120. OLEKÜLLASTUNUD AUR JA OLEKUUMENENUD VEDELIK

Kõrvutades van der Waalsi isothermi eksperimentaalsega, selgitasime välja, et S-kujulise kõvera osa 1—2—3—4 asemel (joon. 277) on eksperimentaalsel isothermil sirglõik 1—4, mis vastab aine kahefaasilistele olekutele. See seletub kõverale 1—2—3—4 vastavate olekute ebastabiilsusega. Olekute ebastabiilsus kõvera lõigul 2—3 saab ilmseks, kui arvestada, et selles piirkonnas on tuletis $\frac{dp}{dV}$ positiivne. Järelikult peaksid ainel, mis on võime-

line läbima olekute rea 2—3, olema ebaloomulikud omadused: ruumala suurenedes peaks selle aine rõhk mitte langema, vaid tõusma.

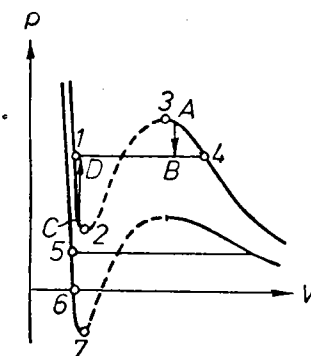
Kõvera lõikudel 1—2 ja 3—4 on tuletis $\frac{dp}{dV}$ negatiivne, seega peaksid

need piirkonnad realiseeruma. Tõepoolest, teatud tingimustes võivad need olekud realiseeruda. Nad ei ole küll päris stabiilsed: nii näiteks oleku A puhul piisab tolmutükemekese satumise auru, et see kihistuks kaheks faasiks ning läheks üle olekusse B (vt. noolega märgitud üleminekut $A \rightarrow B$ joonisel 277). Analoogilisi mitte päris püsivaid olekuid nimetatakse metastabiilseteks. Olekutes 1—2 olevat ainet nimetatakse ülekuumenenud vedelikuks, olekutes 3—4 — ülekuüllastunud auruks.

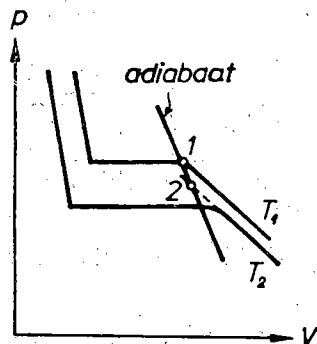
Küllalt madalatel temperatuuridel lõikab van der Waalsi isothermi S-osa alumine käär V-telge ning läheb üle negatiivsete rõhkude piirkonda (vt. alumist isothermi joonisel 277). Negatiivse rõhu puhul pole aine ilmselt mitte kokku surutud, vaid välja venitatud. Ka niisugused olekud realiseeruvad teatud tingimustes. Seega vastab alumise isothermi lõik 5—6 ülekuumenenud ning lõik 6—7 väljavenitatud vedelikule.

Vaatleme metastabiilsete olekute realiseerumistingimusi. Alustame ülekuüllastunud aurust.

Kui aur ei sisalda üldse mitte mingeid lisandeid, ei saa alata selle kondenseerumise vedelikuks. Piisakese tekkimiseks on vajalik, et suur hulk molekule läheneks üheaegselt üksteisele niisuguste kaugusteni, nagu on molekulidevahelised kaugused vedelikus, see aga on täiesti võimatu. Kondensatsiooni tekkimiseks on vajalikud niinimetatud kondensatsioonitsentrid, mis püüavad nendele lähenevaid molekule ja viivad nad üle kondenseeritud faasi. Kondensatsioonitsentriteks võivad olla tolmutükemekesed, vedelikupiisad, eriti aga laetud osakesed (ioonid).



Joon. 277



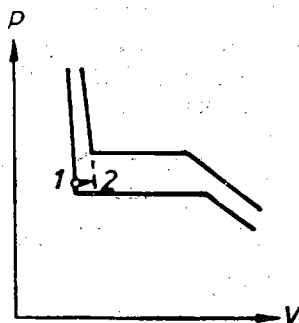
Joon. 278

Niisiis, kui puhastada aur hoolikalt igasugustest lisanditest ja ioonidest, saab ta eksisteerida auruna ka suurematel rõhkudel, kui seda on küllastunud auru rõhk $p_{h.a.}$ antud temperatuuril. Selline olek on metastabiilne: niipea kui tekib kas või üksainus kondensatsioonitsenter, on üleküllastunud olek rikutud ning aine läheb üle kahefaasilisse olekusse.

Praktiliselt saab üleküllastunud auru sel teel, et küllastunud aurul lastakse järsult paisuda. Kiire paisumine toimub ilma soojusvahetuseta ümbritseva keskkonnaga ning aur jahtub. Auru olekut iseloomustav punkt nihkub seejuures mööda adiabaati. Adiabaat, nagu nägime § 103, tõuseb järsemalt kui isotherm, mistõttu aur võib minna temperatuurile T_1 vastavast stabiilsest olekust 1 (joon. 278) metastabiilsele olekusse 2, mis vastab madalamale temperatuurile T_2 . Niisugust protsessi kasutatakse Wilsoni kambri laetud osakeste (näiteks α -osakeste) jälgimiseks. Wilsoni kambrit täidab õhu ja küllastunud vee- või piirituseauru segu. Ruumala järsul suurenemisel temperatuur kambri langeb ning aur muutub üleküllastunuks. Kambris lennanud laetud osake ioniseerib tema teele sattunud molekulid ning aur kondenseerub tekkinud ioonidele vedelikupiisakestena, moodustades hästi nähtava jälje.

Vaatleme ülekuumenenud vedeliku saamist. Tormiline aurustumine (keemine), samuti kui kondensatsioon, saab toimuda ainult lisandiosakestel, näiteks liivaterakestel või vedelikus lahustunud gaasi mullikestel. Kui puhastada vedelik hoolikalt tahketest osakestest ja lahustunud gaasidest, osutub võimalikuks viia soojendamiseks ta niisugusse olekusse, kus tema rõhk on madalam antud temperatuurile vastavast küllastunud auru rõhust $p_{h.a.}$, ilma et ta keema hakkaks. See ongi ülekuumenenud vedelik.

Vedeliku üleminekut tavalisest olekust ülekuumenenusse kujutab joonis 279 (vt. noolega näidatud üleminekut 1—2). Ülekuumenenud olek on metastabiilne. Piisab sellest, kui vedelikku visata kas või üksainus liivatera, et ta hakkaks keema ning läheks



Joon. 279

üle stabiilsele kahefaasilisse olekusse (vt. üleminekut C—D joonisel 277).

Väljavenitatud vedeliku, näiteks väljavenitatud elavhõbeda saame järgmiselt. Kui asetada vedelikku ühest otsast kinnijoodetud pikk klaastoru, pöörata see kinnise otsaga ülespoole ning hakata aeglaselt elavhõbedast välja tõstma, siis võib torusse jäänud elavhõbedasamba pikkus tunduvalt ületada 760 mm. Järelikult aitab elavhõbedat torus peale atmosfääri rõhumisjõu hoida ka molekulidevaheline tõmbejõud. Elavhõbe on väljavenitatud olekus, s. o. negatiivse rõhu all.

§ 121. REAALSE GAASI SISEENERGIA

Realse gaasi molekulide vahel mõjuvad jõud tingivad nende potentsiaalse energia E_p , mis molekulide kineetilise energia E_k kõrval moodustab ühe osa gaasi siseenergiast:

$$U = E_k + E_p.$$

Nagu teame, sõltub kilomooli gaasi molekulide kineetiline energia temperatuurist (vt. (102.8)): $E_k = C_V T$. Molekulide vastastikune potentsiaalne energia oleneb keskmisest kaugusest molekulide vahel, seega peab E_p sõltuma gaasi ruumalast V . Järelikult sõltub gaasi siseenergia kahest parameetrist T ja V .

Gaasi paisumisel tehakse tööd molekulide tõmbejõudude ületamiseks. Nagu mehaanikast teada, suureneb sisejõudude vastu tehtud töö arvel süsteemi potentsiaalne energia. Analooiliselt sellega, kuidas välisjõudude vastu tehtava töö määrab avaldis $d'A = p dV$, võime avaldada kilomooli gaasi molekulide vahel valitsevate sisejõudude vastu tehtava töö kui $d'A = p_i dV_{km}$, kus p_i on siserõhk (juhul kui gaas allub van der Waalsi võrrandile, on siserõhk $p_i = a/V_{km}^2$). Võrrutanud $d'A$ molekulide vastastikuse potentsiaalse energia juurdekasvuga dE_p , saame

$$dE_p = p_i dV_{km} = \frac{a}{V_{km}^2} dV_{km}.$$

Selle avaldise integreerimisel saame potentsiaalse energia

$$E_p = -\frac{a}{V_{km}} + \text{const.}$$

Integreerimiskonstandi peame määrama nii, et siseenergia U avaldisest saaks ruumala suurenedes lõpmatuseni ideaalse gaasi siseenergia valem (tuletame meelde, et ruumala kasvades lähevad kõik reaalsed gaasid omaduste poolest ideaalsele). Nendest kaalutlustest lähtudes tuleb integreerimiskonstant võtta võrdseks nulliga. Nii saame reaalse gaasi siseenergia valemi kujul

$$U_{km} = C_V T - \frac{a}{V_{km}}, \quad (121.1)$$

kust järeldub, et siseenergia suureneb nii temperatuuri tõustes kui ka ruumala kasvades.

Kui gaasi ruumala suureneb või väheneb ilma soojusvahetuse ümbritseva keskkonnaga ning ilma et gaas teeks tööd välisjõudude vastu, peab gaasi siseenergia termodünaamika esimese printsiibi alusel jääma konstantseks. Niisuguse gaasi puhul, mille siseenergia on määratud valemiga (121.1), peab olema täidetud tingimus

$$dU_{km} = C_V dT + \frac{a}{V_{km}^2} dV_{km} = 0,$$

kust järeldub, et dT ja dV_{km} on vastandmargilised.

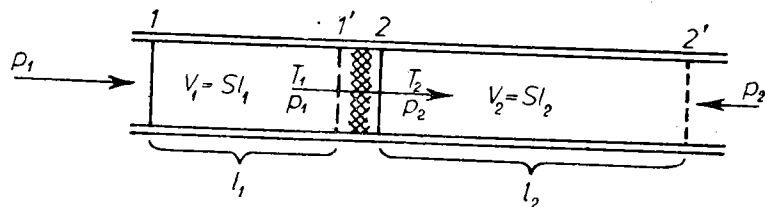
Järelikult peab gaas niisugustes tingimustes paisumisel alati jahtuma ning kokkusurumisel soojenema.

§ 122. JOULE'I-THOMSONI EFEKT

Juhtides gaasi mööda soojuslikult isoleeritud toru, milles oli poorne vahesein, avastasid Joule ja Thomson, et kui gaas tungib läbi vaheseina ja paisub, siis tema temperatuur muutub veidi. Olenevalt gaasi rõhu ja temperatuuri algväärtustest võib temperatuurimuutus ΔT olla kas positiivne või negatiivne ning ka null. Seda nähtust hakati nimetama Joule'i-Thomsoni efektiks. Kui gaasi temperatuur langeb ($\Delta T < 0$), loetakse efekt positiivseks; kui gaas soojeneb ($\Delta T > 0$), on efekt negatiivne.

Katse skeem on kujutatud joonisel 280. Äärmiselt halvasti soojust juhtivast materjalist torus tekitati statsionaarne (ajas muutumatu) gaasivool. Peente pooridega vahesein (vatist kork) jagas toru kahte ossa. Sellel vaheseinal toimus rõhu langus suurelt väärtuselt p_1 väikesele väärtusele p_2 , mistõttu gaas paisus tugevasti. Mõõdeti temperatuuride vahet $\Delta T = T_2 - T_1$.

Eraldame mõttes lõigetega 1 ja 2 piiratud gaasiosa. Gaasi liikudes mööda toru nihkuvad ka seda gaasihulka piiravad pinnad 1 ja 2. Olgu teatud aja möödudes need lõiked asendites 1' ja 2'. Kuna vaheseina taga on gaasihulgal suurem ruumala kui



Joon. 280

eespool vaheseina, siis lõige 2 nihkub edasi rohkem kui lõige 1. Kirjutame selle gaasihulga kohta termodünaamika esimese printsiibi võrrandi. Gaasi paisumine toimub ilma soojusvahetuse ümbuskonnaga (adiabaatiliselt), seepärast peab gaasi siseenergia juurdekasv võrduma tema ümberpaigutamisel tehtud tööga:

$$U_2 - U_1 = A'. \quad (122.1)$$

Selle töö teeb temaga piirnev gaas. Vasakult mõjub gaasile liikumise suunas jõud $p_1 S$ (S on toru ristlõikepindala). Paremtalt mõjub liikumisele vastassuunaline jõud $p_2 S$. Seega on töö

$$A' = p_1 S l_1 - p_2 S l_2.$$

Arvestades, et $S l_1$ on gaasi ruumala V_1 enne paisumist ning $S l_2$ on ruumala V_2 pärast paisumist, võime kirjutada

$$A' = p_1 V_1 - p_2 V_2.$$

Teinud niisuguse asenduse võrrandis (122.1), saame seose:

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2. \quad (122.2)$$

Seega ei säilita Joule'i-Thomsoni katses oma väärtust mitte siseenergia, vaid gaasi olekust sõltuv suurus $U + pV$.

Teeme arvutused kilomooli gaasi kohta. Pärast paisumist on ruumala suur ning gaasi võib lugeda küllalt hea täpsusega ideaalseks. Seepärast võime teha asendused $p_2 V_2 = RT_2$ ning $U_2 = C_V T_2$. Van der Waalsi võrrandist (118.1)

$$p_1 V_1 = \left(\frac{RT_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2} \right) V_1.$$

Siseenergia U_1 avaldiseks võime võtta (121.1). Teinud kaks viimast asendust avaldises (122.2), saame

$$C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + \frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} = C_V T_2 + RT_2.$$

Kolmandat liiget võime teisendada järgmisel viisil:

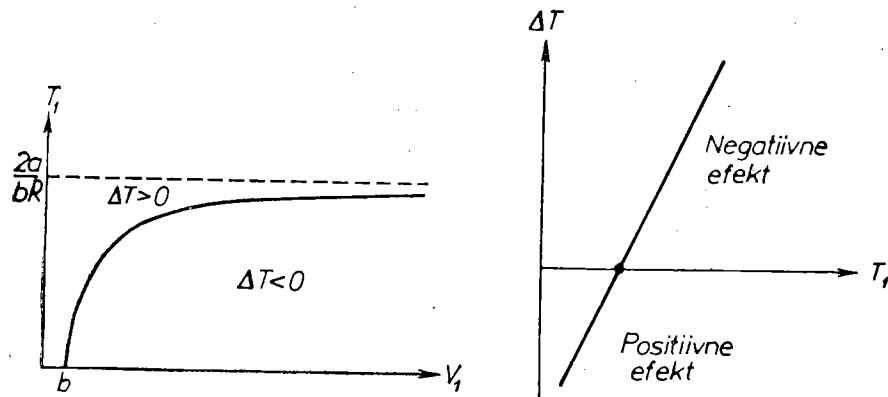
$$\frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} = \frac{RT_1 (V_1 - b + b)}{V_1 - b} = RT_1 + \frac{RT_1 b}{V_1 - b}.$$

Arvestades seda, leiame, et

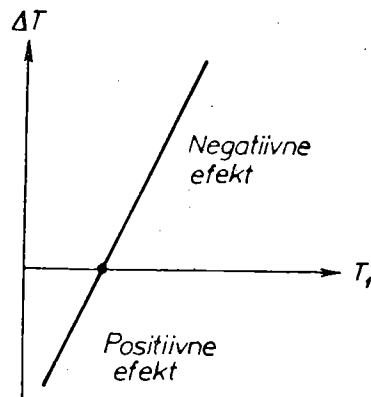
$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{C_V + R} \left(\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right). \quad (122.3)$$

ΔT märgi määrab sulgudes seisva avaldise märk. Efekti ei esine ($\Delta T = 0$) siis, kui

¹ Termodünaamikas nimetatakse seda suurust soojusesisalduseks ehk entalpiaks.



Joon. 281



Joon. 282

$$\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} = 0. \quad (122.4)$$

Võrrandile (122.4) vastab $V_1 T_1$ -tasapinnal joonisel 281 kujutatud kõver. Selle kõvera punktid määravad parameetrite T_1 ja V_1 niisugused paarid, mille puhul $\Delta T = 0$. Kõverast kõrgemal asuvate punktide koordinaadid on T_1 ja V_1 väärtustepaarid, mille puhul $\Delta T > 0$, seega efekt negatiivne (liikudes mööda kõverat ülespoole, sulgudes oleva avaldise esimene liige kasvab ning kogu sulg muutub positiivseks). Allpool kõverat asuvad punktid määravad T_1 ja V_1 niisugused väärtustepaarid, mille puhul efekt on positiivne ($\Delta T < 0$). Võrrandiga (122.4) määratud kõverat nimetatakse inversioonikõveraks.

Seega on efekti märk ja suurus määratud gaasi algtemperatuuri ja algruumalaga (või algrõhuga). Kui $T_1 > \frac{2a}{bR}$, on efekt alati negatiivne. Kui $T_1 < \frac{2a}{bR}$, on efekt positiivne ainult küllalt suure algruumala puhul, s.t. kui algrõhk on küllalt väike.

Antud algruumala (-rõhu) puhul muutub ΔT lineaarselt algtemperatuuriga T_1 (joon. 282). Mida madalam on algtemperatuur, seda tugevamini jahtub gaas Joule'i-Thomsoni efekti tulemusena.

Märgime, et Joule'i-Thomsoni efekt on täielikult tingitud gaasi omaduste kõrvalekaldumisest ideaalse gaasi omadustest. Ideaalse gaasi puhul $pV = RT$ ning tingimustest (122.2) saame

$$C_V T_1 + RT_1 = C_V T_2 + RT_2,$$

kust järeldub, et $T_1 = T_2$.

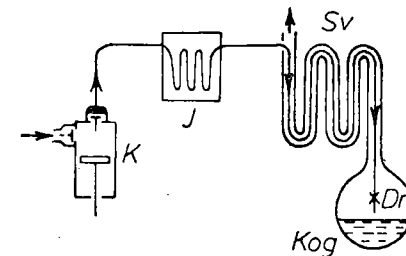
§ 123. GAASIDE VEELDAMINE

Gaasi veeldamiseks peab viima tema temperatuuri madalamaks kui kriitiline temperatuur T_{kr} . Tabeli 11 teises veerus on toodud mõne gaasi kriitilise temperatuuri väärtus.¹

Tabelist on näha, et niisuguste gaaside nagu hapnik, lämmastik, vesinik ja heelium veeldamine nõuab nende väga tugevat jahutamist. Gaaside veeldamise ühe tööstusliku meetodi, Linde meetodi puhul kasutatakse Joule'i-Thomsoni efekti.

Tabel 11

Aine	Kriitiline temperatuur, °C	Keemistemperatuur atmosfääri-rõhul, °C
Hapnik	−119	−183
Lämmastik	−147	−196
Vesinik	−240	−253
Heelium	−268	−269



Joon. 283

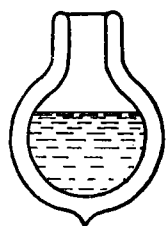
Joonisel 283 on kujutatud Linde meetodi põhimõtteskeem. Kompressori K abil kokkusurutud gaas läbib jahutaja J, kus tema temperatuur viiakse madalamaks, kui on antud gaasi inversioonipunkt. Niisugune jahutamine on vajalik selleks, et järgneval paisumisel gaas Joule'i-Thomsoni efekti tõttu mitte ei soojeneks, vaid jahtuks. Seejärel voolab gaas läbi soojusvahetaja Sv seesmise toru ning, läbinud drosseli Dr (drossel mängib siin sama osa, mis vatitampoon Joule'i-Thomsoni katses), paisub tugevasti ja jahtub.

Soojusvahetaja koosneb kahest üksteise sisse asetatud erineva diameetriga pikast torust (mõõtmete vähendamiseks on mõlemad torud keritud spiraaliks). Välistoru on kaetud soojusisolatsiooni kihiga. Kui juhtida läbi nende torude kaks vastasuunalist gaasivoolu, mille temperatuurid sisenditel on erinevad, siis soojusvahetuse tõttu läbi sisetoru seina hakkavad voolude temperatuurid torudes võrdsustuma: gaas, mille temperatuur sisendil oli kõrgem, hakkab jahtuma, vastassuunas voolav gaas aga soojeneb. Esialgu, kohe pärast seadme käivitamist, pole gaasi jahtumine paisumisel selle veeldamiseks küllaldane. Veidi jahtunud gaas juhitakse soojusvahetaja välistorusse, millega saavutatakse sisetoru mööda drosseli poole voolava gaasi edasine jahtumine. Nii on iga järgnev drosselisse saabuv gaasihulk madalama

¹ Tabeli mõlemas veerus on temperatuuriväärtused ümardatud.

temperatuuriga kui eelnev. Mida madalam on aga gaasi algtemperatuur, seda rohkem langeb tema temperatuur Joule'i-Thomsoni efekti arvel. Seega on iga järgneva gaasihulga temperatuur enne paisumist madalam kui eelneval ning paisudes ta ka jahtub rohkem. Nii saavutatakse kogujas *Kog* üha madalam temperatuur, kuni see saab lõpuks nii madalaks, et osa gaasi pärast paisumist kondenseerub vedelikuks.

Gaaside veeldamise teises tööstuslikus meetodis (Claude'i meetod) kasutatakse gaasi jahtumist töö tegemisel. Kokkusurutud gaas juhitakse kolbmasinasse (detandrisse), kus ta teeb kolbi nihutades tööd oma siseenergia arvel, mille tulemusena gaasi temperatuur langeb. Seda meetodit täiustas nõukogude füüsik P. Kapitsa, kes võttis kolbdetandri asemel kasutusele turbo-detandri, s. o. turbiini, mille kokkusurutud gaas pöörlema paneb.



Joon. 284

Madala keemistemperatuuriga vedelikke hoitakse spetsiaalse ehitusega Dewari anumates. Nendel anumatel on kahekordsed seinad (joon. 284), mille vahelt on õhk hoolikalt välja pumbatud. Vaakumis väheneb gaasi soojusjuhtivus rõhu vähenedes (vt. § 115), seepärast on anuma seintevaheline õhutühi ruum hea soojusisolaator. Dewari anumaid valmistatakse nii klaasist kui ka metallist ning nende mahud ulatuvad mõnekümnest milliliitrist tuhandete liitriteni.

Veeldatud gaasi temperatuuri määrab rõhk, mille all teda hoitakse. Tabelis 11 on toodud keemistemperatuurid atmosfäärirõhul. Madaldades rõhku, mille juures veeldatud gaas keeb (seda saab teha, kui tekkivat auru pidevalt ära pumpata), saab alandada tema temperatuuri. Sedamoodi toimides saame viia temperatuuri nii madalaks, et vedelik tahkub.

§ 124. SISSEJUHATUS

Termodünaamika tekkis esialgu kui teadus soojuse muundumisest tööks. Kuid termodünaamika põhiseadustel on niivõrd üldine iseloom, et käesoleval ajal rakendatakse termodünaamilisi meetodeid suure eduga paljude füüsika- ja keemiaprotsesside ning aine ja kiirguse omaduste uurimisel. Nagu juba § 91 märgitud, ei vaatle termodünaamika aine omaduste ja muundumise uurimisel nähtuste mikroskoopilist pilti, vaid uurib nähtusi, toetudes katsetest saadud põhiseadustele (printsiipidele). Sel põhjusel on ka tulemused ja järeldused samal määral tõepärased kui termodünaamika põhiseadused ise. Viimased aga kujutavad endast suure hulga katseandmete üldistust.

Termodünaamika aluse moodustavad kaks printsiipi. Esimeses neist sõnastatakse kvantitatiivsed seosed, mis leiavad aset energia muundumisel. Teine printsiip määrab tingimused, mille juures need muundumised võivad toimuda, s. o. määrab protsesside võimalikud suunad.

Esimene printsiip on formuleeritud paragrahvis 95 (vt. valem (95.2)). Teise printsiibi formuleerime paragrahvis 126.

Termodünaamikas on suur osa tasakaaluoleku ja pööratava protsessi mõistetest. Tasakaaluoleku mõistet selgitasime paragrahvis 93.

Pööratavaks protsessiks nimetatakse siisugust protsessi, mida saab teostada vastupidises suunas, nii et süsteem läbib kõik samad olekud mis pärisuunas, ainult vastupidises järjekorras. Paragrahvis 93 öeldust järeldub, et pööratav saab olla ainult tasakaaluline protsess.

Pöörataval protsessil on ilmselt järgmine omadus: kui päripidise protsessi korral saab süsteem mingil elementaarlõigul dQ soojust ja sooritab töö dA (joon. 285), siis vastupidise protsessi käigus peab süsteem andma ära soojust $dQ' = dQ$ ning teda mõjutavad välisjõud peavad tegema tööd $dA' = dA$. Nii ei tohi pööratava protsessi järel jääda mingeid jälgi süsteemi ümbritsevasse keskkonda.

Ringprotsessiks (ehk tsüklik) nimetatakse protsessi, mille puhul süsteem pöörduv pärast muutusi tagasi oma lähteolekusse. Graafikl kujutab tsükli kinnine kõver (joon. 286). Ringprotsessis sooritatud töö on arvuliselt võrdne kinnise kõvera poolt piiratud pindalaga. Tõepoolest, nagu nägime § 96,