

## Kaheteistkümnes peatükk

### GAASIDE KINEETILINE TEOORIA

Suurimat edu on molekulaarkineetiline teooria saavutanud aine lihtsaima, gaasilise oleku seletamisel. Siin on kineetilisel teorial, isegi selle kõige primitiivsemal kujul, suure hulga lihtsustavate oletustega, õnnestunud seletada gaasilise oleku põhiomadusi ning selles toimuvaid nähtusi nii kvalitatiivselt kui ka kvantitatiivselt (täpsusega kuni arvulise tegurini suurusjärguga üks).

Arvutame kõigepealt gaasi rõhu anuma seintele. Selle ülesande lahendamine heidab valgust absoluutse temperatuuri füüsikalisele sisule.

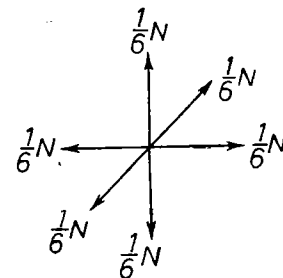
#### § 99. GAASIDE KINEETILISE TEOORIA VÖRRAND RÕHU KOHTA

Gaasi lihtsaim molekulaarkineetiline mudel näeb välja nii. Gaas on ühesuguste kaootiliselt liikuvate molekulide kogum. Nende molekulide vahel puudub igasugune interaktsioon, sõltumata osakeste vahekaugusest. Molekulide mõõtmel on niivõrd väikesed, et nende summaarne ruumala on tühiselt väike, võrreldes anuma ruumalaga, ning võib jääda arvestamata. Enamiku ajast liigub iga molekul vabalt, põrgates vahel kokku teiste molekulidega või anuma seintega.

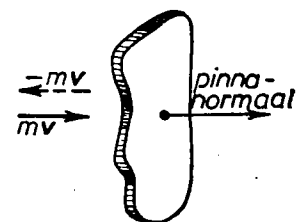
Niisugune mudel pole midagi muud kui ideaalne gaas. Reaalsete gaaside molekulide mõõtmel on lõplikud ning nende vahel valitsevad jõud, mis kiiresti vähenevad osakeste vahekauguste kasvades. Kuid gaasi tiheduse kahanedes väheneb molekulide omaruumala, võrreldes anuma ruumalaga, ning molekulide keskmine vahekaugused kasvavad niivõrd, et nendevahelised jõud võib jätta arvestamata. Järelikult tingimustes, kus iga gaas on lähedane ideaalsele, peavad ülalkirjeldatud mudeli aluseks võetud oletused paika.

Põrgates vastu anuma seina, annab molekul sellele impulsi, mis on võrdne tema enese impulsi muutusega. Seina iga elementi pindalaga  $\Delta S$  pommitab suur hulk molekule, mistõttu see element saab ajavahemikus  $\Delta t$  pinna  $\Delta S$  normaali suunalise summaarse impulsi  $\Delta K$ . Suhe  $\Delta K/\Delta t$  väljendab teatavasti pinnale  $\Delta S$  mõjuvat jõudu ning suhe  $\Delta K/\Delta S$  rõhku  $p$  anuma seinal.

Molekulid liiguvad täiesti korrapäraselt, kaootiliselt. Kõik liikumise suunad on ühesuguse tõenäosusega, ühtegi nendest ei saa eelistada teistele. Niisugust väidet õigustab asjaolu, et gaasi rõhk anuma seintele on kõikjal ühesugune. Kui liikumine mingis



Joon. 219



Joon. 220

ühes suunas oleks ülekaalus, osutuks rõhk anuma seinalle vastavas kohas loomulikult suuremaks.

Suuruse poolest võivad molekulide kiirused olla väga erinevad. Veel enam, molekuli kiirus muutub üldiselt iga pörke tagajärjel<sup>1</sup> ning ta võib seejuures nii kasvada kui ka kahaneda. See järeldub asjaolust, et kahe molekuli summaarne kineetiline energia peab enne ja pärast pörget olema ühesugune. Järelikult peab ühe molekuli kiiruse suurenedes teise oma kahanema.

Et kergendada püstitatud ülesande lahendamist, toome sisse mõned molekulide liikumise iseloomu puudutavad lihtsustused. Oletame, esiteks, et molekulid liiguvad ainult kolmes vastastikku ristavas sihis. Kui gaasis on  $N$  molekuli, siis igal ajahetkel liigub igas sihis  $N/3$  molekuli. Pool nendest, s.o.  $N/6$ , liigub antud sihil ühes suunas ning teine pool vastassuunas (joon. 219). Sellise eelduse põhjal võime arvestada, et meid huvitavas suunas (näiteks antud seinalelemendi  $\Delta S$  normaali suunas) liigub  $1/6$  kõikidest molekulidest.

Teise lihtsustusena omistame kõikidele molekulidele ühesuguse kiiruse väärtuse  $v$ .

Nagu järgmises paragrahvis näitame, esimene lihtsustus rõhu arvutamise lõpptulemusele mõju ei avalda; täpsustused, mis saadakse loobumisel teisest lihtsustusest, tulevad kõne alla selles paragrahvis.

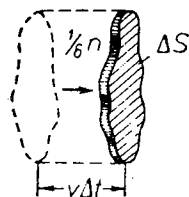
Arvutame impulsi, mille annab anuma seinalle selle vastu põrganud molekul. Enne pörget on molekuli impluss  $mv$  suunatud mööda pinnatükikese  $\Delta S$  välisnormaali (joon. 220). Pörke tulemusena muudab impulss märki. Seega on molekuli impulsi juurdekasv

$$(-mv) - (mv) = -2mv. \quad (99.1)$$

Newtoni kolmanda seaduse alusel saab sein pörkel normaali-suunalise impulsi  $2mv$ .

Ajavahemikus  $\Delta t$  jõuavad seinalelemendini  $\Delta S$  kõik molekulid,

<sup>1</sup> Tuleme meelde, et kahe võrdse massiga kera elastsel tsentraalpörkel vahetavad kera kiirused.



Joon. 221

mis asuvad silindris põhjapindalaga  $\Delta S$  ja kõrgusega  $v\Delta t$  (joon. 221) ning liiguvad suunaga  $\Delta S$  poole. Neid molekule on

$$N = \frac{1}{6} nv\Delta S\Delta t, \quad (99.2)$$

kus  $n$  on ruumalaühikus olevate gaasimolekulide arv.

Osa seina poole teel olevaid molekule pörkab kokku teiste molekulidega, muudab liikumissuunda ega jõuagi seinalelemendini  $\Delta S$ , aga pörked ei riku molekulide liikumise kaootilisust: samal ajal kui mingi hulk molekule lahkub seinalelemendi  $\Delta S$  suunas liikuvast molekulirühmast, tuleb sinna niisama palju molekule teistest rühmadest juurde. Arvutades nüüd pinnaelemendini jõudnud molekulide arvu, ei pea me arvestama molekulide omavahelisi pörkeid. Vastavalt seosele (99.2) on ajaühikus vastu pinnaelementi  $\Delta S$  pörkavaid molekule

$$\frac{\Delta N}{\Delta t} = \frac{1}{6} nv\Delta S$$

ning ühikulise pinnatüki puhul ( $\Delta S = 1 \text{ m}^2$ ) on neid ajaühikus ( $\Delta t = 1 \text{ s}$ )

$$\frac{\Delta N}{\Delta S\Delta t} = \frac{1}{6} nv. \quad (99.3)$$

Korrutanud pörgete arvu (99.2) igal pörkel seinalle antava impulsi väärtusega (99.1), saame ajavahemikus  $\Delta t$  pinnatükikele  $\Delta S$  antava summaarse impulsi  $\Delta K$ :

$$\Delta K = 2mv \cdot \frac{1}{6} nv\Delta S\Delta t = \frac{1}{3} nmv^2\Delta S\Delta t.$$

Jaganud impulsi  $\Delta K$  ajavahemikuga  $\Delta t$ , saame pinnaelemendile  $\Delta S$  mõjuva jõu. Lõpuks, jagades selle jõu pindalaga  $\Delta S$ , saame anuma seinalle avaldatava rõhu. Järelikult

$$p = \frac{\Delta K}{\Delta S\Delta t} = \frac{1}{3} nmv^2. \quad (99.4)$$

Arvestades, et  $\epsilon = mv^2/2$  on molekuli kulgliikumise energia, saame rõhuavaldisele anda teise kuju:

$$p = \frac{2}{3} n\epsilon. \quad (99.5)$$

Enne kui asuda saadud väärtust analüüsima, selgitame, kuidas muutuks nende kuju loobumisel oletusest, et kõik molekulid liiguvad ühesuguse kiirusega.

Olgu molekulide kiirused erinevad ning ruumalaühikus sisalduvast  $n$  molekulist liigub  $n_1$  praktiliselt kiirusega  $v_1$ ,  $n_2$  kiirusega

$v_2$ , üldse,  $n_i$  molekuli kiirus olgu praktiliselt  $v_i$ . Ilmselt

$$n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots = \sum n_i = n.$$

Teades molekulide jaotust kiiruste järgi, on võimalik leida molekulide keskmist kiirust. Selleks on vaja liita kõigi  $n$  molekuli kiirused ning jagada tulemus molekulide arvuga  $n$ :

$$\bar{v} = \frac{\overbrace{v_1 + v_1 + \dots + v_1}^{n_1} + \overbrace{v_2 + v_2 + \dots + v_2}^{n_2} + \dots + \overbrace{v_i + v_i + \dots + v_i}^{n_i} + \dots}{n}.$$

Summeerides peab  $v_1$  liitma  $n_1$  korda,  $v_2$   $n_2$  korda jne. Järelikult võime keskmise kiiruse kirjutada kujul

$$\bar{v} = \frac{n_1 v_1 + n_2 v_2 + \dots + n_i v_i + \dots}{n} = \frac{1}{n} \sum n_i v_i. \quad (99.6)$$

Analoogilised arutlused molekulide kulgliikumise kineetilise energia  $\epsilon$  kohta annavad selle keskmise väärtuse jaoks avaldise

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{n} \sum n'_i \epsilon_i, \quad (99.7)$$

kus  $n'_i$  on energiat  $\epsilon_i$  omavate molekulide arv.

Märgime, et valemis (99.7) on ruumalaühikus olevate molekulide kulgliikumise summaarne kineetiline energia  $\bar{n}\bar{\epsilon}$ , s. t. võrdne molekulide arvu ja nende keskmise energia korrutisega; tulemus ei sõltu molekulide jaotusest kiiruste järgi.

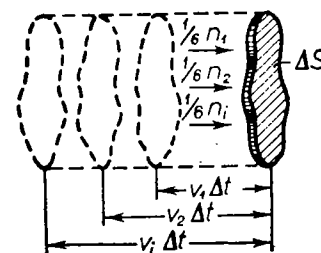
Määrame pörgete arvu vastu anuma seina, oletades, et molekulid on mingil teatud viisil jaotunud kiiruste järgi. Kiirusega  $v_i$  liikuvate molekulide hulgas on neid, mis lendavad kõigis võimalikes suundades, seepärast võime oletada, et seinalelemendi  $\Delta S$  suunas liigub 1/6 niisugustest osakestest. Järelikult jõuab ajavahemiku  $\Delta t$  jooksul kiirusega  $v_i$  liikuvatest molekulidest pinnaelemendini  $\Delta S$  (joon. 222)

$$\Delta N_i = \frac{1}{6} n_i v_i \Delta S \Delta t \quad (99.8)$$

molekuli. Kõikide igasuguse kiirusega liikuvate molekulide pörgete arv

$$\Delta N = \sum \Delta N_i = \frac{1}{6} \Delta S \Delta t \sum n_i v_i.$$

Asendanud  $\sum n_i v_i$  valemi (99.6) alusel korrutisega  $n\bar{v}$ , saame ühikulisele pinnatükile ajaühikus tulevate pörgete arvu:



Joon. 222

$$\frac{\Delta N}{\Delta S \Delta t} = \frac{1}{6} n \bar{v}.^1 \quad (99.9)$$

Saadud avaldis erineb varem tuletatud seosest (99.3) ainult selle poolest, et kõikide molekulide puhul ühesugusena oletatud kiiruse  $v$  asemel on molekulide keskmine kiirus  $\bar{v}$ .

Iga molekul  $\Delta N_i$  seast (vt. (99.8)) annab seina vastu pörkamisel sellele impulsi  $2mv_i$ . Ajavahemikus  $\Delta t$  on pinnaelemendile  $\Delta S$  kõikide molekulide poolt antud summaarne impulss

$$\Delta K = \sum 2mv_i \Delta N_i = \sum 2mv_i \frac{1}{6} n_i v_i \Delta S \Delta t.$$

Rõhu saamiseks peame  $\Delta K$  jagama  $\Delta S$  ja  $\Delta t$ -ga:

$$p = \frac{2}{3} \sum n_i \frac{mv_i^2}{2} = \frac{2}{3} \sum n_i \varepsilon_i,$$

kus  $\varepsilon_i = mv_i^2/2$  on kiirusega  $v_i$  liikuva molekuli kulgliikumise kineetiline energia.

Teinud rõhuavaldises asenduse vastavalt seosele (99.7), saame

$$p = \frac{2}{3} \bar{n} \varepsilon = \frac{2}{3} n \frac{\bar{mv}^2}{2}. \quad (99.10)$$

See avaldis erineb varem tuletatud valemist (99.5) selle poolest, et sisaldab kõikide molekulide ühesuguse energia  $\varepsilon$  asemel keskmist energiat  $\bar{\varepsilon}$ .

Võrrand (99.10) on gaaside kineetilise teooria põhivõrrand. Selle järgi on gaasi rõhk võrdne kahe kolmandikuga ruumalaühikus sisalduvate molekulide kulgliikumise kineetilisest energiast.

Valemist (99.10) järeldub, et konstantse  $n$  korral (s.t. kui gaasihulga ruumala ei muutu) on rõhk võrdeline molekuli kulgliikumise keskmise kineetilise energiaga  $\varepsilon$ . Eelmises paragrahvis nägime, et ideaalse gaasi temperatuuriskaala järgi mõõdetud temperatuur  $T$  defineeritakse kui suurus, mis on võrdeline ideaalse gaasi rõhuga jääval ruumalal. Siit järeldub, et temperatuur  $T$  on võrdeline molekuli kulgliikumise keskmise kineetilise energiaga  $\varepsilon$ . Võrdeteguri leidmiseks suurusi  $T$  ja  $\varepsilon$  ühendavas võrrandis kõrvutame võrrandit (99.10) ideaalse gaasi olekuvõrrandiga (98.13). Korrutame võrrandit (99.10) kilomooli ruumalaga  $V_{km}$ :

<sup>1</sup> Valem on ligikaudne. Rangem arvutus (vt. järgmine paragrahv) annab valemi

$$\frac{\Delta N}{\Delta S \Delta t} = \frac{1}{4} n \bar{v}.$$

$$pV_{km} = \frac{2}{3} (nV_{km}) \bar{\varepsilon}.$$

Arvestades, et ruumalaühikus olevate molekulide arvu  $n$  ja kilomooli ruumala  $V_{km}$  korrutis on võrdne Avogadro arvuga  $N_A$ , saame viimase võrrandi kirjutada kujul

$$pV_{km} = \frac{2}{3} N_A \bar{\varepsilon}.$$

Kõrvutades seda ühe kilomooli ideaalse gaasi kohta kirjutatud olekuvõrrandiga  $pV_{km} = RT$ , leiame, et

$$\frac{2}{3} N_A \bar{\varepsilon} = RT,$$

kust

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT. \quad (99.11)$$

Tähega  $k$  on märgitud suurus  $R/N_A$ , mida nimetatakse Boltzmanni konstandiks. Selle väärtus

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,31 \cdot 10^3 \text{ J kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{6,02 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} = 1,38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{K}}.$$

Nii jõudsime tähtsa järelduseni: absoluutne temperatuur on võrdeline ühe molekuli liikumise keskmise energiaga. Tulemus kehtib nii gaaside kui ka iga mistahes olekus aine puhul.

Avaldis (99.11) näitab, et keskmine energia  $\bar{\varepsilon}$  osutub sõltuvaks ainult absoluutsest temperatuurist, mitte aga molekuli massist.

Teinud ideaalse gaasi olekuvõrrandis asenduse  $R = N_A k$  ning arvestanud, et  $N_A/V_{km} = n$ , saame tähtsa valemi

$$p = nkT. \quad (99.12)$$

Kui on tegemist mitme gaasi seguga, on erineva massiga molekulidel erinevad keskmised kiirused, kuid sama keskmine energia. Rõhk on sel juhul

$$p = nkT = (n_1 + n_2 + \dots) kT, \quad (99.13)$$

kus  $n_1, n_2$  jne. tähistavad esimest, teist jne. sorti molekulide arvu ruumalaühikus. Avaldise (99.13) võime esitada kujul

$$p = n_1 kT + n_2 kT + \dots$$

Kuid  $n_1 kT$  on rõhk  $p_1$ , mis oleks anumas, kui see sisaldaks ainult esimest sorti molekule,  $n_2 kT$  — rõhk  $p_2$ , mis esineks, kui anumas oleksid ainult teist sorti molekulid jne. Rõhku, mille põhjustaksid ühte sorti molekulid tingimusel, et neid on anumas samal hulgal nagu segus, nimetatakse gaasisegu vastava komponendi *partialrõhuks*. Võttes kasutusele partsiaalrõhud, võime (99.13) alusel kirjutada:

$$p = p_1 + p_2 + \dots = \sum p_i. \quad (99.14)$$

Nii jõudsimme Daltoni seaduseni, mis väidab, et *ideaalsete gaaside segu rõhk on võrdne segu moodustavate gaaside partsiaalrõhkude summaga*.

#### § 100. MOLEKULIDE KIIRUSTE JAOTUMINE SUUNDADE JÄRGI. RANGE ARVESTUS

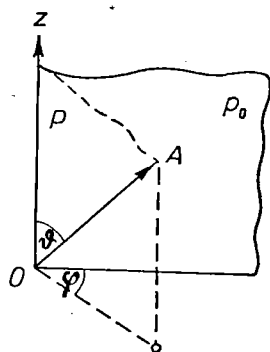
Selles paragrahvis arvutame täpselt molekulide põrgete arvu vastu anuma seinale, kasutamata lihtsustavat ettekujutust molekulide liikumisest kolmes vastastikku ristuvast sihis. Peale selle tõestame, et nimetatud lihtsustus ei avalda mõju eelmises paragrahvis tuletatud rõhu valemile (99.4).

Iga suuna ruumis võime määrata mingist punktist  $O$  tõmmatud suunatud lõiguga  $OA$  (joon. 223). Tõmbame läbi punkti  $O$  telje  $Z$  ning läbi selle telje tasapinna  $P_0$ . Tasapind  $P$ , mis läbib telge  $OZ$  ja suunda  $OA$ , moodustab tasapinnaga  $P_0$  nurga  $\varphi$ . Suund  $OA$  moodustab teljega  $OZ$  nurga  $\vartheta$ . Ilmselt määravad nurkade  $\vartheta$  ja  $\varphi$  väärtused täielikult suuna  $OA$ . Eri suundade puhul muutub nurk  $\varphi$  rajades  $0$  kuni  $2\pi$ , nurk  $\vartheta$  aga rajades  $0$  kuni  $\pi$ .

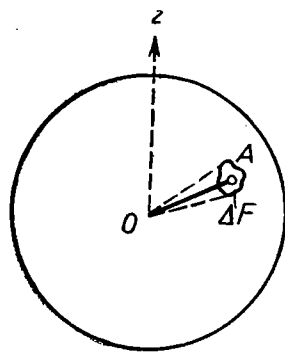
Nii saame gaasimolekulide liikumise suunda iseloomustada nurkade  $\vartheta$  ja  $\varphi$  väärtustega, lugedes neid fikseeritud suunast  $OZ$  (näiteks vaadeldava pinnatüki normaalist) ja seda läbivast tasapinnast  $P_0$ .

Kuid võib kasutada ka teistsugust, näitlikumat võtet. Ümbritseme punkti  $O$  sfääriga, mille raadius  $R$  on valitud suvaliselt (joon. 224). Iga punkt  $A$  sellel sfääril määrab suuna punktist  $O$  punkti  $A$ . Seega on võimalik määrata molekulide liikumise suundi sfääri punktide abil.

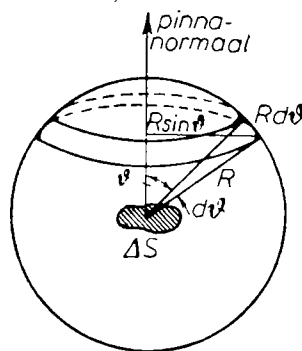
Kõikide suundade võrdtõenäosus avaldub nüüd selles, et mole-



Joon. 223



Joon. 224



Joon. 225

kulide liikumise suundi kujutavad punktid on jaotatud mööda sfääri ühesuguse tihedusega  $\varrho$ , mis on võrdne molekulide koguarvu  $N$  ja sfääri pindala suhtega:

$$\varrho = \frac{N}{4\pi R^2}. \quad (100.1)$$

Põrgete tulemusena molekulide liikumise suunad muutuvad, mistõttu muutuvad pidevalt ka  $N$  punkti asukohad sfääril. Kuid liikumise kaootilisuse tõttu jääb punktide tihedus kogu aeg muutmatusks.

Võimalikke suundi ruumis on lõpmata palju, realiseerub neist aga igal ajahetkel lõplik arv, mis on võrdne molekulide arvuga  $N$ . Siit järeldub, et küsimusel punktiga  $A$  või nurkade  $\vartheta$  ja  $\varphi$  kindla väärtusega määratud suunas liikuvate molekulide arvust ei ole mõtet. Toepoolest, kuna võimalikke suundi on lõpmata palju, molekulide arv aga on lõplik, siis tõenäosus, et rangelt määratud suunas liiguks kas või üks molekul, on võrdne nulliga.

On mõeldav küsida, kui palju molekule liigub kiirustega, mille suunad on lähedased nurkade  $\vartheta$  ja  $\varphi$  poolt määratud suunale. Niisugusele suunale vastavad kõik punktid, mis asuvad punkti  $A$  ümbritseval kerapinna elemendil  $\Delta F$  (joon. 224). Et molekulide liikumise suundi kujutavad punktid on jaotunud mööda sfääri ühtlaselt, siis pinnaelemendile  $\Delta F$  langevate punktide arv

$$\Delta N_{\vartheta, \varphi} = \varrho \Delta F = N \frac{\Delta F}{4\pi R^2}. \quad (100.2)$$

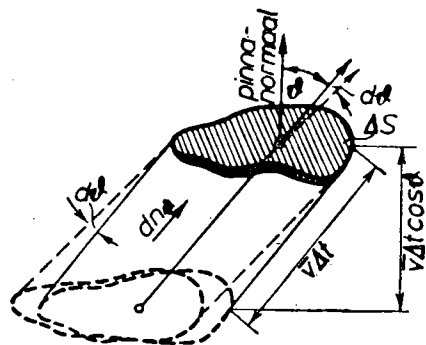
$\Delta N$  indeksid  $\vartheta$  ja  $\varphi$  tähendavad seda, et peetakse silmas suundi, mis on lähedased nurkade  $\vartheta$  ja  $\varphi$  väärtustega määratud suunale. Võtnud kasutusele ruuminurga  $\Delta \Omega = \Delta F/R^2$ , mille sees asuvad pinnaelementi  $\Delta F$  läbivad suunad, saame valemi (100.2) kirjutada alljärgnevalt:

$$\Delta N_{\vartheta, \varphi} = N \frac{\Delta \Omega}{4\pi}. \quad (100.3)$$

Molekuli seinaga kokkupõrkamise tingimused (muu hulgas seinale põrke tulemusena antav impulss) sõltuvad ainult nurgast  $\vartheta$  molekuli liikumise suuna ja seinale pinnaelemendi  $\Delta S$  normaali vahel, kuid ei olene nurgast  $\varphi$ . Leiame, kui palju on ruumalaühikus asuvast  $n$  molekulist niisuguseid molekule (määrame nende arvu  $dn_{\vartheta}$ ), mille suunad normaali suhtes asuvad vahemikus  $\vartheta$  kuni  $\vartheta + d\vartheta$ . Vastavalt seosele (100.2) on selleks vaja leida niisuguste nurga  $\vartheta$  väärtustele vastav kerapinna element  $dF$ . See pinnaelement, nagu näha jooniselt 225, on kera vöö pikkusega  $2\pi R \sin \vartheta$  ja laiusega  $R d\vartheta$ . Niisuguse vöö pindala

$$dF_{\vartheta} = 2\pi R \sin \vartheta \cdot R d\vartheta = 2\pi R^2 \sin \vartheta d\vartheta.$$

Järelikult, vastavalt seosele (100.2) saame



Joon. 226

$$dn_{\theta} = n \frac{2\pi R^2 \cdot \sin \theta d\theta}{4\pi R^2} = \frac{1}{2} n \sin \theta d\theta. \quad (100.4)$$

Tegur  $\frac{1}{2} \sin \theta$  iseloomustab molekulide jaotust nurga  $\theta$

väärtuste järgi. Kui võrrelda molekulide hulki  $dn_{\theta}$ , mis langevad samasse intervalli  $d\theta$ , kuid mille  $\theta$  väärtused on erinevad, siis niisugused  $dn_{\theta}$  väärtused muutuvad nagu  $\sin \theta$ .

Nüüd leiame molekulide põrgete arvu vastu pinnatükki  $\Delta S$  ajavahemikus  $\Delta t$ . Molekulidest, mille liikumise suunad moodustavad pinnatüki  $\Delta S$  normaaliga vahemikus  $\theta$  kuni  $\theta + d\theta$  asuvad nurgad, jõuavad pinnani  $\Delta S$  kõik  $dn_{\theta}$  molekuli, mis asuvad joonisel 226 näidatud kaldsilindris<sup>1</sup> ruumalaga  $\Delta V$ ; ruumala

$$\Delta V = \Delta S v \Delta t \cos \theta,$$

kus  $v$  on molekulide kiirus (oletatakse, et kõik molekulid liiguvad ühesuguse kiirusega).

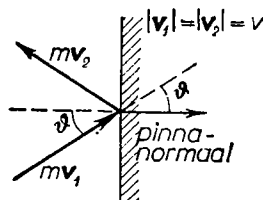
Meid huvitavate molekulide arvu ruumalaühikus määrab valem (100.4). Saame

$$dN_{\theta} = dn_{\theta} \Delta V = \frac{1}{2} n \sin \theta d\theta \Delta S v \Delta t \cos \theta. \quad (100.5)$$

Integreerides seda avaldist  $\theta$  järgi rajades 0 kuni  $\pi/2$ ,<sup>2</sup> saame ajavahemikus  $\Delta t$  pinnale  $\Delta S$  antavate põrgete koguarvu:

$$\Delta N = \int dN_{\theta} = \frac{1}{2} n v \Delta S \Delta t \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta = \frac{1}{4} n v \Delta S \Delta t.$$

<sup>1</sup> Koondame mõttes kõik antud  $\theta$ -ga suunad ühte tasapinda, mis vastab nurga  $\theta$  suvalisele väärtusele.  
<sup>2</sup>  $\theta$  väärtustele  $\pi/2$  kuni  $\pi$  vastavad pinnatükist  $\Delta S$  eemalduvad molekulid.



Joon. 227

Siit järeldub ajaühiku kestel pindalaühikule tulevate põrgete arv:

$$\frac{\Delta N}{\Delta S \Delta t} = \frac{1}{4} n v, \quad (100.6)$$

mis erineb eelmises paragrahvis tuletatud avaldisest (99.3) ainult arvulise teguri  $3/2$  poolest.

Asume nüüd arvutama rõhku anuma seinale. Iga molekuli, mis põrkab vastu seina nurga  $\theta$  all, annab sellele normaalisisulise impulsi  $2mv \cos \theta$  (joon. 227). Ajavahemikus  $\Delta t$  vastu pinnaelementi  $\Delta S$  nurga  $\theta$  all põrkavate molekulide arv on määratud valemiga (100.5). Järelikult on pinnale  $\Delta S$  nende molekulide poolt antud impulss

$$dK_{\theta} = 2mv \cos \theta dN_{\theta} = nmv^2 \Delta S \Delta t \cos^2 \theta \sin \theta d\theta.$$

Koguimpulsi  $\Delta K$ , mille annavad pinnale  $\Delta S$  kõikidest suundadest tulevad molekulid, saame integreerimise teel:

$$\Delta K = \int dK_{\theta} = nmv^2 \Delta S \Delta t \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{3} nmv^2 \Delta S \Delta t.$$

Siit rõhk

$$p = \frac{\Delta K}{\Delta S \Delta t} = \frac{1}{3} nmv^2. \quad (100.7)$$

Avaldis (100.7) ühtib rõhu avaldisega (99.4), mille tuletasime eeldusel, et molekulid liiguvad ainult kolmes vastastikku ristivas sihis. Kokkulangemine on seletatav sellega, et ühelt poolt vähendab nimetatud oletus molekulide põrgete arvu vastu seina (võrdle seoseid (100.6) ja (99.3)), teiselt poolt aga suurendab iga põrke impulssi. Valemit (99.4) tuletades oletasime, et igal põrkel saab sein impulsi  $2mv$ . Tegelikult aga sõltub impulsi väärtus nurgast  $\theta$ , mistõttu impulsi keskmiseks väärtuseks on  $\frac{4}{3} mv$ .

Tulemusena mõlemad ebatäpsused kompenseeruvad ning ka lihtsustatud arutlusviis annab täpse rõhu avaldise.

## § 101. ENERGIA JAOTUS VABADUSASTMETE JÄRGI

Paragrahvis 99 tuletatud molekuli keskmise energia avaldis

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT \quad (101.1)$$

arvestab ainult molekuli kulgliikumise keskmist energiat, kuid samaaegselt kulgliikumisega on võimalik ka molekuli pöörlemine ning molekuli koosseisu kuuluvate aatomite võnkumine. Kaks vii-

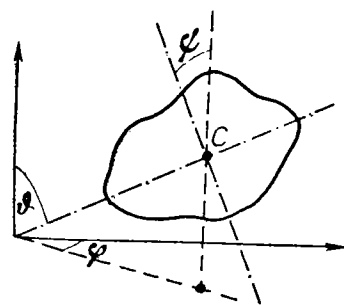
mast liikumist on seotud mingi energiavaruga, mille määramine osutub võimalikuks, kui kasutada statistilise füüsika väidet: energia jaguneb molekuli vabadusastmete vahel võrdseks.

*Mehaanilise süsteemi vabadusastmete arvu all mõistetakse sõltumatute suuruste arvu, mille abil on võimalik määrata süsteemi olekut.* Nii on võimalik kolme koordinaadi (näiteks ristkoordinaatide  $x, y, z$  või sfääriliste koordinaatide  $r, \vartheta, \varphi$  jne.) abil määrata ainepunkti asukohta ruumis. Vastavalt sellele on ainepunkt kolm vabadusastet.

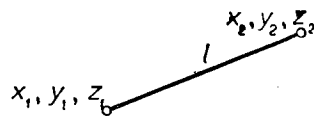
Absoluutselt jäiga keha asendi määramiseks on vaja tema inertsikeskme kolme koordinaati  $x, y, z$ , kahte nurka  $\vartheta$  ja  $\varphi$ , mis määravad keha inertsikeset läbiva ning kehaga ühenduses oleva telje asendi, ning siis veel nurka  $\psi$ , mis määrab teise, kehaga seotud ning esimese teljega risti oleva telje asendi (joon. 228). Seega on absoluutselt jäigal kehal kuus vabadusastet. Inertsikeskme koordinaatide muutumine muutumatute nurkade  $\vartheta, \varphi$  ja  $\psi$  korral on seotud jäiga keha kulgliikumisega. Neid vabadusastmeid nimetatakse kulgemise vabadusastmeteks. Nurga  $\vartheta, \varphi$  või  $\psi$  mistahes muutumine liikumatu inertsikeskme korral on seotud keha pöörlemisega, seepärast nimetatakse neid vabadusastmeid pöörlemise vabadusastmeteks. Järelikult on absoluutselt jäiga keha kuuest vabadusastmest kolm kulgemise ning kolm pöörlemise vabadusastmed.

$N$  ainepunktist koosneval süsteemil, mille punktide vahel puuduvad jäigad sidemed, on  $3N$  vabadusastet (iga punkti asukoht on määratud kolme koordinaadiga). Iga jäik side kahe punkti vahel vähendab süsteemi vabadusastmete arvu ühe võrra. Nii näiteks kui süsteem koosneb kahest ainepunktist, mille vahekaugus  $l$  jääb muutumatuks (joon. 229), siis niisugusel süsteemil on 5 vabadusastet. Tõepoolest, sel juhul on punktide koordinaadid seotud valemiga

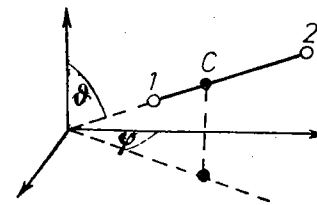
$$(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 = l^2, \quad (101.2)$$



Joon. 228



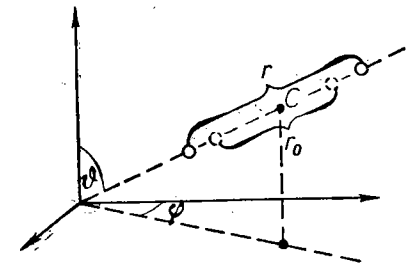
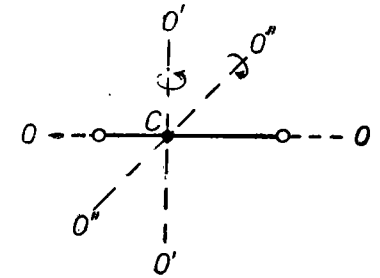
Joon. 229



↑ Joon. 230

Joon. 231 ↗

Joon. 232 →



mistõttu nad ei ole sõltumatud: piisab viie koordinaadi fikseerimisest, kui kuues on määratud avaldisega (101.2). Nende viie vabadusastme liigi kindlakstegemiseks märgime, et kahest omavahel järgalt seotud ainepunktist koosneva süsteemi asendit võib määrata järgmisel viisil: fikseerime süsteemi inertsikeskme kolm koordinaati (joon. 230) ning kaks nurka  $\vartheta$  ja  $\varphi$ , mis määravad süsteemi telje, s. o. mõlemat punkti läbiva sirge asendi ruumis. Siit järeldub, et süsteemi kolm vabadusastet on kulgliikumise ning kaks pöörlemise vabadusastmed. Pöörlemise vabadusastmed vastavad pöörlemisele ümber kahe omavahel risti asetseva telje  $O'O'$  ja  $O''O''$ , millest kumbki on risti süsteemi teljega  $OO$  (joon. 231). Pöörlemisel ümber telje  $OO$  pole ainepunktide puhul mõtet.

Kui kaks ainepunkti pole seotud mitte järgalt, vaid elastselt, s. t. nii, et tasakaalule vastava punktide vahekauguse  $r_0$  igasugune muutus kutsub esile selliste jõudude tekkimise, mis püüavad taastada seda esialgset kaugust, siis on süsteemi vabadusastmete arv kuus. Niisuguse süsteemi asendi määramiseks võib fikseerida inertsikeskme kolm koordinaati (joon. 232), kaks nurka  $\vartheta$  ja  $\varphi$  ning punktidevahelise kauguse  $r$ . Kauguse  $r$  muutused vastavad süsteemisisestele võnkumistele, mistõttu seda vabadusastet nimetatakse võnkumise vabadusastmeks. Seega on vaadeldaval süsteemil kolm kulgliikumise, kaks pöörlemise ning üks võnkumise vabadusaste.

Vaatleme  $N$  ainepunktist koosnevat süsteemi, milles ainepunktid on omavahel seotud elastsete sidemetega. Sellisel süsteemil

on  $3N$  vabadusastet. On olemas niisugune tasakaaluline konfiguratsioon, millele vastab süsteemi potentsiaalse energia miinimum. Tasakaalulist konfiguratsiooni iseloomustavad täiesti kindlad punktide vahekaugused. Kui viia ainepunktid tasakaalulisele konfiguratsioonile vastavatest asenditest välja, tekivad süsteemis võnkumised. Süsteemi asendi võime määrata, fikseerides tasakaalulise konfiguratsiooni ning suurused, mis määravad punktide hälbed nende tasakaaluasendi suhtes. Viimased vastavad võnkumise vabadusastmetele. Tasakaalulise konfiguratsiooni, samuti kui absoluutselt jäiga keha asendi määravad kuus suurust, millele vastavad kolm kulgemise ning kolm pöörlemise vabadusastet. Seega on võnkumise vabadusastmete arv  $3N - 6$ .<sup>1</sup>

Gaaside soojusmahtuvuse mõõtmine näitab, et molekulide vabadusastmete arvu määramisel tuleb aatomeid pidada ainepunktideks. Järelikult on üheaatomilisele molekulile vaja omistada kolm vabadusastet, kaheaatomilisele molekulile olenevalt aatomitevahelise sideme iseloomust kas kolm kulgemise ja kaks pöörlemise vabadusastet (kui side on jäik) või peale nende viie veel üks võnkumise vabadusaste (kui side on elastne), kolmeaatomilisele molekulile jäikade sidemete korral — kolm kulgemise ning kolm pöörlemise vabadusastet jne.

Paneme tähele, et kui palju ka ei oleks molekulil vabadusastmeid, kolm nendest on kulgemise vabadusastmed. Et ühtegi kulgemise vabadusastet ei saa eelistada teistele, siis igaühele nendest peab langema keskmiselt ühesugune energia, nimelt üks kolmandik valemiga (101.1) määratud energiahulgast, s. o.  $kT/2$ . On loomulik oletada, et mitte ükski liikumise liikidest pole eelistatav ning järelikult igale vabadusastmele, olgu see kulgemise, pöörlemise või võnkumise vabadusaste, peab langema keskmiselt ühesugune energia (täpsemalt, kineetiline energia), mille väärtus on  $kT/2$ . See aga tähendabki, et energia jaotub kõigi vabadusastmete vahel võrdselt. Kuivõrd see väide paika peab, selgub järgmises paragrahvis.

Võrdjaotuvuse eelduse kohaselt on molekuli keskmine energia  $\bar{\epsilon}$  samal temperatuuril seda suurem, mida keerulisem on molekul, mida suurem on tema vabadusastmete arv.  $\bar{\epsilon}$  määramisel tuleb arvestada, et võnkumise vabadusastmel peab olema kaks korda suurem energiamahtuvus kui kulgemise või pöörlemise vabadusastmel, sest molekuli kulgliikumine ja pöörlemine on seotud ainult kineetilise energiaga, võnkumine aga nii kineetilise kui ka potentsiaalse energiaga, ning et harmoonilise ostsillaatori kineetilise ja potentsiaalse energia keskmised väärtused on võrdsed.

<sup>1</sup> Eeldatakse, et punktide tasakaaluasendid ei asu ühel sirgel. Kui nad seda on, siis on pöörlemise vabadusastmeid ainult kaks, võnkumise vabadusastmeid aga  $3N - 5$ . Niisuguse juhuga oleks meil tegemist kahest punktist koosneva süsteemi puhul.

Seepärast tuleb iga võnkumise vabadusastme kohta kaks  $kT/2$  energiat — üks kineetilise, teine potentsiaalse energia kujul.

Nii peab molekuli keskmine energia avalduma valemiga

$$\bar{\epsilon} = \frac{i}{2} kT, \quad (101.3)$$

kus  $i$  tähendab summat kulgemise, pöörlemise ning kahekordsest võnkumise vabadusastmete arvust:

$$i = n_{\text{kulg}} + n_{\text{pöör}} + 2n_{\text{võnk}}. \quad (101.4)$$

Jäikade aatomitevaheliste sidemetega molekulide puhul ühtib  $i$  molekuli vabadusastmete arvuga.

## § 102. IDEAALSE GAASI SISEENERGIA JA SOOJUSMAHTUVUS

Et ideaalses gaasis puuduvad sõltumata osakestevahelisest kaugusest igasugused jõud molekulide vahel, siis on ideaalse gaasi siseenergia tema üksikute molekulide energiatega summa. Järelikult on ühe kilomooli ideaalse gaasi energia võrdne Avogadro arvu ja ühe molekuli keskmise energia korrutisega:

$$U_{km} = N_A \bar{\epsilon} = \frac{i}{2} N_A kT = \frac{i}{2} RT. \quad (102.1)$$

Suvalise gaasihulga massiga  $m$  siseenergia on võrdne ühe kilomooli gaasi energia ja selles gaasihulgas sisalduvate kilomoolide arvu korrutisega:

$$U = \frac{m}{\mu} U_{km} = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT. \quad (102.2)$$

Keha soojusmahtuvuseks nimetatakse suurust, mis võrdub soojushulgaga, mille peame kehale andma, et tõsta tema temperatuuri ühe kraadi võrra. Kui kehale antud soojushulga  $d'Q$  arvel keha temperatuur tõuseb  $dT$  võrra, siis definitsiooni kohaselt on selle keha soojusmahtuvus

$$C_{\text{keha}} = \frac{d'Q}{dT}. \quad (102.3)$$

Suuruse (102.3) dimensioon on J/K.

Tähistame kilomooli aine soojusmahtuvust tähega  $C$ . Selle suuruse dimensioon on J/(kmol·K).

Massiühiku aine soojusmahtuvust nimetatakse erisoojuseks ja tähistatakse tähega  $c$ . Erisoojuse dimensioon on J/(kg·K).

Kilomooli aine soojusmahtuvuse ja sama aine erisoojuse vahel valitseb seos

$$c = \frac{C}{\mu}. \quad (102.4)$$

Soojusmahtuvuse väärtus sõltub keha soojendamise tingimustest. Suurimat huvi pakuvad juhud, kus keha soojendatakse kas jääval ruumalal või jääval rõhul. Esimesel juhul on tegemist soojusmahtuvusega jääval ruumalal (tähistus  $C_V$ ), teisel soojusmahtuvusega jääval rõhul ( $C_p$ ).

Kui keha soojendada jääval ruumalal, siis ei tee ta tööd ning järelikult läheb kogu soojus termodünaamika esimese printsiibi kohaselt (vt. (95.4)) keha siseenergia juurdekasvuks:

$$d'Q_V = dU. \quad (102.5)$$

Seosest (102.5) järeldub, et iga keha soojusmahtuvus jääval ruumalal

$$C_V = \frac{dU}{dT}.^1 \quad (102.6)$$

Seega peame kilomooli ideaalse gaasi soojusmahtuvuse määramiseks jääval ruumalal diferentseerima tema siseenergia avaldist (102.1) temperatuuri järgi. Saame:

$$C_V = \frac{i}{2} R. \quad (102.7)$$

Nagu viimasest avaldisest näha, on ideaalse gaasi soojusmahtuvus jääval ruumalal konstantne suurus, mis ei sõltu gaasi olekuparameetritest ega temperatuurist.

Arvestades valemit (102.7), võime ideaalse gaasi siseenergia valemit kirjutada uuel kujul:

$$U_{km} = C_V T. \quad (102.8)$$

Kui gaasi jääval rõhul soojendada, siis gaas paisub, tehes positiivset tööd. Järelikult on sel juhul gaasi temperatuuri tõstmiseks ühe kraadi võrra tarvis rohkem soojust kui soojendamisel jääva ruumala korral: osa soojust kulub gaasi paisumistööks. Seega peab soojusmahtuvus jääval rõhul olema suurem kui soojusmahtuvus jääval ruumalal.

Kirjutame termodünaamika esimese printsiibi võrrandi (96.4) kilomooli gaasi kohta:

$$d'Q_p = dU_{km} + p dV_{km}. \quad (102.9)$$

Selles avaldises märgib indeks  $p$  seda, et gaasile antakse soojust jääval rõhul  $p$ . Jaganud võrrandi (102.9)  $dT$ -ga, saame kilomooli gaasi soojusmahtuvuse jääval rõhul:

<sup>1</sup> Täpsemalt peaks selle avaldise kirjutama kujul  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ . Selline

kirjutamisviis toonitab, et siseenergia  $U$  avaldise diferentseerimisel temperatuuri  $T$  järgi peab ruumala lugema konstantseks. Ideaalse gaasi puhul on  $U$  ainult temperatuuri  $T$  funktsioon (vt. (102.1)), seega on avaldis (102.6) täiesti range.

$$C_p = \frac{dU_{km}}{dT} + p \left( \frac{dV_{km}}{dT} \right)_p. \quad (102.10)$$

Nagu nägime, on  $\frac{dU_{km}}{dT}$  kilomooli soojusmahtuvus jääval ruumalal. Seega võime valemi (102.10) kirjutada kujul

$$C_p = C_V + p \left( \frac{dV_{km}}{dT} \right)_p. \quad (102.11)$$

Suurus  $\left( \frac{dV_{km}}{dT} \right)_p$  on kilomooli ruumala juurdekasv temperatuuri tõusul ühe kraadi võrra jääval rõhul. Olekuvõrrandi (98.13) kohaselt

$$V_{km} = \frac{RT}{p}.$$

Diferentseerinud seda avaldist  $T$  järgi ( $p = \text{const}$ ), leiame

$$\left( \frac{dV_{km}}{dT} \right)_p = \frac{R}{p}.$$

Teinud viimase avaldise alusel asenduse võrrandis (102.11), saame

$$C_p = C_V + R. \quad (102.12)$$

Seega on töö, mida teeb üks kilomool gaasi soojenemisel ühe kraadi võrra jääval ruumalal, võrdne universaalse gaasikonstandiga.

Peame silmas, et avaldis (102.12) on saadud ideaalse gaasi olekuvõrrandit kasutades, seega kehtib ta ka ainult ideaalse gaasi puhul.

Arvestades valemit (102.7), saame  $C_p$  arvutamiseks järgmise avaldise:

$$C_p = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R. \quad (102.13)$$

Jagades valemi (102.13) valemiga (102.7), saame igale gaasile iseloomuliku suhte  $C_p/C_V$ :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}. \quad (102.14)$$

Nagu näha valemist (102.14), on suurus  $\gamma$  määratud molekulide vabadusastmete arvu ja iseloomuga.

Tabelis 4 on toodud  $C_V$ ,  $C_p$  ja  $\gamma$  väärtused eri molekulide jaoks, arvutatuna valemite (102.7), (102.13) ja (102.14) abil.

Tabelis 5 kõrvutatakse teooriatulemusi eksperimendiandmetega. Teoreetilised väärtused (välja arvatud üks eraldi märgitud juht) on saadud eeldusel, et molekulid on jäigad; eksperimendiandmed on saadud toatemperatuurile lähedastel temperatuuridel.



Tabel 4

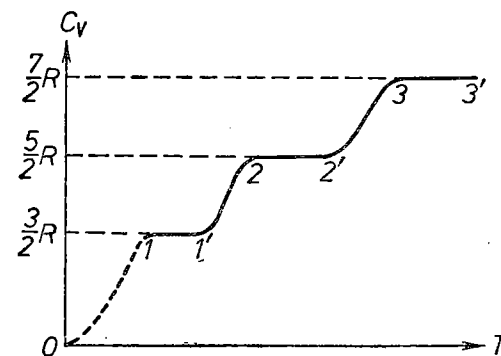
Molekul	Aatomitevahe- liste sidemete iseloom	Vabadusastmete arv			$i$	$C_V$	$C_P$	$\gamma$
		kulgliiku- mine	pöörle- mine	võnku- mine				
Üheaatomiline	—	3	—	—	3	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	1,67
Kaheaatomiline	jäik	3	2	—	5	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	1,40
„	elastne	3	2	1	7	$\frac{7}{2}R$	$\frac{9}{2}R$	1,29
Aatomeid on kolm ja enam	jäik	3	3	—	6	$\frac{6}{2}R$	$\frac{8}{2}R$	1,33

Tabel 5

Gaas	Aatome arv molekulis	$C_V \cdot 10^{-3}$ J/(kmol·K)		$C_P \cdot 10^{-3}$ J/(kmol·K)		$\gamma$	
		teor.	eksp.	teor.	eksp.	teor.	eksp.
Heelium (He)	1	12,5	12,5	20,8	20,9	1,67	1,67
Hapnik (O <sub>2</sub> )	2	20,8	20,9	29,1	28,9	1,40	1,40
Vingugaas (CO)	2	20,8	21,0	29,1	29,3	1,40	1,40
Veeaur (H <sub>2</sub> O)	3	25,0 33,2*	27,8	33,2 41,5*	36,2	1,33 1,25*	1,31

\* Juhul kui  $i=8$ , s.o. eeldusel, et on olemas üks lisa- (võnkumise) vabadusaste.

Tabeli 5 pealiskaudsel silmitsemisel paistab kooskõla teooria ja eksperimendi vahel, vähemalt ühe- ja kaheaatomiliste gaaside puhul, täiesti rahuldav olevat. Tegelikult pole asi nii. Vaadeldud teooria järgi peavad gaaside soojusmahtuvused olema suuruse  $R/2$  täisarvokordsed, sest vabadusastmeid saab olla ainult täisarv. Seepärast mängivad suuruste  $C_V$  ja  $C_P$  väärtuste väiksedki kõrvalekaldumised  $R/2$  täisarvokordsetest põhimõttelist osa. Kuid nagu tabelist näha, leiavad niisugused, ilmselt võimalike katsevigate piiri ületavad kõrvalekaldumised aset.



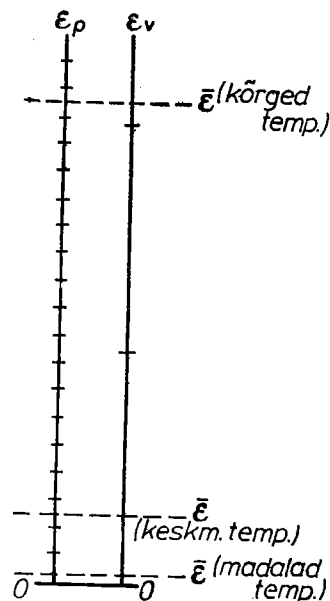
Joon. 233

Eriti silmatorkav on erinevus teooria ja eksperimendi vahel siis, kui uurida soojusmahtuvuse temperatuurisõltuvust. Joonisel 233 on kujutatud kilomooli vesiniku soojusmahtuvuse  $C_V$  sõltuvus temperatuurist katseandmetel. Teoreetiliselt ei tohiks soojusmahtuvus sõltuda temperatuurist (vt. (102.7)). Nagu jooniselt näha, on see nii vaid üksikute temperatuuriintervallide ulatuses, kusjuures eri intervallidele omased soojusmahtuvuse väärtused vastavad molekuli erinevale vabadusastmete arvule. Näiteks piirkonnas 1—1'  $C_V = \frac{3}{2}R$ . See tähendab, et molekul käitub nagu

süsteem, millel on ainult kulgliikumise vabadusastmed. Piirkonnas 2—2' on  $C_V = \frac{5}{2}R$ . Järelikult sellele piirkonnale vastavatel temperatuuridel tekib molekulil lisaks madalamatel temperatuuridel ilmnevale kolmele kulgliikumise vabadusastmele veel kaks pöörlemise vabadusastet. Lõpuks, küllalt kõrgetel temperatuuridel saab  $C_V$  võrdseks  $\frac{7}{2}R$ , mis annab tunnistust molekuli temperatuurivõnkumistest.

Nimetatud intervallide vahel kasvab soojusmahtuvus temperatuuri tõusuga monotoonselt, mis nagu tähendaks kilomooli soojusmahtuvuse vastavust mittetäisarvulisele muutlikule vabadusastmete arvule.

Seega sõltub soojusmahtuvuses avalduv molekuli vabadusastmete arv temperatuurist. Madalamatel temperatuuridel ilmneb ainult molekulide kulgliikumine, kõrgematel tekib lisaks ka molekulide pöörlemine. Veel kõrgematel temperatuuridel liitub esimese kahe liikumisega molekulide võnkumine. Peale selle näitab soojusmahtuvuse monotoonne muutumine, et pöörlemisse ega võnkumisse ei tõmmata kõiki molekule korraga. Esialgu hakkab näiteks pöörlema väike osa molekulidest. Temperatuuri tõustes see osa



Joon. 234

suureneb ning lõpuks temperatuuri teatud väärtusel on pöörlemisest haaratud praktiliselt kõik molekulid. Analoogiline protsess leiab aset ka molekulide võnkumise puhul.

Niisugust soojusmahtuvuse käitumist seletab kvantmehaanika. Kvantteooria järgi on molekulide pöörlemise ja võnkumise energia kvanditud. See tähendab, et ei pöörlemise ega võnkumise energia saa omada suvalisi, vaid ainult diskreetseid, s.o. üksikuid omavahel lõpliku suuruse võrra erinevaid väärtusi. Järelikult võib nende liikumise liikidega seotud energia muutuda ainult astmeliselt. Kulgliikumise energia kohta niisugust keeldu ei ole.

Intervallid energia üksikute lubatud väärtuste ehk, nagu neid nimetatakse, energiatasemete vahel on võnkumise puhul umbes järgu võrra suuremad kui pöörlemise korral. Joonisel 234 on kujutatud kaheaatomilise molekuli pöörlemise ja võnkumise energiatasemete lihtsustatud<sup>1</sup> skeem.

Nagu § 106 näeme, on gaasi molekulid jaotatud energiate järgi nii, et enamiku molekulide energia on lähedane keskmisele väärtusele  $\bar{\epsilon}$ , vaid väikese osa energia ületab oluliselt  $\bar{\epsilon}$ . Et oleks võimalik suurem osa molekulide tõmmata pöördliikumisse või võnkumisse, peab nende keskmine energia olema küllalt suur, võrreldes vastava energiatasemete vahetega.

Vaatleme nii madalat temperatuuri, et molekuli keskmine energia  $\bar{\epsilon}$  on palju väiksem kui pöörlemisenergia esimene lubatud väärtus (vt. alumist punktiirjoont joonisel 234). Siis tõmmatakse ainult väga väike osa kõikidest molekulidest pöördliikumisse, nii et praktiliselt kõik molekulid võtavad osa üksnes kulgliikumisest. Väikesed temperatuurimuutused kutsuvad esile vaid kulgliikumise energia muutusi ning gaasi soojusmahtuvus säilitab väärtuse  $\frac{3}{2}R$  (vt. piirkonda 1—1' joonisel 233 kujutatud kõveral).

Temperatuuri tõusu saadab  $\bar{\epsilon}$  kasv, mistõttu aina suurem osa molekulide hakkab pöörlema. Sellele protsessile vastab kõvera piirkond 1'—2 joonisel 233.

Pärast seda kui kõik molekulid on haaratud pöördliikumisse,

<sup>1</sup> Tegelikult on pöörlemise energiatasemete vahed erinevad, kuid antud küsimuse puhul pole see oluline.

algab horisontaalne piirkond 2—2'. Sellele vastavatel temperatuuridel on  $\bar{\epsilon}$  veel palju väiksem kui võnkumise energiatasemete vahe, mistõttu molekulide võnkumist praktiliselt ei esine. Edasisel temperatuuritõusul hakkab ikka rohkem ja rohkem molekulide võnkuma, sellele olukorrale vastab soojusmahtuvuse kõveral ülemine piirkond 2'—3. Lõpuks, küllalt kõrge temperatuuril võtavad kõik molekulid osa võnkliikumisest ning soojusmahtuvus saab väärtuseks  $\frac{7}{2}R$ .

Pöördudes tagasi klassikalise soojusmahtuvuse teooria juurde, võib öelda, et selle tulemused on ligikaudselt õiged vaid üksikutes temperatuurintervallides, kusjuures igale intervallile vastab oma vabadusastmete arv.

### § 103. IDEAALSE GAASI ADIABAADI VÖRRAND

Adiabaatiliseks nimetatakse protsessi, mille puhul ei toimu soojusvahetust ümbritseva keskkonnaga. Leiame võrrandi, mis seob ideaalse gaasi parameetreid adiabaatilises protsessis.

Asendame termodünaamika esimese printsiibi võrrandis (96.4)  $dU$  avaldisega ideaalse gaasi jaoks:

$$d'Q = \frac{m}{\mu} C_v dT + p dV.$$

Et adiabaatilise protsessi puhul  $d'Q = 0$ , peab olema täidetud tingimus

$$\frac{m}{\mu} C_v dT + p dV = 0. \quad (103.1)$$

Nüüd avaldame rõhu  $p$  ideaalse gaasi olekuvõrrandist ruumala  $V$  ja temperatuuri  $T$  kaudu:

$$p = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V}$$

ning teeme asenduse avaldises (103.1). Pärast tulemuse jagamist nullist erineva teguriga  $\frac{m}{\mu}$ , saame

$$C_v dT + RT \frac{dV}{V} = 0.$$

Teisendame selle avaldise kujule

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_v} \frac{dV}{V} = 0.$$

Saadud võrrandi võime kirjutada nii:

$$d\left(\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V\right) = 0,$$

kust järeldub, et adiabaatilise protsessi puhul

$$\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V = \text{const.} \quad (103.2)$$

Arvestades, et ideaalse gaasi puhul  $C_p - C_V = R$ , saame suhte  $\frac{R}{C_V}$  asendada avaldisega  $\gamma - 1$ , kus  $\gamma = C_p/C_V$ . Teinud võrrandis (103.2) niisuguse asenduse ning võtnud antilogaritmi, saame võrrandi

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (103.3)$$

Saadud avaldis kujutab endast ideaalse gaasi adiabaadi võrrandit parameetrite  $T$  ja  $V$  kaudu. Sellelt võrrandilt on võimalik üle minna parameetritele  $p$  ja  $V$ , asendades temperatuuri  $T$  ideaalse gaasi olekuvõrrandist rõhu  $p$  ja ruumala  $V$  kaudu:

$$T = \frac{\mu}{m} \frac{pV}{R}.$$

Teeme niisuguse asenduse võrrandis (103.3) ning arvestame, et  $m$ ,  $\mu$  ja  $R$  on konstandid, siis saame:

$$pV^\gamma = \text{const.}^1 \quad (103.4)$$

Avaldis (103.4) on ideaalse gaasi adiabaadi võrrand parameetrite  $p$  ja  $V$  kaudu. Seda nimetatakse ka Poissoni võrrandiks.

Kõrvutades adiabaadi võrrandit (103.4) isotermi võrrandiga (98.3), näeme, et adiabaadi tõus on järsem kui isotermil. Arvutame  $\frac{dp}{dV}$  isotermi ja adiabaadi jaoks samas punktis ( $p, V$ ) (joon. 235).

Võrrandi (98.3) diferentseerimisel saame

$$pdV + Vdp = 0,$$

kust isotermi puhul

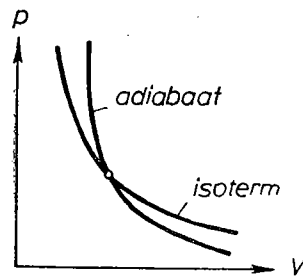
$$\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}. \quad (103.5)$$

Võrrandi (103.4) diferentseerimine annab

$$p\gamma V^{\gamma-1}dV + V^\gamma \cdot dp = 0,$$

kust adiabaadi puhul

$$\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}.$$



Joon. 235

<sup>1</sup> Konstandi väärtused võrrandites (103.2) ... (103.4) on muidugi erinevad.

Seega on adiabaadi tõusunurga tangens  $\gamma$  korda suurem kui isotermil.

Kõikide arutluste puhul eeldasime, et gaasi olekut igal ajahetkel iseloomustavad parameetrite  $p$  ja  $T$  kindlad väärtused, teiste sõnadega, vaadeldav adiabaatiline protsess on tasakaaluline. Nagu teame, saab tasakaaluline olla ainult niisugune protsess, mis kulgeb lõpmata aeglaselt. Kuna soojust absoluutselt mittejuhtivaid aineid looduses ei leidu, siis on soojushulk, mida süsteem vahetab ümbruskonnaga, seda väiksem, mida kiiremini kulgeb protsess. Seega saavad adiabaatilistele lähedased olla ainult kiiresti kulgevad protsessid. Niisuguse protsessi näiteks võiks tuua kokkusurumise ja paisumise, mis toimub gaasi igas punktis helilaine levimisel. Vaatamata sellele et suure ruumala ulatuses pole gaasi olek sel juhul üldsegi tasakaaluline ( $p$  ja  $T$  on eri punktides erinevad), kirjeldab adiabaadi võrrand (103.4) gaasi käitumist küllalt väikeses ruumiosas täiesti rahuldavalt.

#### § 104. POLÜTROOPSED PROTSESSID

Kõik senivaadeldud protsessid on polütroopse protsessi erijuhud. Polütroopseks nimetatakse niisugust protsessi, milles ideaalse gaasi rõhku ja ruumala seob võrrand

$$pV^n = \text{const.} \quad (104.1)$$

kus  $n$  võib võtta mistahes väärtuse  $-\infty$  kuni  $+\infty$ .

Tabelis 6 on näidatud  $n$  väärtused, mille korral polütroopne protsess osutub identseks ühega meile juba tuttavatest protsessidest. Tabeli esimesed kolm rida on silmanähtavalt õiged. Selleks et veenduda neljanda rea õigsuses, kirjutame polütroobi võrrandi (104.1) kujul

$$p_1 V_1^n = p_2 V_2^n, \quad (104.2)$$

kus indeksid 1 ja 2 tähistavad kahte suvaliselt valitud olekut. Võtame võrrandist (104.2)  $n$ -astme juure:

$$p_1^{\frac{1}{n}} V_1 = p_2^{\frac{1}{n}} V_2.$$

Lastes nüüd  $n$  kasvada kuni  $+\infty$  või kuni  $-\infty$ , saame tingimuse

$$V_1 = V_2,$$

mis kirjeldab isokoorilist protsessi.

Ühe kilomooli kohta kirjutatud ideaalse gaasi olekuvõrrandist järeldub, et

Tabel 6

$n$	Protsess
1	isobaariline
0	isotermiline
$\gamma$	adiabaatiline
$\pm\infty$	isokooriline

$$p = R \frac{T}{V}. \quad (104.3)$$

Teinud niisuguse asenduse võrrandis (104.1) ning arvestades, et  $R$  on konstantne suurus, saame polütroobi võrrandi parameetre  $T$  ja  $V$  kaudu:

$$TV^{n-1} = \text{const}. \quad (104.4)$$

Määrame kilomooli ideaalse gaasi soojusmahtuvuse polütroopse protsessis. Termodünaamika esimese printsiibi võrrandi (96.4) ja gaasi siseenergia valemi (102.8) alusel

$$d'Q = C_V dT + p dV.$$

Järelikult

$$C = \frac{d'Q}{dT} = C_V + p \frac{dV}{dT}. \quad (104.5)$$

$\frac{dV}{dT}$  määramiseks lähtume polütroobi võrrandist (104.4). Selle diferentseerimine annab:

$$V^{n-1} dT + T(n-1)V^{n-2} dV = 0,$$

kust

$$\frac{dV}{dT} = - \frac{V}{T(n-1)} = - \frac{R}{p(n-1)}.$$

(kasutasime seost (104.3)).

Asendanud valemis (104.5)  $\frac{dV}{dT}$  tema avaldisega, saame kilomooli ideaalse gaasi soojusmahtuvuse jaoks polütroopse protsessi puhul järgmise avaldise:

$$C_n = C_V - \frac{R}{n-1} = \frac{nC_V - C_p}{n-1}. \quad (104.6)$$

See ei sisalda olekuparameetreid  $p$ ,  $V$  ega  $T$ , seega on soojusmahtuvus (104.6) konstantne suurus. Vastavalt sellele võib polütroopseid protsesse defineerida kui protsesse, mille puhul soojusmahtuvus on konstantne. Niisugune definitsioon on üldisem kui (104.1): ta on rakendatav mistahes kehade ja süsteemide puhul, definitsioon (104.1) aga ainult ideaalse gaasi korral.

Lähtudes eeldusest  $C = C_n = \text{const}$ , on võimalik tõestada, et ideaalne gaas käitub nendes tingimustes võrrandi (104.1) järgi, kus

$$n = \frac{C_p - C_n}{C_V - C_n}. \quad (104.7)$$

Soovitame harjutamise mõttes selle tõestuse läbi teha.

## § 105. IDEAALSE GAASI TÖÖ ERINEVATES PROTSESSIDES

Töö, mida teeb mingi keha üleminekul olekust 1 olekusse 2, on (vt. (96.3)):

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (105.1)$$

Integreerimiseks on tarvis avaldada rõhk  $p$  ruumala  $V$  kaudu. Selleks kasutame  $p$  ja  $V$  seost eri protsesside puhul.

Ideaalse gaasi polütroobi võrrandi (104.1) võime kirjutada kujul

$$pV^n = p_1 V_1^n = p_2 V_2^n,$$

kus  $p_1$ ,  $V_1$  ja  $p_2$ ,  $V_2$  on rõhu ning ruumala väärtused vastavalt esimeses (alg-) ja teises (lõpp-) olekus,  $p$  ja  $V$  — rõhk ja ruumala suvalises vahepealses olekus.

Avaldame sellest seosest lähtudes gaasi rõhu tema ruumala ja algoleku parameetrite kaudu:<sup>1</sup>

$$p = \frac{p_1 V_1^n}{V^n}. \quad (105.2)$$

Teinud asenduse (105.2) töö avaldises (105.1), saame

$$A_{12} = p_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n}. \quad (105.3)$$

Vaatleme esialgu juhtu  $n \neq 1$ ; siis saame avaldises (105.3) esineva integraali

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{V_1^{n-1}} - \frac{1}{V_2^{n-1}} \right).$$

Teinud niisuguse asenduse töö avaldises (105.3) ning mõningad lihtsad teisendused, saame:

$$A_{12} = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]. \quad (105.4)$$

Seda avaldist võib teisendada, sest milline ka ei oleks ideaalse gaasiga teostatav protsess, tema parameetreid seob alati olekuvõrrand (98.14). Sama kehtib ka algoleku puhul:

$$p_1 V_1 = \frac{m}{\mu} R T_1. \quad (105.5)$$

<sup>1</sup> Samasuguse eduga võiksime avaldada rõhu lõppoleku parameetrite kaudu.

Teinud asenduse (105.5) töö avaldises (105.4), saame:

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]. \quad (105.6)$$

Avaldised (105.4) ja (105.6) määravad töö, mille teeb ideaalne gaas suvalises polütroopses protsessis, välja arvatud isothermiline ( $n=1$ ).<sup>4</sup> Nii saame adiabaatilise protsessi puhul

$$A_{12} = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] \quad (105.7)$$

ehk

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (105.8)$$

Et arvutada ideaalse gaasi tööd isothermilises protsessis, asendame valemis (105.1) rõhu vastavalt olekuvõrrandile teiste suuruste kaudu. Tulemuseks saame (temperatuuri  $T$  võime tuua integraalimärgi ette, sest ta on konstantne):

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Seega on ideaalse gaasi töö isothermilises protsessis

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (105.9)$$

Isobaarilises protsessis avaldub mistahes keha, sealhulgas ka ideaalse gaasi töö valemiga

$$A_{12} = p(V_2 - V_1). \quad (105.10)$$

Sama tulemuse saame, kui võtame valemis (105.4)  $n$  võrdseks nulliga.

Lõpuks mainime veel, et isokoorilise protsessi puhul on töö võrdne nulliga ning see kehtib iga keha kohta.

## § 106. GAASIMOLEKULIDE JAOTUS KIIRUSTE JÄRGI

Gaasimolekulid liiguvad väga erinevate kiirustega, kusjuures iga üksiku molekuli kiiruse suurus ja suund muutuvad kogu aeg põrgete tõttu (nagu edaspidi näeme, teeb iga molekul normaalingimustes ühe sekundi jooksul  $10^9$  põrget).

Et kõik liikumise suunad on võrdtõenäolised, jagunevad molekulid liikumise suundade järgi ühtlaselt: suvaliselt orienteeritud kindla väärtusega ruuminurga  $\Delta\Omega$  piires asuvad igal ajahetkel keskmiselt sama arvu molekulide  $\Delta N_{\theta, \phi}$  liikumise suunad.

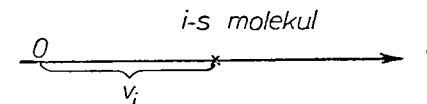
<sup>4</sup> Kui  $n=1$ , osutuvad avaldised (105.4) ja (105.6) määramatuteks.

Hoopis teistsugune on olukord molekulide kiiruste arvvaartustega. Kiiruse väärtused  $v$ , mis asuvad vahemikus nullist kuni lõpmatuseni, pole sugugi võrdtõenäolised. See tuleneb järgmistest kaalutlustest. Molekulide kiirused muutuvad põrgetel juhuslikult. Võib ette tulla, et üks molekul saab hulga järjestikuste põrgete tagajärjel põrkepartneritelt energiat juurde, mistõttu tema energia kasvab ning võib tunduvalt ületada keskmise väärtuse  $\bar{v}$ . Kui aga kujutleda niisugust täiesti fantastilist olukorda, kus kõik molekulid on andnud oma energia ühele molekulile ning ise seisma jäänud, ka siis jääb selle ühe molekuli energia ning järelikult kiirus ikkagi lõplikuks. Seega ei saa esineda kiirusi, mis ületaksid teatud  $v_{max}$ . Arvestades seda, et protsessid, mille tulemusena märgatav osa kõikide molekulide summaarsest energiast kandub üle mingile ühele molekulile, on vähetõenäolised, võib väita, et keskmisest palju suuremad kiirused realiseeruvad äärmiselt harva. Samuti on praktiliselt välistatud võimalus, et põrgete tulemusena saab molekuli kiirus täpselt võrdseks nulliga. Järelikult on keskmise kiirusega võrreldes väga väikesed ja väga suured kiirused vähetõenäolised, kusjuures kiiruse  $v$  antud väärtuse esinemise tõenäosus läheneb nullile kahel juhul: kui  $v \rightarrow 0$  või kui  $v \rightarrow \infty$ .

Õeldust järeldub, et molekulide kiirused rühmituvad mingi kõige tõenäolisema väärtuse ümber.

Et välja selgitada, kuidas oleks võimalik kirjeldada kvantitatiivselt molekulide jaotumist kiiruste järgi, kasutame näitlikku võtet. Märgime kiirusi punktidega  $v$ -teljel. Siis vastab sellel teljel igale molekulile üks punkt, mille kaugus telje alguspunktist  $O$  on arvuliselt võrdne antud molekuli kiirusega (joon. 236).

Oletame, et meil on võimalik üheaegselt määrata antud gaasihulgas sisalduva  $N$  molekuli kiirused. Märkinud tulemused punktidenä  $v$ -teljele, saame ajahetkele  $t$  vastava molekulide kiiruste



Joon. 236



Joon. 237

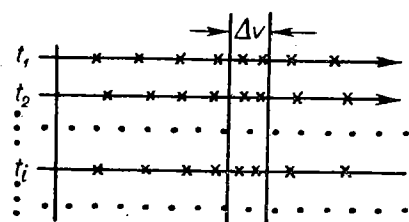
<sup>4</sup> Kulutades iga punkti joonisele kandmiseks ainult ühe sekundi, tuleks meil  $2.7 \cdot 10^{19}$  punkti märkimiseks töötada  $10^{12}$  aastat.

«momentvõtte» (joon. 237). Kui kõik  $v$  väärtused oleksid võrd-  
tõenäolised, jaguneksid punktid mööda  $v$ -telge ühtlaselt. Kuid  
nagu juba nägime, rühmituvad kiirused ümber mingi tõenäoli-  
sima väärtuse. Nullilähedased, niisamuti kui väga suured kiiru-  
sed esinevad suhteliselt harva, seepärast paiknevad punktid  $v$ -tel-  
jel ebaühtlaselt, telje eri piirkondades erineva tihedusega.

Defineerinud punktide tiheduse kui kiiruste intervalli  $\Delta v$  lan-  
gevate punktide arvu  $\Delta N_v$  ja selle intervalli  $\Delta v$  suhte (joon.  
237):

$$\varrho = \frac{\Delta N_v}{\Delta v},$$

võib öelda, et punktide tihedus on kiiruse  $v$  funktsioon ( $\varrho = \varrho(v)$ ).  
Tõepoolest, tiheduse väärtus sõltub sellest, kuskohas teljel  $v$  on  
võetud intervall  $\Delta v$ , s. o. sõltub  $v$  väärtusest.



Joon. 238

Iga kahe molekuli põrge  
muudab juhuslikul viisil vasta-  
vate punktide asukohta  $v$ -teljel.  
Kui kõrvutada nüüd eri ajahet-  
kedele  $t_1, t_2$  jne. vastavaid «mo-  
mentvõtteid» (joon. 238), siis  
üliselt öeldes pole nendel  
«võtetel» ühtivaid punkte. Kuid  
tasakaalulises, s. o. muutuma-  
tute parameetritega olekus  
gaasi korral osutub molekulide  
jaotus kiiruste järgi muutuma-

tuks, seepärast on punktide tihedus telje eri kohtades kõikidel  
ajahetkedel sama.

Kui võtta mitu ühesugustes tingimustes (samad  $p$  ja  $T$  vää-  
rused) gaasihulka, siis molekulide jaotus kiiruste järgi on nen-  
des ühesugune. Ent punktide tihedus  $v$ -teljel on arusaadavalt võr-  
deline molekulide arvuga  $N$  antud gaasihulgas, seega erinevate  
gaasihulkade puhul erinev. Ühesuguseks jääb erinevate gaasihul-  
kade puhul suhe

$$f(v) = \frac{\varrho(v)}{N} = \frac{1}{N} \frac{\Delta N_v}{\Delta v}. \quad (106.1)$$

Nii defineeritud funktsioon  $f(v)$  iseloomustab molekulide jao-  
tust kiiruste järgi ning seda nimetatakse jaotusfunktsiooniks.  
Teades  $f(v)$  kuju, on võimalik leida antud  $N$  molekuli  
seast  $\Delta N_v$  molekuli, mille kiirused langevad intervalli  $\Delta v$ , s. o.  
omavad väärtusi  $v$  kuni  $v + \Delta v$ :

$$\Delta N_v = N f(v) \Delta v. \quad (106.2)$$

Suhe

$$\frac{\Delta N_v}{N} = f(v) \Delta v. \quad (106.3)$$

annab tõenäosuse selleks, et molekuli kiiruse väärtus asub inter-  
vallis  $\Delta v$  ( $v$  ja  $v + \Delta v$  vahel).<sup>1</sup>

Jaganud  $v$ -telje intervallideks  $\Delta v_i$  ning võtnud kogu telje ula-  
tuses summa

$$\sum \Delta N_v = \sum N f(v_i) \Delta v_i = \sum \varrho_i \Delta v_i,$$

saame ilmselt molekulide koguarvu  $N$ . Siit tuleneb jaotusfunktsiooni omadus

$$\sum f(v_i) \Delta v_i = 1. \quad (106.4)$$

Viimast tulemust saame selgitada järgmisel viisil. Avaldis

$$\sum \frac{\Delta N_v}{N} = \sum f(v_i) \Delta v_i$$

on tõenäosus, et molekuli kiirus omab vahemikku 0 kuni  $\infty$  lan-  
gevat väärtust. Et molekuli kiirusel on tingimata mingi väärtus,  
siis on nimetatud tõenäosus kindla sündmuse tõenäosus ning  
seega võrdne ühega.

Rangelt võttes peab tingimuse (106.4) kirjutama järgmisel  
kujul:

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1. \quad (106.5)$$

Seosed (106.2) kuni (106.5) tulenevad jaotusfunktsiooni defi-  
nitsioonist ega sõltu tema konkreetsest kujust.

Jaotusfunktsiooni leidis teoreetiliselt Maxwell ning see kan-  
nab tema nime. Funktsiooni kuju on järgmine:

$$f(v) = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2, \quad (106.6)$$

kus  $A$  on kiirusest  $v$  sõltumatu tegur,  $m$  — molekuli mass,  $k$  —  
Boltzmanni konstant.

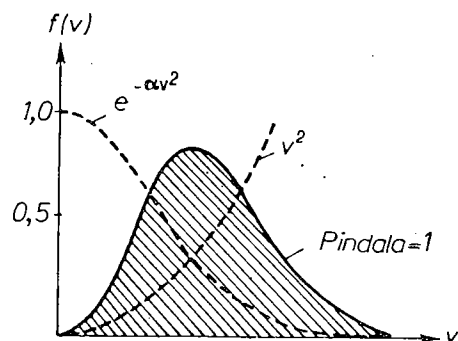
Maxwelli jaotusfunktsiooni iseloomustab  $e$  astmenäitaja:  
molekuli antud kiirusele vastava miinuskärgiga võetud kineeti-  
lise energia  $mv^2/2$  suhe suurusesse  $kT$ , mis iseloomustab mole-  
kuli keskmist energiat.

Et tegur üldkujuga  $e^{-\alpha v^2}$   $v$  kasvades kahaneb kiiremini kui  
kasvab  $v^2$ , siis funktsioon  $f(v)$  algväärtusega null ( $v^2$  tõttu) hak-  
kab kasvama, saavutab maksimumi ning pärast seda läheneb  
asümptootiliselt nullile (joon. 239). Kõveraga  $f(v)$  piiratud pind-  
ala on vastavalt tingimusele (106.5) võrdne ühega.

Tingimus (106.5) võimaldab arvutada teguri  $A$  valemis  
(106.6):

$$A \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv = 1.$$

<sup>1</sup> Tõenäosus, et molekuli kiirus omab suvaliselt valitud väärtust  $v$ , on  
võrdne nulliga. See järeldub asjaolust, et  $v$  võimalikke väärtusi on lõpmata  
palju, molekulide arv  $N$  aga, kuigi küllalt suur, on siiski lõplik (võrdle § 100  
teksti valemite (100.1) ja (100.2) vahel).



Joon. 239

Seda tingimust nimetatakse funktsiooni normeerimistingimuseks ning tegurit  $A$  normeerimisteguriks.

Arvutused annavad teguri  $A$  väärtuseks  $4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}$ . Seega on Maxwelli jaotusfunktsioonil kuju

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2. \quad (106.7)$$

Nagu võis oodata, sõltub funktsiooni konkreetne kuju gaasist (molekuli massist  $m$ ) ja olekuparameetrist (temperatuurist  $T$ ). Märgime, et gaasi rõhk ja ruumala molekulide kiiruste järgi jaotumisele mõju ei avalda.

Võib näida, et funktsioon (106.7) kirjeldab jaotust valesti, sest ta saab nulliks alles lõpmatuses, kiiruste väärtuste piir aga on lõplik. Kuid küllalt suurte kiiruste juures erineb funktsioon (106.7) nullist niivõrd vähe, et nimetatud puudus ei oma praktilist tähtsust.

Jaotusfunktsiooni maksimumile vastav kiirus on ilmselt kõige suurema tõenäosusega. Tõepoolest, kui võrrelda eri kohtades paiknevatesse, kuid võrdse laiussega intervallidesse  $\Delta v$  langevate kiirustega molekulide arve  $\Delta N_v$ , siis kõige suurem on see  $\Delta N_v$ , mis vastab kõvera maksimumi piirkonnas asuvale intervallile. Lahendanud niimoodi funktsiooni  $f(v)$  maksimumi määramise ülesande, leiame ka tõenäolisima kiiruse  $v_t$ . Diferentseerinud avaldist (106.6)  $v$  järgi ning võrrutanud tulemuse nulliga, saame

$$\frac{df(v)}{dv} = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v \left(2 - \frac{mv^2}{kT}\right) = 0.$$

Seda võrrandit rahuldavad kiiruse väärtused  $v=0$  ja  $v=\infty$  vastavad funktsiooni  $f(v)$  miinimumidele. Tõenäolisima kiiruse

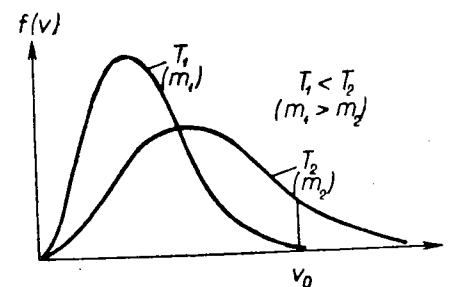
$v_t$  väärtuse saame, võrrutanud nulliga sulgudes oleva avaldise:

$$v_t = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (106.8)$$

Asendanud võrrandis (106.7) kiiruse selle tõenäolisima väärtusega, saame funktsiooni  $f(v)$  maksimumväärtuse:

$$f(v_t) = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \sim \sqrt{\frac{m}{T}}. \quad (106.9)$$

Uurime, kuidas muutub jaotuskõver olenevalt gaasi temperatuurist ja molekuli massist. Valemitest (106.8) ja (106.9) järeldub, et temperatuuri tõustes (või molekuli massi vähenedes) jääb kõvera maksimum madalamaks ning nihkub paremale, kõvera piiratud pindala aga, nagu teame, ei muutu. Joonisel 240



Joon. 240

on kõrvutatud kahte kõverat, mida võib mõista kas vastavatena kahele erinevale temperatuurile  $T_1$  ja  $T_2$  (sama molekuli massi  $m$  puhul) või kahele erinevale molekuli massile  $m_1$  ja  $m_2$  (sama temperatuuri  $T$  korral).

Kui molekulide kiirused ületavad mingi väärtuse  $v_0$ , siis määrab nende suhtelise hulga avaldis

$$\int_{v_0}^{\infty} f(v) dv.$$

Graafikul vastab sellele integraalile  $v_0$ -st paremal asuv kõvera piiratud pindala. Nagu jooniselt 240 näha, kasvab  $v_0$ -st suuremate kiirustega liikuvate molekulide suhteline hulk temperatuuri tõustes tugevasti.

Tabelis 7 on toodud funktsioonile (106.7) vastavad molekulide suhtelised hulgad  $\Delta N/N$  kiiruste eri intervallides. Nagu tabelist näha, erineb kiirus enam kui 70 protsendil kõikidest molekulidest tõenäolisimast kiirusest mitte üle 50%. Tõenäolisimast kolm

Tabel 7

$\frac{v}{v_t}$	$\frac{\Delta N}{N}, \%$	$\frac{v}{v_t}$	$\frac{\Delta N}{N}, \%$
0...0,5	8,1	2...3	4,6
0,5...1,5	70,7	>3	0,04
0,5...2	16,6	>5	$8 \cdot 10^{-9}$

korda suurema kiirusega liigub vaid 0,04% kõikidest molekulidest. Tõenäolisimast enam kui viis korda suurem kiirus on ainult ühel molekulil 12 miljardi seast.

Teades molekulide jaotust kiiruste järgi, on võimalik leida kiiruse keskmine väärtus ning samuti kiiruse mistahes funktsiooni, näiteks  $v^2$  väärtus.

Jagame kiirustelje väikesteks intervallideks  $\Delta v_i$ . Igale intervallile vastab valem (106.2) kohaselt

$$\Delta N_{v_i} = N f(v_i) \Delta v_i \quad (106.10)$$

molekuli.

Et intervall  $\Delta v_i$  on väike, siis võime igale sellesse intervalli kuuluvale  $\Delta N_{v_i}$  molekulile omistada ühesuguse kiiruse  $v_i$  (ühe antud intervalli  $\Delta v_i$  kuuluvatest kiiruse väärtustest). Siis saame kõigi  $N$  molekuli kiiruste summa  $\sum v_i \Delta N_{v_i}$ . Jaganud selle summa molekulide arvuga  $N$ , saame, arvestades seost (106.10), avaldise keskmise kiiruse  $\bar{v}$  määramiseks:

$$\bar{v} = \sum v_i f(v_i) \Delta v_i.$$

Minnes üle summalt integraalile, leiame, et

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv. \quad (106.11)$$

Kui teha avaldises (106.11) asendus (106.7) ning arvutada, saame:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (106.12)$$

Analoogilisel viisil võime kirjutada kiiruse ruudu keskmise väärtuse  $\overline{v^2}$  kohta:

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv,$$

kust asenduse (106.7) ja arvutamise tulemusena saame  $\overline{v^2} =$

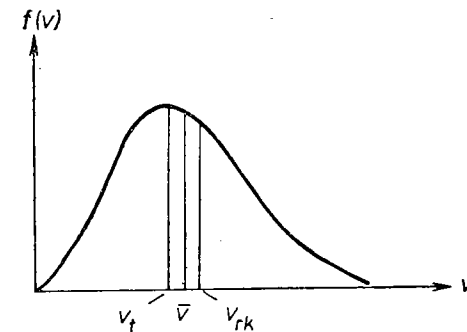
$= 3kT/m$ . Ruutjuurt kiiruse ruudu keskmisest väärtusest  $\overline{v^2}$  nimetatakse ruutkeskmiseks kiiruseks. Seega

$$v_{rk} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (106.13)$$

Tulemus on kooskõlas varem saadud avaldisega (99.11), mis määrab gaasimolekuli keskmise energia  $\bar{\epsilon}$ . Et selles veenduda, peab avaldises (99.11) asendama  $\bar{\epsilon}$  avaldisega  $m\overline{v^2}/2$ .

Peame meeles, et  $\bar{v} \neq v_{rk}$  ning  $\bar{v^2} \neq v^2$ .

Kõrvutades valemid (106.8), (106.12) ja (106.13), märkame, et  $v_t$ ,  $\bar{v}$  ja  $v_{rk}$  sõltuvad temperatuurist ja molekuli massist ühtemoodi ning erinevad ainult arvilise teguri poolest. Kui võtta  $v_t$  võrdseks ühega, siis  $\bar{v} = 1,13$ ,  $v_{rk} = 1,22$  (joon. 241).



Joon. 241

Toonitame veel kord, et Maxwelli seadus molekulide jaotusest kiiruste järgi ning kõik sellest tulenevad järeldused kehtivad ainult gaasi tasakaalmolekuli puhul. Seadus on õige igasuguse  $N$  puhul, kui see on küllalt suur. See on statistiline seadus, statistilised seadused aga on seda täpsemad, mida suurema hulga ühesuguste objektide kohta neid rakendatakse. Kui objekte on vähe, võivad esineda olulised kõrvalekaldumised statistika ennustustest.

Kui on tegemist tasakaalus oleva gaaside seguga, siis kehtib iga (ühe  $m$  väärtusega) komponendi kohta jaotus (106.7). Suurema massiga molekulid liiguvad keskmiselt väiksemate kiirustega kui kergemad.

Lähtudes molekulide jaotusseadusest kiiruste järgi

$$dN_v = N 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv, \quad (106.14)$$

saame leida molekulide jaotuse kulgliikumise kineetilise energia järgi. Selleks peab muutujalt  $v$  minema üle muutujale  $\epsilon = mv^2/2$ .



Teinud valemis (106.14) asendused  $v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}$  ja  $dv = \frac{1}{\sqrt{2m\varepsilon}} d\varepsilon$ , saame

$$dN_\varepsilon = N \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \quad (106.15)$$

kus  $dN_\varepsilon$  on molekulide arv, mille energiaväärtused asuvad vahemikus  $\varepsilon$  kuni  $\varepsilon + d\varepsilon$ .

Seega iseloomustab molekulide jaotust nende energia  $\varepsilon$  järgi funktsioon

$$f(\varepsilon) = A' e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon}, \quad (106.16)$$

kus  $A'$  on normeerimistegur väärtusega  $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}}$ .

Määrame lõpuks näiteks hapniku molekulide keskmise kiiruse toatemperatuuril. Arutluste hõlbustamiseks asendame valemis (106.12) suhte  $k/m$  temaga võrdse suhtega  $R/\mu$ . Nii saame keskmise kiiruse valemi kujul

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}. \quad (106.17)$$

Hapniku molekulkaal on 32. Järelikult on kilomooli mass  $\mu = 32$  kg/kmol. Toatemperatuuriks võib võtta umbes 300 K. Asendades valemis (106.17) tähed nende arvvaartustega, saame

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,31 \cdot 10^3 \text{ J kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{\pi \cdot 32 \text{ kg kmol}^{-1}}} \approx 500 \text{ m/s}.$$

Seega läbib iga hapniku molekul sekundis keskmiselt 0,5 km pikkuse tee. Et ta põrkab väga tihti kokku teiste molekulidega, siis koosneb see tee suurest hulgast lühikestest sirglõikudest, mis moodustavad murdjoone.

Vesiniku molekulide mass on 16 korda väiksem kui hapnikul, mistõttu nende kiirus samal temperatuuril on 4 korda suurem ning moodustab toatemperatuuril peaaegu 2 km/s.

## § 107. MAXWELLI JAOTUSSEADUSE EKSPERIMENTAALNE KONTROLL

Esimesena määras molekulide kiiruse eksperimentaalselt Stern 1920. a. Selleks kasutatud seade koosnes kahest koaksiaalsilindrist (joon. 242). Seadme telje moodustas hõbedaga kaetud plaatinaniit. Niidi kuumutamisel elektrivooluga aurustus hõbe selle pinnalt — lendasid ära hõbeda aatomid. Lahkunud niidilt

selle temperatuurile vastavate kiirustega, lendasid aatomid raadiuste suunas. Sisemise silindri seinas oli moodustajasuunaline kitsas pilu, mille kaudu väljus kitsas aatomite juga (molekulide juga). Et vältida hõbeda aatomite kõrvalekaldumist kokkupõrkamisel õhu molekulidega, oli kogu seadmest õhk välja pumbatud. Jõudnud välimise silindri sisepinnani, sadestusid hõbeda aatomid sellel, tekitades mööda moodustajat kulgeva kitsa riba.

Kui seade pandi pöörlema oma telje ümber, nihkus hõbedajalg välimise silindri pinnal mingi suuruse  $\Delta s$  võrra (joonis 242). Nii-sugune nihkumine on seletatav sellega, et aja jooksul, mil aatomid liiguvad silindritevahelises pilus, pöörleb süsteem mingi nurga  $\Delta\varphi$  võrra ning seetõttu langeb kimp välimisel silindril teise kohta, mis on esialgselt jäljest  $s_0$  nihutatud  $\Delta s = R\Delta\varphi$  võrra ( $R$  on välimise silindri raadius). Vaadeldes hõbeda aatomite liikumist silindritega seotud pöörlevas taustsüsteemis, võime jälje nihkumist seletada Coriolisi jõu  $2m[\mathbf{v}\boldsymbol{\omega}]$  mõjuga aatomitele.

Hõbedarihade vahemaa  $\Delta s$  saame siduda silindrite pöörlemise nurkkiirusega  $\omega$ , seadme geomeetriaga ja aatomite kiirusega  $v$ . Olgu  $\Delta t$  aeg, mille kestel aatomid lendavad silindritevahelises pilus, siis võime kirjutada:

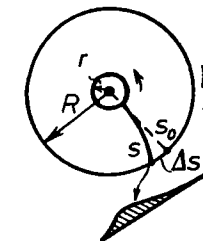
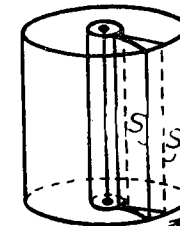
$$\Delta s = \omega R \Delta t. \quad (107.1)$$

Et sisemise silindri raadius on palju väiksem välimise omast  $R$ , siis võime lennu aja avaldada järgmiselt

$$\Delta t = \frac{R}{v}.$$

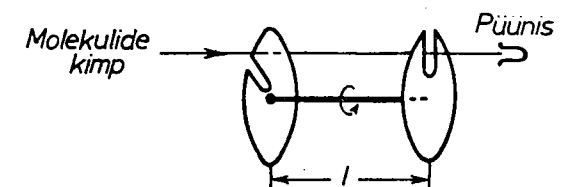
Teinud niisuguse asenduse avaldises (107.1) ning lahendanud saadud võrrandi  $v$  suhtes, leiame

$$v = \frac{\omega R^2}{\Delta s}.$$



← Joon. 242

Joon. 243 ↓



Möötnud katsest hõbedajälje nihkumise  $\Delta s$  ning seadme pöörlemise nurkkiiruse  $\omega$ , saame arvutada aatomite kiiruse  $v$ . Olu korra teeb keerulisemaks see, et aatomid on jaotunud kiiruste järgi ning liiguvad erinevate kiirustega, seetõttu on hõbedaribad laialivalguvad.<sup>1</sup> Uurides jälje profiili (joon. 242), saadi ligikaudne ettekujutus hõbeda aatomite jaotusest kiiruste järgi.

Sterni katsete tulemused näitasid, et Maxwelli teooria järgi arvutatud aatomite keskmise kiiruse väärtus on õige. Jaotuse iseloomu kohta sai Sterni katsetest väga ligikaudseid andmeid.

Täpsemalt kontrollis jaotusseadust Lammert (1929). Molekulide kimp juhtiti läbi kahe pöörleva ketta, mille raadiusesuunalised pilud olid nihutatud teineteise suhtes teatud nurga  $\varphi$  võrra (joon. 243). Esimese ketta pilu läbinud molekulide hulgast läbivad teise ketta ainult need, mis jõuavad sinna hetkel, kui teise pilu on kimbu kohal. Kiiremad molekulid jõuavad kohale liiga vara, aeglasemad aga liiga hilja selleks, et pääseda läbi teise ketta pilust. Seega võimaldab niisugune seade eraldada kimbust molekule, mis liiguvad mingi kindla kiirusega (et pilude laius on lõplik, siis eraldab seade molekule, mille kiirused asuvad teatud intervallis  $\Delta v$ ). Eraldatud molekulide keskmise kiiruse saab määrata järgmisest tingimusest: aeg  $t_1$ , mille kestel molekul läbib ketastevahelise kauguse  $l$  ( $t_1 = l/v$ ), peab ühtima ajaga  $t_2$ , mille kestel kettad pöörduvad nurga  $\varphi$  võrra ( $t_2 = \varphi/\omega$ ). Võrrutanud mõlemad ajad, saame

$$v = \frac{\omega l}{\varphi}.$$

Muutes seadme pöörlemise nurkkiirust  $\omega$  (või ketastevahelist nurka  $\varphi$ ) on võimalik eraldada kimbust erineva kiirusega molekule. Püüdnud neid molekule teatud aja jooksul, saab määrata nende suhtelise hulga kimbus.

Lammerti ning teiste samal eesmärgil korraldatud katsete tulemused on heas kooskõlas Maxwelli arvutusliku jaotusseadusega.

Peab mainima, et molekulide jaotus kiiruste järgi anumast väljunud kimbus on veidi erinev jaotusest kinnises anumast. Kuna kiiremaid molekule väljub ava kaudu suhteliselt rohkem kui aeglasid, on väljunud kimp rikkam kiiremate molekulide poolest. Avast ajaühiku jooksul väljuvate molekulide arv on võrdeline kiirusega  $v$ , seepärast ei kirjelda jaotust kimbus mitte funktsioon (106.6), vaid funktsioon

$$f_1(v) = A_1 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3,$$

kus  $A_1$  on normeerimistegur.

<sup>1</sup> Liikumatus seadmes tekkiva hõbedakihi laiuse määrab ainult seadme geomeetria, muu hulgas pilu laius.

Tõenäolisim kiirus avaldub sel juhul valemiga  $v'_t = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

keskmise kiiruse  $\bar{v} = \sqrt{\frac{9\pi kT}{8m}}$ .

## § 108. BAROMEETRILINE VALEM

Atmosfäärirõhk mingil kõrgusel  $h$  on tingitud kõrgemal asuvate gaasikihtide kaalust. Tähistame rõhu kõrgusel  $h$  tähega  $p$ . Siis rõhk kõrgusel  $h+dh$  on  $p+dp$ , kusjuures  $dh$  positiivsele väärtusele vastab  $dp$  negatiivne väärtus, sest kõrgemal asuvate atmosfäärikihtide kaal ning järelikult ka rõhk vähenevad kõrgusega. Rõhkude  $p$  ja  $p+dp$  vahe on võrdne ühikulise põhjapindalaga silindris kõrgusega  $dh$  (joon. 244) sisalduva gaasi kaaluga:

$$p - (p+dp) = \rho g dh,$$

kus  $\rho$  on gaasi tihedus kõrgusel  $h$ .

Siit

$$dp = -\rho g dh. \quad (108.1)$$

Kasutades olekuvõrrandit, saame avaldada gaasi tiheduse rõhu ja temperatuuri kaudu. Nagu juba märgitud, erinevad atmosfääri koosseisu kuuluvad gaasid normaaltingimustele lähedastes tingimustes käitumise poolest vähe ideaalsest gaasist, seepärast lähtume võrrandist (98.14). Lahendanud selle  $m/v$  suhtes, leiame tiheduse  $\rho$ :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{p\mu}{RT}. \quad (108.2)$$

Teinud võrrandis (108.1) asenduse (108.2), saame:

$$dp = -\frac{p\mu g}{RT} dh,$$

kust

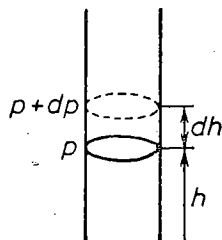
$$\frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT} dh. \quad (108.3)$$

Temperatuur  $T$  on mingi funktsioon kõrgusest  $h$ . Kui selle funktsiooni kuju on teada, saab integreerida võrrandi (108.3) ning määrata rõhu  $p$  kui kõrguse  $h$  funktsiooni.

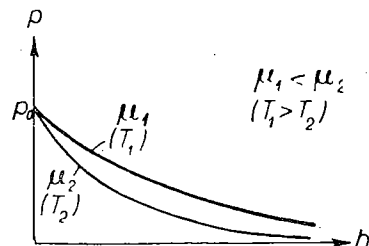
Kui temperatuur on konstantne, annab võrrandi (108.3) integreerimine

$$\ln p = -\frac{\mu g h}{RT} + \ln C,$$

kus  $C$  on konstant (siin on otstarbekam tähistada integreerimiskonstanti  $\ln C$ ).



Joon. 244



Joon. 245

Antilogaritmi võttes saame

$$p = Ce^{-\frac{\mu gh}{RT}}.$$

Võtnud  $h=0$ , saame

$$p_0 = C,$$

kus  $p_0$  on rõhu väärtus kõrgusel  $h=0$ .

Niisiis eeldusel, et temperatuur kõrgusega ei muutu, avaldub rõhu sõltuvus kõrgusest valemiga

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}. \quad (108.4)$$

Seda seost nimetatakse baromeetriliseks valemiks ja sellest on näha, et rõhk langeb kõrgusega seda kiiremini, mida raskem on gaas (mida suurem  $\mu$ ) ning mida madalam on temperatuur. Joonisel 245 on kujutatud kaks kõverat (108.4), mida võib tõlgendada kahte moodi: kas vastavate  $\mu$  kahele erinevale väärtusele (sama temperatuuri juures) või vastavate kahele erinevale temperatuurile (sama  $\mu$  korral).

### § 109. BOLTZMANNI JAOTUS

Teinud valemis (108.4) asenduse  $p = nkT$  (vt. (99.12)), saame seaduse, mille kohaselt muutub kõrgusega ruumalaühikus sisalduvate molekulide arv:

$$n = n_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}$$

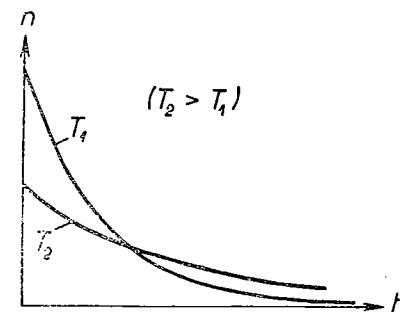
( $n_0$  on molekulide arv ruumalaühikus maapinnal,  $n$  — nende arv kõrgusel  $h$ ).

Teisendame saadud avaldist, tehes selles asenduse  $\mu/R = m/k$ , kus  $m$  on molekuli mass ja  $k$  — Boltzmanni konstant:

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}. \quad (109.1)$$

Valemist (109.1) nähtub, et nullist erinevatel kõrgustel tem-

peratuuri langes osakeste arv väheneb ning saab nulliks, kui  $T=0$  (joon. 246). Absoluutse nullpunkti juures asuksid kõik molekulid maapinnal. Kõrgetel temperatuuridel, vastupidi,  $n$  väheneb kõrguse suurenedes õige vähe, nii et molekulid jaguneksid kõrguse järgi peaaegu ühtlaselt.



Joon. 246

Sellele faktile saab anda lihtsa füüsikalise seletuse. Iga konkreetne molekulide jaotus kõrguse järgi tekib kahe tendentsi koosmõju tulemusena: 1) molekulide Maa poole tõmbumine; seda iseloomustab jõud  $mg$ , mis püüab molekule vastu maapinda suruda; 2) soojusliikumine, mis püüab molekule ühtlaselt igale kõrgusele hajutada; seda iseloomustab suurus  $kT$ . Mida suurem on  $m$  ja väiksem  $T$ , seda rohkem on ülekaalus esimene tendents ning molekulid paiknevad tihedamalt maapinna juures. Piirjuhul, kui  $T=0$ , lakkab soojusliikumine täielikult ning raskusjõu tõttu langevad molekulid maapinnale. Kõrgetel temperatuuridel on ülekaalus soojusliikumine ning molekulide tihedus kahaneb kõrgusega aeglaselt.

Erinevatel kõrgustel on molekuli potentsiaalse energia varu erinev:

$$\varepsilon_p = mgh. \quad (109.2)$$

Järelikult on valemiga (109.1) määratud molekulide jaotus kõrguse järgi ühtlasi ka jaotus potentsiaalse energia väärtuste järgi. Arvestades avaldist (109.2), saame valemi (109.1) kirjutada kujul

$$n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} \quad (109.3)$$

( $n_0$  on molekulide arv ruumalaühikus niisuguses kohas, kus molekuli potentsiaalne energia on null,  $n$  — molekulide arv ruumalaühikus nendes ruumipunktides, kus molekuli potentsiaalne energia on  $\varepsilon_p$ ).

Valemist (109.3) järeldub, et molekulide tihedus on suurem seal, kus nende potentsiaalne energia on väiksem, ning vastu-

pidi, tihedus on väiksem seal, kus nende potentsiaalne energia on suurem.

Valemist (109.3) saame avaldada molekulide tiheduste suhte  $n_1/n_2$  kahe piirkonna puhul, kus molekuli potentsiaalne energia on vastavalt  $\varepsilon_{p1}$  ja  $\varepsilon_{p2}$ :

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{\frac{\varepsilon_{p1} - \varepsilon_{p2}}{kT}}. \quad (109.4)$$

Boltzmann tõestas, et jaotus (109.3), samuti kui sellest tulenev valem (109.4), kehtib nii Maad ümbritsevas raskusväljas kui ka igas potentsiaalses jõuväljas mistahes ühesuguste, kaootilises soojusliikumises olevate osakeste kogumi puhul. Vastavalt sellele nimetatakse jaotust (109.3) Boltzmanni jaotuseks.

Maxwelli seadus määrab osakeste jaotuse nende kineetilise, Boltzmanni seadus aga potentsiaalse energia järgi. Mõlemale jaotusele on iseloomulik eksponentsiaalne tegur, mille astmenäitajaks on ühe molekuli kineetilise või vastavalt potentsiaalse energia suhe suurusega, mis määrab molekuli soojusliikumise keskmise energia.

Jaotused (106.14) ja (109.3) ühendatakse üheks Maxwelli-Boltzmanni seaduseks, mille kohaselt ruumalaühikus on kiirustega vahemikus  $v$  ja  $v+dv$  liikuvaid molekule

$$dn_{\varepsilon_p, v} = n_0 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_p + \frac{mv^2}{2}}{kT}} v^2 dv \sim e^{-\frac{E}{kT}} v^2 dv \quad (109.5)$$

( $n_0$  on molekulide arv ruumalaühikus siisuguses punktis, kus  $\varepsilon_p = 0$ ,  $E$  — molekuli koguenergia, s.t. tema kineetilise ja potentsiaalse energia summa).

Vastavalt tingimusele (106.5) annab valemi (109.5) integreerimine  $v$  järgi rajades 0 kuni  $\infty$  avaldise

$$n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}},$$

mis ühtib avaldisega (109.3).

Jaotuses (109.5) võivad nii potentsiaalne energia  $\varepsilon_p$ , kineetiline energia  $mv^2/2$ , aga järelikult ka koguenergia  $E$  muutuda pidevalt. Juhul kui osakese koguenergia saab omada vaid diskreetseid väärtusi  $E_1, E_2, \dots$ , nagu see leiab aset aatomi siseenergia korral, omandab Boltzmanni jaotus kuju

$$N_i = A e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (109.6)$$

kus  $N_i$  on osakeste arv, mille olekule vastab energia  $E_i$ ,  $A$  — võrdetegur, mis peab rahuldama tingimust

$$\sum N_i = A \sum e^{-\frac{E_i}{kT}} = N$$

( $N$  on osakeste koguarv vaadeldavas süsteemis).

Asendanud valemis (109.6) teguri  $A$  viimasest seosest määratud avaldisega, saame Boltzmanni jaotuse lõpliku valemi diskreetsete energiväärtuste korral:

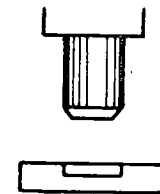
$$N_i = \frac{N e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{E_i}{kT}}}. \quad (109.7)$$

## § 110. AVOGADRO ARVU MÄÄRAMINE PERRINI KATSETEST

Lähtudes jaotusest (109.4), määras Perrin 1909. a. Avogadro arvu. Vedelikus hõljuvad väga peened tahked osakesed on pidevas korrapärasus liikumises, mida nimetatakse Browni liikumiseks (vt. § 91). Niisugune liikumine tekib sellepärast, et kui küllalt väikesed osakesed pörkavad kokku vedeliku molekulidega, siis saadud impulsid ei kompenseeru. Suuremate osakeste puhul pörkab vastu osakest üheaegselt palju molekule, nii et pörgete resultant keskmistub üsna hästi. Kui osake on väike, hakkab ilmema üksikute molekulide kiiruste ja kokkupörkavate molekulide arvu hälve keskmistest väärtustest. Kui ühelt poolt vastu osakest pörkavate molekulide arv või kiirus osutub erinevaks teiselt poolt pörkavate molekulide arvust või kiirusest, siis on resultantimpulss nullist erinev ning osake hakkab liikuma vastavas suunas. Järgmisel hetkel on resultantimpulsi suund teistsugune. Nii muutub osakese liikumine korrapäraseks.

Browni liikumine viitab sellele, et molekulide soojusliikumise tõmmatakse kaasa küllalt väikesed osakesed. Soojusliikumises osaledes peavad siisugused osakesed käituma nagu hiiglasuured molekulid ning nende puhul peaksid olema rakendatavad molekulaarkineetilise teooria seaduspärasused, ka seadus (109.4).

Perrini katsed muutis keerukaks vajadus valmistada ühesuguseid osakesi ja määrata nende mass. Mitmekordse tsentrifuugimise teel õnnestus Perrinil saada väga homogeenne emulsioon praktiliselt ühesugustest gummigutiterakestest<sup>1</sup> raadiusega mõni kümnendik mikromeetrit. Emulsioon valati lamedasse klaasküveti sügavusega 0,1 mm ning uuriti seda mikroskoobi all (joon. 247). Mikroskoobi vaatevälja sügavus oli nii väike, et sai jälgida ainult neid osakesi, mis paiknesid



Joon. 247

<sup>1</sup> Gummigutt on mõnede Ida-Indias kasvavate puude kuivatatud piimmahl.

horisontaalses kihis paksusega umbes üks mikromeeter. Nihutades mikroskoopi vertikaalsihis, võis uurida Browni osakeste jaotust kõrguse järgi.

Tähistame mikroskoobis nähtava kihi kõrguse küveti põhjast tähega  $h$ . Mikroskoobi vaatevälja langevate osakeste arvu määrab valem

$$\Delta N = n(h) S \Delta h,$$

kus  $n(h)$  on Browni osakeste arv ruumalaühikus kõrgusel  $h$ ,  $S$  — mikroskoobi vaatevälja pindala,  $\Delta h$  — selle sügavus.

Rakendades Browni osakeste puhul valemit (109.3), võime kirjutada:

$$n(h) = n_0 e^{-\frac{p'h}{kT}},$$

kus  $n_0$  on osakeste arv ruumalaühikus kõrgusel  $h=0$ ,  $p'$  — Browni osakese kaal emulsioonis, s.o. kaal Archimedese seaduse alusel tehtud parandusega.

Kirjutanud osakeste arvu  $\Delta N$  avaldise kahe erineva kõrguse  $h_1$  ja  $h_2$  puhul, saame:

$$\Delta N_1 = n_0 e^{-\frac{p'h_1}{kT}} S \Delta h,$$

$$\Delta N_2 = n_0 e^{-\frac{p'h_2}{kT}} S \Delta h.$$

Lõpuks, võtnud logaritmi suhtest  $\Delta N_1/\Delta N_2$ , jõuame järgmise avaldiseni:

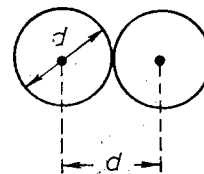
$$\ln \frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \frac{p'(h_2 - h_1)}{kT}.$$

Mõõtnud  $p'$ ,  $T$ ,  $h_2 - h_1$ ,  $\Delta N_1$  ja  $\Delta N_2$ , on sellest valemist võimalik leida Boltzmanni konstandi  $k$  väärtus. Edasi, jagades universaalse gaasikonstandi  $R$  Boltzmanni konstandiga  $k$ , saame määrata Avogadro arvu.

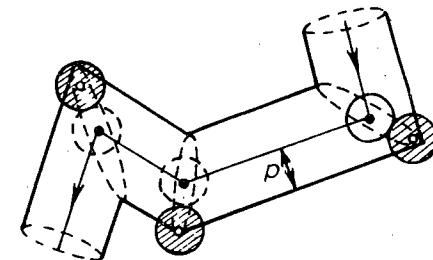
Perrin tegi mõõtmisi erinevate emulsioonidega ning tema katsetulemuste põhjal määratud Avogadro arvu  $N$  väärtused asusid vahemikus  $6,5 \cdot 10^{26}$  kuni  $7,2 \cdot 10^{26}$  kmol<sup>-1</sup>. Teiste, täpsemate meetoditega saadi  $N_A$  väärtuseks  $6,02 \cdot 10^{26}$  kmol<sup>-1</sup>. Seega on Perrini katsetest määratud väärtus heas kooskõlas teistel meetoditel saadud tulemustega, mis tõestab jaotuse (109.4) rakendatavust Browni osakeste puhul.

### § 111. VABA TEE KESKMINE PIKKUS

Soojusliikumises olevad gaasimolekulid pörkuvad omavahel. Minimaalset kaugust kahe molekuli tsentrite vahel nende pörkel nimetatakse molekuli efektiivdiameetrik  $d$  (joon. 248). Nagu edaspidi (§ 117) näeme, väheneb efektiivdiameeter veidi



Joon. 248



Joon. 249

molekulide kiiruste suurenedes, s.o. temperatuuri tõustes. Suurust  $\sigma = \pi d^2$  nimetatakse molekuli efektiivlõikeks.

Kahe järjestikuse pörke vahel läbib gaasimolekul mingi tee  $l$ , mida nimetatakse vaba tee pikkuseks. Vaba tee pikkus on juhuslik suurus. Mõnikord õnnestub molekulil läbida pörgete vahel üsna pikk teelõik, teinekord aga võib see osutuda väga lühikeseks. On võimalik näidata, et tõenäosus  $w(l)$ , millega molekul läbib tee pikkusega  $l$  ilma teiste molekulidega kokku pörkamata, avaldub valemiga

$$w(l) = e^{-\frac{l}{\lambda}}, \quad (111.1)$$

kus  $\lambda$  on molekuli kahe järjestikuse pörke vahel läbitavate teepikkuste  $l$  keskmine väärtus, mida nimetatakse vaba tee keskmiseks pikkuseks. Valemist (111.1) näeme, et tõenäosus  $w$  kahaneb  $l$  kasvades eksponentsiaalselt. Ajaühiku jooksul läbib molekul tee, mille pikkus on arvuliselt võrdne molekulide keskmise kiirusega  $\bar{v}$ . Kui ta ajaühikus pörkab keskmiselt  $\nu$  korda, siis vaba tee keskmine pikkus

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{\nu}. \quad (111.2)$$

Keskmise pörgetearvu  $\nu$  määramiseks oletame algul, et kõik molekulid peale ühe on tardanud oma kohtadele. Jälgime nüüd selle ühe molekuli liikumist. Põrganud vastu liikumatut molekuli, lendab ta sirgjooneliselt seni, kuni pörkab kokku mõne teise liikumatu molekuliga (joon. 249). Selle pörke toimumiseks on vaja, et liikumatu molekuli tsenter asuks sirgest, mida mööda liigub meie molekuli tsenter, efektiivdiameetrist  $d$  väiksemal kaugusel. Pörke tulemusena muutub molekuli liikumise suund ning pärast seda lendab ta jälle sirgjooneliselt, kuni kohtab molekuli, mille tsenter asub joonisel 249 kujutatud silindri raadiusega  $d$  piirides.

Ajaühiku jooksul läbib molekul tee pikkusega  $\bar{v}$ . Ilmselt on selle aja jooksul toimunud pörgete arv võrdne liikumatute molekulide arvuga, mille tsentrid asuvad mürdsilindris pikkusega  $\bar{v}$

ning raadiusega  $d$ . Selle silindri ruumala on  $\pi d^2 \bar{v}$ . Ruumala kor-  
rutis ruumalaühikus sisalduvate molekulide arvuga annab liikuva  
molekuli keskmise põrgete arvu ajaühikus:

$$v' = \pi d^2 \bar{v} n.$$

Tegelikult aga liiguvad kõik molekulid, mistõttu põrgete arvu  
määrab molekulide keskmine kiirus üksteise suhtes. Nagu arvu-  
tused näitavad, on see kiirus  $\sqrt{2}$  korda suurem kui molekulide  
keskmine kiirus  $\bar{v}$  anuma seinte suhtes. Seepärast on tegelik põr-  
gete arv ajaühikus

$$v = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n. \quad (111.3)$$

Teinud niisuguse asenduse valemis (111.2), saame vaba tee kesk-  
mise pikkuse

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}. \quad (111.4)$$

Asendanud molekuli efektiivdiameetri  $d$  efektiivlõike  $\sigma$  kaudu,  
saame järgmise valemi:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n}. \quad (111.5)$$

Et jääval temperatuuril on  $n$  võrdeline rõhuga  $p$ , siis on vaba  
tee keskmine pikkus pöördvõrdeline rõhuga:

$$\lambda \sim \frac{1}{p}. \quad (111.6)$$

Molekulide efektiivdiameeter, nagu juba öeldud, väheneb tem-  
peratuuri tõustes, seepärast kasvab vaba tee keskmine pikkus.  
Vaba tee pikkuse  $\lambda$  sõltuvuse temperatuurist  $T$  määrab Suther-  
landi valem:

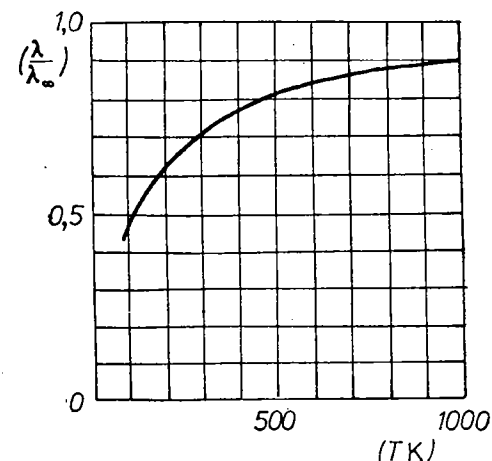
$$\lambda = \lambda_{\infty} \frac{T}{T+C}, \quad (111.7)$$

kus  $C$  on igale gaasile iseloomulik konstant, mille dimensioon  
ühtib temperatuuri omaga ning mida nimetatakse Sutherlandi  
konstandiks,  $\lambda_{\infty}$  on vaba tee keskmine pikkus temperatuuril  
 $T = \infty$ .

Valemist (111.7) selgub, et temperatuuril  $T = C$  on  $\lambda$  väärtus  
 $0,5\lambda_{\infty}$ .

Joonisel 250 on kujutatud  $\lambda$  sõltuvus temperatuurist hapniku  
puhul ( $C = 125$  K).

Hindame vaba tee keskmise pikkuse ja sekundi jooksul toi-  
muvate põrgete arvu suurusjärke. Paragrahvis 92 tegime kind-  
laks, et molekulide mõõtmete suurusjärk on mõni ongström.  
Võtame molekuli efektiivraadiuse väärtuseks  $1 \text{ \AA}$ , s.o.  $10^{-10} \text{ m}$ .  
Normaalingimustes on  $n$  võrdne Loschmidt'i arvuga  $2,68 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ . Pannud need väärtused valemisse (111.4), saame:



Joon. 250

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \cdot 4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot 2,68 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}} \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}.$$

Rõhul  $10^{-3} \text{ mm Hg}$ , mis vastab umbes  $10^{-6} \text{ at-le}$ , on  $\lambda$  suurusjärk  
 $10 \text{ cm}$ . Järelikult, kui anuma joonmõõtmised on suurusjärgus mõni  
sentimeeter, liiguvad molekulid niisuguse rõhu juures sei-  
nast seinani praktiliselt ilma omavaheliste põrgeteta. Rõhul  
 $10^{-6} \text{ mm Hg}$  ulatub  $\lambda$  väärtus kümnetesse meetritesse.

Tabelis 8 on esitatud mitme gaasi kohta molekulide efektiivdia-  
meeter  $d$  ja vaba tee pikkuse keskmine väärtus  $\lambda$  normaalingi-  
mustes.

Tabel 8

Gaas	$\lambda, \text{ m}$ 0 °C ja 760 mm Hg juures	$d, \text{ \AA}$	Gaas	$\lambda, \text{ m}$ 0 °C ja 760 mm Hg juures	$d, \text{ \AA}$
H <sub>2</sub>	$1,10 \cdot 10^{-7}$	2,75	N <sub>2</sub>	$0,59 \cdot 10^{-7}$	3,75
He	$1,75 \cdot 10^{-7}$	2,18	õhk	$0,60 \cdot 10^{-7}$	3,74
O <sub>2</sub>	$0,63 \cdot 10^{-7}$	3,64	CO <sub>2</sub>	$0,39 \cdot 10^{-7}$	4,65

Põrgete arvu sekundis saame, kui jagame molekulide kesk-  
mise kiiruse  $\bar{v}$  vaba tee keskmise pikkusega  $\lambda$ . Paragrahvis 106  
saime hapniku molekulide keskmise kiiruse  $\bar{v}$  suurusjärguks  
 $500 \text{ m/s}$ . Jaganud selle suuruse tabelist 8 võetud väärtusega  
 $\lambda = 0,63 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ , saame sekundis toimuvate põrgete arvuks umbes  
 $8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ . Seega teeb normaalingimustes molekul mitu miljardit  
põrget sekundis. Rõhu vähenedes põrgete arv kahaneb võrdeliselt  
rõhuga.

## § 112. ÜLEKANDENÄHTUSED. GAASIDE VISKOOSSUS

Seni oleme vaadelnud gaasi tasakaaluolekus, s. o. olekus, kus gaasiga täidetud ruumi igas punktis on sellistel suurustel nagu temperatuur, rõhk, eri liiki molekulide suhteline hulk jne. ühesugused väärtused. Nüüd vaatleme nähtusi, mis tekivad gaasi hälbimisel tasakaaluolekust, kuid piirdume juhtudega, kus kõrvalekaldumised on väikesed. Niisuguseid nähtusi nimetatakse ülekandenähtusteks. Meie vaatleme neist kolme: sisehõõrdumist ehk viskoossust, soojusjuhtivust ja difusiooni.

Statistiline füüsika tegeleb ainult kehade tasakaaluolekutega. Teadust, mis uurib tasakaalu rikkumisel tekkivaid protsesse, nimetatakse füüsikaliseks kineetikaks.

Ülekandenähtuste uurimist alustame gaaside viskoossusest. Kui gaasi voolamise kiirus  $u$  muutub kihist kihti, siis mõjub kahe naaberkihi piiril (joon. 251) sisehõõrdejõud, mille suuruse, nagu teada mehaanikast, määrab empiiriline valem:

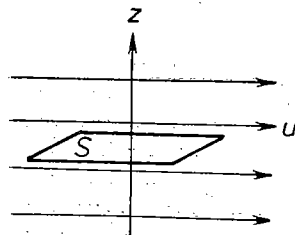
$$f = \eta \frac{du}{dz} S, \quad (112.1)$$

kus  $\eta$  on viskoossus- ehk sisehõõrdeegur,  $\frac{du}{dz}$  — kiiruse gradient, s. o. suurus, mis näitab, kui kiiresti muutub gaasi liikumise kiirus kihidevahelise pinnaga risti olevas suunas  $z$ ,  $S$  — pinna suurus, mille ulatuses jõud  $f$  mõjub.

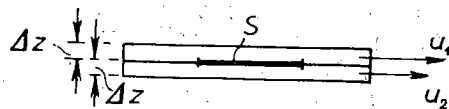
Sisehõõrdejõu päritolu mõistmiseks vaatleme kahte kokkupuutuvat gaasikihti paksusega  $\Delta z$ . Oletame, et need kihid liiguvad erinevate kiirustega  $u_1$  ja  $u_2$  (joon. 252). Iga gaasimolekul võtab osa kahest liikumisest: kaootilisest soojusliikumisest keskmise kiirusega  $\bar{v}$  ja korrapärasest liikumisest kiirusega  $u$ , mis on palju väiksem kui  $\bar{v}$  ( $\bar{v} \sim 10^3$  m/s, tuule kiirus suure tormi ajal  $u \sim 10^2$  m/s).

Olgu mingil hetkel kihide impulsid  $K_1$  ja  $K_2$ . Need muutuvad pidevalt, sest soojusliikumise tõttu toimub pidevalt molekulide üleminek ühest kihist teise. Ajavahemikus  $\Delta t$  läbib pinda  $S$  kummaski suunas ühepalju molekule:

$$\Delta N = \frac{1}{6} n \bar{v} S \Delta t \quad (112.2)$$



Joon. 251



Joon. 252

(suunatud liikumise väheolulise mõju molekulide kiirustele võime jätta arvestamata).

Sattunud teise kihti, põrkab molekul kokku selle kihi molekulidega ning annab neile ära ülearuse osa oma impulsist (kui ta on tulnud suurema kiirusega liikuvast kihist) või suurendab oma impulssi teiste molekulide arvel (kui ta on tulnud väiksema kiirusega liikuvast kihist). Sel moel väheneb suurema kiirusega liikuva kihi impulss, kasvab aga aeglasemalt liikuv kihi impulss.

Nii näiteks kannavad molekulid ajavahemikus  $\Delta t$  esimesest kihist ära impulsi

$$\Delta K'_1 = \Delta N m u_1,$$

kus  $\Delta N$  on määratud valemiga (112.2),  $m$  — molekuli mass.

Samal ajal toovad molekulid sellesse kihti impulsi

$$K''_1 = \Delta N m u_2.$$

Järelikult on ajavahemikule  $\Delta t$  vastav esimese kihi impulsi juurdekasv

$$\Delta K_1 = \Delta K''_1 - \Delta K'_1 = \Delta N m (u_2 - u_1) = \frac{1}{6} n \bar{v} m (u_2 - u_1) S \Delta t.$$

Analoogiliste arutluste tulemusena leiame, et teise kihi impulsi juurdekasv

$$\Delta K_2 = -\Delta K_1.$$

Toetudes impulsi muutuse ja jõu seosele, võime väita, et kihide liikumine toimub nii, nagu mõjuks pinna  $S$  ulatuses esimesele kihile jõud

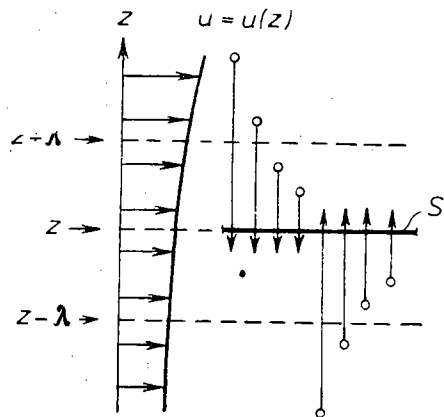
$$f_1 = \frac{\Delta K_1}{\Delta t} = \frac{1}{6} n \bar{v} m (u_2 - u_1) S \quad (112.3)$$

ning teisele jõud

$$f_2 = -f_1 = \frac{1}{6} n \bar{v} m (u_1 - u_2) S.$$

Valemist (112.3) näeme, et kahe naaberkihi vahel mõjuv jõud on võrdne impulsiga, mille molekulid ajaühiku jooksul läbi kihide kokkupuutepinna kannavad.

Hõõrdejõu lõpliku valemi leidmiseks peame arvestama, et kiirus ei saa vastavalt meie oletusele kihide piiril muutuda hüppeliselt, vaid ta muutub kihidega risti olevas sihis  $z$  pidevalt ( $u = u(z)$ ; vt. joonis 253)). Iga molekul, mis läbib pinna  $S$ , viib kaasa impulsi, mille määrab tema kiirus  $u$  kohas, kus toimus selle molekuli viimane põrge. Pinna  $S$  läbivad need molekulid, mis on läbi teinud viimase põrke mingil kaugusel  $l$  pinnast  $S$ ;  $l$  väärtuste tõenäosus on määratud valemiga (111.1). Keskmiselt toimub viimane põrge keskmisel vaba tee kaugusel  $\lambda$  pinnast  $S$  (joon. 253). Seepärast peab läbi pinna  $S$  ülevalt alla liikuvatele molekulidele omistama kiiruse  $u$  väärtuse, mis vastab lõikele



Joon. 253

koordinaadiga  $z + \lambda$ , vastassuunas liikuvatele molekulidele aga kiiruse  $u$  väärtuse, mis vastab lõikele koordinaadiga  $z - \lambda$ .<sup>1</sup> Et  $\lambda$  on väga väike, võime need kiirused esitada järgmisel kujul:

$$\left. \begin{aligned} u(z + \lambda) &= u(z) + \frac{du}{dz} \lambda, \\ u(z - \lambda) &= u(z) - \frac{du}{dz} \lambda, \end{aligned} \right\} \quad (112.4)$$

kus  $u(z)$  on voolu kiirus lõikes, kuhu me mõttes asetame kihtide kokkupuutepinna  $S$ ,  $\frac{du}{dz}$  — tuletise väärtus samas lõikes.

Nüüd saame arvutada hõõrdejõu valemist (112.3), asendanud selles  $u_1$  ja  $u_2$  väärtused avaldistega (112.4):

$$f = \frac{1}{6} n \bar{v} m \left( \frac{du}{dz} \cdot 2\lambda \right) S.$$

Arvestades, et korrutis  $nm$  on gaasi tihedus  $\rho$ , saame viimase valemi kirjutada kujul

$$f = \left( \frac{1}{3} \rho \bar{v} \lambda \right) \frac{du}{dz} S. \quad (112.5)$$

Avaldise (112.5) ja empiirilise valemi (112.1) võrdlus näitab, et meil on õnnestunud kineetilisest teooriast lähtudes tule-  
tada mitte üksnes jõu  $f$  sõltuvus tuletisest  $\frac{du}{dz}$  ja kihtide pind-

<sup>1</sup> Seda kinnitavad ka täpsed arvutused, kus võetakse arvesse molekulide jaotus vaba tee pikkuste  $l$  järgi.

alast  $S$ , vaid saada ka sisehõõrde teguri  $\eta$  avaldis. Tõepoolest, nende valemite kõrvutamine annab

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \lambda, \quad (112.6)$$

Rangemad arvutused, milles võetakse arvesse mitmeid siin kõrvale jäetud faktoreid, annavad sama valemi, kuid veidi erineva arvulise teguriga.

Uurime sisehõõrde teguri avaldist (112.6). Asendanud gaasi tiheduse  $\rho$  korrutisega  $nm$  ning arvestanud, et molekulide keskmine kiirus  $\bar{v}$  on võrdeline avaldisega  $\sqrt{T/m}$ , vaba tee keskmine pikkus  $\lambda$  aga võrdeline avaldisega  $1/nd^2$ , võime kirjutada

$$\eta \sim nm \sqrt{\frac{T}{m}} \frac{1}{nd^2} \sim \frac{\sqrt{m}}{\sigma} \sqrt{T}. \quad (112.7)$$

Kõigepealt köidab tähelepanu see, et sisehõõrde tegur  $\eta$  ei sõltu molekulide arvust ruumalaühikus  $n$  ega järelikult ka rõhust ( $p = nkT$ ). Sellel esimesel pilgul üllataval tulemusel on järgmine seletus. Rõhu langedes väheneb  $n$ , s. o. impulsi ülekandmisest osavõtivate molekulide arv. Samal ajal kasvab  $\lambda$ , seega suureneb molekulide poolt läbi pinna  $S$  kahes vastassuunas kantavate impulsside erinevus. Tulemusena ei sõltugi molekulide poolt kiiruse antud gradiendi  $\frac{du}{dz}$  puhul ülekantav impulss rõhust.

See kehtib vaid niikaua, kuni  $\lambda$  on väike, võrreldes gaasijoa ristlõike mõõtmetega (näiteks toru diameetriga). Sedamööda kuidas see tingimus lakkab kehtimast, hakkab viskoossus ikka rohkem sõltuma rõhust, vähenedes rõhu langemisega. Kui molekulide vaba tee keskmine pikkus saab võrdseks gaasijoa ristlõike mõõtmetega, määravad need  $\lambda$  väärtuse ning see lakkab sõltumast rõhust. Molekulide arv ruumalaühikus jätkab rõhu langedes vähenemist, mistõttu väheneb ka  $\eta$ .

Vastavalt sõltuvusele (112.7) peab viskoossus temperatuuri tõusul kasvama võrdeliselt suurusega  $\sqrt{T}$ . Tabelis 9 on esitatud eksperimentaalselt määratud õhu viskoossuse väärtused eri temperatuuridel. Kui viskoossus  $\eta$  muutuks

võrdeliselt  $\sqrt{T}$ -ga, peaks suhe  $\eta/\sqrt{T}$  jääma konstantseks. Nagu tabelist näha, suureneb see suhe temperatuuri tõustes, seega kasvab  $\eta$  veidi kiiremini kui  $\sqrt{T}$ . Põhjuseks on eelmises paragrahvis mainitud vaba tee keskmise pikkuse sõltuvus temperatuurist.

Tabel 9

T, K	$\eta$ , $\mu P$	$\eta/\sqrt{T}$
273	171	10,4
313	190	10,7
573	295	12,3
673	328	12,6
773	358	12,9



Gaasi viskoossuse sõltuvust molekuli massist saab kontrollida gaasidega, mille massi pooldest erinevatel molekulidel on sama efektiivloige. Niisuguste gaaside näiteks võivad olla tavaline ja raske vesinik (deuteerium). Deuteeriumi aatomite (vastavalt ka molekulide) mass on kaks korda suurem tavalise vesiniku aatomite massist. Elektrilised omadused on vesiniku ja deutereeriumi molekulidel enam-vähem ühesugused. Et molekulide interaktsiooni ning järelikult ka efektiivloike määravad molekulide elektrilised omadused, siis on vesinikul ja deutereeriumil sama efektiivloige ning nende gaaside viskoossused peaksid samal temperatuuril suhtuma nagu  $\sqrt{2}:1$ . Eksperimentaalselt on leitud, et deutereeriumi sisehõordetegur  $\eta$  on 1,39 korda suurem kui vesinikul, seega väga lähedane teoreetilisele väärtusele.

### § 113. GAASIDE SOOJUSJUHTIVUS

Katsete teel on tehtud kindlaks, et kui mingis keskkonnas teatud sihis  $z$  temperatuur ei ole konstantne, siis tekib selles sihis soojusvoog, mille suuruse määrab valem

$$q = -\kappa \frac{dT}{dz} S, \quad (113.1)$$

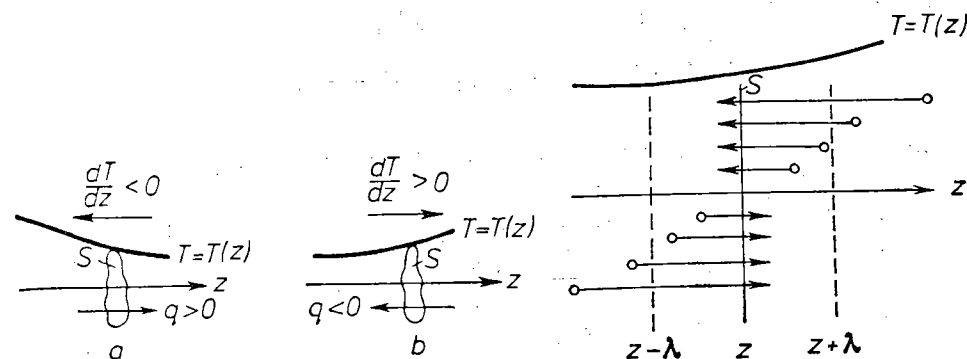
kus  $q$  on soojushulk, mis läbib ajaühikus teljega  $z$  risti asetatud pinnatükki  $S$ ,  $\frac{dT}{dz}$  — temperatuurigradient,  $\kappa$  — keskkonna omadustest sõltuv võrdetegur, mida nimetatakse selle keskkonna soojusjuhtivusteguriks. Suuruse  $q$  dimensioon on J/s (või erg/s, cal/s jne.). Järelikult on soojusjuhtivusteguri  $\kappa$  dimensioon J/(m·s·K). Miinusmärk avaldises (113.1) peegeldab asjaolu, et temperatuuri tõusmise ja soojuse levimise suunad on vastupidised, s.o. soojus voolab temperatuuri langemise suunas. Soojusvoog avaldises (113.1) on algebraline suurus: kui soojus voolab  $z$ -telje positiivses suunas, on  $q$  positiivne, kui aga soojus voolab  $z$ -telje negatiivses suunas, on  $q$  negatiivne (joon. 254).

Selleks et arvutada pinnatükki  $S$  aja  $t$  kestel läbivat soojushulka  $Q$ , peab korrutama soojusvoo  $q$  ajaga  $t$ :

$$Q = qt = -\kappa \frac{dT}{dz} S t. \quad (113.2)$$

Arvutame nüüd soojusvoo gaasis, toetudes molekulaarkineetilistele ettekujutustele. Kui gaasi temperatuur eri punktides on erinev, siis on erinev ka molekulide keskmine energia nendes punktides. Nihkudes soojusliikumise tõttu ühest kohast teise, kannavad molekulid üle ka oma energiat. Niisugune energia edasikandmine põhjustabki soojusjuhtivuse gaasides.

Vaatleme gaasi, mille temperatuur säilitatakse teatud sihis  $z$  ebaühtlasena. Kujutleme mõttes selle sihiga risti olevat pinna-



Joon. 254

tükki  $S$  (joon. 255). Pinnatüki  $S$  normaali suunas ajaühiku kestel läbivate molekulide arvu määrab avaldis

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{6} n \bar{v} S. \quad (113.3)$$

Iga molekul viib kaasa energia, mis vastab temperatuurile selles kohas, kus ta pörkus viimast korda teise molekuliga. Keskmiselt toimub viimane pörge vaba tee keskmise pikkuse  $\lambda$  kaugusel pinnatükist  $S$ . Seega peab vasakult paremale liikuvatele molekulidele omistama energia  $\bar{\epsilon}_1$ , mis vastab temperatuurile  $T_1$  tasapinnas ( $z - \lambda$ ), ning vastassuunas liikuvatele molekulidele energia  $\bar{\epsilon}_2$ , mis vastab temperatuurile  $T_2$  tasapinnas ( $z + \lambda$ ).

Suurused  $n$  ja  $\bar{v}$  sõltuvad temperatuurist. Seoses sellega näib, nagu peaks läbi pinnatüki  $S$  vasakult paremale liikuvate molekulide arvu määramisel asendada valemis (113.3)  $n$  ja  $\bar{v}$  temperatuurile  $T_1$  vastavate väärtustega ning paremalt vasakule liikuvate molekulide arvu määramisel temperatuurile  $T_2$  vastavate väärtustega. Kuid kerge on mõista, et läbi pinnatüki  $S$  vasakult paremale ja paremalt vasakule liikuvate molekulide arvud ei saa olla erinevad. Kui nad seda oleksid, voolaks meil läbi pinnatüki mitte üksnes soojust, vaid ka ainet, s.o. gaas voolaks ruumi ühest osast teise. Meie aga oletasime, et gaas kui tervik ei liigu.

Läbi pinnatüki  $S$  kummaski suunas liikuvate molekulide arvu leiame valemis (113.3) järgi, võtnud  $n$  ja  $\bar{v}$  väärtused lõikes  $S$ . Siis saame molekulide poolt läbi pinnatüki  $S$   $z$ -telje positiivses suunas ajaühikus edasikantava energiahulga kirja panna järgmisel kujul:

$$q = \frac{dN}{dt} (\bar{\epsilon}_1 - \bar{\epsilon}_2) = \frac{1}{6} n \bar{v} S \left( \frac{i}{2} k T_1 - \frac{i}{2} k T_2 \right) = \frac{1}{6} n \bar{v} S \frac{i}{2} k (T_1 - T_2). \quad (113.4)$$

$\lambda$  on väike, seepärast võime arvestada, et

$$T_1 = T - \frac{dT}{dz} \lambda, \quad T_2 = T + \frac{dT}{dz} \lambda,$$

kus  $T$  on temperatuur pinna  $S$  asukohas,  $\frac{dT}{dz}$  — temperatuuri  $T$  tuleti  $z$  järgi samas kohas.

Teinud niisugused asendused valemis (113.4), saame:

$$q = -\frac{1}{6} n \bar{v} S \frac{i}{2} k \frac{dT}{dz} 2\lambda.$$

Korrutame ja jagame selle avaldise molekuli massiga  $m$  ning Avogadro arvuga  $N_A$ :

$$q = -\frac{1}{6} mn \bar{v} S \frac{i}{2} \frac{k N_A}{m N_A} \frac{dT}{dz} 2\lambda.$$

Edasi, arvestades, et  $mn = \rho$  ning

$$\frac{i}{2} \frac{k N_A}{m N_A} = \frac{1}{\mu} \frac{i}{2} R = \frac{1}{\mu} C_V = c_V$$

( $c_V$  on erisoojus jääval ruumalal), võime kirjutada:

$$q = -\left(\frac{1}{3} \rho \bar{v} \lambda c_V\right) \frac{dT}{dz} S. \quad (113.5)$$

Kõrvutades võrrandeid (113.5) ja (113.1), saame gaaside soojusjuhtivusteguri jaoks järgmise avaldise:

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \lambda c_V. \quad (113.6)$$

Võrreldes viskoossuse  $\eta$  valemiga (112.6) soojusjuhtivusteguri  $\kappa$  valemiga (113.6), märkame, et

$$\kappa = \eta c_V. \quad (113.7)$$

Rangem arvutus annab tegurite  $\kappa$  ja  $\eta$  vahel järgmise seose:

$$\kappa = K \eta \cdot c_V,$$

kus  $K$  on arvuline tegur, mille määrab valem

$$K = \frac{9\gamma - 5}{4}.$$

Seega on üheaatomiliste gaaside puhul ( $\gamma = C_p/C_V = 5/3$ ) tegur  $K = 2,5$ , kaheaatomiliste puhul ( $\gamma = 7/5$ )  $K = 1,9$  jne.

Selgitame välja  $\kappa$  sõltuvuse molekuli iseloomustavatest suurustest ja gaasi parameetritest. Et  $\kappa \sim \eta c_V$ , siis piisab avaldise (112.7) korrutamist  $c_V$  avaldises esinevate suurustega

$$c_V = \frac{1}{\mu} C_V = \frac{1}{m N_A} \frac{i}{2} R \sim \frac{i}{m}.$$

Tulemusena saame

$$\kappa \sim \frac{i}{\sigma \sqrt{m}} \sqrt{T}. \quad (113.8)$$

See sõltuvus erineb sõltuvusest (112.7) selle poolest, et  $\kappa$  on pöördvõrdeline,  $\eta$  aga võrdeline suurusega  $\sqrt{m}$ . Peale selle oleneb  $\kappa$  molekuli vabadusastmete arvust ja nende iseloomust (arvust  $i$ ). Rõhust ja temperatuurist sõltuvad  $\kappa$  ja  $\eta$  ühtemoodi. Järelikult ei olene soojusjuhtivustegur rõhust seni, kuni vaba tee keskmine pikkus  $\lambda$  pole anuma joonmõõtmetega ühte suurusjärku. Soojusjuhtivustegur kasvab temperatuuri tõustes veidi kiiremini kui  $\sqrt{T}$ .

#### § 114. DIFUSIOON GAASIDES

Vaatleme mitmest komponendist, s. o. mitut sorti molekulidest koosnevat gaasisegu. Tähistame  $i$ -nda komponendi molekulide arvu ruumalaühikus  $n_i$ . Molekulide koguarv ruumalaühikus on siis

$$n = \sum n_i.$$

Nimetame  $i$ -nda komponendi suhteliseks kontsentratsiooniks segus nimeta suurust

$$c'_i = \frac{n_i}{n}.$$

Ilmselt on kõikide komponentide suhteliste kontsentratsioonide summa võrdne ühega:

$$\sum c'_i = \sum \frac{n_i}{n} = 1.$$

Mingi komponendi absoluutseks kontsentratsiooniks nimetatakse ruumalaühikus leiduvate antud sorti molekulide kogumassi. Nõnda defineeritud kontsentratsioon on sisuliselt antud komponendi partsiaaltihedus. Kui  $i$ -nda komponendi molekuli mass on  $m_i$ , siis absoluutne kontsentratsioon

$$c_i = n_i m_i.$$

Gaasisegu rõhk on võrdne tema üksikute komponentide partsiaalrõhkude summaga ning määratud ruumalaühikus sisalduvate molekulide koguarvuga:

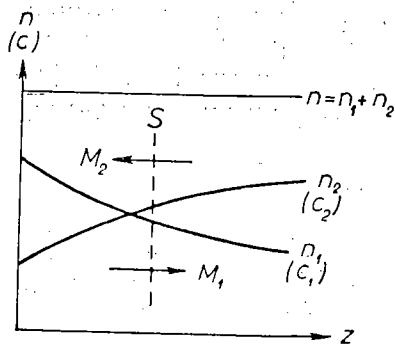
$$p = \sum p_i = \sum n_i k T = n k T.$$

Võib juhtuda, et gaasi komponentide kontsentratsioon eri ruumipunktides on erinev. Sel juhul toimub molekulide soojusliikumise tõttu kontsentratsioonide tasandumine, millega kaasneb  $i$ -nda komponendi kandumine tema kontsentratsiooni vähenemise suunas. Seda protsessi nimetatakse difusiooniks.

Molekulide koguarv ning järelikult ka rõhk difusiooniprotsessi

sis ei muutu. Toimub ainult eri sorti molekulide ümberjaotumine, s.o. suuruste  $n_i$  muutumine, ja nimelt nii, et ühe komponendi molekulide arvu vähenemisel mingis kohas suurenevad teiste komponentide molekulide arvud selles kohas, kusjuures  $\sum n_i$  jääb muutumatuks.

Edaspidi teeme selles paragrahvis juttu kahekomponendilistest gaasisegudest.



Joon. 256

Oletame, et teatud ruumiosas säilitatakse mingil viisil mõlema gaasikomponendi ajas muutmata kontsentratsioonigradient  $z$ -telje suunas (joon. 256, millele absoluutse kontsentratsiooni asemel on märgitud sellega võrdeline molekulide arv ruumalaühikus). Rõhk on kogu ruumiosas ühesugune. Järelikult on ühesugune igas lõikes summa  $n_1 + n_2$ . Niisugusel juhul on läbi  $z$ -teljega risti oleva pinnatüki  $S$  suunaga vaskult paremale ülekaalus esimest liiki molekulide voog. Seda võib

iseloostada pinnatüki  $S$  ajaühikus läbinud esimese gaasikomponendi massiga  $M_1$ . Katsed näitavad, et selle massi suuruse määrab avaldis

$$M_1 = -D \frac{dc_1}{dz} S, \quad (114.1)$$

kus  $D$  on võrdetegur, mida nimetatakse difusiooniteguriks,  $\frac{dc_1}{dz}$  — absoluutse kontsentratsiooni gradient lõikes, kuhu me mõttes asetame pinnatüki  $S$ .

Ajavahemikus  $t$  läbi pinnatüki  $S$  kandunud gaasi mass on ilmselt

$$M_1 t = -D \frac{dc_1}{dz} S t. \quad (114.2)$$

Samal ajal esineb teist liiki molekulide vastassuunaline voog, mida kirjeldab analoogiline avaldis

$$M_2 = -D \frac{dc_2}{dz} S.$$

Võrrand (114.1) on empiiriline difusioonivõrrand. Miinusmärk tähendab, et aine edasikandumine toimub antud komponendi kontsentratsiooni kahanemise suunas.

Tuletame difusioonivõrrandi, lähtudes molekulaarkineetilistest ettekujutustest, arvutuste lihtsustamise eesmärgil aga oletame,

et mõlema komponendi molekulid erinevad massi poolest vähe ( $m_1 \approx m_2 \approx m$ ) ning et nende efektiivlõiked on ka praktiliselt ühesugused ( $\sigma_1 \approx \sigma_2 \approx \sigma$ ). Sel juhul saame mõlema gaasikomponendi molekulidele omistada ühesuguse soojusliikumise keskmise kiiruse  $\bar{v}$ , vaba tee keskmise pikkuse aga avaldada valemiga

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n},$$

kus  $n = n_1 + n_2$ .

Määraku esimese komponendi kontsentratsiooni muutuse  $z$ -telje suunas funktsioon  $c_1 = c_1(z)$ . Iga molekul, mis läbib pinnatüki  $S$ , viib kaasa massi  $m$  (tuletame meelde, et  $m_1 \approx m$ ). Tähistame sümbooliga  $N'_1$  pinnatüki  $S$  ajaühikus telje  $z$  suunas läbinud esimese komponendi molekulide arvu ning sümbooliga  $N''_1$  nende molekulide arvu, mis on läbinud küll pinnatüki  $S$ , kuid  $z$ -teljega vastassuunas. Niisuguste tähistuste abil saame kirjutada läbi pinnatüki  $S$  ajaühikus kandunud esimese gaasikomponendi massi järgmisel kujul:

$$M_1 = (N'_1 - N''_1) m. \quad (114.3)$$

Nagu kahel eelmisel juhul (vt. § 112 ja 113) võime arvestada, et pinnatüki  $S$  läbivad molekulid tulevad lõigetest, mille kaugus pinnast  $S$  on võrdne vaba tee keskmise pikkusega. Siis määrab pinnatüki  $S$   $z$ -telje suunas ajaühiku kestel läbivate molekulide hulga molekulide arv ruumalaühikus ( $n'_1$ ) lõikes koordinaadiga  $(z - \lambda)$  ning vastassuunas liikuvate molekulide hulga molekulide arv ruumalaühikus ( $n''_1$ ) lõikes koordinaadiga  $(z + \lambda)$ . Seega saame arvud  $N'_1$  ja  $N''_1$  määrata avaldisega

$$N_1 = \frac{1}{6} n_1 \bar{v} S,$$

milles  $N'_1$  puhul tuleb võtta  $n'_1 = n_1(z - \lambda)$  ning  $N''_1$  puhul  $n''_1 = n_1(z + \lambda)$ . Teinud niisugused asendused avaldises (114.3), saame

$$M_1 = -\frac{1}{6} \bar{v} S \frac{dn_1}{dz} 2\lambda m.$$

Kuna  $m$  on konstantne suurus, võime  $m \frac{dn_1}{dz}$  kirjutada kujul  $\frac{d(mn_1)}{dz}$ . Viimane avaldis aga on kontsentratsioonigradient  $\frac{dc_1}{dz}$ . Nüüd

$$M_1 = -\left(\frac{1}{3} \bar{v} \lambda\right) \frac{dc_1}{dz} S. \quad (114.4)$$

Kõrvutades seost (114.4) seosega (114.1), saame difusiooniteguri avaldise:

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda. \quad (114.5)$$

Avaldisest (114.5) tuleneb  $D$  dimensioon:  $m^2/s$ .

Niisugune arutluskäik on võrdset määral rakendatav mõlema komponendi puhul. Järelikult on ka difusioonitegurid mõlema komponendi puhul ühesugused.

Võrreldes valemeid (114.5) ja (112.6), leiame  $\eta$  ja  $D$  seose:

$$\eta = \rho D.$$

Asendanud valemis (114.5)  $\bar{v}$  ja  $\lambda$  nende avaldistega, näeme, et

$$D \sim \frac{1}{n\sigma\sqrt{m}} \sqrt{T}.$$

Erinevalt sisehõordetegurist  $\eta$  ja soojusjuhtivustegurist  $\kappa$  on difusioonitegur pöördvõrdeline molekulide arvuga ruumalaühikus ning järelikult ka rõhuga  $p$ :

$$D \sim \frac{1}{p}.$$

Temperatuurist sõltub  $D$  samuti kui  $\eta$  ja  $\kappa$ .

Kuna me oletasime, et mõlema gaasikomponendi molekulide massid ja efektiivlõiked on ühesugused, siis annab valem (114.5) sisuliselt omadifusiooniteguri (omadifusioon on mingi gaasi difusioon sama gaasi molekulide keskkonnas). Omadifusiooni nähtust saaks jälgida, kui märgistada mingil viisil osa homogeense gaasi molekule. Kui märgistatud ja märgistamata molekulide kontsentratsioonid gaasi eri piirkondades on erinevad, tekitab gaasis eri liiki molekulide vastassuunalised vood, mida kirjeldab valem (114.4). Praktiliselt saab omadifusiooni jälgida märgitud aatomite meetodi abil. Selle puhul kasutatakse isotoope, s.o. ühe ja sama elemendi eri liiki aatomeid, mis erinevad näiteks selle poolest, et ühed aatomid on radioaktiivsed, teised stabiilsed.

Kui gaasisegu komponentide molekulide massid ja efektiivlõiked on erinevad, annavad vastavad arvutused difusioonikoefitsiendi jaoks avaldise

$$D = B \sqrt{\frac{T}{m'}} \frac{1}{d_{12}^2 n},$$

kus  $B$  on arvuline koefitsient,  $m' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  nn. molekulide taandatud mass ning  $d_{12} = \frac{d_1 + d_2}{2}$  efektiivdiameetrite poolsumma.

## § 115. ÜLIHÕRENDATUD GAASID

Juhul kui molekulide vaba tee pikkus ületab anuma joonmõõtmel, öeldakse, et anum on saavutatud vaakum. Gaasi nimetatakse sel juhul ülihõrendatuks. Kuigi sõna vaakum tähendab otseselt «tühjust», on ülihõrendatud gaasi ruumalaühikus väga palju molekule. Nii näiteks rõhul  $10^{-6}$  mm Hg on 1  $m^3$ -s umbes  $10^{16}$  molekuli. Veel enam, väga väikestes poorides võib vaakumina tõlgendatava oleku saavutada isegi atmosfäärirõhul.

Ülihõrendatud gaaside käitumises on mitmeid iseärasusi. Vaakumis ei saa rääkida gaasi ühe osa rõhumisest teisele. Tavalistes tingimustes põrkavad molekulid tihti omavahel kokku. Kui jagada gaas mõttes mingi pinnaga kahte ossa, siis toimub kokkupuutepinnas impulsside vahetamine ühte ja teise ossa kuuluvate molekulide vahel, seega avaldab üks gaasiosa teisele rõhku  $p$ . Vaakumi korral vahetavad molekulid impulsse ainult anuma seintega, seega omab mõtet üksnes rõhk anuma seinale. Sisehõordumine gaasis puudub samuti. Kuid ülihõrendatud gaasis liikuvale kehale mõjub hõordejõud, mille põhjuseks on asjaolu, et vastu seda keha põrkavad gaasimolekulid muudavad tema impulssi. Vaatleme seda küsimust üksikasjalikumalt.

Liikugu ülihõrendatud gaasis kaks omavahel paralleelset plaati (joon. 257). Plaatide kiirused olgu  $u_1$  ja  $u_2$ . Molekuli ja plaadi põrkega kaasneva interaktsiooni tulemusena saab plaadilt tagasipõrganud molekul lisaks soojusliikumise kiirusele veel plaadi kiirusega võrdse ning sellega samasuunalise kiiruse komponendi.

Vastu ülemise plaadi pindalaühikut põrkab ajaühikus  $\frac{1}{6} n \bar{v}$  molekuli, millel on eelmisel põrkel vastu alumist plaati saadud kiiruse komponent  $u_2$ . Igaüks nendest molekulidest toob kaasa impulsi komponendi  $mu_2$ . Põrgates tagasi ülemiselt plaadilt, viivad molekulid kaasa impulsi komponendi  $mu_1$ . Järelikult väheneb molekuli impulss põrkel vastu ülemist plaati  $m(u_1 - u_2)$  võrra. Ajaühikus toimunud impulsi muutus plaadi pindalaühiku kohta on

$$\frac{1}{6} n \bar{v} m (u_1 - u_2).$$

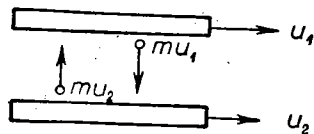
Nagu teada, on see muutus võrdne plaadi pindalaühikule mõjuva jõuga

$$f = \frac{1}{6} \rho \bar{v} (u_1 - u_2) \quad (115.1)$$

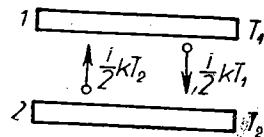
(tegime asenduse  $nm = \rho$ ).

Niisama suur, kuid vastassuunaline jõud mõjub alumise plaadi pindalaühikule.

Võrdetegurit hõordejõu ja suhtelise kiiruse (kiiruste vahe)



Joon. 257



Joon. 258

seoses on loomulik nimetada hõõrdeteguriks. Nagu järeldub valemist (115.1), on see tegur  $\frac{1}{6} \bar{q} \bar{v}$ , seega võrdeline gaasi tihedusega ning järelikult ka gaasi rõhuga plaadile ja anuma seintele (selle rõhu puhul kehtib seos  $p = nkT$ ).

Uurime nüüd gaasi soojusjuhtivust vaakumis. Vaatleme kahte plaadikest temperatuuridega  $T_1$  ja  $T_2$ , mille vahel on ultrahõrendatud gaas (joon. 258). Kui molekulide põrge vastu tahket keha oleks absoluutselt elastne, pörkaksid molekulid plaadilt tagasi niisama suure kiirusega (aga järelikult ka niisama suure energiaga), nagu neil oli enne põrget. Nii ei saaks molekulid kanda energiat ühelt plaadilt teisele, kuid selline otsustus on vastuolus eksperimendiga. Järelikult ei ole seina ja selle vastu pörkava molekuli interaktsioon elastse põrke iseloomuga. Tegelikult toimub kõik nii: vastu seina pörkav molekul nagu kleepuks lühikeseks ajaks selle külge, pärast seda ta lahkub seinast suvalises suunas kiirusega, mille väärtus vastab keskmiselt seina temperatuurile.<sup>1</sup>

Vaatleme uuesti joonist 258. Igaüks  $\frac{1}{6} n \bar{v} S$  molekulist, mis pörkab ajaühikus vastu ülemise plaadi pindalaühikut, toob kaasa energia  $\frac{i}{2} k T_2$  ning viib ära energia  $\frac{i}{2} k T_1$ . Järelikult kaotab plaat igal niisugusel pörkel  $\frac{i}{2} k (T_1 - T_2)$  energiat. Niisamasuguse hulga energiat saab igal pörkel teine plaat. Seega on ajaühikus ühelt plaadilt teisele kantud energia

$$q = \frac{1}{6} n \bar{v} \frac{i}{2} k (T_1 - T_2) S.$$

Korrutades ja jagades seda avaldist  $m N_A$ -ga, saame:

$$q = \frac{1}{6} \bar{q} \bar{v} c_V (T_1 - T_2) S. \quad (115.2)$$

<sup>1</sup> Märgime, et nimetatud täpsustus molekuli ja seina interaktsiooni kohta ei mõjuta § 99 tehtud rõhuarvutamise tulemusi. Kui gaasi ja seina temperatuurid on võrdsed, lahkuvad molekulid seina juurest keskmiselt niisama suure kiirusega, nagu nad sellele langevad, nii et molekulide impulsi muutus pörkel on samasugune nagu absoluutselt elastse põrke korral.

Soojusjuhtivustegur  $\frac{1}{6} \bar{q} \bar{v} c_V$  osutub ülihõrendatud gaasi puhul võrdeliseks gaasi tihedusega, järelikult gaasi rõhu langedes väheneb soojuse ülekandumine ühelt seinalt teisele. Tavalistes tingimustes aga gaasi soojusjuhtivus rõhust ei sõltu.

## § 116. EFUSIOON

Vaatleme ülihõrendatud gaasi sisaldavat anumad, mille avaga vahesein kahte ossa jaotab (joon. 259). Kui ava mõõtmed on väiksemad molekulide vaba tee pikkusest, siis läbivad molekulid ava ühekaupa ilma omavahel pörkumata. Niisugust gaasi voolamist nimetatakse efusiooniks.

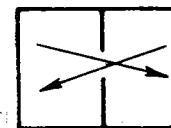
Efusiooni puhul leiavad aset mitmed omapärased nähtused, millest kahte me siin vaatlemegi. Arutluste lihtsustamiseks eeldame gaasi hõrenduse olevat niivõrd suure, et molekulide vaba tee pikkus ületab anuma joonmõõtmed. Niisugusel juhul liiguvad ava läbinud molekulid sirgjooneliselt kuni anuma vastasseinani.

**Soojuslik efusioon.** Olgu anuma kummaski osas püsivalt erinevad temperatuurid  $T_1$  ja  $T_2$  (joon. 260). Kui molekuli vaba tee pikkus  $\lambda$  jääb palju väiksemaks ava diameetrist  $d$  ( $\lambda \ll d$ ), siis on anumad täitva gaasi tasakaalutingimuseks rõhkude  $p_1$  ja  $p_2$  võrdsus. Et rõhk on seotud temperatuuriga avaldise  $p = nkT$  kaudu, siis on molekulide arv ruumalaühikus ning järelikult ka gaasi tihedus mõlemas ruumiosas pöördvõrdeline temperatuuriga:

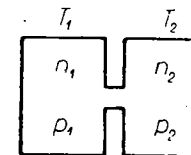
$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (116.1)$$

Ülihõrendatud gaasi puhul ( $\lambda \gg d$ ) on tasakaalutingimused teistsugused. Ajas muutumatu ehk statsionaarne olek jääb püsima sel juhul, kui anuma ühest osast läbi ava teise ossa minevate molekulide arv on võrdne ava vastassuunas läbivate molekulide arvuga. Kuna läbi ava liikuvate molekulide arv on võrdeline korrutisega  $n \bar{v}$ , siis on tasakaalutingimuseks

$$n_1 \bar{v}_1 = n_2 \bar{v}_2.$$



Joon. 259



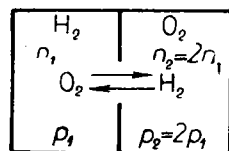
Joon. 260

Et  $\bar{v} \sim \sqrt{T}$ , siis võime kirjutada <sup>1</sup>

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{n_1}{n_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}. \quad (116.2)$$

Erinevalt tavalisest olukorrast, kus tasakaal tekib rõhkude võrdsusel anuma mõlemas osas, on vaakumi korral rõhk suurem seal, kus anuma seinte temperatuur on kõrgem.

**Kahe gaasi vastassuunaline isothermiline efusioon.** Vaatleme juhtu, kus temperatuur on kogu anuma ulatuses ühesugune, kuid kummaski pooles on esialgu eri gaasid, mille molekulide massid on tunduvalt erinevad. Konkreetseuse mõttes olgu anuma vasakus pooles vesinik ( $M=2$ ), paremas aga hapnik ( $M=32$ ). Olgu vesiniku rõhk  $p_1$  kaks korda väiksem hapniku rõhust  $p_2$ . Järelikult on hapniku molekulide arv ruumalaühikus  $n_2$  kaks korda suurem kui vesinikul  $n_1:n_2=2n_1$ . Rõhud ise olgu niisugused, et molekulide vaba tee pikkus  $\lambda$  ületab mõlema gaasi puhul anuma joonmõõtm.



Joon. 261

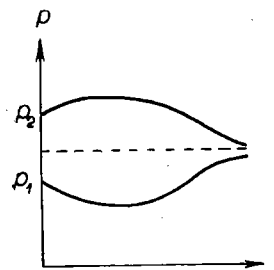
Kui avada anumad osadeks jaotavas vaheseinas olev ava, tekivad läbi selle vesiniku ja hapniku vastassuunalised efusioonivood (joon. 261). Vesiniku molekulide voog on võrdeline korrutisega  $n_1\bar{v}_1$ , hapniku molekulide voog — korrutisega  $n_2\bar{v}_2$ . Et  $\bar{v} \sim 1/\sqrt{m}$ , siis on vesiniku molekulide soojusliikumise keskmine kiirus  $\bar{v}$  neli korda suurem kui hapniku molekulidel:  $\bar{v}_1=4\bar{v}_2$ . Tulemusena selgub, et kuigi rõhk vesinikuga täidetud osas on väiksem kui hapnikuga täidetud piirkonnas, on vesiniku molekulide voog kaks korda suurem hapniku voost. Rõhkude võrdsustamise asemel efusioonivood suurendavad rõhkude erinevust. Tõsi küll, aja jooksul vesiniku ja hapniku kontsentratsioonid mõlemas ruumiosas võrdsustuvad (see võrdsustumine algab kiiremate, s.o. vesiniku molekulidega täidetud osas ning seejärel võrdsustuvad ka hapniku kontsentratsioonid) ning lõpuks võrdsustuvad rõhudki. Rõhkude  $p_1$  ja  $p_2$  muutumine ajas kummaski ruumiosas on kujutatud graafiliselt joonisel 262.

Efusioonimeetodit kasutatakse gaasisegude komponentide eraldamiseks juhul, kui nende komponentide molekulide koosseisu kuuluvad samade keemiliste elementide eri isotoobid. Keemiliste omaduste identisuse tõttu ei õnnestu isotoope eraldada keemiliste meetoditega.

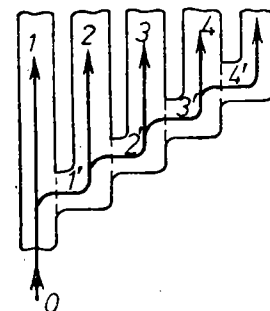
Efusioonil põhineva isotoopide eraldamise meetodi <sup>2</sup> põhimõte

<sup>1</sup> Kooskõlas eelmises paragrahvis öelduga oletame, et molekul, põrganud vastu anuma seina, lahkeb sealt seina temperatuurile vastava kiirusega.

<sup>2</sup> Ajalooliselt on see meetod saanud mitte päris täpse nimetuse: difusioonimeetod isotoopide eraldamiseks.



Joon. 262



Joon. 263

on näidatud joonisel 263. Gaasisegu voog (joonisel märgitud tähega O) hargneb kahte ossa, üks lastakse läbi väikeste pooridega vaheseina ( $\lambda >$  pooride mõõtmed). Et väiksema massiga molekulidel on soojusliikumise keskmine kiirus suurem, siis on läbi vaheseina tunginud gaas veidi rikkam kergemate molekulide poolest, võrreldes esialgse vooga. See rikastatud voog (voog 1) jaguneb uuesti kahte ossa, millest üks läbib teise poorse vaheseina ning rikastub veel rohkem kergemate molekulidega. Korrates niisugust protsessi mitu korda, õnnestub saada gaasi, mille molekulid sisaldavad peaaesjalikult antud keemilise elemendi kerget isotoopi.