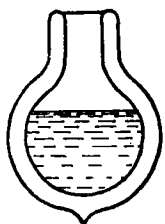


temperatuuriga kui eelnev. Mida madalam on aga gaasi algtemperatuur, seda rohkem langeb tema temperatuur Joule'i-Thomsoni efekti arvel. Seega on iga järgneva gaasihulga temperatuur enne paisumist madalam kui eelneval ning paisudes ta ka jahtub rohkem. Nii saavutatakse kogujas *Kog* üha madalam temperatuur,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

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



Joon. 284

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

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

§ 124. SISSEJUHATUS

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

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

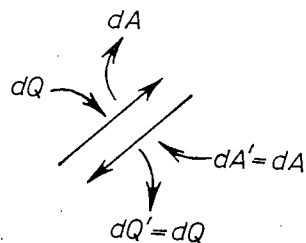
Esimene printsiip on formuleeritud paragrahvis 95 (vt. valem (95.2)). Teise printsiibi formuleerime paragrahvis 126.

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

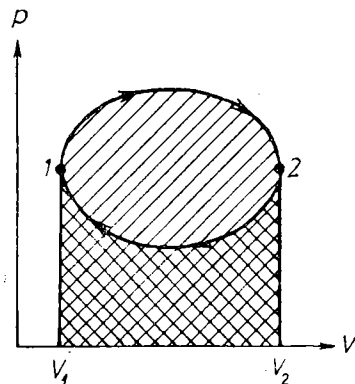
Pööratavaks protsessiks nimetatakse niisugust protsessi, mida saab teostada vastupidises suunas, nii et süsteem läbib kõik samad olekud mis pärisuunas, ainult vastupidises järjekorras. Paragrahvis 93 öeldust järeldub, et pööratav saab olla ainult tasakaaluline protsess.

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

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



Joon. 285

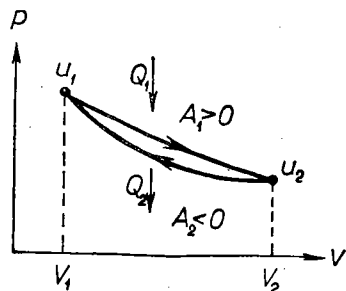


Joon. 286

on lõigul 1—2 tehtud töö positiivne ning arvuliselt võrdne paremale kallutatud viirutusega märgitud pindalaga (vaadeldakse kellaosuti suunas toimuvat tsüklit). Lõigul 2—1 tehtud töö on negatiivne ning arvuliselt võrdne pindalaga, mida märgib vasakule kallutatud viirutus. Järelikult on tsükli töö arvuliselt võrdne kõveraga piiratud pindalaga ning positiivne päripidise, s. o. kellaosuti suunas toimuva tsükli puhul ja negatiivne vastupidise tsükli korral.

Pärast tsüklit pöördub süsteem tagasi algolekusse, seepärast on iga olekufunktsiooni, sealhulgas ka siseenergia väärtused tsükli alguses ja lõpus ühesugused.

§ 125. SOOJUSJÕUMASINA KASUTEGUR



Joon. 287

Iga mootor on süsteem, mis teostab korduvalt mingit ringprotsessi (tsüklit). Toimugu tsükkel nii, et tööaine (näiteks gaas) paisub kõigepealt ruumalani V_2 ning seejärel surutakse ta uuesti kokku esialgse ruumalani V_1 (joon. 287). Et tsükli töö oleks positiivne, on tarvis, et rõhk, järelikult ka temperatuur, oleks paisumisel kõrgem kui kokkusurumisel. Selleks peab tööainele paisumisprotsessis soojust juurde andma ning kokkusurumisprotsessis temast soojust ära juhtima.

Kirjutame termodünaamika esimese printsiibi võrrandi tsükli mõlema osa kohta. Paisumisel muutub siseenergia väärtusest U_1

väärtuseni U_2 , süsteem saab soojushulga Q_1 ning sooritab töö A_1 . Esimese printsiibi kohaselt

$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1. \quad (125.1)$$

Kokkusurumisel teeb süsteem töö A_2 ning annab ära soojushulga Q'_2 , mis on samaväärne soojushulga $-Q'_2$ saamisega. Järelikult,

$$-Q'_2 = U_1 - U_2 + A_2. \quad (125.2)$$

Liitnud võrrandid (125.1) ja (125.2), saame

$$Q_1 - Q'_2 = A_1 + A_2.$$

Arvestades, et $A_1 + A_2$ on süsteemi kogutöö A tsükli, võime kirjutada:

$$A = Q_1 - Q'_2. \quad (125.3)$$

Perioodiliselt tegutsevat mootorit, mis teeb tööd väljastpoolt saadava soojuse arvel, nimetatakse soojusjõumasinaks.

Termodünaamika esimene printsiip formuleeritakse vahel järgmisel kujul: pole võimalik ehitada esimest liiki *perpetuum mobile*'t, s. o. niisugust perioodiliselt tegutsevat mootorit, mis teeks rohkem tööd, kui talle väljastpoolt energiat antakse.

Nagu näha võrrandist (125.3), ei kasutata kogu väljastpoolt saadavat soojust Q kasulikuks tööks. Et mootor saaks töötada tsükliliselt, tuleb osa soojust Q'_2 anda tagasi ümbritsevasse keskkonda, järelikult ei kasutata seda otsesel eesmärgil — kasuliku töö tegemiseks. On ilmne, et mida täielikumalt muudab soojusjõumasin väljastpoolt saadud soojuse Q_1 kasulikuks tööks A , seda kasulikum masin on. Seepärast iseloomustatakse soojusjõumasinat kasuteguriga η , mis on defineeritud kui tsükli tehtud töö A ja tsükli kestel saadud soojushulga Q_1 suhe:

$$\eta = \frac{A}{Q_1}. \quad (125.4)$$

Et (125.3) järgi $A = Q_1 - Q'_2$, siis võime kasuteguri avaldise kirjutada kujul

$$\eta = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1}. \quad (125.5)$$

Kasuteguri definitsioonist on selge, et tema väärtus ei saa olla üle ühe.

Kui pöörata joonisel 287 kujutatud tsükkel ümber, saame külmutusmasina tsükli. Niisugune masin võtab tsükli kestel kehalt temperatuuriga T_2 soojushulga Q'_2 ning annab kehale temperatuuriga $T_1 > T_2$ soojushulga Q_1 . Tsükli kestel on vaja teha tööd A . Külmutusmasina efektiivsust iseloomustatakse kasuteguriga, mis on defineeritud kui jahutatavalt kehalt võetud soojushulga

Q'_2 ja masina käivitamiseks tehtava töö A suhe:

$$\text{kasutegur} = \frac{Q'_2}{A} = \frac{Q'_2}{Q_1 - Q'_2}.$$

§ 126. TERMODÜNAAMIKA TEINE PRINTSIIP

Termodünaamika teist printsiipi, samuti kui esimest, saab formuleerida mitmel viisil. Kõige silmanähtavamaks vormis väidab teine printsiip, et soojus ei lähe iseenesest üle külmemalt kehalt soojemale. Rangemalt öeldes: *pole võimalik niisugune protsess, mille ainus lõpptulemus oleks soojuse üleminek külmemalt kehalt soojemale.*

Asja ei tohi endale ette kujutada nii, nagu keelaks teine printsiip üldse soojuse ülemineku külmemalt kehalt soojemale. Eelmise paragrahvi lõpus vaatlesime niisuguse tulemusega lõppevat protsessi. Kuid see üleminek polnud protsessi ainus tulemus. Uheaegselt selle üleminekuga toimusid ümbritsevates kehades muutused, mis olid seotud süsteemi mõjutamiseks tehtud tööga A .

Teist printsiipi võib formuleerida veel järgmisel viisil: *on võimatu niisugune protsess, mille ainus lõpptulemus oleks soojuse võtmine mingilt kehalt ning selle täielik muundamine tööks.*

Esimesel pilgul võib näida, et ideaalse gaasi isothermiline paisumine on teise sõnastusega vastuolus. Tõepoolest, kogu soojus, mis ideaalsele gaasile antakse, muundub selles protsessis tööks. Kuid soojuse saamine ja selle tööks muundamine ei ole protsessi ainus tulemus, sest protsessi vältel muutub ka gaasi ruumala.

Soojusjõumasinas kaasneb soojuse tööks muundumisega tingimata lisaprotsess — soojushulga Q'_2 üleandmine külmemale kehale (vt. eelmist paragrahvi), mistõttu tööks ei saa muunduda kogu soojemalt kehalt võetav soojushulk Q_1 .

On kerge veenduda, et teises sõnastuses avaldatud mõte tuleb loogiliselt esimesest sõnastusest. Tõepoolest, tööd saab täielikult muundada soojuseks näiteks hõõrdumise abil. Kujutleme nüüd, et teise sõnastusega keelatud protsessi abil on mingilt kehalt võetud soojushulk täielikult tööks muundatud ning siis see töö hõõrdumise teel uuesti soojuseks muundatud ja kõrgema temperatuuriga kehale antud. Nii oleksime teostanud protsessi, mis teise printsiibi esimeses sõnastuses keelatud on.

Kasutades termodünaamika teise printsiibiga keelatud protsesse, saaks ehitada mootori, mis võiks töötada näiteks niisugusest, praktiliselt lõpmatust allikast nagu ookeanivesi võetud soojuse arvel. Tegelikult oleks selline mootor võrdne *perpetuum mobile*'ga. Seepärast formuleeritakse teine printsiip vahel ka järgmisel kujul: *on võimatu ehitada teist liiki perpetuum mobile't s.o. niisugust perioodiliselt töötavat mootorit, mis muundaks mingist reservuaarist võetava soojuse täielikult tööks.*

§ 127. CARNOT' RINGPROTSESS

Oletame, et mingi keha saab astuda soojusvahetusse kahe erineva soojusreservuaariga, mille temperatuurid on T_1 ja T_2 ning soojusmahtuvused mõlemal lõpmata suured. See tähendab, et kummagi reservuaari temperatuur ei muutu, kui nendele anda või nendelt võtta lõplik soojushulk. Uurime, missuguse pööratava tsükli saab keha teostada niisugustes tingimustes.

Ilmselt peab see tsükkel koosnema nii protsessidest, mille kestel keha vahetab soojust reservuaaridega, kui ka protsessidest, mille kestel soojusvahetust ei toimu, s.o. adiabaatilistest protsessidest. Soojusvahetus reservuaariga saab olla pööratav ainult siis, kui keha temperatuur on võrdne reservuaari temperatuuriga. Tõepoolest, kui keha saab soojust reservuaarilt temperatuuriga T_1 , kusjuures selle keha temperatuur on madalam kui T_1 , siis sama protsessi vastassuunas kulgemisel saab keha anda reservuaarile selle soojushulga tagasi ainult tingimusel, et tema temperatuur pole madalam kui T_1 . Järelikult on keha temperatuur päri- ja vastupidises protsessis erinev, kummalgi juhul läbib keha erineva (erinevate temperatuuridega) olekud ning protsess on mittepööratav ehk pööramatu.

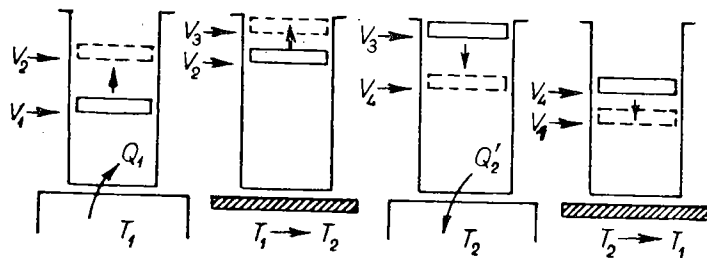
Seega saab soojusvahetus olla pööratav protsess ainult niisugusel juhul, kui soojuse saamisel või selle äraandmisel on keha temperatuur võrdne reservuaari temperatuuriga. Rangelt võttes peab keha temperatuur soojuse saamisel olema lõpmata väikese suuruse võrra madalam reservuaari temperatuurist (vastasel juhul ei läheks soojus üle reservuaarilt kehale), soojuse äraandmisel aga peab keha temperatuur lõpmata vähe ületama reservuaari temperatuuri.

Järelikult on võimalik ainult üks niisugune protsess, millega kaasneb soojusvahetus keha ja konstantse temperatuuriga reservuaari vahel: see on isothermiline protsess reservuaari temperatuuril.

Niiviisi jõudsimme järeldusele, et pööratav tsükkel, mille sooritab keha (või süsteem), astudes soojusvahetusse kahe lõpmata suure soojusmahtuvusega reservuaariga, saab koosneda ainult kahest isothermist (reservuaaride temperatuuril) ja kahest adiabaadist. Sellise tsükli võttis esmakordselt vaatluse alla prantsuse insener Sadi Carnot ning seda nimetatakse Carnot' tsüklik s. Paneme tähele, et Carnot' tsükkel on definitsiooni kohaselt pööratav.

Vaatame, kuidas saab teostada Carnot' tsükli juhul, kui töökehaks on näiteks gaas. Viime gaasi silindrisse ning suleme selle tihedalt kolviga. Silindri seinad ja kolvi valmistame soojust mittejuhtivast materjalist, põhi aga olgu, vastupidi, soojust hästi juhtivast aineist. Silindri ja kolvi soojusmahtuvuse loeme lõpmata väikeseks.

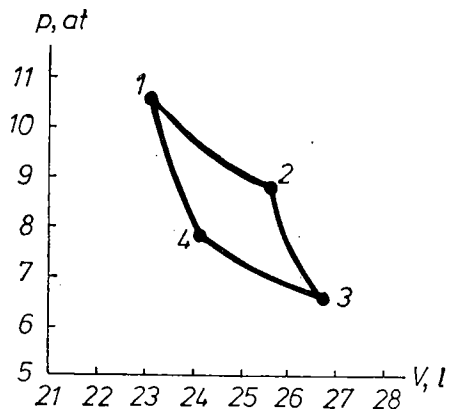
Olgu esialgu kolb niisuguses asendis, et gaasi ruumala on V_1



Joon. 288

ning temperatuur T_1 . Asetame silindri reservuaarile temperatuuriga T_1 ning laseme gaasil väga aeglaselt paisuda ruumalani V_2 . Selles protsessis saab gaas reservuaarilt soojushulga Q_1 (joon. 288). Seejärel eemaldame silindri reservuaarilt, katame tema põhja soojust isoleeriva kaanega ning laseme gaasil paisuda adiabaatilisel, kuni tema temperatuur saavutab väärtuse T_2 . Gaasi ruumala saavutab seejuures väärtuse V_3 . Nüüd eemaldame soojust isoleeriva kaane, paigutame silindri reservuaarile temperatuuriga T_2 ning surume gaasi isothermilselt kokku niisuguse ruumalani V_4 , et sellele järgneval adiabaatilisel kokkusurumisel, kui gaas saavutab temperatuuri T_1 , tema ruumala saaks võrdseks V_1 -ga (vastasel juhul tsükkel ei sulgu). Lõpuks eemaldame silindri reservuaarist, katame põhja soojust isoleeriva kaanega ning, surudes gaasi adiabaatilisel kokku, viime ta algolekusse temperatuuriga T_1 ja ruumalaga V_1 .

Ideaalse gaasi korral näeb tsükli p, V -diagramm välja nii, nagu kujutatud joonisel 289 (vt. samuti joon. 293).



Joon. 289

§ 128. PÖÖRATAVATE JA PÖÖRAMATUTE SOOJUSJÕUMASINATE KASUTEGUR

Termodünaamika teisest printsiibist lähtudes on võimalik tõestada, et kõikide pööratavate soojusjõumasinate kasutegur on ühesugune, kui need masinad töötavad sama soojusallika ja jahutajaga.

Tõestame selle vastuväiteliselt. Võtame vaatluse alla kaks suvalist soojusjõumasinat M ja N (joon. 290) ning oletame, et ühe masina, näiteks M kasutegur on suurem kui teisel. Nagu hiljem näeme, viib niisugune oletus vastuollu termodünaamika teise printsiibiga, seega on ta väär ning tuleb kõrvale heita.

Arutluskäigu lihtsustamiseks oletame, et mõlemad masinad võtavad tsükli teostamisel soojusallikalt ühesugused soojushulgad Q_1 :¹

$$Q_{1M} = Q_{1N} = Q_1.$$

Oletuse järgi $\eta_M > \eta_N$, s. o.

$$\frac{Q_1 - Q'_{2M}}{Q_1} > \frac{Q_1 - Q'_{2N}}{Q_1},$$

kus Q'_{2M} ja Q'_{2N} on masinate M ja N poolt jahutajale antud soojushulgad.

Ilmselt peab masin M tegema tsükli jooksul rohkem tööd kui masin N , kusjuures

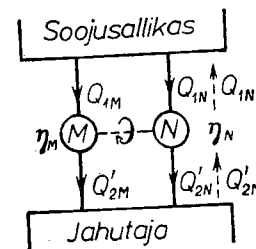
$$A_M - A_N = (Q_1 - Q'_{2M}) - (Q_1 - Q'_{2N}) = Q'_{2N} - Q'_{2M}. \quad (128.1)$$

Paneme masina N töötama vastassuunas, s. o. külmutusmasina režiimis. Et see masin on pööratav, siis võtab ta jahutajalt tsükli kestel niisama suure soojushulga Q'_{2N} , kui ta andis jahutajale päripidises protsessis, ning annab soojusallikale soojushulga Q_1 . Peale selle tuleb tsükli taastamiseks teha tööd A_N . Selle sooritamiseks saab kasutada masinat M , liites masinad nii, et masin M käivitab masina N . Nii liidetud masinad moodustavad mingi pööratava soojusjõumasina.

Uurime sellise liitmasina tööd ühe tsükli kestel. Soojusallikalt võtab masin M soojushulga Q_1 ; niisama suure soojushulga annab talle tagasi masin N . Järelikult töötab liitmasin nii, et tsükli kestel ta ei saa ega anna soojust soojusallikale. Jahutajalt võetakse tsükli kestel soojushulk $Q = Q'_{2N} - Q'_{2M}$.

Osa masina M tööst A_M kasutatakse ära masina N töölepanemiseks. Ülejäänud tööd $A = A_M - A_N$ võime kasutada oma ära-

¹ See oletus ei ole obligatoorne. Kui $Q_{1M} \neq Q_{1N}$, tuleb masina M m tsükliks seada vastavusse masina N n tsükliga, kusjuures m ja n on vaja valida nii, et $mQ_{1M} = nQ_{1N}$.



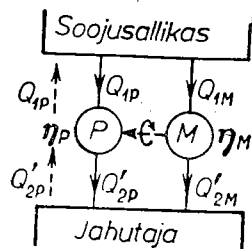
Joon. 290

nägemise järgi. Vastavalt seosele (128.1) on see töö võrdne soojushulgaga Q , mille liitmasin jahutajalt saab.

Järelikult, liitnud ülalnäidatud viisil mõlemad masinad, saaksime realiseerida niisuguse protsessi, mille ainus tulemus oleks ühelt kehalt (jahutajalt) võetud soojushulga Q täielik muundamine tööks. Termodünaamika teise printsiibi kohaselt aga on niisugune protsess võimatu. Järelikult peab heitma kõrvale oletuse, et $\eta_M > \eta_N$.

Samuti tekib vastuolu termodünaamika teise printsiibiga siis, kui oletada, et $\eta_M < \eta_N$. Selles veendumiseks tuleb korrata ülaltoodud arutluskäiku, pannes vastupidises suunas töötama masina M . Seega peavad mõlema masina M ja N kasutegurid olema ühesugused. Kuna masinate M ja N kohta pole tehtud mingeid oletusi peale selle, et nad on pööratavad, siis kehtib see tulemus kõikide pööratavate masinate puhul, olenevata nende ehitusest ning töökeha omadustest.

Nii jõudsime järeldusele, et kõikide pööratavate soojusjõumasinate kasutegurid on ühesugused, kui need masinad töötavad sama soojusallika ja sama jahutajaga. Seega sõltub pööratava masina kasutegur ainult soojusallika ja jahutaja temperatuuridest.



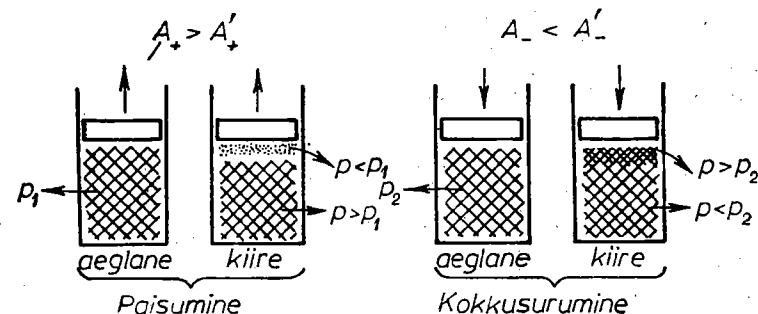
Joon. 291

Kõrvutame nüüd pööratava masina P ja pööramatu masina M kasutegureid (joon. 291). Oletame, et pööramatu masina kasutegur on suurem kui pöörataval. Saagu kumbki masin igas tsükli soojusallikalt ühesuguse soojushulga Q_1 ($Q_{1P} = Q_{1M} = Q_1$). Paneme pööratava masina töötama vastupidises suunas, kusjuures pööramatu masin peab teda käivitama, ning kordame uuesti kahe pööratava masina puhul läbiviidud arutluskäiku. Nii selgub, et oletus $\eta_M > \eta_P$ viib vastuollu termodünaamika teise printsiibiga.

Selle kohta, et pööramatu masina kasutegur ei saa olla väiksem pööratava omast, analoogilist tõestust tuua ei saa, sest arutluskäigus oleks tarvis pööramatu masin panna töötama vastupidises suunas. Kuigi see on võimalik, ei ole meil alust arvata, et vastupidises käigus tehtud töö ning soojusallika ja jahutajaga vahetatud soojushulgad erinevad samadest suurustest masina päripidises käigus ainult märgi poolest.

Nii oleme jõudnud järeldusele, et tuleb kõrvale heita oletus $\eta_M > \eta_P$, kuid ei ole võimatu, et $\eta_M < \eta_P$. Samal ajal võib tuua mitmeid füüsikalisi mõttekäike, mis osutavad sellele, et pööramatul masinal peaks kasutegur olema väiksem kui samades tingimustes töötaval pöörataval masinal. Mõnega nendest mõttekäikudest tutvumegi.

Kõrvutame gaasi paisumise ja kokkusurumise pööratavat ja



Joon. 292

pööramatut tsükli. Selleks et tsükkel oleks pööratav, peab ta toimuma väga aeglaselt, mistõttu rõhk jõuab ühtlustuda kogu ruumala ulatuses. Tsükli jooksul tehtud töö koosneb positiivsest paisumistööst A_+ ja negatiivsest kokkusurumistööst A_- . Kogutöö $A = A_+ - A_-$ (oletatakse, et paisumisel saab gaas soojust juurde ning kokkusurumisel annab ära).

Kui teostada tsükkel pööramatult, s. o. küllalt kiiresti, siis rõhk gaasis ei jõua ühtlustuda ning jääb paisumisel kolvi all veidi väiksemaks, kokkusurumisel aga suuremaks kui pööratavas protsessis (joon. 292). Selle tulemusena on positiivne töö A'_+ väiksem kui A_+ , negatiivne töö A'_- aga suurem kui A_- , seega kogutöö $A' = A'_+ - A'_-$ on väiksem kui pööratavas tsükli. Vastavalt on väiksem ka pööramatu tsükli kasutegur.

Hõõrdumine on alati seotud töö muundamisega soojuseks, olles seega tüüpiline pööramatu protsess. Seepärast ei tohi pööratavas masinas esineda hõõrdumist. Oletame, et mingi pööratav masin saab tsükli soojushulga Q_1 ning teeb tööd A . Rikume selle masina pööratavuse, oletades, et esineb hõõrdumine näiteks kolvi ja silindri vahel. Hõõrdumise tõttu muundub osa tööst A soojuseks ning viimane kas kandub jahutajasse või hajub ümbritsevasse keskkonda. Saanud soojusallikalt sama soojushulga Q_1 , teeb masin nüüd vähem tööd, seega on tema kasutegur pööratavuse rikkumise tõttu vähenenud.

Nii oleme tõestanud järgmised väited:

1) kõikide identsetes tingimustes (s. t. soojusallikate temperatuurid ja jahutajate temperatuurid on vastavalt võrdsed) töötavate pööratavate masinate kasutegurid on ühesugused;

2) pööramatu masina kasutegur on alati väiksem kui samades tingimustes töötaval pöörataval masinal.

§ 129. CARNOT' TSÜKLI KASUTEGUR IDEAALSE GAASI PUHUL

Elmises paragrahvis tegime kindlaks, et pööratava masina kasutegur ei sõltu masina konstruktsioonist ega töökeha omadustest, tema väärtuse määravad ainult soojusallika ja jahutaja temperatuurid. Kuid meil jäi välja selgitamata kasuteguri η sõltuvus soojusallika temperatuurist T_1 ja jahutaja temperatuurist T_2 . Selle kindlakstegemiseks vms. on loomulik võtta vaatluse alla võimalikult lihtsate omadustega töökeha. Niisuguseks kehaks sobib hästi ideaalne gaas. Kui soojusallika ja jahutaja soojusmahutuvused on küllalt suured, siis on ainsaks pööratavaks protsessiks, nagu teame (vt. § 127), Carnot' tsükl.

Vaatlemegi Carnot' tsükli ideaalse gaasi korral. Kui meil õnnestub leida selle tsükli kasutegur temperatuuride T_1 ja T_2 funktsioonina, oleme leidnud kasuteguri avaldise kõikide pööratavate masinate jaoks.

Definitsiooni kohaselt on soojusjõumasina kasutegur

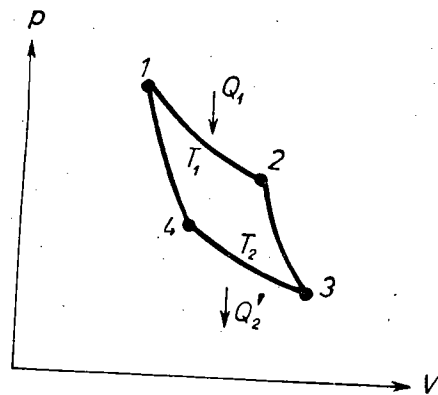
$$\eta = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1}, \quad (129.1)$$

kus Q_1 on soojusallikalt saadud ning Q'_2 jahutajale antud soojushulk.

Isotermilises protsessis jääb ideaalse gaasi siseenergia konstantseks. Seetõttu on soojushulk Q_1 , mille gaas soojusallikalt saab, võrdne tööga A_{12} , mida gaas teeb, minnes olekust 1 olekusse 2 (joon. 293). Valemi (105.9) kohaselt on see töö

$$Q_1 = A_{12} = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (129.2)$$

kus m on masinas oleva ideaalse gaasi mass.



Joon. 293

Jahutajale antud soojushulk Q'_2 on võrdne gaasi kokkusurumiseks tehtud tööga A'_{34} selle üleviimisel olekust 3 olekusse 4. See töö

$$Q'_2 = A'_{34} = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (129.3)$$

Et tsüklil sulguks, peavad olekud 4 ja 1 olema samal adiabaadil. Siit järeldub tingimus

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \quad (129.4)$$

(vt. adiabaadi võrrandit (103.3)).

Kuna olekud 2 ja 3 asuvad samal adiabaadil, siis kehtib analoogiliselt tingimus

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}. \quad (129.5)$$

Jagades võrrandi (129.5) võrrandiga (129.4), saame tsükli sulgumise tingimuse:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (129.6)$$

Nüüd teeme kasuteguri avaldises (129.1) asendused (129.2) ja (129.3):

$$\eta = \frac{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}.$$

Lõpuks, arvestades tingimust (129.6), saame

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (129.7)$$

Seega sõltub Carnot' tsükli kasutegur ideaalse gaasi puhul tõepoolest ainult soojusallika ja jahutaja temperatuuridest.

Nagu juba nimetatud, määrab avaldis (129.7) iga pööratava masina kasuteguri.

§ 130. TERMODÜNAAMILINE TEMPERAATURIKAALA

Et pööratavate masinate kasutegur ei sõltu tööaine omadustest (vt. § 128 tõestatud teoreemi), siis on võimalik püstitada temperatuuriskaala, mis ei olene termomeeterkeha valikust. Vastavalt nimetatud teoreemile sõltub kasutegur

$$\eta = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1}$$

ning järelikult ka selles avaldises sisalduv suhe Q'_2/Q_1 ainult soojusallika ja jahutaja temperatuuridest. Tähistanud need temperatuurid mingi, esialgu tundmatu skaala järgi ϑ_1 ja ϑ_2 , võime kirjutada:

$$\frac{Q'_2}{Q_1} = f(\vartheta_1, \vartheta_2), \quad (130.1)$$

kus $f(\vartheta_1, \vartheta_2)$ on universaalne, s. o. kõikide Carnot' tsüklite jaoks ühesugune funktsioon soojusallika ja jahutaja temperatuuridest.

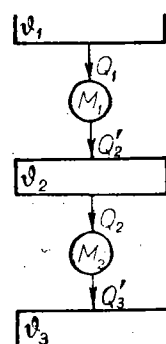
Seos (130.1) võimaldab määrata kehade temperatuuri soojushulkade kaudu, mis Carnot' tsüklites saadakse ja ära antakse.

Tõestame, et funktsioonil (130.1) on järgmine omadus:

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{\Theta(\vartheta_2)}{\Theta(\vartheta_1)}, \quad (130.2)$$

kus $\Theta(\vartheta)$ on jällegi universaalne funktsioon temperatuurist.

Võtame vaatluse alla kaks pööratavat masinat (joon. 294), kusjuures ühe masina jahutaja on samal ajal teise soojusallikaks. Oletame, et teine masin võtab reservuaarist temperatuuriga ϑ_2 niisama suure soojushulga, kui esimene sellele reservuaarile ära annab, s. t. $Q_2 = Q'_2$. Seose (130.1) järgi võib kummagi masina kohta kirjutada:



Joon. 294

$$\frac{Q'_2}{Q_1} = f(\vartheta_1, \vartheta_2), \quad (130.3)$$

$$\frac{Q'_3}{Q_2} = f(\vartheta_2, \vartheta_3). \quad (130.4)$$

Vaadeldes mõlemaid masinaid koos temperatuuril ϑ_2 oleva reservuaariga kui ühtset pööratavat masinat,¹ mis saab soojusallikalt temperatuuriga ϑ_1 soojushulga Q_1 ning annab jahutajale temperatuuriga ϑ_3 ära soojushulga Q'_3 , võime kirjutada:

$$\frac{Q'_3}{Q_1} = f(\vartheta_1, \vartheta_3). \quad (130.5)$$

Jaganud avaldise (130.5) avaldisega (130.3), saame

$$\frac{Q'_3}{Q'_2} = \frac{f(\vartheta_1, \vartheta_3)}{f(\vartheta_1, \vartheta_2)}.$$

Lõpuks, võrreldes saadud avaldist avaldisega (130.4) ning

¹ See on lubatud, sest $Q'_2 = Q_2$.

arvestades, et $Q'_2 = Q_2$, saame seose

$$f(\vartheta_2, \vartheta_3) = \frac{f(\vartheta_1, \vartheta_3)}{f(\vartheta_1, \vartheta_2)}. \quad (130.6)$$

See on seos kahe keha temperatuuride ϑ_2 ja ϑ_3 vahel, kusjuures siin esineb veel kolmanda keha temperatuur ϑ_1 . Leppinud alaliseks kokku selle keha valiku suhtes, s. o. teinud ϑ_1 konstantseks, taandame valemi (130.6) lugejas ja nimetajas seisva funktsiooni $f(\vartheta_1, \vartheta)$ ühe muutuja ϑ funktsiooniks. Tähistanud selle funktsiooni $\Theta(\vartheta)$, saame kirjutada valemi (130.6) kujul

$$f(\vartheta_2, \vartheta_3) = \frac{\Theta(\vartheta_3)}{\Theta(\vartheta_2)},$$

või, vahetanud indeksid,

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{\Theta(\vartheta_2)}{\Theta(\vartheta_1)}, \quad (130.7)$$

mis ühtib avaldisega (130.2).

Funktsioon $\Theta(\vartheta)$ sõltub ainult temperatuurist, seetõttu võib kasutada tema väärtusi vastava keha temperatuuri iseloomustamiseks, võttes keha temperatuuriks Θ , kus $\Theta = \Theta(\vartheta)$. Niisugusel juhul võtab avaldis (130.1) kuju

$$\frac{Q'_2}{Q_1} = \frac{\Theta_2}{\Theta_1}. \quad (130.8)$$

Avaldis (130.8) on võetud niinimetatud termodünaamilise temperatuuriskaala aluseks. Skaala eeliseks on see, et ta ei sõltu temperatuuri mõõtmiseks kasutatava keha valikust (tööaine valikust Carnot' tsüklist).

Vastavalt valemile (130.8) on tarvis kahe keha temperatuuride võrdlemiseks teostada Carnot' tsüklil, kasutades neid kehi soojusallika ja jahutajana. Ühele kehale — «jahutajale» — antud soojushulga ja teiselt kehalt — «soojusallikalt» — võetud soojushulga suhe on võrdne nende kehade temperatuuride suhtega.

Θ arvulise väärtuse üheseks määramiseks on vaja kokku leppida temperatuuriühiku, s. o. kraadi valikus. Absoluutseks kraadiks võetakse üks sajandik vee keemise ja jää sulamise temperatuuride vahest atmosfäärirõhul. Seega on absoluutse termodünaamilise temperatuuriskaala kraad võrdne ideaalse gaasi temperatuuriskaala kraadiga.

On kerge veenduda, et termodünaamiline temperatuuriskaala ühtib ideaalse gaasi temperatuuriskaalaga. Tõepoolest, valemist (129.7)

$$\frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

kust järeldub, et

$$\frac{Q'_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (130.9)$$

Kõrvutades seoseid (130.8) ja (130.9), saame

$$\frac{\Theta_2}{\Theta_1} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Järelikult on suurused Θ ja T võrdelised ning et mõlema temperatuuriskaala kraadid on võrdsed, siis $\Theta = T$.

§ 131. TAANDATUD SOOJUSHULK. CLAUSIUSE VÖRRATUS

Iga soojusjõumasin kujutab endast pidevalt üht ja sama tsükli kordavate kehade süsteemi. Paragrahvis 128 nägime, et kõikide pööratavate masinate kasutegur on ühesugune, pööramatute masinate kasutegur aga alati väiksem kui pööratavatel. Selle väite võime analüütiliselt kirja panna järgmisel viisil:

$$\frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (131.1)$$

Vasakul seisev murd on iga masina puhul kehtiv kasuteguri üldavaldis, paremal on paragrahvis 129 leitud pööratava masina kasuteguri avaldis. Võrdusmärk vastab pööratavale, võrratusmärk pööramatule masinale.

Seos (131.1) kehtib ilmselt ka igasuguse kehade süsteemi puhul, mis sooritavad pööratava tsükli (võrdusmärk) või pööramatu tsükli (võrratusmärk) olenemata sellest, kui palju see tsükkel kordub, ning järelikult olenemata sellest, kas antud süsteemi kasutatakse soojusjõumasinana või mitte. Edaspidises, vaadeldes seost (131.1), peame silmas mingi kehade süsteemi poolt sooritatavat tsükli.

Avaldisest (131.1) järeldub seos

$$\frac{Q'_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}.$$

Korrutanud selle suurusega $\frac{Q_1}{T_2}$, saame:

$$\frac{Q'_2}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1}.$$

Lõpuks, lahutanud viimase avaldise mõlemast poolest murru $\frac{Q'_2}{T_2}$, saame avaldise

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q'_2}{T_2} \leq 0. \quad (131.2)$$

See sisaldab nii soojushulka Q_1 , mille süsteem saab, kui ka soojushulka Q'_2 , mille süsteem ära annab. Üldistamise eesmärgil on mugav muuta avaldise (131.2) kuju nii, et see sisaldaks ainult süsteemi poolt saadavaid soojushulki Q_i , vaadeldes neid soojushulki kui algebralisi suurusi; kui saadud soojushulk Q on positiivne, toimub soojuse ülekanne väliskehale süsteemile; kui Q on negatiivne, annab süsteem soojuse väliskehale. Selle asemel et rääkida kehale temperatuuriga T_2 antavast soojushulgast Q'_2 , tuuakse sisse sellelt kehalt saadav soojushulk $Q_2 = -Q'_2$. Avaldis (131.2) võtab nüüd järgmise kuju:

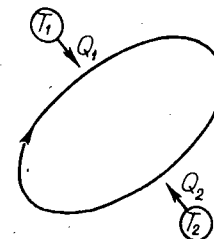
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (131.3)$$

ja seda nimetatakse Clausiuse võrratuseks.

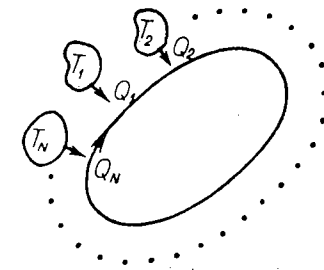
Süsteemile antud soojushulga ja selle süsteemi temperatuuri suhet hakkas Clausius nimetama taandatud soojushulgaks. Kasutades Clausiuse terminoloogiat võime avaldist (131.3) lugeda alljärgnevalt: kui mingi süsteem teostab Carnot' tsükli, mille kestel ta astub soojusvahetusse kahe konstantse temperatuuriga soojusreservuaariga (joon. 295), siis on taandatud soojushulkade summa null pööratava tsükli korral ning nullist väiksem, kui tsükkel on pööramatu.

Kui süsteem astub tsükli kestel soojusvahetusse mitte kahe, vaid N kehaga (joon. 296), ning saab kehalt temperatuuriga T_i soojushulga Q_i , mis võib olla nii positiivne kui negatiivne, siis on seose (131.3) alusel loomulik oletada, et peab olema täidetud tingimus

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (131.4)$$



Joon. 295



Joon. 296

Kordamise vältimiseks lepime kokku, et iga kord, kui mõnes võrrandis esineb märk \leq või \geq , kirjeldab võrdusmärk pööratavaid ning võrratusmärk pööramatuid protsesse. Sama kehtib ka avaldise (131.4) puhul.

Seni oletasime, et vaadeldava süsteemiga soojust vahetavate kehade soojusmahtuvus on lõpmata suur ja et soojusvahetus ei mõjuta nende kehade temperatuuri T_i . Kui see tingimus täidetud ei ole, siis muutub keha temperatuur T_i soojushulga Q_i süsteemile üleandmise protsessis pidevalt. Selleks et kirjutada niisuguse protsessi kohta seosega (131.4) analoogiline avaldis, peab soojushulga Q_i ülekandeprotsessi jaotama nii väikesteks elementaarprotsessideks, et igas protsessis toimuva elementaarse soojushulga $\Delta'Q_i$ ülekande kestel võiksime temperatuuri T_i lugeda muutumatuks, kuid omaseks igale $\Delta'Q_i$ -le. Siis võime (131.4) asemel kirjutada:

$$\sum_{\bigcirc} \frac{\Delta'Q_i}{T_i} \leq 0, \quad (131.5)$$

kus indeks i märgib elementaarprotsessi, mitte soojusvahetusse astuva keha järjenumbrit, $\Delta'Q_i$ on soojushulk, mille süsteem saab i -ndas elementaarprotsessis ühelt väliskehadest; T_i on selle väliskeha temperatuur i -nda elementaarprotsessi ajal. Märk \bigcirc summamärgi all näitab, et summeerima peab üle kogu tsükli.

Avaldis (131.5) tähendab seda, et süsteemi poolt tsükli kestel väliskehadelt saadud elementaarsete taandatud soojushulkade summa on võrdne nulliga pööratava tsükli korral ning väiksem nullist, kui tsükkel on pööramatu.

Rangemalt võttes tuleb avaldis (131.5) kirjutada kujul

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0, \quad (131.6)$$

kus integraali peame võtma üle kogu tsükli.¹

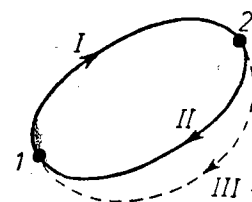
§ 132. ENTROOPIA

Taandatud soojushulkade summa võib moodustada nii tsükli puhul kui ka mistahes mitteringprotsessi korral; seejuures pööratavate üleminekute puhul on sellel summalt, nagu varsti näeme, väga huvitav omadus.

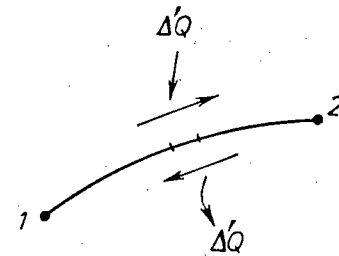
Võtame mingi pööratava tsükli ning valime sellel suvaliselt kaks olekut 1 ja 2 (joon. 297). Need jaotavad tsükli kaheks haruks, mis joonisel on märgitud numbritega I ja II.

Nagu eelmises paragrahvis tõestasime, on taandatud soojus-

¹ Arutluskäiku, mis viib seoselt (131.3) seosele (131.6), ei saa pidada rangeks tõestuseks. Kuid avaldise (131.6) võib tuletada avaldisest (131.3) ka täiesti rangelt.



Joon. 297



Joon. 298

hulkade summa üle kogu tsükli (tsükkel on pööratav!) null:

$$\sum_{\bigcirc} \frac{\Delta'Q}{T} = 0. \quad (132.1)$$

Summa (132.1) kõik liikmed võime jaotada kahte rühma, võttes ühte I harusse kuuluvad liikmed ning teise II harule vastavad liikmed. Siis võime avaldise (132.1) kirjutada alljärgnevalt:

$$\sum_{\substack{I \\ 1 \rightarrow 2}} \frac{\Delta'Q}{T} + \sum_{\substack{II \\ 2 \rightarrow 1}} \frac{\Delta'Q}{T} = 0. \quad (132.2)$$

Esimene summa vastab üleminekule olekust 1 olekusse 2 mööda haru I, teine — üleminekule olekust 2 olekusse 1 mööda haru II.

Vaatleme summat

$$\sum_{\substack{I \rightarrow 2 \\ \text{pööratav}}} \frac{\Delta'Q}{T}, \quad (132.3)$$

mis vastab mingile pööratavale üleminekule olekust 1 olekusse 2 (joon. 298). Kui muuta ülemineku suund vastupidiseks, peab protsessi pööratavuse tõttu summa (132.3) muutma märki. Tõepoolest, kui näiteks joonisel 298 märgitud elementaarlõigul saab süsteem protsessi kulgemisel suunas $1 \rightarrow 2$ mingilt kehalt soojushulga $\Delta'Q$, siis protsessi kulgemisel suunas $2 \rightarrow 1$ peab süsteem samal elementaarlõigul andma ära samale kehale temperatuuriga T niisamasuure soojushulga $\Delta'Q$, s.o. saama soojushulga $-\Delta'Q$. Seega muutuvad ülemineku suuna muutudes summa (132.3) kõigi liikmete märgid vastupidisteks, mistõttu

$$\sum_{\substack{I \rightarrow 2 \\ \text{pööratav}}} \frac{\Delta'Q}{T} = - \sum_{\substack{2 \rightarrow 1 \\ \text{pööratav}}} \frac{\Delta'Q}{T}. \quad (132.4)$$

Toetudes omadusele (132.4), kirjutame avaldise (132.2) ümber järgmisel viisil:

$$\sum_I \frac{\Delta'Q}{T} - \sum_{II} \frac{\Delta'Q}{T} = 0,$$

kust järeldub, et

$$\sum_I \frac{\Delta'Q}{T} = \sum_{II} \frac{\Delta'Q}{T}. \quad (132.5)$$

Kuna selle esialgse pööratava tsükli valisime täiesti suvaliselt, siis peab seos (132.5) kehtima iga pööratava tsükli puhul, mis sisaldab olekuid *I* ja *2*. Nii võib harudest *I* ja *II* koosneva tsükli asemel võtta tsükli, mis koosneb harust *I* ja joonisel 297 punktii-riga märgitud harust *III*; viinud läbi sama arutluskäigu, veendume, et haru *III* puhul on summa (132.3) väärtus sama mis haru *I* korral.

Seega jõudsimme väga tähtsa tulemuseni: taandatud soojushulkade summa, mille süsteem saab pöörataval üleminekul ühest (alg-) olekust teise (lõpp-)olekusse, ei olene teest, mida mööda üleminek toimub, vaid sõltub järelikult ainult alg- ja lõpp-olekust.

Analoogiline omadus on, nagu teame, ka siseenergia juurdekaskvude summal. Et siseenergia on olekufunktsioon, siis peab siseenergia juurdekaskvude summa suvalisel üleminekul olekust *I* olekusse *2* olema võrdne nendele olekutele vastavate energiaväärtuste vahetusega:

$$\sum_{I \rightarrow 2} \Delta U = U_2 - U_1. \quad (132.6)$$

Ilmselt kehtib ülalnimetatud iga olekufunktsiooni puhul, s.o. iga suuruse puhul, mis on üheselt määratud süsteemi olekuga:

$$\sum_{I \rightarrow 2} \Delta f(\text{olek}) = f(2) - f(1). \quad (132.7)$$

Kui mingi suurus ei ole olekufunktsioon, sõltub tema elementaarhulkade summa teest, mida mööda süsteem läheb ühest olekust teise. Niisuguste suuruste hulka kuulub näiteks töö. Nagu teame, on töö

$$A = \sum_{I \rightarrow 2} \Delta' A$$

arvuliselt võrdne pindalaga, mille piirab protsessi kujutav kõver (vt. joon. 215), ning sõltub järelikult teest, mida mööda üleminek toimub.

Sama leiab aset ka süsteemile antavate soojushulkade puhul. Termodünaamika esimese printsiibi kohaselt

$$Q = \sum_{I \rightarrow 2} \Delta' Q = \sum_{I \rightarrow 2} \Delta U + \sum_{I \rightarrow 2} \Delta' A. \quad (132.8)$$

Avaldise (132.8) paremal pool võrdusmärgi seisev esimene

summa teest ei sõltu, teine aga küll. Järelikult oleneb teest ka $\sum \Delta' Q$. Summa

$$\sum_{I \rightarrow 2} \frac{\Delta' Q}{T}$$

pööratav

sõltumatus teest, mida mööda toimub üleminek olekust *I* olekusse *2*, annab alust väita, et $\Delta' Q/T$ on pööratava protsessi puhul mingi olekufunktsiooni juurdekaskv. Seda funktsiooni nimetatakse entroopiaks ja tähistatakse tavaliselt tähega *S*. Seega

$$\left(\frac{\Delta' Q}{T} \right)_{\text{pööratav}} = \Delta S. \quad (132.9)$$

Vastavalt valemile (132.9) on entroopia juurdekaskv võrdne süsteemile väljastpoolt pööratavalt antud elementaarse soojushulga ja soojuse ülekandetemperatuuri suhtega.¹

Kuna entroopia on olekufunktsioon, siis peab entroopia juurdekaskv olema võrdne süsteemi lõpp- ja algolekule vastavate entroopiaväärtuste vahetusega (võrdle seosega (132.6)):

$$\sum_{I \rightarrow 2} \frac{\Delta' Q}{T} = \sum_{I \rightarrow 2} \Delta S = S_2 - S_1. \quad (132.10)$$

pööratav

Rangemalt võttes peab avaldises (132.10) summad asendama integraalidega:

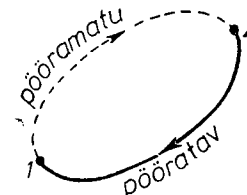
$$\int_I^2 \frac{d'Q}{T} = \int_I^2 dS = S_2 - S_1. \quad (132.11)$$

pööratav

Entroopia on aditiivne suurus. See tähendab, et süsteemi entroopia võrdub tema üksikute osade entroopiate summaga.

§ 133. ENTROOPIA OMADUSED

Pööratavas protsessis on taandatud soojushulkade summa (132.10) võrdne entroopia juurdekaskvuga. Selgitame, missuguses vahekorras on taandatud soojushulkade summa ja entroopia juurdekaskv pööramatus protsessis. Sel eesmärgil vaatleme tsükli, mis koosneb pööramatust ja pööratavast harust (joon. 299). Kuna tsükkel on sel juhul pööramatu, siis peab taandatud soojus-



Joon. 299

¹ Tuletame meelde, et pööratavas protsessis on soojust vahetavate kehade temperatuurid võrdsed.

hulkade summa üle kogu tsükli olema väiksem kui null:

$$\sum_0 \frac{\Delta'Q}{T} < 0.$$

Jaotame selle summa harude järgi kahte ossa:

$$\sum_{\substack{1 \rightarrow 2 \\ \text{pööramatu}}} \frac{\Delta'Q}{T} + \sum_{\substack{2 \rightarrow 1 \\ \text{pööratav}}} \frac{\Delta'Q}{T} < 0. \quad (133.1)$$

Teine nendest summadest peab seose (132.10) kohaselt olema võrdne olekutele 1 ja 2 vastavate entroopiaväärtuste vahega. Seejärest võime seose (133.1) kirjutada kujul

$$\sum_{\substack{1 \rightarrow 2 \\ \text{pööramatu}}} \frac{\Delta'Q}{T} + (S_1 - S_2) < 0,$$

kust järeldub, et

$$S_2 - S_1 > \sum_{\substack{1 \rightarrow 2 \\ \text{pööramatu}}} \frac{\Delta'Q}{T}. \quad (133.2)$$

Uhendanud avaldised (132.10) ja (133.2), saame

$$S_2 - S_1 \geq \sum_{1 \rightarrow 2} \frac{\Delta'Q}{T}, \quad (133.3)$$

kus võrdusmärk vastab suvalisele pööratavale üleminekule olekust 1 olekusse 2, võrratusmärk aga igasugusele pööramatule üleminekule $1 \rightarrow 2$. Temperatuur T valemis (133.3) tähendab selle keha temperatuuri, millelt süsteem saab soojushulga $\Delta'Q$. Pööratavas protsessis ühtib see temperatuur süsteemi temperatuuriga.

Valem (133.3) peab ilmselt kehtima iga elementaarprotsessi puhul:

$$\Delta S \geq \frac{\Delta'Q}{T} \quad (133.4)$$

või

$$dS \geq \frac{d'Q}{T}. \quad (133.5)$$

Märgime, et kuna entroopia on olekufunktsioon, siis avaldis

$$S_2 - S_1 = \sum_{1 \rightarrow 2} \Delta S,$$

niisamuti kui (132.6) ja (132.7), kehtib alati olenemata sellest, kas üleminek on pööratav või pööramatu. Seos

$$S_2 - S_1 = \sum_{1 \rightarrow 2} \frac{\Delta'Q}{T}$$

aga kehtib vaid pööratavate üleminekute puhul.

Kui süsteem on isoleeritud, s.t. ei vaheta soojust väliskeskkonnaga, siis on kõik $\Delta'Q$ avaldises (133.3) nullid, mistõttu

$$S_2 - S_1 \geq 0 \quad (133.6)$$

või järelikult

$$\Delta S \geq 0. \quad (133.7)$$

Seega saab isoleeritud süsteemi entroopia ainult kasvada (kui süsteemis toimub pööramatu protsess) või jääda konstantseks (kui süsteemis toimuv protsess on pööratav). Kahaneda isoleeritud süsteemi entroopia ei saa.

Protsessi, mis toimub ilma soojusvahetuseta ümbruskonnaga, nimetatakse adiabaatiliseks. Järelikult on pööratavale adiabaatilisele protsessile iseloomulik entroopia jäävus, seega võib pööratavat adiabaati nimetada isoentroobiks. Kasutades uut terminoloogiat, võib öelda, et Carnot' tsükkel koosneb kahest isothermist ja kahest isoentroobist. T, S -diagrammil kujutab Carnot' tsükli ristkülik (joon. 300). Ristküliku pindala on arvuliselt võrdne soojushulgaga, mille süsteem tsükli kestel saab. Tõepoolest, seose (133.4) alusel on elementaarne soojushulk, mille süsteem pööratava protsessi korral saab, võrdne

$$\Delta'Q = T \Delta S. \quad (133.8)$$

Järelikult võib pööratavas isothermilises protsessis süsteemi poolt saadud soojushulga avaldada järgmisel kujul:

$$Q = T(S_2 - S_1), \quad (133.9)$$

kus S_1 on entroopia väärtus protsessi alguses ning S_2 — selle lõpus.

Kasutades avaldist (133.9), võime tsükli esinevates isothermilistes protsessides süsteemile antud soojushulgad kirjutada kujul

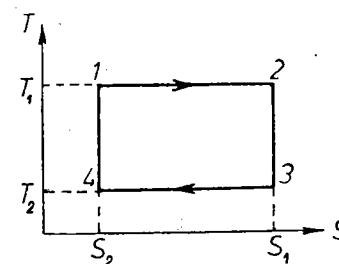
$$Q_{12} = T_1(S_1 - S_2), \quad Q_{34} = T_2(S_2 - S_1).$$

Kogusoojushulk, mille süsteem tsükli saab, on

$$Q = Q_{12} = Q_{34} = T_1(S_1 - S_2) + T_2(S_2 - S_1) = (T_1 - T_2)(S_1 - S_2).$$

Viimane avaldis, nagu näha, on võrdne tsükli pindalaga.

Seos (133.7), mis näitab, et entroopia ei saa kahaneda, kehtib ainult isoleeritud süsteemide puhul. Kui süsteem vahetab soo-



Joon. 300

just väliskeskkonnaga, võib tema entroopia muutuda mõlemas suunas. Nii näiteks andes soojust ära väliskehadele (saadud soojushulk $\Delta'Q$ on negatiivne) süsteemi entroopia väheneb.

Kui mitteisoleeritud süsteem teostab tsükli, siis tema entroopia, mis on olekufunktsioon, saavutab tsükli lõpus oma algväärtuse. Kuid tsükli käigus entroopia üldjuhul muutub, kusjuures osa tsükli ulatuses peab toimuma entroopia kahanemine, teise osa ulatuses aga kasvamine, nii et summaarne muutus oleks null.

Määrame entroopia muutuse pööratavas isotermilises protsessis. Vastavalt avaldisele (133.3) on entroopia juurdekasv

$$S_2 - S_1 = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta'Q}{T}$$

Toome temperatuuri kui jääva suuruse summamärgi ette ning saame:

$$S_2 - S_1 = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \Delta'Q = \frac{Q_{12}}{T}, \quad (133.10)$$

kus Q_{12} on soojushulk, mille süsteem saab pöörataval isotermilisel üleminekul olekust 1 olekusse 2. Kui see soojushulk on negatiivne, siis $S_2 < S_1$.

Selleks et määrata entroopia muutust pööratavas protsessis, peab vaatlema mingit pööratavat protsessi, mis viib süsteemi samasse lõppolekusse, ning arvutama taandatud soojushulkade summa. Selgitame seda järgmise näite varal. Koosnegu isoleeritud süsteem kahest erineva temperatuuriga kehast ($T_1 > T_2$). Kehade vahel toimub soojusvahetus, mille tulemusena temperatuurid ühtlustuvad. Protsess on ilmselt pööratu ning sellega kaasneb entroopia kasvamine.

Lihtsuse mõttes oletame, et kehade soojusmahtuvused on võrdsed ning nende väärtus on C . Siis on kummagi keha lõplik tasakaalutemperatuur

$$T_0 = \frac{T_1 + T_2}{2}. \quad (133.11)$$

Süsteemi entroopiamuutuse arvutamiseks vaatleme pööratavat protsessi, mille lõpuks mõlema keha temperatuur on T_0 . See protsess koosneb kahest pööratavast soojuse ülekandest: esimene keha annab pööratavalt soojust ära mingile väliskehale, mille tulemusena tema temperatuur langeb väärtuseni T_0 , teine keha aga saab pööratavalt mingilt väliskehast niisuguse soojushulga, et tema temperatuur tõuseb väärtuseni T_0 . Kui protsessid on pööratavad, peavad nad mõlemad kulgema nii, et kummagi süsteemi kuuluva keha temperatuur oleks igal ajahetkel võrdne selle väliskeha temperatuuriga, millega soojusvahetus toimub.

Esimese keha jahtumisel on tema entroopia juurdekasv

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_0} \frac{d'Q}{T} = \int_{T_1}^{T_0} \frac{CdT}{T} = C \ln \frac{T_0}{T_1}.$$

Teise keha soojenemisel muutub tema entroopia

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_0} \frac{d'Q}{T} = \int_{T_2}^{T_0} \frac{CdT}{T} = C \ln \frac{T_0}{T_2}$$

võrra.

Märgime, et kuna $T_1 > T_0 > T_2$, siis ΔS_1 on negatiivne, ΔS_2 aga positiivne.

Süsteemi entroopiamuutus kujutab endast temasse kuuluvate üksikute kehade entroopiamuutuste summat:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C \ln \frac{T_0}{T_1} + C \ln \frac{T_0}{T_2} = C \ln \frac{T_0^2}{T_1 T_2}. \quad (133.12)$$

Asendanud avaldises (133.12) T_0 avaldisest (133.11), saame entroopiamuutuse lõpliku avaldise:

$$\Delta S = C \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}.$$

Tõestame, et see muutus on tõepoolest positiivne. Selleks teisendame logaritmimärgi all seisvat avaldist järgmiselt:

$$\begin{aligned} \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} &= \frac{T_1^2 + 2T_1 T_2 + T_2^2}{4T_1 T_2} = \frac{T_1^2 - 2T_1 T_2 + T_2^2 + 4T_1 T_2}{4T_1 T_2} = \\ &= 1 + \frac{(T_1 - T_2)^2}{4T_1 T_2} > 1. \end{aligned}$$

Kuna selle avaldise väärtus on suurem kui üks, on tema logaritm positiivne ning seega $\Delta S > 0$.

Arvutame töö, mille kehade süsteem sooritab pööratavas isotermilises protsessis. Võrrandist (95.4)

$$d'A = d'Q - dU.$$

Nagu järeldub valemist (133.5), on pööratava protsessi puhul $d'Q = TdS$. Teinud niisuguse asenduse $d'A$ avaldises, saame

$$d'A = TdS - dU.$$

Et $dT = 0$ (protsess on isotermiline), võime suuruse TdS asendada avaldisega $d(TS)$. Siis võtab töö avaldis järgmise kuju:

$$d'A = d(TS) - dU = -d(U - TS). \quad (133.13)$$

Seega on pööratavas isotermilises protsessis süsteemi poolt väliskehadega tehtud töö võrdne suuruse

$$F = U - TS \quad (133.14)$$

kahanemisega. Suurus F on olekufunktsioon ning teda on hakatud nimetama vabaks energiaks. Vaba energia kujutab endast seda osa siseenergiast, mis pööratavas isotermilises protsessis muundub välistööks. Siseenergia ja vaba energia vahet TS nimetatakse mõnikord seotud energiaks.

Integreerinud avaldise (133.13), saame:

$$(A_{12})_{\text{isotermil}} = F_1 - F_2. \quad (133.15)$$

Adiabaatilise protsessi puhul ($Q=0$) on süsteemi poolt sooritatud töö võrdne siseenergia kahanemisega:

$$(A_{12})_{\text{adiabaatil}} = U_1 - U_2. \quad (133.16)$$

Isotermilistes protsessides võtab siseenergia rolli üle vaba energia.

Seos (133.16) kehtib nii pööratavate kui ka pööramatute protsesside korral, seos (133.15) aga vaid pööratavate protsesside puhul. Pööramatutes protsessides $d'Q < TdS$ (vt. (133.5)). Teinud selle asenduse võrrandis $d'A = d'Q - dU$, selgub, et pööramatutes isotermilistes protsessides

$$(A_{12})_{\text{isotermil}} < F_1 - F_2.$$

Järelikult määrab vaba energia kahanemine maksimaalse töö, mille süsteem saab sooritada isotermilises protsessis.

§ 134. NERNSTI TEOREEM

Avaldis (132.11) ei määra mitte entroopia enda, vaid tema väärtuste vahe kahes olekus. Nernst tõestas teoreemi, mis võimaldab määrata entroopia enese väärtust suvalises olekus.

Nernsti teoreem, mida vahel nimetatakse termodünaamika kolmandaks printsiibiks, väidab, et iga keha entroopia läheneb nullile selle keha absoluutse temperatuuri lähenedes nullile:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (134.1)$$

Nernsti teoreemi järgi on absoluutse nulliga võrduval temperatuuril iga keha entroopia null. Selle alusel võime olekule temperatuuriga T vastava entroopia avaldada kujul

$$S = \int_0^T \frac{d'Q}{T}. \quad (134.2)$$

Kui näiteks on teada keha isobaarilise soojusmahtuvuse sõltuvus temperatuurist, siis saab entroopia arvutada valemi

$$S = \int_0^T \frac{C_p(T) dT}{T} \quad (134.3)$$

järgi.

§ 135. ENTROOPIA JA TÖENÄOSUS

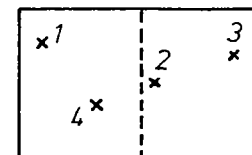
Boltzmann tegi kindlaks, et entroopia on lihtne statistiline tõlgendus. Eelmises paragrahvis näitasime, et isoleeritud, s.o. iseenda hooleks jäetud süsteemi entroopia ei saa kahaneda. Teisest küljest on ilmne, et iseenese hooleks jäetud süsteem läheb vähem tõenäolistest olekust üle enam tõenäolistesse. Sattunud kõige tõenäolisemasse olekusse, võib süsteem viibida seal kui tahes kaua. Kui võrdse maksimaalse tõenäosusega olekuid pole mitte üks, vaid mitu, võib süsteem minna ühest niisugusest olekust teise. Seega käituvad süsteemi entroopia ja tema oleku tõenäosus ühtemoodi: nad kas kasvavad või jäävad muutumatuks.

Ülaltoodud arutluskäigust järeldub, et süsteemi entroopia ja oleku tõenäosuse vahel peab olema teatud seos. Boltzmann näitas, et see avaldub matemaatiliselt valemiga

$$S = k \ln W, \quad (135.1)$$

kus k on Boltzmanni konstant, W — süsteemi oleku termodünaamiline tõenäosus, mille all mõistetakse antud oleku võimalike realiseerumisviiside arvu.¹

Suuruse W mõtte selgitamiseks vaatleme järgmist näidet. Olgu anumas ainult neli molekuli. Jaotame anuma mõttes kaheks võrdseks osaks — vasak- ja parempoolseks (joon. 301). Molekulide liikumise tõttu muutub nende jaotus anuma osades. Uurime olekuid, mis erinevad üksteisest molekulide arvu poolest anuma vasakus ja paremas pooles. Nummerdame molekulid ning arvutame, mitmel viisil saab iga olek realiseeruda. Arvutustulemused on esitatud tabelis 12. Kuueistkümnest võimalikust jaotusest on kuus niisugust, kus kummaski anuma-pooles on ühepalju molekule, kaheksa sellist, kus ühes pooles on üks ning teises kolm molekuli, ja ainult kahel viisil on võimalik saavutada olek, kus kõik molekulid asuvad anuma ühes pooles.



Joon. 301

Iga molekul võib võrdse tõenäosusega sattuda nii vasak- kui parempoolsesse anuma ossa, seepärast realiseerub igaüks kuueistkümnest jaotusest võrdse sagedusega. Järelikult määrab antud oleku tõenäosuse selle oleku realiseerumisviiside arv.

Nagu nägime, on tõenäosus kõigi nelja molekuli kogunemiseks anuma ühte poolde suur ($1/8$). Molekulide arvu kasvades

¹ Termodünaamiline tõenäosus erineb matemaatilisest, mida tavaliselt nimetatakse lihtsalt tõenäosuseks. Teatud sündmuse matemaatiline tõenäosus on võrdne murruga, mille lugejas on juhtude arv, milles antud sündmus realiseerub, ning nimetajas kõigi võrdvõimalike juhtude arv. Järelikult ei saa see murr olla suurem kui üks. Termodünaamiline tõenäosus aga on täisarv ning reeglina väga suur.

Tabel 12

Olek		Oleku realiseerumisviisid		Antud oleku realiseerumisviiside arv (W)
Molekulide arv vasakus pooles	Molekulide arv paremas pooles	Vasakus pooles olevate molekulide numbrid	Paremas pooles olevate molekulide numbrid	
0	4	—	1, 2, 3, 4	1
1	3	1 2 3 4	2, 3, 4 1, 3, 4 1, 2, 4 1, 2, 3	4
2	2	1, 2 1, 3 1, 4 2, 3 2, 4 3, 4	3, 4 2, 4 2, 3 1, 4 1, 3 1, 2	6
3	1	1, 2, 3 1, 2, 4 1, 3, 4 2, 3, 4	4 3 2 1	4
4	0	1, 2, 3, 4	—	1
		Kokku viise		$2^4 = 16$

Tabel 13

Molekulide arv		W
Vasakul	Paremal	
0	10	1
1	9	10
2	8	45
3	7	120
4	6	210
5	5	252
6	4	210
7	3	120
8	2	45
9	1	10
10	0	1
Kokku		$2^{10} = 1024$

aga olukord muutub. Tabelis 13 on esitatud eri olekute realiseerumisviiside arv kümne molekuli puhul. Sel juhul on kõikide molekulide anuma ühte poolde kogunemise tõenäosus $1/512$. Enamikul juhtudest (672 juhtu 1024-st) on mõlemas anumapooles ühesugune (5—5) või peaaegu ühesugune (6—4 või 4—6) arv molekule.

Saab tõestada, et N molekuli puhul on 2^N võimalikku jagunemisviisi (väite õigsuses saame veenduda ka meie kahe näite varal, kus $N=4$ ja $N=10$). Kui näiteks molekulide arv on 10^{20} , siis tõenäosus, et kõik molekulid kogunevad anuma ühte poolde, on kaduvväike ($2/10^{20}$).

Oletame, et anum on vaheseinaga jagatud kaheks võrdseks osaks. Gaas asub vasakul pool, parem pool aga on tühi. Kui eemaldada vahesein, levib gaas iseenesest kogu anumasse. See protsess on pööramatu, sest tõenäosus, et molekulid koguneksid soojusliikumise tõttu anuma ühte poolde, on praktiliselt null. Järelikult ei saa gaas iseenesest, ilma välismõjuta, koguneda anuma vasakusse poolde.

Seega on gaasi levimine kogu anuma ulatuses pööramatu protsess sellepärast, et vastupidine protsess on vähetõenäoline. Selle otsuse võime üle kanda ka teistele protsessidele. Pööramatu on iga niisugune protsess, mille puhul temaga vastupidise protsessi tõenäosus on äärmiselt väike.

§ 136. IDEAALSE GAASI ENTROOPIA

Leiame ideaalse gaasi entroopia avaldise. Et entroopia on aditiivne suurus, võime määrata tema väärtuse kilomooli gaasi jaoks (S_{km}). Siis suvalise gaasihulga entroopia $S = \frac{m}{\mu} S_{km}$, kus m on gaasi mass.

Lähtume termodünaamika esimese printsiibi võrrandist (96.4). Asendame selles dU tema avaldisega ideaalse gaasi puhul

$$d'Q_{km} = C_V dT + p dV_{km}.$$

Jagame selle võrrandi temperatuuriga T , vasakul pool võrdusmärgi saame dS_{km} (vt. (133.5); oletatakse, et protsess on pööratav):

$$dS_{km} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV_{km}. \quad (136.1)$$

Ideaalse gaasi olekuvõrrandist saame teha asenduse $p/T = R/V_{km}$. Järelikult võime kirjutada võrrandi (136.1) kujul

$$dS_{km} = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV_{km}}{V_{km}}.$$

Võtnud sellest määramata integraali, saame

$$S_{km} = C_V \ln T + R \ln V_{km} + S_{km0}, \quad (136.2)$$

kus S_{km0} on integreerimiskonstant. Valemis (136.2) on kilomooli ideaalse gaasi entroopia avaldatud parameetrite T ja V kaudu. Olekuvõrrandi abil on võimalik üle minna entroopiaavaldistele teiste parameetrite kaudu. Teinud valemis (136.2) asenduse $V_{km} = RT/p$, saame:

$$S_{km} = C_V \ln T + R \ln R + R \ln T - R \ln p + S_{km0}.$$

Tähistades $R \ln R + S_{km0} = S'_{km0}$ ning arvestades, et ideaalse gaasi puhul $C_V + R = C_p$, võime kirjutada:

$$S_{km} = C_p \ln T - R \ln p + S'_{km0}. \quad (136.3)$$

Lõpuks, asendades $T = pV_{km}/R$, saame

$$S_{km} = C_V \ln p + C_p \ln V_{km} + S''_{km0}, \quad (136.4)$$

kus

$$S''_{km0} = S_0 - C_V \ln R.$$

μ_1	μ_2
$\rho_1 = \rho$	$\rho_2 = \rho$
$V_1 = V$	$V_2 = V$

Joon. 302

Arvutame entroopiamuutuse kahe erineva gaasi segunemisel. Olgu üks kilomool kumbagi gaasi vaheseinaga pooleks jaotatud anuma (joon. 302) kummaski poole ruumalaga V ning gaaside rõhk p ja temperatuur T võrdsed. Kui eemaldada vahesein, hakkavad gaasid vastastikku difundeeruma ning lõpptulemusena täidab kumbki gaas ruumala $2V$. Tekkinud segus

on kummagi gaasi osarõhk $p/2$. Gaaside segunemisprotsess on ilmselt pööratu ning sellega peab kaasnema süsteemi entroopia kasv. Valemist (136.3) lähtudes võime süsteemi entroopia algväärtuse kirjutada mõlema gaasi entroopiate algväärtuste summana:

$$S_{alg} = (C_{p1} \ln T - R \ln p + S'_{01}) + (C_{p2} \ln T - R \ln p + S'_{02}).$$

(136.5)

Pärast segunemist saame arvutada entroopia komponentide entroopiate summana:

$$S_{lõpp} = \left(C_{p1} \ln T - R \ln \frac{p}{2} + S'_{01} \right) + \left(C_{p2} \ln T - R \ln \frac{p}{2} + S'_{02} \right).$$

Entroopia juurdekasv

$$\Delta S = S_{lõpp} - S_{alg} = 2R \ln p - 2R \ln \frac{p}{2} = 2R \ln 2. \quad (136.6)$$

Järelikult gaaside segunemisel entroopia tõepoolest kasvab. See, et entroopia juurdekasv osutub ühesuguseks ($2R \ln 2$) igasuguse gaaside paari puhul, ahvatleb rakendama tulemust (136.6) ühesuguste komponentide kohta, s.o. niisugusel juhul, kus kummalgi pool vaheseina on üks ja sama gaas. Selline üleminek erinevatelt gaasidelt ühesugustele viib Gibbsi paradoksini: vaheseina kõrvaldamine ei kutsu esile ei difusiooni ega mingeid teisi pööramatuid protsesse, kuid samal ajal peaks sellega kaasnema entroopia kasv (136.6). Tegelikult ei ole seose (136.6) rakendamine ühesuguste komponentide puhul õigustatud. Valem (136.6) on tuletatud eri komponentide jaoks, kus igale komponendile saab omistada osarõhu p_i . Kui komponendid on ühesugused, ei saada pärast vaheseina kõrvaldamist mitte segu, vaid sama gaas mis alguses, ja samal rõhul p , kuid gaasi hulk on nüüd kaks kilomooli. Tema entroopia $S_{lõpp}$ määrab valem (136.3), mis tuleb võtta teguriga 2, sest gaasi on nüüd kaks kilomooli:

$$S_{lõpp} = 2(C_p \ln T - R \ln p + S'_{km0}).$$

Viimane avaldis ühtib S_{alg} avaldisega (136.5), kui võtta

$$C_{p1} = C_{p2} = C_p \quad \text{ning} \quad S'_{01} = S'_{02} = S_{km0}.$$