

ained (raud, nikkel, mõningad sulamid jne.) deformeeruvad veidi magnetvälja mõjul. Kui asetada ferromagnetiline varras muutlikku magnetvälja (näiteks pooli, mida läbib vahelduvvool), siis tekivad vardas mehaanilised võnkumised, mis jällegi on eriti intensiivsed resonantsi puhul.

Suunatud ultrahelikimbud leiavad laialdast rakendamist esemete avastamiseks ja nende kauguse määramiseks (lokatsiooniks) vees. Esimesena tuli mõttele kasutada ultraheli lokatsioonis väljapaistev prantsuse teadlane P. Langevin (1872—1946), kes Esimese maailmasõja ajal töötas välja vastaval printsiibil tegutseva seadme allveelaevade avastamiseks. Käesoleval ajal kasutatakse ultrahelilokaatoreid jäämägede, kalaparvede jms. avastamiseks.

On teada, et tõkkelt (kaljult, metsalt, veepinnalt kaevus jne.) peegeldunud helikaja abil saab määrata nende tõkete kaugust vaatlejast. Selleks on tarvis mõõta hõikamisest kaja tagasijõudmiseni kulunud aega ning siis korrutada pool sellest ajast heli levimiskiirusega. Samale põhimõttele on rajatud ka ülalnimetatud lokaator ning ultrahelikajalood, mida kasutatakse mere sügavuse ja põhja reljeefi määramiseks. Laevakorpuse külge kinnitatud kiirgur saadab vertikaalsihis lühikesi ultraheliimpulsse. Põhjust peegeldunud impulsse registreerib vastuvõtja. Sügavus määratakse aja järgi, mis möödub impulsi väljasaatmisest kuni selle vastuvõtmiseni.

Ultrahelilokatsioon võimaldab nahkhiirel orienteeruda pimedas lendamisel. Nahkhiir saadab perioodiliselt välja ultrahelisagedusega impulsse ning kuulmisorgani abil vastuvõetavate peegeldunud signaalide järgi otsustab väga täpselt ümbritsevate esemete kauguse üle.

1928. a. tegi nõukogude teadlane S. Sokolov ettepaneku kasutada ultraheli defektoskoopias, s.o. rikete (defektide) avastamiseks esemetes. Kui defekti mõõtmed on lainepikkusest suuremad, siis peegeldub ultraheliimpulss defektilt ning tuleb tagasi. Suunates esemesse ultraheliimpulsse ning registreerides peegeldunud impulsse, on võimalik kindlaks teha defektide olemasolu ja lisaks veel nende mõõtmeid ning asetust. Sokolovi ja teiste teadlaste poolt väljatöötatud ultrahelidefektoskoopia leiab üha laialdasemat rakendamist.

Et ultrahelilained on väga intensiivsed ning tekitavad keskkonnas tugevaid rõhupulsatsioone, võivad nad esile kutsuda mitmeid spetsiifilisi nähtusi: vedelikus hõljuvate osakeste purunemist (dispergeerumist), emulsioonide (ühe vedeliku suspensioon teises, esimesega mittesegunevas vedelikus) tekkimist, difusiooni või lahustumisprotsessi kiirenemist, keemiliste reaktsioonide aktivatsiooni jne.

Kolmas osa

MOLEKULAARFÜÜSIKA JA TERMODÜNAAMIKA

Uheteistkümnes peatükk

§ 91. MOLEKULAARKINEETILINE TEOORIA (STATISTIKA) JA TERMODÜNAAMIKA

Molekulaarfüüsika on füüsikaharu, milles uuritakse aine ehitust ja omadusi, lähtudes niinimetatud molekulaarkineetilistest ettekujutustest. Nende kohaselt koosneb iga keha — tahke, vedel või gaasiline — suurest hulgast väga väikestest osakestest, nn. molekulidest.¹ Iga aine molekulid on korrapäratus, kaootilises, ilma mingi eelissihita liikumises, mille intensiivsus sõltub aine temperatuurist.

Molekulide kaootilist liikumist tõestab otseselt Browni liikumine. Nimelt on vedelikus hõljuvad väga väikesed, ainult mikroskoobis nähtavad osakesed alati pidevas korrapäratus liikumises, mis ei sõltu välistest põhjustest, vaid osutub aine sisemise liikumise avalduseks. Browni osakesed liiguvad molekulide korrapärate põrgete tõttu.

Molekulaarkineetiline teooria seab endale ülesandeks seletada katsetes ilmnevaid kehade omadusi (rõhku, temperatuuri jms.) kui molekulide summaarse mõju tulemust. Seejuures kasutab ta statistikameetodeid, s.t. ei huvitu mitte üksikute molekulide liikumisest, vaid niisugustest keskmistest suurustest, mis iseloomustavad suure hulga molekulide liikumist. Siit tulenebki selle füüsikaharu teine nimetus — statistiline füüsika.

Kehade mitmesuguseid omadusi ja aine oleku muutumisi uurib ka termodünaamika, kuid erinevalt molekulaarkineetilisest teooriast tegeleb see kehade ja loodusnähtuste makroskoopiliste omadustega ega tunne huvi nende mikroskoopilise ehituse vastu. Võtmata vaatluse alla moleküle ja aatomeid, tungimata mikroprotsesside olemusse, võimaldab termodünaamika ometi otsustada nähtuste kulgemise üle.

Termodünaamika aluseks on mõned põhiseadused, nn. termodünaamika printsiibid, mis on kindlaks tehtud suure hulga eksperimentaalsete faktide üldistusena. Seetõttu on termodünaamika järeldustel väga üldine iseloom.

Lähenedes aine oleku muutumiste uurimisele erinevatest vaatekohtadest, täiendavad termodünaamika ja molekulaarkineetiline teooria teineteist, moodustades sisuliselt ühe terviku.

¹ Aatomeid võib vaadelda kui üheaatomilisi molekule.

Asudes vaatlema molekulaarkineetiliste arusaamade arengut, ajalugu, peab kõigepealt märkima, et ettekujutus aine atomistlikust ehitusest oli olemas juba vanadel kreeklastel. Kuid nende puhul olid sellised ideed vaid geniaalsed oletused. XVII sajandil tekkis atomistika uuesti, kuid mitte enam oletusena, vaid juba teadusliku hüpoteesina. Eriti ulatuslikult arendas seda hüpoteesi geniaalne vene teadlane ja mõtleja M. Lomonossov (1711—1765), kes tegi katset anda ühtne pilt kõikidest tema ajal tuntud füüsika- ja keemianähtustest. Ta lähtus seejuures korpuskulaarsest (tänapäeva terminoloogia järgi molekulaarsest) ettekujutusest materia ehituse kohta. Astudes välja tollal valitsenud flogistoni teooria vastu (flogiston — hüpoteetiline soojusvedelik, mille sisaldus kehas pidi määrama tema soojusastme), nägi Lomonossov «soojuse põhjust» kehaosakeste pöörlemises. Nii on Lomonossov formuleerinud tegelikult molekulaarkineetilised ettekujutused. XIX sajandi teisel poolel ja XX sajandi alguses sai atomistikast tänu paljude teadlaste tööle teaduslik teooria.

§ 92. MOLEKULIDE MASS JA MÖÖTMED

Aatomite ja molekulide masside iseloomustamiseks kasutatakse aatommasse ja molekulmasse.

Keemilise elemendi aatommassiks A nimetatakse selle elemendi aatomi massi suhet aatommassiühikuga, milleks on võetud üks kaheteistkümnendik ^{12}C aatomi massist. Aine molekulmassiks M nimetatakse selle aine molekuli massi suhet aatommassiühikusse. Nõnda määratud aatomite ja molekulide masside skaalat nimetatakse $^{12}\text{C}=12$ skaalaks.¹ Selle järgi on ^{12}C aatommass täpselt 12, ^{16}O aatommass aga 15,9949 ning kõige kergema elemendi vesiniku aatommass 1,0080 (mõeldud on looduslikku isotoopide segu). Nagu järeldub definitsioonist, on aatom- ja molekulmassid dimensioonita suurused.

Aatommassiühikut ($1/12$ ^{12}C aatomi massist) tähistatakse u . Tähistame selle ühiku kilogrammides avaldatud massi m_u . Siis on aatomi või molekuli mass kilogrammides vastavalt Am_u või Mm_u .

Arusaadavalt on kahes lihtaines, mida on võetud niisugustes hulkades, et nende massid m_1 ja m_2 suhtuvad nagu nende aatommassid A_1 ja A_2 , ühepalju aatomeid. Analooiliselt sisaldab kaks liitainet ühepalju molekule, kui nende ainete masside suhe on võrdne vastavate molekulmasside suhtega.

¹ Varem kasutati skaalat $^{16}\text{O}=16$, milles ^{16}O (hapniku isotoop massiarvuga 16) aatommass on täpselt 16. Kuid ^{16}O osutus ebamugavaks teiste aatomite ja molekulide masside mass-spektrograafilisel võrdlemisel. Selleks oli väga kohane üks süsiniku isotoopidest ja seepärast soovitati Rahvusvahelise Puhta Füüsika ja Rakendusu füüsika Uniooni peassamblee 1960. a. skaalat $^{12}\text{C}=12$. Seoses sellega võttis NSVL TA vastu otsuse minna üle aatom- ja molekulmasside uuele skaalale.

Niisugust elemendi hulka, mille kilogrammides avaldatud mass on arvuliselt võrdne tema aatommassiga, nimetatakse kilogramm-aatomiks. Niisugust aine hulka, mille mass kilogrammides on arvuliselt võrdne tema molekulmassiga, nimetatakse kilogramm-molekuliks ehk lühidalt kilomooliks (tähistatakse kmol).

CGS-süsteemis kasutatakse kilogramm-aatomi asemel gramm-aatomi (A grammi antud elementi) ning kilogramm-molekuli asemel gramm-molekuli ehk mooli (M grammi antud ainet).

Kilogramm-molekuli mass μ on arvuliselt võrdne molekulmassiga M , seepärast nimetatakse suurust μ mõnikord molekulmassiks. Tuleb pidada silmas, et M on dimensioonita suurus, kilomooli mass aga mõõdub kg/kmol-des. Vaadeldes aatomeid kui üheaatomilisi molekule, võime kilogramm-aatomi lugeda ilmselt kilogramm-molekuliks, mille μ on arvuliselt võrdne A -ga.

Et kilogramm-molekulide massid suhtuvad nagu vastavad molekulmassid, siis sisaldab iga aine kilomool ühepalju molekule:

$$N_A = \frac{\mu}{Mm_u},$$

mis arvuliselt võrdub $1/m_u$. Arvu N_A nimetatakse Avogadro arvuks. Eksperimentaalselt on leitud, et

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}.$$

CGS-süsteemis nimetatakse Avogadro arvuks gramm-molekulis aines sisalduvate molekulide arvu. Järelikult on selles süsteemis

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Teades Avogadro arvu, saame leida ühikmassi m_u . Tõepoolest, m_u on arvuliselt võrdne $1/N_A$, s.o. $1/6,023 \cdot 10^{26}$. Seega $m_u = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ning

iga aatomi mass on $1,66 \cdot 10^{-27} \cdot A \text{ kg}$;

iga molekuli mass on $1,66 \cdot 10^{-27} \cdot M \text{ kg}$

Hindame nüüd molekulide mõõtmeid. On loomulik oletada, et vedelikus paiknevad molekulid küllalt tihedalt üksteise vastas. Seepärast võime määrata ühe molekuli ruumala ligikaudu, jagades mingi vedeliku (näiteks vee) kilomooli ruumala molekulide arvuga kilomoolis (N_A). Ühe kilomooli vee (s.o. 18 kg) ruumala on 0,018 m³. Järelikult jääb iga molekuli osaks ruumala

$$\frac{0,018 \text{ m}^3}{6 \cdot 10^{26}} = 30 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3.$$

Siit järeldub, et molekulide lineaarmõõtmed on ligikaudu

$$\sqrt[3]{30 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3} \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 3 \text{ Å}.$$

Teiste molekulide mõõtmed on samuti suurusjärgus mõni ongström.

§ 93. SÜSTEEMI OLEK. PROTSESS

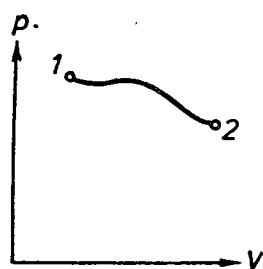
Kehade süsteemiks ehk lihtsalt süsteemiks hakkame nimetama vaadeldavate kehade kogumit. Süsteemi näiteks võib olla vedelik ning sellega tasakaalus olev aur. Erijuhuna võib süsteemi moodustada ka üks keha.

Iga süsteem võib olla eri olekutes, mis erinevad temperatuuri, rõhu, ruumala jms. poolest. Suurusi, mis iseloomustavad süsteemi olekut, nimetatakse olekuparameetriteks.

Parameetri väärtus ei pea alati kindel olema. Kui näiteks keha temperatuur selle eri osades on erinev, siis ei saa kehale omistada parameetri T kindlat väärtust. Niisugusel juhul nimetatakse olekut mittetasakaaluliseks. Kui isoleerida selline keha teistest kehast ning jätta ta vabaks välismõjudest, siis temperatuur aja jooksul ühtlustub ning omandab keha kõikides punktides kindla väärtuse T : keha läheb üle tasakaaluolekusse. See temperatuuri väärtus T muutub siis, kui mingi välisjõud keha sellest tasakaaluolekust välja viib.

Analoogiline olukord võib aset leida ka teiste parameetrite, näiteks rõhu p puhul. Kui paigutada gaas tihedalt liikuva kolviga suletud silindrilisse anumasse ning hakata teda kiiresti kokku suruma, tekib kolvi alla gaasipadi, milles rõhk on suurem kui ülejäänud gaasis. Niisugusel juhul ei saa gaasi iseloomustada kindla rõhuväärtusega p , vaid ta on mittetasakaaluolekus. Kui aga jätta kolb paigale, ühtlustub aegamööda rõhk kogu ruumi ulatuses — gaas läheb üle tasakaaluolekusse.

Niisiis nimetame süsteemi tasakaaluolekuks sellist olekut, mille puhul süsteemi kõikidel parameetritel on kindlad väärtused, mis muutumatute välistingimuste korral püsivad konstantsetena kuitahes kaua.



Joon. 212

Kui kanda koordinaattelgedele mingi kahe parameetri väärtused, siis saame süsteemi iga tasakaaluolekut kujutada punktiga niisugusel graafikul (vt. näiteks punkti 1 joonisel 212). Mittetasakaaluolekut ei saa nii kujutada, sest sel juhul vähemalt ühel parameetril ei ole kindlat väärtust.

Iga protsess, s.o. süsteemi üleminek ühest olekust teise, on seotud süsteemi tasakaalu rikkumisega. Järelikult läbib süsteem mingi protsessi käigus rea mittetasakaaluolekuid. Vaadeldes

uuesti gaasi kokkusurumist kolviga suletud silindris, võime teha järelduse, et kolvi surumisel silindrisse on tasakaalu rikkumine seda suurem, mida kiiremini gaasi kokku surutakse. Kui nihutada kolbi väga aeglaselt, on tasakaalu rikkumine vähem märgatav ning gaasi rõhk eri punktides erineb keskmisest väärtusest p

vähe. Piirjuhul, kui kokkusurumine toimub lõpmata aeglaselt, võib gaasi rõhku igal hetkel iseloomustada kindla väärtusega. Järelikult on gaasi olek niisugusel juhul igal ajahetkel tasakaaluline. Seega on lõpmata aeglane protsess vaadeldav kui järjestikuste tasakaaluolekute rida.

Protsessi, mis koosneb tasakaaluolekute pidevast reast, nimetatakse tasakaaluliseks. Öeldust järeldub, et tasakaaluline võib olla ainult lõpmata aeglane protsess, seega on tasakaaluline protsess abstraktsioon.

Tasakaalulist protsessi saab graafikul kujutada kõverana (joonis 212). Mittetasakaalulisi protsesse kujutame tinglikult punktijoonetega.

Tasakaaluoleku ja tasakaalulise protsessi mõisted mängivad tähtsat osa termodünaamikas. Kõik termodünaamika kvantitatiivsed järeldused on rangelt rakendatavad vaid tasakaaluliste protsesside puhul.

§ 94. SÜSTEEMI SISEENERGIA

Mingi keha siseenergia saame, kui lahutame tema koguergiast selle keha kui terviku kineetilise energia ja tema potentsiaalse energia välisjõudude väljas. Nii näiteks mingi gaasihulga siseenergia määramisel ei tohi arvesse võtta gaasi ja anuma liikumise energiat ning energiat, mis on tingitud selle gaasi asumisest Maa gravitatsiooniväljas.

Järelikult kuuluvad siseenergia mõistesse molekulide kaootilise liikumise kineetiline energia, nende vastastikuse mõju potentsiaalne energia ja molekulisisene energia.

Süsteemi siseenergia on võrdne kõigi temasse kuuluvate kehade siseenergiate summaga, millele tuleb liita nende kehade vastastikuse mõju energia. Viimane on sisuliselt molekulidevahelise mõju energia õhukeses kihis kehade piirpinnal.

Siseenergia on süsteemi olekufunktsioon. See tähendab, et iga kord, kui süsteem satub antud olekusse, võtab tema siseenergia sellele olekule vastava väärtuse, olenemata süsteemi eelnevatest olekutest ja nendega toimunud muutustest. Järelikult on siseenergia muutus süsteemi üleminekul ühest olekust teise alati võrdne nendele olekutele vastavate siseenergia väärtuste vahega, olenemata teest, mida mööda üleminek toimus, s.o. olenemata protsessist või protsesside kogumist, mis viis süsteemi ühest olekust teise.

§ 95. TERMODÜNAAMIKA ESIMENE PRINTSIIP

Siseenergia võib muutuda peamiselt kahe protsessi arvel: kehale rakendatud jõudude töö A' või kehale väljastpoolt antud soojushulga Q arvel. Töö tegemisega kaasneb antud süsteemi mõjutavate süsteemiväliste kehade ümberpaiknemine. Nii näiteks

kolvi nihutamisel gaasiga täidetud silindris teeb kolb gaasi kokkuserumisel tööd A' . Newtoni kolmanda seaduse alusel teeb gaas seejuures, avaldades kolvile vastumõju, tööd $A = -A'$.

Soojuse andmine kehale ei ole seotud süsteemiväliste kehade nihkumisega, järelikult pole see seotud ka makroskoopilise töö sooritamise (makroskoopilise töö all mõistame niisuguste jõudude tööd, mis mõjutavad kehas sisalduvate molekulide tervet kogumit). Niisugusel juhul on siseenergia muutus tingitud sellest, et soojema keha üksikud molekulid teevad tööd, mõjutades külmemale keha üksikuid molekule. Energia ülekandumine toimub sealjuures ka kiirguse teel. Kui energiat ei kanna üle mitte kogu keha, vaid selle üksikud molekulid, siis nimetatakse niisugust mikroprotsesside kogumit soojuse ülekandeks.

Nii nagu ühelt kehalt teisele ülekantud energiahulk võrdub tööga A , mida kehad vastastikku üksteist mõjutades teevad, nii määrab soojuse ülekandel ülekantud energiahulga soojushulk Q . Seega peab süsteemi siseenergia juurdekasv võrduma seda süsteemi mõjutavate välisjõudude töö A' ning talle üleantud soojushulga Q summaga:

$$U_2 - U_1 = Q + A'. \quad (95.1)$$

U_1 ja U_2 tähendavad siin süsteemi siseenergia alg- ja lõppväärtust. Tavaliselt arvutatakse süsteemiväliste jõudude poolt tehtud töö A' asemel tööd $A = -A'$, mille sooritab vaadeldav süsteem välisjõudude vastu. Pannud võrrandis (95.1) A' asemele $-A$ ning lahendanud selle Q suhtes, saame

$$Q = U_2 - U_1 + A. \quad (95.2)$$

Võrrand (95.2) väljendab energia jäävuse seadust, s.t. termodynamiika esimese printsiibi sisu. Sõnastada võib selle järgmisel viisil: *süsteemile antud soojushulk läheb süsteemi siseenergia juurdekasvuks ning töö tegemiseks süsteemi välisjõudude vastu*. Õeldu ei tähenda sugugi seda, et soojuse juurdeandmisel keha siseenergia alati suureneb. Võib juhtuda, et vaadatamata soojuse juurdeandmisele süsteemi energia ei kasva, vaid kahaneb ($U_2 < U_1$). Sel juhul on seose (95.2) kohaselt $A > Q$, see tähendab, et süsteem teeb tööd mitte ainult juurdesaadud soojuse Q , vaid ka oma siseenergia arvel, mis kahaneb väärtuse $U_1 - U_2$ võrra. Tuleb samuti silmas pidada, et suurused Q ja A avaldises (95.2) on algebralised ($Q < 0$ tähendab seda, et süsteem ei saa tegelikult soojust juurde, vaid annab seda ära).

Võrrandist (95.2) järeldub, et soojushulka võime mõõta samades ühikutes kui tööd ja energiat. Soojushulga ühikuks SI-s on džaul.

Soojushulga mõõtmiseks kasutatakse veel erilist ühikut, mida nimetatakse kaloriks. Üks kalor on soojushulk, mis kulub 1 g vee temperatuuri tõstmiseks 19,5 kuni 20,5 °C-ni. Tuhat kalorit on üks suur kalor ehk kilokalor.

Katseliselt on kindlaks tehtud, et üks kalor on ekvivalentne 4,18 džauliga.

Järelikult on üks džaul ekvivalentne 0,24 kaloriga. Suurust $I = 4,18$ J/cal nimetatakse soojuse mehaaniliseks ekvivalentiks.

Kui valemis (95.2) esinevaid suurusi mõõta erinevates ühikutes, siis tuleb mõnda nendest korrutada vastava ekvivalendiga. Nii näiteks avaldades Q kalorites ning U ja A džaulides, peame valemi (95.2) kirjutama kujul

$$IQ = U_2 - U_1 + A.$$

Edaspidises oletame alati, et suurused Q , A ja U on avaldatud ühesugustes ühikutes, ning kirjutame esimese printsiibi võrrandi kujul (95.2).

Süsteemi poolt sooritatud töö või saadud soojuse arvutamiseks tuleb vaadeldav protsess jagada elemntaarprotsessideks, millest igaüks vastab väga väikesele (piirjuhul lõpmata väikesele) parameetrite muutusele. Elementaarprotsessi puhul omandab võrrand (95.2) kuju

$$\Delta'Q = \Delta U + \Delta'A, \quad (95.3)$$

kus $\Delta'Q$ on elementaarne soojushulk, $\Delta'A$ — elementaartöö ning ΔU — süsteemi siseenergia juurdekasv antud elementaarprotsessi jooksul.

On väga tähtis silmas pidada, et $\Delta'Q$ ja $\Delta'A$ ei saa vaadelda kui suuruste Q ja A juurdekasve. Elementaarprotsessile vastavat Δ mingist funktsioonist f võib pidada selle funktsiooni juurdekasvuks ainult niisugusel juhul, kui üleminekule ühest olekust teise vastav $\sum \Delta f$ ei sõltu teest, mida mööda üleminek toimub, s.t. kui f on olekufunktsioon. Olekufunktsiooni puhul võib rääkida vastava suuruse «varust» igas olekus. Nii võib rääkida näiteks siseenergia varust, mis süsteemil on eri olekutes.

Nagu edaspidi näeme, sõltuvad nii süsteemi poolt sooritatud tööhulk kui ka saadud soojushulk teest, mida mööda toimub üleminek süsteemi ühest olekust teise. Järelikult pole ei A ega Q olekufunktsioonid, mistõttu ei saa rääkida ei töö ega soojuse varust süsteemi mingis olekus.

Seega on sümbolil Δ suuruste A ja Q ees teine sisu kui samal sümbolil suuruse U ees. Selle asjaolu toonitamiseks on sümbol Δ esimesel juhul asendatud sümboliga Δ' . Sümbol ΔU tähendab siseenergia juurdekasvu, sümbolid $\Delta'Q$ ja $\Delta'A$ aga elementaarset soojushulka ja elementaartööd, mitte nende suuruste juurdekasve.

Arvutamiseks minnakse võrrandis (95.3) üle diferentsiaalidele. Nii võtab esimese printsiibi võrrand kuju

$$d'Q = dU + d'A. \quad (95.4)$$

Võrrandi (95.4) integreerimisel üle kogu protsessi saame avaldise

$$Q = (U_2 - U_1) + A,$$

mis on samane võrrandiga (95.2).

Toonitame veel kord, et $d'A$ integreerimise tulemust ei tohi kirjutada kujul

$$\int_1^2 d'A = A_2 - A_1.$$

Niisugune üleskirjutus tähendaks, et süsteemi poolt sooritatud töö on võrdne töö väärtuste (s. o. varude) vahega süsteemi teises ja esimeses olekus.

§ 96. KEHA POOLT TEMA RUUMALA MUUTUMISEL SOORITATAV TÖÖ

Antud keha interaktsiooni temaga kokkupuutuvate kehadega saab iseloomustada rõhuga, mida see keha avaldab teistele kehadele. Rõhu abil on võimalik kirjeldada gaasi interaktsiooni anuma seintega, samuti tahke või vedela keha interaktsiooni teda ümbritseva keskkonnaga (näiteks gaasiga). Vastastikuse mõju jõudude rakenduspunktide liikumist saadab keha ruumala muutus. Järelikult on võimalik avaldada tööd, mida antud keha teist keha mõjutades teeb, ruumala muutuse ja rõhu kaudu. Selle avaldise leidmiseks vaatleme järgmist näidet.

Olgu teatud hulk gaasi paigutatud silindrisse, mille suleb tihealt mööda silindri seinu libisev kolb (joon. 213). Kui gaas hakkab mingil põhjusel paisuma, nihutab ta kolbi ning teeb seega tööd. Kolvi nihkumisel lõigu Δh võrra tehtav elementaartöö

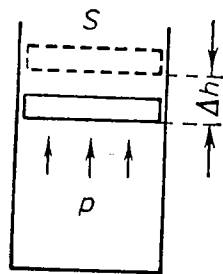
$$\Delta'A = f \Delta h,$$

kus f on jõud, millega gaas mõjutab kolbi. Asendanud selle jõu gaasi rõhu p ja kolvi pindala S korrutisega, saame

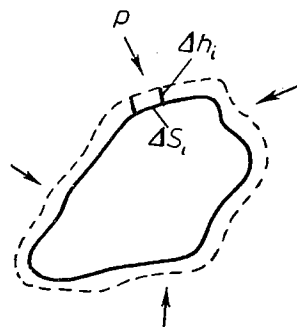
$$\Delta'A = p S \Delta h.$$

Kuid $S \Delta h$ on gaasi ruumala juurdekasv ΔV . Seega saame elementaartöö kirjutada kujul

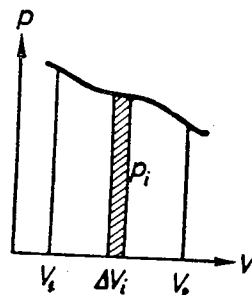
$$\Delta'A = p \Delta V. \quad (96.1)$$



Joon. 213



Joon. 214



Joon. 215

Avaldises (96.1) on $\Delta'A$ ilmselt algebraline suurus. Tõepoolest, gaasi kokkusurumisel on nihke Δh ja gaasi poolt kolvile avaldatava jõu f suunad vastupidised, mistõttu elementaartöö $\Delta'A$ on negatiivne. Ruumala juurdekasv ΔV on sel juhul samuti negatiivne. Seega annab valem (96.1) töö õige avaldise gaasi ruumala igasuguste muutuste korral.

Kui gaasi rõhk p jääb konstantseks (selleks peab samaaegselt muutuma temperatuur), on gaasi töö paisumisel ruumalast V_1 ruumalani V_2

$$A_{12} = p(V_2 - V_1). \quad (96.2)$$

Kui aga gaasi rõhk paisumisel ei jää muutumatuks, kehtib valem (96.1) vaid küllalt väikeste ΔV väärtuste korral. Sel juhul peame ruumala lõplikele muutustele vastava töö arvutama kui elementaartööde (96.1) summa, s. o. võtma integraali:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (96.3)$$

Paragrahvis 93 öeldust on selge, et saadud seosed on rakendatavad vaid tasakaaluliste protsesside puhul.

Nii tuletatud töö valemid kehtivad tahkete, vedelate ja gaasiliste kehade igasuguste ruumalamuutuste korral. Et selles veenduda, vaatleme suvalise kujuga tahket keha, mis on asetatud vedelasse või gaasilisse keskkonda. Viimane avaldab ühesugust rõhku p keha pinna kõikides punktides (joon. 214). Oletame keha paisuvat nii, et tema pinna elementaartükid pindalaga ΔS_i nihkuvad vastavalt Δh_i võrra. Siis iga i -nda pinnatüki poolt tehtud töö $\Delta'A_i = p \Delta S_i \Delta h_i$. Keha töö on nende üksikute pinnatükikeste tööde summa:

$$\Delta'A = \sum \Delta'A_i = \sum p \Delta S_i \Delta h_i.$$

Tuues kõikide pinnatükikeste puhul ühesuguse p summamärgi ette ning arvestades, et $\sum \Delta S_i \Delta h_i$ on kogu keha ruumala juurdekasv ΔV , saame kirjutada

$$\Delta'A = p \Delta V.$$

Seega saime ka üldjuhul valemi (96.1).

Kujutame keha ruumala muutumise protsessi p, V -diagrammil (joon. 215). Elementaartööle $\Delta'A_i = p_i \Delta V_i$ vastab graafikul kitsa viirutatud riba pindala. Ilmselt on pindala, mille piiravad telg V , kõver $p = f(V)$ ning sirged V_1 ja V_2 , arvuliselt võrdne tööga, mille sooritab gaas, paisudes ruumalast V_1 ruumalani V_2 .

Kasutades avaldist (96.1) (diferentsiaalides), saame termodünaamika esimese printsiibi võrrandi (95.4) kirjutada kujul

$$d'Q = dU + p dV. \quad (96.4)$$

§ 97. TEMPERATUUR

Temperatuuri mõiste juurde jõuame järgmiste kaalutluste alusel. Kui mitu kokkupuutuvat keha on soojuslikus tasakaalus, s. t. ei vaheta energiat soojuse ülekande teel, siis omistatakse nendele kehadele ühesugune temperatuur. Kui soojuskontakti tekkimisel üks kehadeist annab teisele energiat soojuse ülekande teel, omistatakse esimesele kehale kõrgem temperatuur kui teisele. Mitmed kehadeomadused — ruumala, elektritakistus jms. — sõltuvad temperatuurist. Igaühte nendest omadustest võib kasutada temperatuuri kvantitatiivseks mõõtmiseks.

Viime temperatuuri mõõtmiseks valitud keha (termomeeterkeha) soojustasakaalu sulava jääga, omistame talle selles olekus temperatuuri 0° ning iseloomustame kvantitatiivselt seda keha omadust (temperatuuritunnust), mida kavatseme kasutada temperatuuri mõõtmiseks. Olgu niisuguseks tunnuseks valitud näiteks ruumala ning selle väärtus 0° juures V_0 . Seejärel viime sama keha soojustasakaalu atmosfäärirõhu all keeva veega, omistame meie kehale selles olekus temperatuuri 100° ning määrame sellele vastava ruumala väärtuse V_{100} . Oletanud, et valitud temperatuuritunnus (vaadeldavas näites ruumala) muutub temperatuuriga lineaarselt, saame olekus, milles keha ruumala on V , omistada talle temperatuuri

$$t = \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0} \cdot 100^\circ. \quad (97.1)$$

Niimoodi saadud temperatuuriskaala kannab, nagu teame, Celsiuse skaala nimetust. Valemiga (97.1) analoogilise avaldise saaksime ka siis, kui võtaksime temperatuuritunnuseks ruumala asemel mõne teise suuruse.

Gradueerinud termomeetri kirjeldatud viisil, saame kasutada seda temperatuuri mõõtmiseks, viies ta soojustasakaalu kehaga, mille temperatuuri tahame mõõta, ning määraes ruumala.

Võrreldes termomeetreid, milles on kasutatud erinevaid termomeeterkehi (näiteks elavhõbedat ja piiritust) või erinevaid temperatuuritunnuseid (näiteks ruumala ja elektritakistust), selgub, et termomeetrite näidud, mis langevad kokku 0° ja 100° puhul, ei ühti teistel temperatuuridel. Siit järeldub, et temperatuuriskaala üheseks määramiseks on vaja peale gradueerimisviisi leppida kokku ka termomeeterkeha ja temperatuuritunnuse valiku suhtes. Sellest, kuidas see valik nõndanimetatud empiirilise temperatuuriskaala loomisel tehakse, tuleb juttu järgmises paragrahvis. Ette rutates mainime, et termodünaamika teise printsiibi alusel on võimalik luua niisugune temperatuuriskaala, mis ei sõltu termomeeterkehast (vt. § 130). Seda nimetatakse absoluutseks temperatuuriskaalaks.

§ 98. IDEAALSE GAASI OLEKUVÖRRAND

Iga gaasihulga oleku määravad kolm parameetrit: rõhk p , ruumala V ja temperatuur t . Need on omavahel seaduspäraselt seotud, seega ühe parameetri muutumine kutsub esile ka teiste muutumise. Nimetatud seose võib esitada analüütiliselt funktsiooni

$$F(p, V, t) = 0 \quad (98.1)$$

kujul.

Avaldist, mis määrab seose mingi keha parameetrite vahel, nimetatakse selle keha olekuvõrrandiks. Järelikult on (98.1) antud gaasihulga olekuvõrrand.

Kui lahendame võrrandi (98.1) mingi parameetri, näiteks p suhtes, saame olekuvõrrandi teisel kujul:

$$p = f(V, t). \quad (98.2)$$

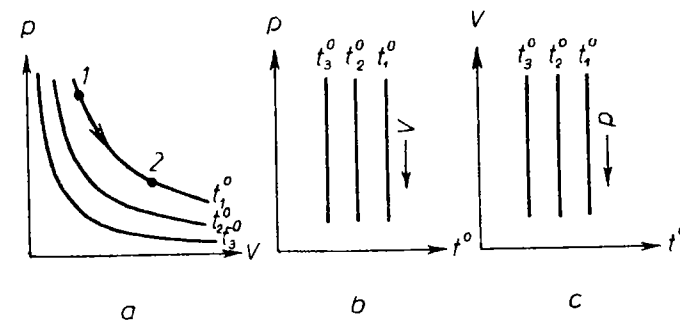
Koolikursusest tuntud Boyle'i-Mariotte'i ja Gay-Lussaci seadused annavad olekuvõrrandid juhtudel, kui üks parameeter ei muutu. Nii näiteks väidab Boyle'i-Mariotte'i seadus, et jääval temperatuuril muutub antud gaasihulga rõhk pöördvõrdeliselt ruumalaga. Analüütiliselt võib seda kirjutada järgmisel viisil:

$$pV = \text{const} \quad (t = \text{const}). \quad (98.3)$$

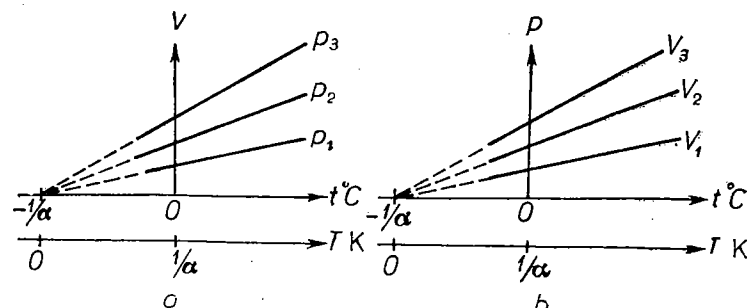
Uhele ja samale temperatuurile vastavate olekute rida kujutab p, V -diagrammil kõver, mille määrab võrrand (98.3), s. o. hüperbool. Igale temperatuuriväärtusele vastab oma kõver (joon. 216, a). Neid kõveraid nimetatakse isotermideks («iso» — ühesugune, võrdne).

Gaasi üleminekut ühest olekust teise jääval temperatuuril nimetatakse isotermiliseks protsessiks. Sellise protsessi korral liigub gaasi olekut kujutav punkt mööda isotermi.

p, t - või V, t -diagrammil kujutab isotermilist protsessi vastavalt p - või V -teljega paralleelne sirge. Need sirged on samuti isotermid. Kolmas parameeter V (vastavalt p) ei säilita oma



Joon. 216



Joon. 217

väärtust nende sirgete ulatuses, vaid kasvab liikumisel mööda sirget noolega näidatud suunas (joonis 216, b ja c).

Gay-Lussaci seaduse järgi muutub gaasi ruumala jääval rõhul temperatuuri muutumisel lineaarselt:

$$V = V_0(1 + \alpha t) \quad (p = \text{const}). \quad (98.4)$$

Jääval ruumalal on analoogiline sõltuvus rõhu ja temperatuuri vahel:

$$p = p_0(1 + \alpha t) \quad (V = \text{const}). \quad (98.5)$$

Nendes võrrandites on t Celsiusi skaala järgi mõõdetud temperatuur, V_0 — gaasi ruumala 0°C juures, p_0 — rõhk 0°C juures. Koefitsient α on mõlemas võrrandis ühesugune ning tema väärtus on $1/273 \text{ K}^{-1}$.

Jääval rõhul toimuvat protsessi nimetatakse isobaariliseks. Gaaside puhul kujutab niisugust protsessi V, t -diagrammil sirge (98.4) (joonisel 217, a kujutatud sirged vastavad erinevatele rõhu väärtustele). Seda sirget nimetatakse isobaariks. Märkime, et p, t - või V, t -diagrammil on isobaar vastavalt t - või V -teljega paralleelne sirge.

Jääval ruumalal kulgevat protsessi nimetatakse isokooriliseks. Joonisel 217, b on kujutatud isokoorid p, t -diagrammil.

Võrranditest (98.4) ja (98.5) järeldub, et kõik isobaarid ja isokoorid lõikavad t -telge ühes ja samas punktis, mille määrab tingimus

$$1 + \alpha t = 0,$$

kust

$$t = -\frac{1}{\alpha} = -273,15^\circ\text{C}.$$

Hakanud temperatuuri lugema sellest punktist, läheme Celsiusi temperatuuriskaalalt üle teisele skaalale, mida nimetatakse

¹ Täpsemalt $1/273,15 \text{ K}^{-1}$.

absoluutseks ehk Kelvini skaalaks.¹ Nagu edaspidi näeme, on absoluutisel temperatuuril, s.o. temperatuuril, mida loetakse absoluutse skaala järgi, sügav füüsikaline mõte.

Absoluutse temperatuuriskaala definitsiooni kohaselt on absoluutse temperatuuri T ja Celsiusi skaala järgi mõõdetud temperatuuri t vahel järgmine seos:

$$T = t + \frac{1}{\alpha} = t + 273,15. \quad (98.6)$$

Nii näiteks temperatuurile 0°C vastab $273,15 \text{ K}$. Temperatuuri 0 K nimetatakse absoluutseks nullpunktiks, sellele vastab Celsiusi skaala temperatuur $-273,15$ kraadi.

Teeme võrrandites (98.4) ja (98.5) ülemineku Celsiusi temperatuurilt absoluutsele. Selleks tuleb valemi (98.6) järgi asendada t temaga võrdse $(T - 1/\alpha)$ -ga.

$$V = V_0(1 + \alpha t) = V_0 \left[1 + \alpha \left(T - \frac{1}{\alpha} \right) \right] = \alpha V_0 T \quad (98.7)$$

ning analoogiliselt

$$p = \alpha p_0 T. \quad (98.8)$$

Nendest võrranditest järeldub, et

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (p = \text{const}), \quad (98.9)$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (V = \text{const}), \quad (98.10)$$

kus indeksid 1 ja 2 tähistavad suvalisi samal isobaaril (juhul (98.9)) või samal isokooril (juhul (98.10)) asuvaid olekuid.

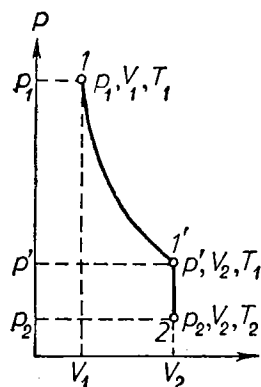
Boyle'i-Mariotte'i ja Gay-Lussaci seadused on ligikaudsed. Iga reaalne gaas allub seda täpsemalt võrranditele (98.3), (98.9) ja (98.10), mida väiksem on tema tihedus, s.t. mida suurem on ruumala. Vastavalt seostele (98.3) ja (98.9) kasvab ruumala nii rõhu vähenedes kui ka temperatuuri tõustes. Järelikult ei kehti Boyle'i-Mariotte'i ja Gay-Lussaci seadused väga madalatel temperatuuridel ja kõrgetel rõhkudel.

Gaasi, mis käitub täpselt nii, nagu võrrandid (98.3), (98.9) ja (98.10) ette näevad, nimetatakse ideaalseks. Ideaalne gaas on abstraktsioon. Iga reaalne gaas läheneb omaduste poolest ideaalsele sedamööda, kuidas väheneb tema tihedus.

Mõned gaasid, nagu õhk, lämmastik ning hapnik, on toatemperatuuril ja atmosfäärirõhul väga lähedased ideaalsele. Eriti lähedased on omadustelt sellele heelium ja vesinik.

Ühendanud Boyle'i-Mariotte'i ja Gay-Lussaci võrrandid, saame

¹ Selle skaala kraadi märgitakse tähega K.



Joon. 218

ideaalse gaasi olekuvõrrandi. Selleks võtame p, V -diagrammil kaks suvalist olekut, mille määravad parameetrid p_1, V_1, T_1 ja p_2, V_2, T_2 (joon. 218). Vaatleme üleminekuprotsessi olekust 1 olekusse 2, see koosneb isotermist $1-1'$ ja isokoorist $1'-2$. Oleku $1'$ temperatuur ühtib ilmselt oleku 1 temperatuuriga, ruumala olekus $1'$ on võrdne ruumalaga olekus 2. Rõhk p' on üldjuhul erinev nii p_1 -st kui ka p_2 -st.

Olekuid 1 ja $1'$ kujutavad punktid asuvad samal isotermil. Seepärast seose (98.3) järgi

$$p_1 V_1 = p' V_2.$$

Olekud $1'$ ja 2 asuvad samal isokooril. Järelikult seose (98.10) alusel

$$\frac{p'}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Elimineerinud nendest võrranditest p' , saame

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}.$$

Kuna olekud 1 ja 2 olid valitud täiesti suvaliselt, siis võib väita, et iga oleku puhul

$$\frac{pV}{T} = B, \quad (98.11)$$

kus B on antud gaasihulga puhul konstantne suurus.

Vastavalt Avogadro seadusele on kõikide gaaside ühe kilogramm-molekuli ruumala samades tingimustes (s.o. ühesuguse temperatuuri ja rõhu juures) ühesugune. Niinimetatud normaaltingimustes, s.t. temperatuuril 0°C ning rõhul 1 atm, on kilomooli mistahes gaasi ruumala $22,4 \text{ m}^3$.¹ Siit järeldub, et juhul kui gaasihulgaks on üks kilomool, on suurus B avaldises (98.11) kõikide gaaside puhul ühesugune. Tähistanud ühele kilomoolile gaasile vastava B väärtuse tähega R ning kilomooli ruumala V_{hm} , saame võrrandi (98.11) kirjutada kujul

¹ Paneme tähele, et normaaltingimustes on 1 m^3 -s

$$L = \frac{6,06 \cdot 10^{26}}{22,4} = 2,68 \cdot 10^{25} \text{ molekuli}$$

ning 1 cm^3 -s

$$L' = 2,68 \cdot 10^{19} \text{ molekuli.}$$

Arvu L (või L') nimetatakse Loschmidt'i arvuks.

$$\frac{pV_{hm}}{T} = R. \quad (98.12)$$

Seda võrrandit nimetatakse Clapeyroni võrrandiks. See seob ühe kilomooli ideaalse gaasi parameetreid ning on seega ideaalse gaasi olekuvõrrand. Tavaliselt kirjutatakse see võrrand kujul:

$$pV_{hm} = RT. \quad (98.13)$$

Suurust R nimetatakse universaalseks gaasikonstandiks. Selle väärtuse saame arvutada Avogadro seaduse alusel, teinud valemis (98.12) asendused $p = 1,01 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ (1 atm), $V_{hm} = 22,4 \text{ m}^3/\text{kmol}$, $T = 273 \text{ K}$:

$$R = \frac{1,01 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2} \cdot 22,4 \text{ m}^3/\text{kmol}}{273 \text{ K}} = 8,31 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}}.$$

Ühe mooli gaasi ruumala normaaltingimustes on $22,4 \text{ l}$. Minnes kilomoolilt moolile ning džaulidelt ergidele ja kaloritele, saame universaalsele gaasikonstandile järgmised väärtused:

$$R = 8,31 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 1,99 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}.$$

Mõnikord avaldatakse energia liiter-atmosfäärides. Nii saame suurusele R veel ühe väärtuse:

$$R = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22,4 \text{ l mol}^{-1}}{273 \text{ K}} = 0,0820 \frac{1 \text{ atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}.$$

Ühe kilomooli kohta kirjutatud võrrandilt on kerge üle minna võrrandile, mis kirjeldab suvalist gaasihulka massiga m . Selleks tuleb arvesse võtta, et sama rõhu ja temperatuuri juures on z kilomooli gaasi ruumala z korda suurem ühe kilomooli ruumalast: $V = zV_{hm}$. Korrutanud võrrandi (98.13) kilomoolide arvuga $z = m/\mu$ (m on gaasi mass, μ — selle gaasi kilomooli mass) ning asendanud $zV_{hm} = V$, saame

$$pV = \frac{m}{\mu} RT. \quad (98.14)$$

See ongi ideaalse gaasi olekuvõrrand, kirjutatult suvalise gaasihulga massiga m kohta. On ilmne, et sellest võrrandist tulevad võrrandid (98.3), (98.9) ja (98.10).

Lihtne seos ideaalse gaasi temperatuuri ja teiste parameetrite vahel meelitab kasutama ideaalset gaasi termomeeterainena. Kindlustanud ruumala konstantsuse ning kasutades temperatuuritunnusena rõhku, saame termomeetri, millel on ideaalselt lineaarne temperatuuriskaala. Edaspidi nimetame seda skaalat ideaalse gaasi temperatuuriskaalaks.

Praktiliselt on rahvusvahelise kokkuleppe kohaselt termomeeteraineks võetud vesinik. Vesiniku alusel võrrandi (98.14) abil loodud temperatuuriskaalat nimetatakse empiiriliseks temperatuuriskaalaks.