

IV pt. MOLEKULAARFÜSIKA JA TERMODÜNAAMIKA

51. Statistiline ja termodünaamiline meetod makroskoopiliste nähtuste kirjeldamisel

Makroskoopiliseks nimetatakse nähtust, milles osaleb väga suur arv mikroosakesi – aatomeid, molekule, elektrone, ioone jne. See arv on ettekujutamatu suur. Näiteks 1 cm³ õhus on normaaltingimustel $2,7 \cdot 10^{19}$ molekuli. Kas keegi suudab niisugust arvu ette kujutada? Selleks tuleb korraldada nende mingisugune loendamine. Näiteks kui võtta sellest 1 cm³ suurusest õhuampullist välja igas sekundis 100 miljonit molekuli, siis saab see tühjaks alles ligikaudu 9000 aasta pärast! Nii suure hulga osakeste liikumise kirjeldamisest mehaanika võtetega ei tule midagi välja. Seepärast peab kasutama uusi, mehaanikalistest täiesti erinevaid meetodeid. Ajalooliselt on välja kujunenud kaks teineteist täiendavat viisi: *termodünaamiline* ja *statistiline* või *molekulaar-kineetiline*.

Termodünaamika ehk üldine soojusõpetus on aksiomaatiline – see ehitatakse üles teatud põhiprintsiipidele või alustele. Need saadakse katseliste faktide üldistamise tulemusena. Siin aine siseehitusest praktiliselt ei räägita. Sama kehtib soojuse füüsikalise olemuse kohta. Soojus on mingi ainesisene liikumine, kuid missugune, seda ei konkretiseerita. Termodünaamika põhineb kolmel põhiseadusel või alusel ehk printsiibil. Kahe esimesega tutvutakse käesolevas kursuses.

Seevastu molekulaarfüüsika kasutab statistilist meetodit. See lähtub aine ehituse molekulaar-kineetilisest teooriast. Soojus on siin aatomite-molekulide korrapäratu liikumine. Kõik makroskoopiliste kehade omadused saadakse mitmesuguste

keskmistamise teel. Keskmistatakse üle suure molekulide arvu kehas ja saadakse nn. *statistilised keskmised*. Lähteandmeteks on molekulide konkreetsete omadused. Keskmistatud väärtused on seda täpsemad ja tõele lähedasemad, mida rohkem on osakesi süsteemis.

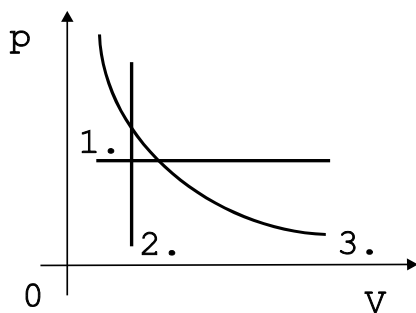
Seega on molekulaarfüüsika vähem üldine kui termodünaamika. Termodünaamikat võib rakendada igasuguse suurest arvust osakestest koosneva süsteemi jaoks. Osakeste konkreetsete omadused ei ole tähtsad. Osakeste suur arv annab süsteemile erilised omadused.

Molekulaarfüüsika täiendab termodünaamikat, võimaldab põhjendada tema printsiipe ja seletada mitmeid nähtusi, mida termodünaamika ei suuda teha. Siinkohal esitame ühe näite. Termodünaamiline süsteem, olles jäetud omaette, liigub alati mingi tasakaalu poole. Termodünaamika järgi jääks ta sellesse seisundisse lõpmata kauaks, kui vaid süsteemi väljastpoolt ei mõjutata. Seevastu molekulaarfüüsika ennustab juhuslike (iseeneslike) väljahüpete võimalikkust tasakaaluolekust. Niisuguseid nähtusi nimetatakse *fluktuatsioonideks*. Nii ei ole näiteks võimatu, et kõik auditoriumi õhu molekulid liiguksid järsku auditoriumi ühe nurga poole ja jätaksid meid õhupuuduse kätte, ainult et seesuguse sündmuse tõenäosus on ülimalt väike. Fluktuatsioonide tõenäosus on seda väiksem, mida rohkem on süsteemis osakesi. Ühe teooria järgi on isegi meie Universumi tekkimine üks fluktuatsiooniteooria teatud tasakaaluseisundist.

Termodünaamikas iseloomustatakse süsteemi nn. *termodünaamiliste parameetritega*. Nendeks on näiteks rõhk, ruumala, temperatuur, siseenergia, entroopia jne. Parameetrid määravad *süsteemi seisundi*, analoogiliselt sellega, kuidas mehaanikas seda teevad kehade koordinaadid ja kiirused. Termodünaamilised parameetrid on *makroskoopilised suurused*. Need saadakse suure arvu osakestega süsteemis vastavate *mikroskoopiliste parameetrite* keskmistamise teel. Üksikute molekulide või väikese molekulide arvuga süsteemi jaoks ei ole termodünaamilistel

parameetritel mõtet. Näiteks ei saa rääkida mõne molekuli puhul temperatuurist ja rõhust.

Süsteemi seisund muutub, kui muutuvad selle termodünaamilised parameetrid. Seisundi muutumist nimetatakse *protsessiks*. Seisund või protsess võib olla *tasakaaluline* ja *mittetasakaaluline*. Tasakaaluline on seisund, milles süsteem võib viibida lõpmatult kaua, kui vaid välistingimused seda lubavad. Ainult tasakaalulises seisundis on parameetrid täpselt määratavad. Järsu välismõjutuse tõttu läheb süsteem üle mittetasakaalulisse olekusse, milles parameetritel ei ole üldjuhul täpseid väärtusi. Kui aga välismõjutus on suhteliselt aeglane, siis muutuvad aeglaselt ka termodünaamilised parameetrid ja igal hetkel võib rääkida nende arväärtustest. Seepärast saab sellist protsessi vaadelda kui üksikute tasakaaluliste seisundite jada. See ongi tasakaaluline protsess.



Joon. 45

Tasakaalulisi protsesse saab kirjeldada graafiliselt (Joon. 45). Iga graafiku punkt vastab mingile ühele tasakaalulisele olekule kindla rõhu p , ruumala V ja temperatuuriga T .

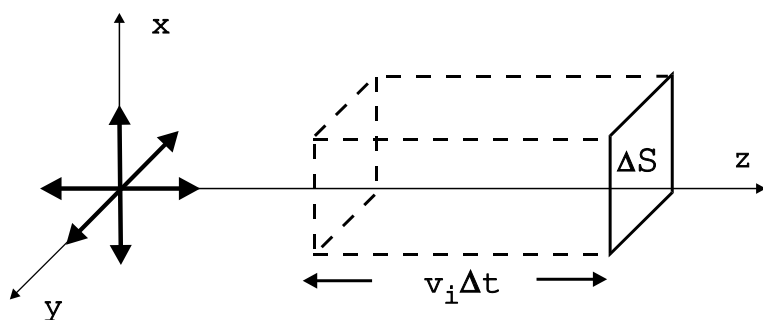
Tasakaalulises seisundis või protsessis valitseb parameetrite vahel kindel seos, mida nimetatakse vastavalt *oleku* ja *protsessi võrrandiks*. Üheks olekuvõrrandi näiteks on *ideaalse gaasi* oleku võrrand:

$$pV = \frac{m}{\mu}RT . \quad (89)$$

§ 8. Molekulaar-kineetiline teooria ja termodünaamika I alus

52. Molekulaar-kineetilise teooria põhivõrrand

Selle võrrandiga määratakse rõhk gaasis. Gaasi molekulid liiguvad kõikvõimalike kiirustega. Kui gaas on suletud paigalseisvasse anumasse, siis on kõik kiiruste suunad samaväärselt esindatud. Teisiti ei oleks gaasi liikumishulk 0. Gaasis peab molekule liikuma ühevõrra nii vasakule kui ka paremale, nii üles kui ka alla jne. Üksteisest sõltumatuid sihte on ruumis 3 ja suundi 6 (Joon. 46).



Joon. 46

Lihtsuse mõttes oletame, et molekulid liiguvad ainult näidatud 6 suunas. Siis on iga koordinaattelje suunas liikuvaid $1/6$ koguarvust. Olgu n mole-

kulide arv ruumiühikus. Neist osal, arvuga n_i , on kiirus v_i ($i = 1, 2, 3 \dots \infty$, lõpmatult palju erinevaid kiirusi). Järelikult on

$$n = \sum_{i=1}^{\infty} n_i .$$

z -telje suunas liigub siis igas ruumiühikus $n_i/6$ molekuli kiirusega v_i . Arvutame seinaelemendile ΔS aja Δt jooksul langevate molekulide arvu. Need on molekulid, mis asuvad seinaelemendile ehitatud risttahukas pikkusega $v_i \Delta t$ ja liiguvad z -telje

sihis:

$$\frac{1}{6}n_i v_i \Delta t \Delta S .$$

Molekulid põrkuvad seinalt tagasi ja annavad seinale impulsi $2mv_i$, kus m on molekuli mass (eeldame, et kõik molekulid on ühesuguse massiga). Üldimpulss on siis

$$\frac{1}{6}n_i v_i \Delta t \Delta S \cdot 2mv_i .$$

Ajauhikus üleantud impulss ehk seinale mõjuv jõud [vt. valemit (16)] on:

$$\frac{1}{3}n_i m v_i^2 \Delta S .$$

Jagades selle veel pinnatüki pindalaga ΔS , saame pinnaühikule mõjuva jõu ehk rõhu:

$$p_i = \frac{1}{3} m n_i v_i^2 .$$

Kuid see on ainult ühe kiirusega v_i liikuvate osakeste tekitatud rõhk. Kogurõhu saamiseks tuleb summeerida üle kõigi kiiruste:

$$p = \frac{1}{3} m \sum_{i=1}^{\infty} n_i v_i^2 = \frac{1}{3} m n \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i v_i^2}{n} .$$

Saadud murd tähendab *kiiruse ruudu keskväertuse* arvutamise eeskirja. Tähistame selle järgmiselt:

$$\overline{v^2} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{\infty} n_i v_i^2 . \quad (90)$$

Siin loetakse üles kõik molekulid (n_i), mis liiguvad ühe või teise kiirusega (v_i),

summeeritakse nende kiiruste ruudud ja tulemus jagatakse molekulide üldarvuga. See on aritmeetilise keskmise arvutamine. Korrutades kiiruse ruudu keskvaartust molekuli massi poole väärtusega ($m/2$), saame molekulide *keskmise kineetilise energia*:

$$\bar{w} = \frac{m\overline{v^2}}{2} . \quad (91)$$

Selle abil võime lõpuks kirjutada valemi

$$p = \frac{2}{3}n\bar{w} , \quad (92)$$

mis ongi *molekulaar-kineetilise teooria põhivõrrand*.

Gaasi rõhk on võrdeline molekulide keskmise kineetilise energiaga ja nende arvuga ruumalaühikus.

Tulemus on üsna täpne, kuigi eeldused olid olukorda äärmiselt lihtsustavad. Seepärast on esitatu ka sobiv näide statistilise meetodi võimekuse kohta.

53. Molekulide keskmise kineetilise energia ja gaasi absoluutse temperatuuri vaheline seos

See seos on tuletatav olekuvõrrandi (89) ja põhivõrrandi (92) abil. Neist saame

$$\frac{2}{3}n\bar{w} V = NRT ,$$

milles oleme tähistanud N -ga gaasi moolide arvu m/μ . nV on siin molekulide koguarv gaasis. Ühes moolis on neid siis

$$n_A = \frac{nV}{N} = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol} , \quad (93)$$

mis on tuntud universaalkonstant *Avogadro arv* [itaalia füüsik (1776-1856)]. Nii saame seose

$$\frac{2}{3}n_A\bar{w} = RT .$$

Edasi kasutame gaasi universaalkonstandi ja Avogadro arvu jagatist

$$k = \frac{R}{n_A} = \frac{8,31 \frac{J}{K \cdot mol}}{6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} , \quad (94)$$

mida nimetatakse *Boltzmanni konstandiks* [austria füüsik (1844-1906)]. Punktis 55 leiame, et universaalkonstant R on ühe mooli gaasi paisumise töö selle soojendamisel 1 K võrra jääva rõhu juures. Seda molekulide arvuga moolis jagades, saame töö, mida samas protsessis teeb keskmiselt üksainus molekul. See ongi Boltzmanni konstandi tähendus. Nii võime lõpuks kirjutada:

$$\bar{w} = \frac{3}{2}kT . \quad (95)$$

Molekulide keskmine kineetiline energia on võrdeline gaasi absoluutse temperatuuriga.

(95) on molekulide translatoorse liikumise kineetiline energia, sest rõhu valemi (92) tuletamisel arvestasime ainult seda liikumist. Molekulide pöörlev liikumine rõhku ei põhjusta, energiat aga omab küll. Seepärast on saadud tulemust tarvis üldistada. Osutub, et ka pöörlemise energia oleneb absoluutsest temperatuurist. Peale selle, kui molekul koosneb mitmest aatomist, siis võib sellel tekkida ka võnkuv liikumine. Katsed näitavad, et kõigi nende liikumiste keskmised energiad on võrdelised absoluutse temperatuuriga. Valemi (95) üldistamiseni jõuame sealse kordaja 3 tähenduse kaudu. See on translatoorsel liikumisel esinevate sõltumatute liikumiste arv (kolme ruumitelje sihis), mida nimetatakse ka *vabadusastmete arvuks*. Võrduse (95) järgi tuleb iga vabadusastme kohta keskmiselt energiat $\frac{1}{2}kT$. Osutub, et ka teiste sõltu-

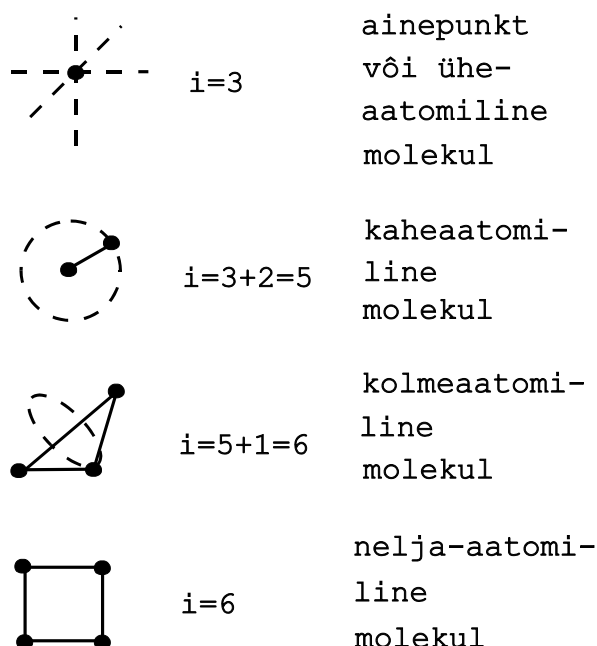
matute liikumiste energia on keskmiselt võrdne $\frac{1}{2} kT$ -ga. Üldenergia arvutamisel tuleb arvestada ka pöörleva ja võnkliikumise vabadusastmeid ja lisada 3-le nende arv. Kui öeldu õigeks osutub, siis kehtib nn. *energia vabadusastmete vahel võrdjaotatuse printsiip*. Seega võime üldjuhul (95) asemele kirjutada valemi

$$\bar{w} = \frac{i}{2} kT, \quad (95')$$

kus i on molekuli vabadusastmete arv.

Lisaks sõltumatute liikumiste arvu järgi määramisele võib kasutada ka järgmist vabadusastmete arvu määratlust.

Vabadusastmete arvuks nimetatakse sõltumatute koordinaatide arvu, mis on vajalik süsteemi täpse asendi määramiseks ruumis (Joon. 47).



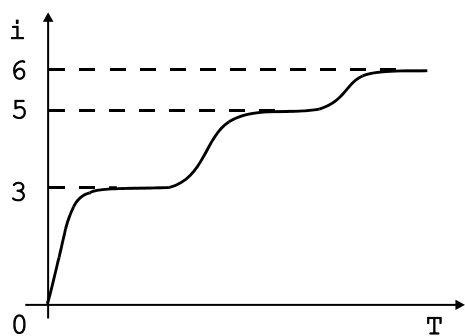
Joon. 47

Joonisel esitatu vastab jäikadele molekulidele. Temperatuuri kasvades võib molekulide pörkimisel tekkida molekulisisene aatomite võnkumine vastastikuse sideme sihis. Näiteks kaheaatomilisel molekulil lisandub üks võnkumise vabadusaste. Kuid võnkumise puhul (vt. punkti 38) muutuvad üheaegselt nii kineetiline kui ka potentsiaalne energia. Mõlemad omavad ühesugust keskmist väärtust. Seepärast saab valemiga (95') määrata ka molekuli kogu

mehaanilist energiat, kui võnkliikumise vabadusastmete arvu arvestada kahekordselt.

Tegelikult on i täisarvuline ainult kitsastes temperatuurivahemikes, sest va-

balt valitud temperatuuri juures ei ole siiski kõik liikumised võrdväärselt esindatud. Kõigist võtab molekul osa ainult kõrgel temperatuuril. Temperatuuri alanedes liikumiste energia ei kahane ühesuguselt. Mõned liikumised võivad juba varakult lakata. Kõigepealt kaob võnkliikumine. Kokkupõrgetel saadav energia ei ole enam küllaldane võnkumiste tekitamiseks. Öeldakse, et võnkliikumise *vabadusastmed külmuvad kinni*. Madalamal temperatuuril ei tule neid arvestada. Edasisel temperatuuri alanemisel kaob ka pöörlev liikumine. Kõige viimasena lakkab translatoorne. Kui aine vahepeal tahkestus, siis selleks translatoorseks liikumiseks on aatomite või molekulide võnkumine tahke keha ruumvõre sõlmedes. Absoluutse 0 temperatuuri juures (ligikaudu -273°C) on kõik vabadusastmed kinni külmunud. Seega i valemis (95') ei ole konstant, vaid üldjuhul temperatuurist olenev suurus. Tuleb veel arvestada, et i muutumine ei tähenda siiski ühe täisarvu asendumist teisega. See arv tähendab keskmist kõigi gaasi molekulide jaoks. Temperatuuri tõustes ei hakka mitte kõik molekulid järsku pöörlema ja hiljem võnkuma. Liikumisest osavõtvate arv kasvab temperatuuriga pidevalt. Seepärast suureneb ka i pidevalt, omades täisarvule lähedasi väärtusi ainult teatud temperatuurivahemikes, kus kõigi molekulide vastavat liiki liikumised on ühesugusel määral esindatud (Joon. 48).

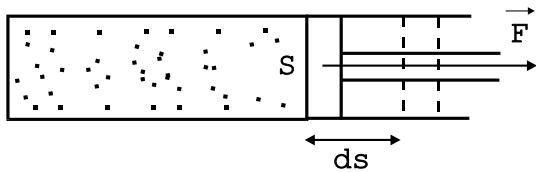


Joon. 48

Joonisel esitatu vastab kaheaatomilisele gaasile. Tasastel platoodel on i täisarv ja molekuli energia oleneb T -st täpselt võrdeliselt [vt. valemit (95')]. Platoode vahelisel alal aga oleneb ka i temperatuurist ja keskmise energia sõltuvus temperatuurist on keerulisem.

54. Gaasi töö. Soojushulk ja siseenergia

Asetame gaasi anumasse, milles see võib paisuda (Joon. 49). Gaas avaldab kolvile jõudu, mis on arvutatav rõhu ja pindala korrutise kaudu:



Joon. 49

$$F = p S .$$

Kui kolb nihkub elementaarnihke ds võrra, siis gaasi rõhk ja jõud praktiliselt ei muutu. Töö saame arvutada lihtsalt: Fds . See on elementaartöö, mille tähistame δA -ga:

$$\delta A = pS ds = p dV . \quad (96)$$

dV on gaasi ruumala muutus kolvi elementaarnihkel. Kogu töö gaasi paisumisel ruumalalt V_1 ruumalani V_2 on

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV . \quad (96')$$

Eest ära liikuvalt kolvilt tagasi põrkudes molekulid ei oma enam sama kiirust, millega nad kolvile langesid. Nende keskmine kineetiline energia on vähenenud, gaasi temperatuur on alanenud. Öeldakse, et gaas teeb tööd oma *siseenergia* arvel. Arvutatud töö mõõdabki siseenergia muutu.

Mis tahes keha siseenergiaks nimetatakse tema molekulide korrapärase liikumise kineetilise energia, vastastikuse mõju potentsiaalse energia ja molekulisisese energia summat.

Selle energia hulka ei kuulu korrapärase liikumise energia, näiteks gaasi kui terviku liikumisel koos anumaga. Sama võib öelda gaasi potentsiaalse energia kohta välises jõuväljas (näiteks gravitatsiooniväljas).

Valemist (96) selgub, et gaas teeb tööd ainult siis, kui ruumala muutub. Töö on positiivne ruumala kasvamisel ja negatiivne selle kahanemisel. Negatiivne töö

tähendab siseenergia kasvu. See esineb gaasi kokkusurumisel. Välisjõudude töö on siis positiivne. Seda tehakse mingi välise energiaallika kulul. Energia kandub sealt üle gaasile.

Gaasi siseenergia võib muutuda ka ilma tööd tegemata – *soojendamisel või jahutamisel*. Gaas viiakse kokkupuutesse temast kõrgemal või madalamal temperatuuril oleva keha. Kokkupuutepinnal esinevate molekulide kokkupõrgete tulemusena hakkavad külmema keha molekulid liikuma kiiremini ja soojema omad aeglasemalt. See tähendab energia üleminekut soojemalt kehalt külmemale. Vastavat ülekantavat energiakogust nimetatakse *soojuseks*.

Lisaks kirjeldatud viisidele võib energia ühelt kehalt teisele üle kanduda ka *soojuskiirguse* näol. Seda juhtu vaadeldakse kiirgusfüüsika osas, kaasaegse füüsika kursuses.

Tähistame soojushulka ja siseenergiat vastavalt tähega Q ja U . Kui siseenergia muutub nii soojendamise-jahutamise kui ka töö tulemusena, siis on siseenergia muutus võrdne gaasile antud soojushulga ja gaasi poolt sooritatud töö vahega:

$$U_2 - U_1 = Q - A . \quad (97)$$

See ongi *termodünaamika I põhiseadus, alus või printsiip*, mis ei tähenda midagi muud kui energia jäävuse seadust. Mõnikord kirjutatakse siin töö plussmärgiga. Siis tähendab A välisjõudude tööd, mida need jõud sooritavad gaasi ruumala muutes.

Tihti on tarvis vaadelda elementaarseid protsesse, kus siseenergia muutub lõpmatult väikese suuruse võrra. Sel juhul kirjutatakse termodünaamika I alus üles nii:

$$dU = \delta Q - \delta A . \quad (97')$$

Soojushulga ja töö ees ei saa kasutada diferentsiaali tähist. dA tähendaks A muutust. Kuid gaasi ühele seisundile või olekule ei saa omistada mingit töö väärtust ja rääkida selle muutumisest, kui gaasi seisund muutub. Olek ei määra mingit tööd. Sama

kehtib soojushulga kohta. Öeldakse ka nii, et

töö ja soojus ei ole keha oleku funktsioonid.

Teisiti on olukord siseenergiaga. Kui keha olek on täpselt määratud, siis on täpselt määratud ka selle siseenergia. Oleku muutumisel muutub ka U ja diferentsiaalses protsessis võib kirjutada dU . Viimases valemis kirjutatud soojushulk ja töö ei ole nende diferentsiaalid, vaid elementaarsed hulgad. Soojusest ja tööst saab rääkida ainult seoses mingi protsessiga. Väljend, et antud kehal on mingi hulk soojust, ei ole teaduslik. Kui keegi siiski nii räägib, siis on jutt siseenergiast, mitte soojusest.

Ideaalse gaasi siseenergia koosneb ainult molekulide liikumise kineetilisest energiast. Molekulide vastasmõju ei arvestata. Seepärast saab sel juhul siseenergiat arvutada lihtsalt. N mooli gaasi jaoks saame valemi (95') ja (94) abil:

$$U = N n_A \bar{w} = N n_A \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} NRT . \quad (98)$$

Kui ideaalse gaasi kogus ja temperatuur on teada, siis on teada ka selle siseenergia. See vastab ka ülalöeldule, et siseenergia on oleku funktsioon.

55. Soojus ja töö isoprotsessidel

Isoprotsessiks nimetatakse sellist oleku muutumist, milles mingi olekut iseloomustav parameeter jääb konstantseks.

Nimetus tuleneb kreeka eesliitest iso-, mis tähendab sama-, võrd-.

Isokoorilisel protsessil on $V = \text{const}$ (sirge 2 joonisel 45). Gaas asub jääva ruumalaga anumal. Muutub rõhk, kui muuta gaasi temperatuuri. Et ruumala ei muutu, siis gaas töö ei tee:

$$A = 0 .$$

Termodünaamika I aluse ja valemi (98) abil leiame:

$$Q = U_2 - U_1 = \frac{i}{2}NR(T_2 - T_1) . \quad (99)$$

See on analoogiline koolifüüsikast tuntud valemiga $Q = cm(t_2 - t_1)$. Massi asemel mõõdetakse ainekogust moolide arvuga ja erisoojuse asemele on tulnud avaldis

$$C_V = \frac{i}{2}R . \quad (100)$$

See on, järelikult,

soojushulk, mis kulub 1 mooli gaasi soojendamiseks 1 K võrra jääval ruumalal.

Seda nimetatakse *moolsoojuseks jääval ruumalal*.

Edasi vaatleme *isobaarilist protsessi* ($p = \text{const}$, sirge 1 joonisel 45). Töö valemist (96') saame

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1) . \quad (101)$$

Ruumala muutumisel saab rõhk konstantseks jääda ainult siis, kui muutub ka temperatuur. Arvutame sama töö temperatuuri muudu kaudu. Valemi (101) ja olekuvõrrandi (89) abil leiame:

$$A = N R (T_2 - T_1) . \quad (101')$$

Protsessi liigist olenemata on ideaalse gaasi siseenergia muutus ikkagi määratav valemiga (99) [vt. ka (98)]. Seepärast võime isobaarilise protsessi soojushulga arvutada nii:

$$\begin{aligned} Q &= U_2 - U_1 + A = \frac{i}{2}NR(T_2 - T_1) + NR(T_2 - T_1) ; \\ Q &= \frac{i+2}{2}NR(T_2 - T_1) . \end{aligned} \quad (102)$$

Kõrvutades seda jällegi keha soojendamiseks kuluva soojushulga valemiga, saame kirjutada:

$$C_p = \frac{i+2}{2}R = C_v + R . \quad (103)$$

S.o. *moolsoojus jääval rõhul*. Moolsoojusest jääval ruumalal erineb ta gaasi universaalkonstandi võrra. Jääval rõhul gaasi soojendades tuleb lisaks gaasi siseenergia suurendamisele kompenseerida ka gaasi paisumisest tingitud jahtumist. Ühe mooli siseenergia muutust mõõdab C_v , paisumise tööd aga R . Seega,

gaasi universaalkonstant R on töö, mida 1 mool gaasi teeb isobaarilisel paisumisel, kui seda soojendatakse 1 K võrra.

Valem (103) väljendab sedasama termodünaamika I alust (97), mis on kirjutatud ühe mooli gaasikoguse jaoks temperatuuri muutmisel 1K võrra jääval rõhul.

Kolmas isoprotsess on *isotermiline protsess* ($T = \text{const}$, 3. joon joonisel 45). Oleku võrrandist (89) leiame, et $pV = \text{const}$. Rõhk on järelikult pöördvõrdeline ruumalaga. Siseenergia valemist (98) näeme, et samas protsessis ideaalse gaasi siseenergia ei muutu: $U = \text{const}$. Seetõttu, termodünaamika I aluse järgi, protsessi töö võrdub gaasile antava soojushulgaga:

$$A = Q = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{NRT}{V} dV = NRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = NRT \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} ;$$

$$A = Q = NRT \ln \frac{V_2}{V_1} . \quad (104)$$

Saadud moolsoojuste valemid (100) ja (103) on õiged ainult nendes temperatuurivahemikes, kus $i = \text{const}$ (vt. graafikut joonisel 48). Seal on ka C_p ja C_v konstantne. Mujal see nii ei ole. Üldiselt ei kehti ka energia vabadusastmete vahel võrdjaotatuse seadus ja molekulide pöörleva liikumise ning võnkliikumise energia ei kasva pidevalt temperatuuri tõustes. Nende energiaseisundid on kvanditud,

mistõttu energia võib muutuda ainult hüppeliselt. Kõike seda tuleb täpsemas teoorias arvestada. Kvantefektid avalduvad kõige enam madalatel temperatuuridel. Seal leitaksegi moolsoojuste teistsugused sõltuvused temperatuurist. Vastavad täpsemad valemid tuletatakse kvantmehaanikas.

56. Adiabaatiline protsess

Adiabaatiliseks nimetatakse protsessi, milles termodünaamilisel süsteemil ei ole soojusvahetust ümbritseva keskkonnaga.

S.t.

$$Q = 0 .$$

Praktikas ei õnnestu süsteemi täielikult ümbritsevast isoleerida. Kuid tänu sellele, et soojusvahetus on suhteliselt aeglane protsess, võib seda tihti lugeda tühiseks kiiretes protsessides. Siis ongi protsess adiabaatiline.

Termodünaamika I alusest ja siseenergia valemist järgneb:

$$A = -(U_2 - U_1) = -\frac{i}{2}NR(T_2 - T_1) . \quad (105)$$

Adiabaatilises protsessis teeb gaas tööd oma siseenergia arvel. Töö on positiivne, kui temperatuur alaneb, siseenergia kahaneb. Sel juhul gaas paisub. Kokkusurumisel kehtib vastupidine – gaasi töö on negatiivne, siseenergia ja temperatuur kasvab.

Kuidas muutub rõhk ja ruumala? Nendevahelise seose leidmiseks lähtume I alusest diferentsiaalsel kujul (97'). Arvestame, et

$$\delta Q = 0 ; \quad \delta A = p dV ; \quad dU = \frac{i}{2}NR dT .$$

Antud juhul mittevajaliku temperatuuri muudu dT elimineerime olekuvõrrandi $pV =$

NRT abil, seda diferentseerides:

$$pdV + Vdp = NRdT .$$

Nii saame:

$$\begin{aligned} \frac{i}{2}(pdV + Vdp) &= -pdV ; \\ \left(\frac{i}{2} + 1\right)pdV + \frac{i}{2}Vdp &= 0 . \end{aligned}$$

Jagame võrrandit $i/2$ -ga ja tähistame

$$\gamma = \frac{i+2}{i} = \frac{C_p}{C_V} . \quad (106)$$

Siis saame

$$\gamma pdV + Vdp = 0 .$$

Korrutades võrrandit $V^{-\gamma}$ -ga, saame selle viia kujule

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

millest selgub, et see kujutab endast diferentsiaali korrutisest:

$$d(pV^{-\gamma}) = 0 .$$

Selle põhjal muutuvad rõhk ja ruumala adiabaatilisel protsessil nii, et

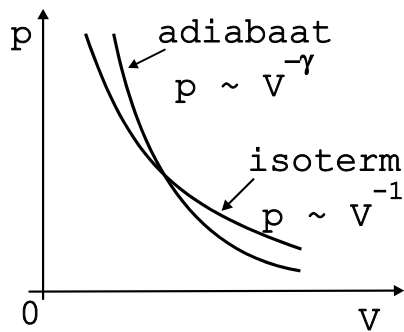
$$p V^{-\gamma} = \text{const} . \quad (107)$$

Kui ühes olekus on nende väärtused p_1 ja V_1 , teises p_2 ja V_2 , siis

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma . \quad (107')$$

Võrdleme seda sõltuvust vastava sõltuvusega isotermilisel protsessil ($pV = \text{const}$ ehk

$$p_1 V_1 = p_2 V_2)$$



Joon. 50

joonisel 50. Et $\gamma > 1$, siis adiabaatilisel protsessil muutub rõhk ruumala muutumisel kiiremini kui isotermilisel protsessil. See põhjendub järgmiselt. Isotermilisel jääb temperatuur muutumatuks gaasi soojendamise-jahutamise tõttu, adiabaatilisel aga mitte. Lisaks ruumala suurenemisele paisumisel langeb adiabaatilisel ka temperatuur. On kaks rõhku alandavat tegurit isotermilise protsessi ühe asemel. Seepärast alanebki rõhk adiabaatilisel paisumisel kiiremini

kui isotermilisel.

57. Maxwelli kiiruste jaotus

Nagu varem juba märkisime, on gaasi molekulide kiirustel kõik suunad võrdväärselt esindatud. Sama ei kehti aga kiiruse suuruse kohta. Ühtesid kiirusi esineb rohkem, teisi vähem. Täpsemalt näitab seda *kiiruste jaotusseadus*. Selle tuletas teoreetiliselt inglise füüsik James Maxwell (1831-1879).

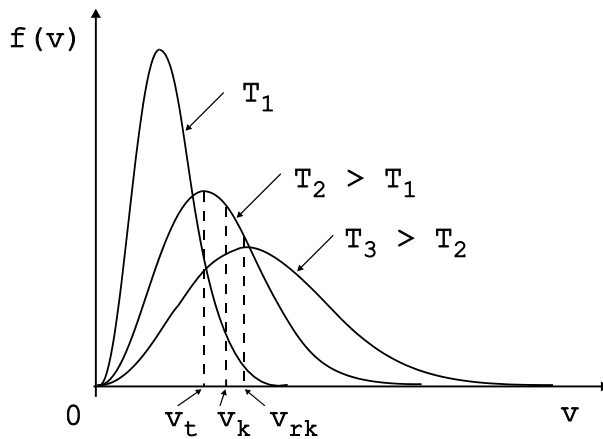
Mis on jaotusfunktsiooni füüsikaline tähendus? Olgu gaasil ühes ruumiühikus n molekuli. Eraldame nendest osa dn , mis omavad kiirusi vahemikust $v \div v + dv$. Jagame selle arvu kiirusvahemiku suurusega: dn/dv . Saame väljavalitud kiiruse v juures võetud kiiruste ühikvahemikku kuuluvate molekulide arvu. See moodustab kogu molekulide arvust osa $dn/dv/n$. Saadud tulemus oleneb ilmselt väljavalitud kiiruse arvvärtusest. Teisiti öeldes, on mingi funktsioon kiirusest $f(v)$. Seda nimetataksegi *jaotusfunktsiooniks*. Maxwell sai tulemuseks

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dv} = f(v) = Av^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (108)$$

Eespool öeldu põhjal:

f(v) näitab, missugune osa kõigist molekulidest liigub antud kiiruse v juures võetud ühikvahemikus.

Nagu näha, see oleneb kiirusest v, temperatuurist T ja molekuli massist m.



Joon. 51

Joonisel 51 on jaotusfunktsiooni kujutatud graafiliselt. Graafikud on joonistatud kolme erineva temperatuuri jaoks. Funktsiooni käitumist väikeste kiiruste juures määrab parabolise kasvamise tegur ($\sim v^2$), suurte puhul aga eksponentsiaalse kahanemise tegur $\sim \exp(-mv^2/2kT)$. Paigalseisvaid ja ülisuure kiirusega liikuvaid molekule praktiliselt ei ole olemas.

Kõige enam on mingi vahepealse kiirusega liikuvaid molekule.

Jaotusseaduse konstant A on määratav tingimusest, et

$$\int_0^{\infty} dn = n$$

– kõigisse kiirusvahemikesse kuuluvate molekulide arvude summa peab võrduma molekulide koguarvuga n. Sellest saame (108) abil tingimuse:

$$\int_0^{\infty} n f(v) dv = n \int_0^{\infty} f(v) dv = n$$

ehk

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1 . \quad (109)$$

Seega joonisel 51 kujutatud kõverate alune pindala on alati 1, olenemata temperatuurist. Temperatuuri tõustes liigub kõvera maksimumkoht suuremate kiiruste poole, jaotus muutub lamedamaks ja laiemaks. Maksimumkohale vastavat kiirust v_t nimetatakse *tõenäoiseimaks kiiruseks*. Sellise kiirusega liikuvaid molekule on gaasis kõige enam. Tingimusest $f'(v) = 0$ saab leida valemi

$$v_t = \sqrt{\frac{2kT}{m}} . \quad (110)$$

Jaotusfunktsioon võimaldab arvutada ka *keskmise kiiruse* v_k ja *ruutkeskmise kiiruse* v_{rk} (Joon. 51):

$$v_k = \bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} ; \quad (111)$$

$$v_{rk} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 f(v) dv} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} . \quad (112)$$

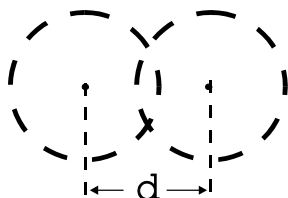
Viimane on kõige suurem kolme iseloomuliku kiiruse hulgas. See määrab molekuli keskmise kineetilise energia (vt. punkti 52). Kõige väiksem on v_t . Valemites esinevad kordajad reastuvad järgmiselt: $2 < 8/\pi < 3$.

Maxwelli jaotus vastab gaasi tasakaalulisele olekule. Kui gaas on sellest välja viidud, siis teatud aja möödudes muutub kiiruste jaotus molekulide omavaheliste

põrgete tulemusena jällegi tasakaaluliseks. Tasakaalu juures kehtib nn. *detailse tasakaalu printsiip*. Põrkumiste tõttu muudavad molekulid kiirusi, kuid antud kiirusega molekulide arv siiski ei muutu, sest mõnede teiste põrkumiste tulemusena tekib neid samal ajal niisama palju juurde kui kaduma läheb. Nii on iga kiiruse puhul. Printsiip kehtib ainult täielikus kaoses, ebakorrapärasel liikumises, süsteemi üldise tasakaalu puhul.

58. Molekulide efektiivne diameeter, keskmine vaba tee pikkus ja keskmine põrgete arv ajaühikus

Oma korrapäratul liikumisel põrkuvad molekulid tihti üksteisega. Seejuures lähenevad nad üksteisele teatud minimaalse kauguseni (Joon. 52). Seda kaugust d nimetataksegi molekuli *efektiivseks diameetriks* – s.t. neid vaadeldakse sellise läbimõõduga keradena. Tegelikult ei ole molekulil mingit teravat välispiiri olemas ja d oleneb gaasi temperatuurist. Kõrgemal temperatuuril on kiirused kokkupõrgetel keskmiselt suuremad ja molekulid lähenevad üksteisele enam, d on väiksem.



Joon. 52

Kahe järjestikuse põrke vahel molekul läbib mingi teepikkuse. Seda nimetatakse *vabaks teepikkuseks*. Vaba teepikkus on muutuv suurus. Mõnikord õnnestub molekulil läbida üsna pikk tee, enne kui ta uuesti põrkub. Teinekord toimub kaks järjestikulist põrget väga kiiresti. Kuid vaba teepikkuse keskmine väärtus, arvatuna üle suure hulga põrgete, on täiesti konstantne suurus. See muutub ainult siis,

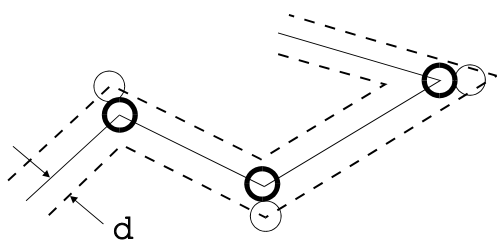
kui muutub gaasi olek. Keskmise vaba tee pikkuse $\bar{\lambda}$ saab arvutada keskmise kiiruse \bar{v} abil, kui on teada *keskmine põrgete arv ajaühikus* $\bar{\nu}$:

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{\nu}}. \quad (113)$$

Leiame \bar{v} . Selleks oletame esialgu, et kõik molekulid seisavad paigal peale ühe, mis liigub teiste vahel ja pörkub nendega (Joon. 53). Molekuli trajektoori ümber on joonistatud "silinder" raadiusega d , mis on molekuli efektiivne diameeter. Molekul pörkub ainult nende teiste molekulidega, mille keskpunktid jäävad joonistatud silindri sisse. Ühes sekundis molekul läbib teepikkuse \bar{v} . Sellel teel ta kohtub niisama pikas silindris olevate teiste molekulidega. Nende arv ongi pörgete arv ajaühikus:

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

– molekulide arvu gaasi ruumalaühikus korrutasime silindri ruumalaga.



Joon. 53

Arvestame nüüd, et ka teised molekulid liiguvad. Nendel on samuti keskmine viirus \bar{v} . Kuid konkreetsetel kiirustel on erisugused suunad. Seepärast on molekulide suhteline kiirus kokkupörkel keskmiselt niisugune, mille saame nende kiiruste liitmisel täisnurga all, mis on keskmine asend maksimaalse liitumise ja lahutumise asendi vahel. Suhteline kiirus on siis $\sqrt{2}$ korda suurem ühe molekuli keskmisest kiirusest. Nii saadakse õigeks tulemuseks

$$\bar{v} = \sqrt{2} \pi n d^2 \bar{v} . \quad (114)$$

Keskmise vaba tee jaoks saame:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} . \quad (115)$$

Kui temperatuur ei muutu, siis on n võrdeline rõhuga p (isotermiline protsess – ruumala on pöördvõrdeline rõhuga). Järelikult on $\bar{\lambda}$ pöördvõrdeline rõhuga. Toome näitena õhu molekulide keskmised vaba tee pikkused 0°C juures erinevatel rõhkudel:

p	760 mmHg	1 mmHg	0,01 mmHg	10^{-4} mmHg	10^{-6} mmHg
$\bar{\lambda}$	$7 \cdot 10^{-6}$ cm	$5 \cdot 10^{-3}$ cm	0,5 cm	50 cm	50 m

Kui gaasi molekulide vaba tee keskmine pikkus ületab anuma mõõtmed, milles gaas asub, siis öeldakse, et seal on *vaakum*. Seega ei tähenda "vaakum" täielikku tühjust. Näiteks 10^{-10} mmHg juures on õhu igas cm^3 -s veel miljoneid molekule.

Laboratoorses tingimustes on saavutatud vaakumeid suurusjärguga 10^{-12} mmHg, mis ei küüni looduses esinevate märksa kõrgemate vaakumiteni. Kosmilistes udukogudes on 10^{-14} ja tähtedevahelises muus ruumis keskmiselt 10^{-17} mmHg.

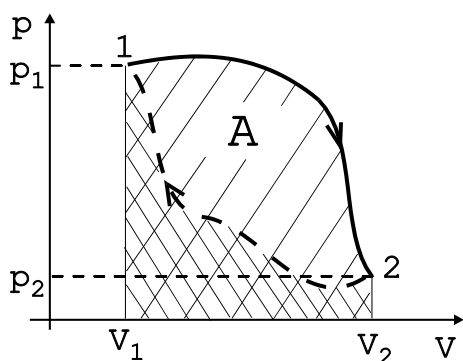
§ 9. Termodünaamika II alus (printsip)

59. Ringprotsess. Pööratav ja mittepööratav protsess

Protsessiks nimetasime gaasi üleminekut ühest olekust teise. Olgu joonisel 54 need olekud tähistatud punktidega nr. 1 ja 2. Punktidele vastab erinev rõhk, ruumala ja temperatuur. Ühest olekust teise võib gaas minna mitme protsessi tulemusena. Näiteks pideva joonega näidatud teed mööda. Sel juhul gaas paisub. Tehtav töö on [vt. valemit (96')]:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV .$$

Integraali väärtust kujutab joone alune pindala (viirutatud vasakule langevate joontega).



Joon. 54

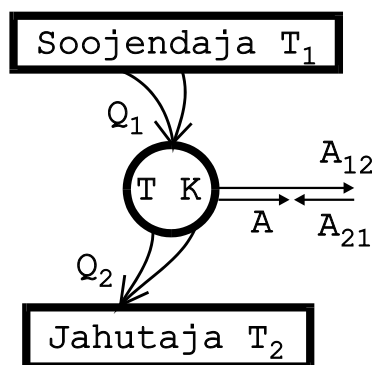
Olekust 2 võib gaas tagasi minna olekusse 1 mingi teise seaduspärasuse järgi (kriips-joon). Sel juhul surutakse gaasi kokku. Töö on negatiivne, kuid ikkagi võrdne joonistatud uue kõvera aluse pindalaga (viirutatud paremale langevate joontega). Kui see on A_{21} , siis kogu tööd

$$A = A_{12} + A_{21}$$

kujutab kinnise trajektoori poolt ümbritsetud joonise osa pindala – viirutatud pindalade vahe. Seda tööd võib vaadelda ühe protsessi tööna, milles gaas läks olekust 1 olekusse 2 ja sealt mööda teist teed tagasi algolekusse 1. Sellist protsessi nimetatakse *ringprotsessiks*.

Protsessi, milles gaas pärast mitmes vaheolekus viibimist pöördub tagasi algolekusse, nimetatakse ringprotsessiks.

Eespool öeldu põhjal on ringprotsessi töö võrdne seda protsessi pV-diagrammil kirjeldava kõveraga piiratud pinnaosa pindalaga.



Joon. 55

Praktikas realiseeruvad ringprotsessid *soojusmasinates* ja *külmutusmasinates*. Järgmisel joonisel 55 kujutame soojusmasina tööd skemaatiliselt. Töötav keha TK sooritab pidevalt ringprotsesse. Protsessi esimesel poolel $1 \rightarrow 2$ (Joon. 54) on TK kontaktis soojendajaga, saab sealt soojushulga Q_1 ja teeb paisudes tööd A_{12} . Teises pooles $2 \rightarrow 1$ on gaas kontaktis jahutajaga ja teda surutakse kokku. Protsessi tulemusena antakse jahutajale soojushulk Q_2 ja

tehakse tööd A_{21} . Kasuliku töö A saamiseks kulutatakse soojushulk Q_1 . Seepärast on masina kasutegur

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (116)$$

Murru lugeja teisendamisel kasutasime energia jäävuse seadust.

Külmutusmasin töötab analoogiliselt, kuid *pööratud ringprotsessi* järgi.

Pööratuks nimetatakse niisugust protsessi, mis kulgeb päripidisega võrreldes täpselt vastupidises suunas.

Kujutades kõiki joonisel 54 ja 55 näidatud nooli vastupidiste suundadega, saame külmutusmasina tööd kirjeldava skeemi. Sel juhul võetakse jahutajalt soojushulk Q_2 ja antakse soojendajale soojushulk Q_1 . Gaasi töö A on negatiivne (joonisel 55 suunatud TK poole), s.t. seadmega peab olema ühendatud mingisugune väline jõuallikas, mis paneb masina tööle. Soojendajale (külmkapi korral toa õhule) antakse üle soojushulk

$$Q_1 = Q_2 + |A|.$$

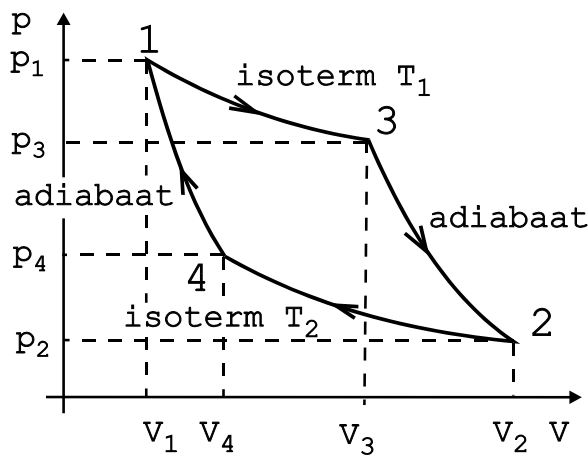
See tähendab, et külmkapp on toas ahju eest, mitte toa jahutaja.

Reaalsed protsessid ei ole tavaliselt täpselt pööratavad. Tegelikku protsessi ei saa muuta päripidisega vastupidiseks. Seda võib teha ainult ligikaudselt võttes ja mõningatel lihtsamatel juhtudel. Näiteks aurumasinat ei saa välise jõuallikaga muuta külmutusmasinaks ega külmkappi panna tööle soojusmasinana.

60. Carnot' ringprotsess ja selle kasutegur

Soojusmasin peab olema kohandatud kestvaks töötamiseks. Seepärast peab temas toimuv protsess olema *tsükliline*, s.t. ringprotsess. Iga reaalse soojusmasina tsükli kõver pV-diagrammil on üldiselt isesuguse kujuga. Võib arvata, et sellest sõltub ka masina kasutegur. Sest nagu selgus, oleneb kasulik töö tsükli kujust. Prantsuse füüsik Nicolas Carnot' (1796-1832) analüüsis soojusmasinate töötsükleid

ja sai põhjapanevaid tulemusi. Ta leidis enam-vähem reaalistest protsessidest koosneva tsükli, mille puhul soojusmasina kasutegur on suurim. See tsükkel kannab *Carnot' tsükli* ja vastav masin *Carnot' ideaalse soojusmasina* nime.



Joon. 56

Carnot' tsükkel koosneb kahest isotermist ja kahest adiabaadist (Joon. 56). Ideaalne soojusmasin töötab joonisel näidatud noolte suunas, külmutusmasin – vastupidises.

Tsükli töö jaguneb neljaks taktiks. Esimeses taktis $1 \rightarrow 3$ on gaas kontaktis soojendajaga ja saab soojushulga Q_1 (vt. joon. 55). Gaas paisub isotermiliselt, omades temperatuuri T_1 , mis on ka soojendaja temperatuuriks. Tehakse tööd [valem (104)]

$$A_{13} = Q_1 = NRT_1 \ln \frac{V_3}{V_1} .$$

Teises taktis $3 \rightarrow 2$ on soojendaja kõrvaldatud ja gaas paisub adiabaatilisel. Tehakse tööd [valem (105)]

$$A_{32} = C_V N(T_1 - T_2) .$$

Kolmandas taktis $2 \rightarrow 4$ jahutatakse gaasi ja surutakse kokku isotermiliselt. Gaas on kontaktis jahutajaga, omab selle temperatuuri T_2 , annab ära soojushulga Q_2 ja teeb tööd

$$A_{24} = -Q_2 = -NRT_2 \ln \frac{V_2}{V_4} .$$

Neljandas taktis $4 \rightarrow 1$ on gaas jahutajast eraldatud, selle kokkusurumine jätkub

adiabaatiliselt. Gaasi töö on

$$A_{41} = C_V N(T_2 - T_1) = -C_V N(T_1 - T_2).$$

Tsükli kogu töö jaoks saame

$$A = A_{13} + A_{32} + A_{24} + A_{41} = Q_1 - Q_2.$$

Sellise lõpptulemuse oleks võinud kirjutada otse termodünaamika I aluse põhjal, kuid nüüd saime teada ka vastavate soojushulkade arvutusvalemid. Need võimaldavad kasuteguri jaoks kirjutada [valem (116)]

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \ln \frac{V_2}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_3}{V_1}}.$$

Arvutame logaritmide suhte. Selleks kirjutame üles võrrandite süsteemi, kasutades vastavaid isothermide ja adiabaatide võrrandeid:

$$\begin{cases} p_1 V_1 = p_3 V_3 ; \\ p_4 V_4 = p_2 V_2 ; \\ p_1 V_1^\gamma = p_4 V_4^\gamma ; \\ p_3 V_3^\gamma = p_2 V_2^\gamma . \end{cases}$$

Elimineerime rõhu p_1 ja p_2 vastavate võrduste jagamise teel:

$$\begin{cases} \frac{V_1}{V_1^\gamma} = \frac{p_3}{p_4} \frac{V_3}{V_4^\gamma} ; \\ \frac{p_4}{p_3} \frac{V_4}{V_3^\gamma} = \frac{V_2}{V_2^\gamma} . \end{cases}$$

Edasi leiame

$$\frac{V_1}{V_1^\gamma} = \frac{V_4}{V_3^\gamma} \frac{V_2^\gamma}{V_2} \frac{V_3}{V_4^\gamma}; \quad \left(\frac{V_3}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_2}{V_4}\right)^{\gamma-1}$$

ehk

$$\frac{V_3}{V_1} = \frac{V_2}{V_4}.$$

Seega logaritmid taanduvad samuti välja ja

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (116')$$

Valem näitab, et kasutegur on seda suurem, mida suurem on soojendaja ja jahutaja temperatuuri vahe. Maksimaalne väärtus 1 saavutatakse ainult siis, kui $T_2 = 0$. Kuid sellist jahutajat ei ole põhimõtteliselt võimalik ehitada. Ühegi keha temperatuur ei saa olla püsivalt absoluutne 0, kui sellele antakse pidevalt soojust.

61. Termodünaamika II alus (printsip)

Carnot' masina kasutegur on ideaalse soojusmasina kasutegur. Iga reaalse oma on sellest väiksem:

$$\eta_{\text{reaalne}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (117)$$

Võrdus võib kehtida ainult Carnot' ideaalse masina puhul. Kuna ideaalse kasutegur ei saanud võrduda ühega, siis võrratuse tõttu ei saa ka reaalse masina kasutegur olla 1. Sajaprotsendilise kasuteguri puhul oleks $Q_2 = 0$ ja see tähendaks kogu soojendajalt saadud soojushulga Q_1 jäägitut muutumist tööks A . Eelöeldu põhjal ei ole see võimalik. Selline tõsiasi ongi *termodünaamika II aluseks või printsübiks*.

Igasugune soojusmasin, mille töö ainus tulemus on soojendajalt saadud kogu soojushulga jäägitu muutmine tööks, on võimatu!

Masinat, mis siiski peaks seda võimaldama, nimetatakse *II liiki igiliikuriks* või *perpetum mobileks*. Esimest liiki on igiliikur, mis teeb tööd mittemillestki. See on vastuolus termodünaamika I alusega ehk energia jäävuse seadusega. Sellest ka nimetus *I liiki igiliikur*. II liiki igiliikur ei ole küll vastuolus energia jäävuse seadusega, kuid on vastuolus termodünaamika II printsiibiga.

Teist printsiipi võib ka muul viisil sõnastada. Selleks on tarvis sisse tuua uus mõiste – *entroopia*. Kirjutame võrratuse (117) üles järgmisel kujul:

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} ;$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1} .$$

Et absoluutne temperatuur T_2 ja ülekantud soojushulk Q_1 on positiivne, siis võib võrratust nendega jagada-korrutada, ilma et võrratuse märk muutuks:

$$\frac{Q_2}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1}$$

ehk

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \geq 0 .$$

See avaldis ei tähenda midagi muud kui ühe suuruse

$$S = \frac{Q}{T} \tag{118}$$

muutu

$$S_2 - S_1 \geq 0 .$$

Suurust S hakati nimetama *taandatud soojushulgaks ehk entroopiaks*. Kehale antud soojushulk jagatakse üleandmise absoluutse temperatuuriga. Füüsiliselt tähendab see siis

soojushulka, mis tuleb ühe ülekandetemperatuuri kraadi kohta (J/K).

S_2 eelmises võrratuses tähendab jahutaja entroopia kasvu – see sai soojust, S_1 aga – soojendaja entroopia kahanemist (andis soojust). Töötava keha seisund taastub tsükli lõppedes, tema entroopia ei muutu. Seepärast võib öelda, et $S_2 - S_1$ tähendab kogu soojusmasina entroopia muutust, mis toimus ühe tsükli vältel. Järelikult $S_2 - S_1 \geq 0$ tähendab, et iga reaalse soojusmasina entroopia kasvab selle töö käigus. Entroopia kasvu seadus ongi termodünaamika II printsiibi teine sõnastus.

Igas reaalses suletud süsteemis kulgevad protsessid süsteemi entroopia kasvu suunas.

Selle seaduse paikapidavust on igakülgselt kontrollitud.

Teist liiki igiliikuri puhul, kus $Q_2 = 0$, on ka $S_2 = 0$ ja entroopia muutus oleks $-S_1$, s.t. negatiivne, sest $Q_1 > 0$ ja seega ka $S_1 > 0$. Soojusmasina entroopia kahaneks. Entroopia kasvu seadus oleks rikutud. Seesugune masin ei ole võimalik.

62. Entroopia ja süsteemi oleku tõenäosus

Olgu suletud süsteemil kaks võrdse energiaga seisundit. Asetame süsteemi ühte nendest ja jätame omaette. Kas süsteemis toimuvad protsessid viivad ta ühest seisundist teise või mitte? Kas see oleneb algolekust või ei esine millalgi üleminekut? Termodünaamika I printsiip ei võimalda nendele küsimustele vastata. Ta isegi ei põhjenda ülemineku protsesside vajalikkust. Süsteem võib ühtemoodi viibida nii ühes kui ka teises olekus. Energia on neis samasugune.

Võtame konkreetse näite. Süsteem koosnegu kahest kehast, mille algtempera-

tuurid olgu erinevad. Soojusvahetuse tõttu üks keha annab ära soojushulga Q_1 , teine saab juurde soojushulga Q_2 . Esimene printsiip nõuab, et $Q_2 = Q_1$, kuid ei ütle midagi protsessi kulgemise suuna kohta – kas see soojushulk läks soojemalt kehalt külmemale või vastupidi. Süsteemi koguenergia nendel juhtudel ei muutu ja mõlemad protsessid on energia jäävuse seaduse seisukohalt ühtemoodi võimalikud. Tegelikult esineb aga alati soojuse üleminek soojemalt kehalt külmemale.

Arvutame entroopia muutuse. Et soojuse ülekandumise protsessis keha temperatuur muutub pidevalt, siis tuleb lähtuda diferentsiaalsest entroopia muutusest

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

ja seda integreerida. Kogu süsteemi entroopia muutus on esimese keha entroopia kahanemise (andis soojust) ja teise kasvu (sai soojust) vahe:

$$-\int_0^{Q_1} \frac{\delta Q}{T_1} + \int_0^{Q_1} \frac{\delta Q}{T_2} = \int_0^{Q_1} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \delta Q \geq 0.$$

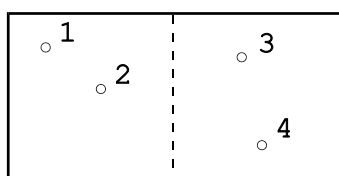
Entroopia kasvu seaduse järgi peab see muutus olema positiivne. On näha, et integraal saab omada positiivset väärtust ainult siis, kui kogu protsessi vältel on keskmiselt võttes $T_2 < T_1$ – soojus läheb üle soojemalt kehalt külmemale. Vastupidisel juhul oleks entroopia kasv negatiivne ehk see kahaneks. Seega võimaldab termodünaamika II printsiip otsustada, millises suunas võivad protsessid vaadeldavas süsteemis kulgeda, millises mitte.

Mille poolest need kaks süsteemi seisundit teineteisest erinevad? Miks toimub üleminek ühest teise, aga mitte vastupidi? Ja miks on üleminek üldse vajalik? See saab selgemaks, kui anname entroopia kasvu seadusele statistilise tõlgenduse.

Isene hooleks jäetud süsteem läheb üle vähem tõenäosest olekust enam tõenäosesse olekusse.

Milline olek on rohkem, milline vähem tõenäone? Sellele küsimusele vastab statistika nii:

enam tõenäone on see süsteemi olek, mille realiseerumisviiside arv on suurem.



Joon. 57

Võtame järgmise konkreetse näite (Joon. 57).

Anumas on 4 molekuli. Jaotame anuma mõttes poolleks. Vaatleme 5 võimalikku gaasi olekut anumas ja määrame nende *realiseerumisviiside arvu*. Tulemused on esitatud tabeli kujul järgmisel leheküljel.

Saime kokku $2^4 = 16$ erinevat olekute realiseerumisviisi. Nendest 6 on sellised, milles molekulide arv on anuma pooltes võrdne. See olek on ka kõige tõenäosem. Tõenäosuseks on $6/16 = 3/8$. Olek, kus ühes anuma pooles on 1 ja teises 3 molekuli, omab tõenäosust $4/16 = 1/4$ jne. Oleku realiseerumisviiside arvu W nimetatakse selle *termodünaamiliseks tõenäosuseks*. See tõenäosus ei ole normeeritud 1-le, tavaliselt on see väga suur arv.

Austria füüsik Ludvig Boltzmann näitas, et

süsteemi entroopia on võrdeline tema oleku termodünaamilise tõenäosuse logaritmiga:

$$S = k \ln W . \quad (119)$$

Võrdeteguriks k on meile juba varem tuntud Boltzmanni konstant. See valem on ka graveeritud L. Boltzmanni hauakivile ühel kalmistul Wienis.

Seega tähendab entroopia kasvamine sellist protsessi süsteemis, mille tulemusena süsteem läheb üle väiksema termodünaamilise tõenäosusega olekust suurema tõenäosusega olekusse. Vastupidine protsess ei ole suletud süsteemis võimalik.

Olek		Realiseerumisviisid		
Molekule vasakul	Molekule paremal	Vasakul molekulid	Paremal molekulid	Reliseerumisviiside arv
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

Esitatud põhimõtet võib väljendada veel *korrapärase ja korrapäratu liikumise* mõiste abil. Soojuslik liikumine on täiesti korrapäratu liikumine, mehaaniline aga kõige korrapärasem. II liiki igiliikur oleks masin, mis muundaks soojuse, korrapäratu liikumise, jäägitult tööks – korrapäraseks mehaaniliseks liikumiseks. See on võimatu. Igas suletud süsteemis peab korrapäratu lõppkokkuvõttes kasvama, mitte kahanema. Korrapäratu on enam tõenäone kui korrapärasus.

Samasuguse mõttekäigu rakendamine kogu Universumile põhjustas filosoofias "maailma soojussurma" idee tekkimise – lõppude lõpuks jääb siin maailmas järele

ainult soojuslik liikumine. Kõik korrapärased liikumisvormid kaovad. Kuid ei ole tõestatud, et Universum on suletud süsteem. Seadus kehtib ainult sellises süsteemis.

SISUKORD

1. Füüsika aine.....	3
----------------------	---

I pt. KLASSIKALISE MEHAANIKA FÜÜSIKALISED ALUSED

2. Mehaanika ja selle jaotus. Klassikaline mehaanika.....	6
3. Klassikalise mehaanika aegruum.....	7

§ 1. Ainepunkti kinemaatika

4. Ainepunkti kiirus.....	10
5. Ainepunkti kiirendus.....	13
6. Ringliikumine. Nurkkiirus ja -kiirendus.....	17
7. Pöörlemist kirjeldavate suuruste vektoriseloome.....	19
8. Tahke keha kulgev ja pöörlev liikumine.....	21

§ 2. Ainepunkti ja tahke keha translatoorse liikumise dünaamika

9. Inertsiseadus ja inertsiaalsed taustsüsteemid.....	22
10. Liikumishulk, jõud ja impulss. Newtoni II seadus.....	24
11. Ainepunktide süsteemi dünaamika. Newtoni III seadus.....	25
12. Liikumishulga ehk impulsi jäävuse seadus.....	29
13. Töö kõverjoonelisel liikumisel.....	30
14. Kineetiline energia.....	33

15. Vektorväli.....	34
16. Töö tsentraalse jõu väljas.....	36
17. Mehaanilise energia jäävuse seadus.....	38
18. Potentsiaalse energia ja jõu vaheline seos.....	39
19. Gradiendi füüsikaline tähendus.....	41
20. Absoluutselt elastne tsentraalpõrge.....	43
21. Mitteelastne tsentraalpõrge.....	46

§ 3. Pöördliikumise dünaamika

22. Jõumoment ja impulsimoment.....	48
23. Inertsimoment.....	51
24. Pöördliikumise dünaamika põhiseadus.....	53
25. Impulsimomendi jäävuse seadus.....	55
26. Pöörleva keha kineetiline energia.....	56

II pt. ERIRELATIIVSUSTEOORIA ELEMENTE

§ 4. Relativistlik kinemaatika

27. Galilei relatiivsuspriintiip.....	59
28. Erirelatiivsusteooria postulaadid.....	61
29. Lorentzi teisendused.....	63
30. Samaaegsus.....	65
31. Ajavahemike ja pikkuste suhtelisus. Intervall.....	68
32. Kiiruste liitmise relativistlik valem (kiiruse teisendamine).....	70

§ 5. Relativistlik dünaamika

33. Relativistlik impulss ja mass.....	73
34. Relativistlik kineetiline energia.....	76
35. Üldrelatiivsusteooriast.....	79

III pt. VÕNKUMISED JA LAINED

§ 6. Võnkumised

36. Harmooniline võnkumine.....	81
37. Vedrupendel. Matemaatiline ja füüsikaline pendel.....	85
38. Harmoonilise võnkumise energia.....	89
39. Samas sihis toimuvate võnkumiste liitmine.....	90
40. Tuiklemine.....	93
41. Ristuvates sihtides toimuvate võnkumiste liitmine.....	94
42. Sumbuvad võnkumised.....	97
43. Sundvõnkumine. Resonants.....	101
44. Sundvõnkumise faas.....	104

§ 7. Lained

45. Võnkumise levimine keskkonnas. Rist- ja pikilainetus.....	106
46. Sfääriline ja tasapinnaline laine	108
47. Lainete diferentsiaalvõrrand. Superpositsiooniprintsiip.....	110
48. Lainete interferents.....	113
49. Seisvad lained.....	114
50. Lainepakett. Faasi- ja grupikiirus.....	117

IV pt. MOLEKULAARFÜÜSIKA JA TERMODÜNAAMIKA

51. Statistiline ja termodünaamiline meetod makroskoopiliste nähtuste kirjeldamisel.....	120
--	-----

§ 8. Molekulaar-kineetiline teooria ja termodünaamika I alus

52. Molekulaar-kineetilise teooria põhivõrrand.....	123
53. Molekulide keskmise kineetilise energia ja gaasi absoluutse temperatuuri vaheline seos.....	125
54. Gaasi töö. Soojushulk ja siseenergia.....	129
55. Soojus ja töö isoprotsessidel.....	131
56. Adiabaatiline protsess.....	134
57. Maxwelli kiiruste jaotus.....	136
58. Molekulide efektiivne diameeter, keskmine vaba tee pikkus ja keskmine põrgete arv ajaühikus.....	139

§ 9. Termodünaamika II alus (printsip)

59. Ringprotsess. Pööratav ja mittepööratav protsess.....	141
60. Carnot' ringprotsess ja selle kasutegur.....	143
61. Termodünaamika II alus (printsip).....	146
62. Entroopia ja süsteemi oleku tõenäosus.....	148