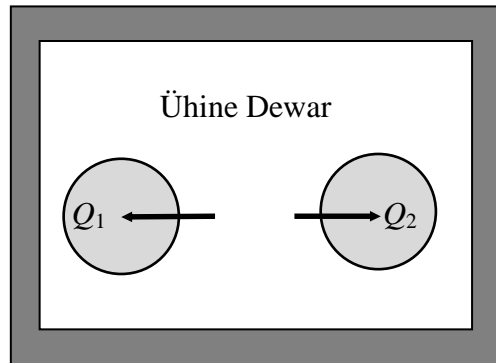


Küsimus: kas võiks defineerida Q kui energiabilansi täienduse:



$Q = A + \Delta U$ ja kuulutada ta mittefundamentaalseks füüsikaliseks suuruseks? Termodünaamika esimese seaduse traditsiooniline võrrand oleks sellega degradeeritud soojushulka defineerivaks kokkuleppeks mida ei saa käsitada kui loodusseadust. Meenutame üht

varasemat mõttelist katset. Kuna soojushulk ei ole nüüd fundamentaalselt defineeritud, ei saa enam otseselt väita, et $Q_1 = -Q_2$. Soojushulkade suhet saab uurida ainult eksperimentaalselt. Kui katsed tõestavad, et soojushulkade absoluutväärtused on alati võrdsed, on viimane väide käsitatav kui loodusseadus. See on sisu poolest sama kui termodünaamika esimene seadus. Niiviisi lisandus veel üks termodünaamika esimese seaduse sõnastamise võimalus. Kõik on korrektne kuid veidi harjumatu ja rakendamiseks ebamugav.

Kui soojushulka mõõdetakse tööühikutes, siis on $c_J = 1$ ja termodünaamika esimese seaduse võrrandit võib kirjutada ühel alljärgnevatel kujudest:

$$\Delta U = Q - A \quad Q = \Delta U + A \quad \delta Q = dU + \delta A.$$

Lühikokkuvõte.


Siseenergia U on süsteemi olekuga määratud varu, mida mõõdetakse kokkuleppelise algoleku suhtes. Töö A ja soojushulk Q on ülekantava energia hulga mõõdud ja kumbki neist ei kirjelda süsteemi olekut ega ole tõlgendatav kui varu. Siseenergia on olekufunktsioon, töö ja soojushulk aga protsessifunktsioonid. Töö loetakse kokkuleppeliselt positiivseks siis, kui energia suundub süsteemist välja, soojushulk aga siis, kui energia suundub süsteemi sisse. Soojushulka mõõdetakse tavaliselt töö ühikutes. Energiabilansi ehk termodünaamika esimese seaduse võrrand on seetõttu: $\Delta U = Q - A$.

4. TEMPERATUUR

4.1. Termodünaamiline tasakaal

Mehaanikas on tasakaalu tingimus potentsiaalse energia miinimum. Isoleeritud termodünaamilise süsteemi $U = \text{const}$ ja tasakaalu tingimuse formuleerimisel ei piisa ainult energia mõistest.

Empiiriline tasakaalustumise protsess ja selle aeg.

 Pigi voolamine, vasevitrioli difusioon.

Tasakaalu tinglikkus, metastabiilsed olekud, *väävli modifikatsioonid*.

Vaatleme ainult tasakaalulisi süsteeme.

Kvaasistaatiline protsess: protsessi aeg \gg tasakaalustumise aeg.

Termodünaamika kui stoppkadritest koosnev kinofilm.

4.2. Temperatuuri mõiste

Tasakaaluliste süsteemide paarikaupa ühendamise katsetes võib binaarsesse relatsiooni võtta need paarid, mis osutuvad kohe pärast ühendamist tasakaalulisteks. Selline relatsioon osutub ekvivalentseks. Vastava füüsikalise suuruse nimi on temperatuur.

NB! Temperatuuri subjekt on süsteem ja ainult tasakaaluline süsteem. Millegi muu jaoks pole võimalik temperatuuri määrata. Küsimused:

- Mille temperatuuri näitab kraadiklaas?
- Mida mõeldakse kui räägitakse temperatuurist mingis punktis?
- Mida tähendab ebahomogeenne temperatuur? (süsteem peab olema liigendatud alamsüsteemideks).

Esialgu oskame me temperatuuri mõõta ainult nimeskaalas. Küsimus: kuidas oleks võimalik mingit konkreetset nimeskaalat realiseerida?

4.3. Termodünaamika teine seadus


Soojusülekande suunda saab määrata energiakao mehaanilise kompenseerimise teel. Katsete tulemus: termodünaamiliste süsteemide kontakteerimisel algava soojusülekande suund on süsteemide hulgas transitiivne.

Transitiivsus lubab defineerida järjestuse relatsiooni ja realiseerida temperatuuri järjeskaala. Võrdlus Mohsi skaalaga.

Termodünaamika teise seaduse üks võimalik formulatsioon: tasakaalulised termodünaamilised süsteemid on järjestatavad soojusülekanne suuna järgi.

Lühem sõnastus: temperatuuri väärtused on järjestatavad.

4.4. Paisumistermomeetrid

 Termomeetrite valik. Ajalugu vt. <http://www.ut.ee/REAM/Ilmalugu.htm>.

Katse näitab, et vedelike paisumisel on ruumalade ehk pikkuste järjestus reeglina kooskõlas süsteemide järjestusega soojusülekanne suuna järgi. Igal reeglil on erandeid. Ülesanne: nimetage tuntuim erand.

Termomeetritelised vedelikud: elavhõbe, piiritus, toluool (lubab mõõta – 100°C).

Celsiuse ettepanek ja skaala. Skaala sõltuvus vedeliku valikust.

4.5. Ideaalne gaas

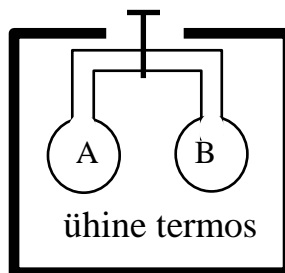
Empiiriline kogemus: kõik hõredad gaasid käituvad füüsikaliselt ühtviisi. Ideaalseks nimetatakse gaasi, mis rahuldab:

1. Boyle-Mariotte'i tingimust: konstantsel temperatuuril $pV = \text{const}$.
2. Joule'i tingimust: siseenergia sõltub ainult temperatuurist.

NB! Tingimuste kontrollimiseks

piisab temperatuuri nimeskaalast.

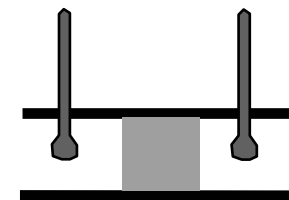
Gay-Lussaci katse 1807:



Joule'i ja W. Thomsoni katsed 1852-1862.

Tulemused:

vesiniku puhul väike temperatuuritõus, teistel gaasidel langus.



4.6. Gaastermomeeter ja Clapeyroni võrrand

 Gaastermomeeter.

Boyle-Mariotte'i tingimus: $pV = c \times m$.

Millest sõltub võrdetegur c ? Gaasi koostisest ja temperatuurist.

Avogadro katsed: võrreldakse erinevaid gaase samal temperatuuril

Tulemus: $c \sim 1/\mu$ ehk $pV = \frac{m}{\mu} c_2 = n c_2$, kus $c_2 = f(\text{temperatuur})$.

μ on molaarmass, mille mõõtühik on kg / mol. Mool (lühend mol) on SI põhiühik aine hulga n mõõtmiseks. Aine hulga mõiste erineb massi mõistest: siin pole oluline ei inerts ega raskusjõud, vaid molekulide arv. Üks mool on aine hulk, mis sisaldab niimitu osakest, kui mitu aatomit sisaldab 0.012 kg isotoopi ^{12}C .

NB: NL standard (GOST) lahkes rahvusvahelisest standardist ja selles käsitleti põhiühikuna rahvusvahelise põhiühiku kordset 1 kmol = 1000 mol.

Loomulik idee: valime C_2 temperatuuri mõõduks. Skaala reguleeritavuse huvides on parem valida temperatuuri mõõduks mingi C_2 – ga võrdeline suurus ja kirjutada $C_2 = R\tau$. Tegur R valitakse nii, et saada sobiv skaalajaotis. Empiiriline kogemus: selleks, et $\tau_{\text{vee keemine}} - \tau_{\text{jää sulamine}} = 100$ kraadi, peab valima

$$R = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{kraad} \times \text{mol}}.$$

Niiviisi arutledes näib võrrand $pV = nR\tau$ olevat temperatuuri definitsioon.

NB: Temperatuuri p.4.2-4. mõttes tähistatakse allpool sümboliga t . Clapeyroni võrrandiga defineeritud gaasitemperatuur on uus füüsikaline suurus, seepärast ka uus tähistus τ ja nimi *gaasitemperatuur*. Peatüki algul defineeritud temperatuuri ja gaasitemperatuuri vaheline seos jääb esialgu vastuseta küsimuseks.

Küsimused:

- Kas Clapeyroni võrrand esitab loodusseadust või kokkulepet?
- Kui kokkulepet (temperatuuri definitsiooni), kuidas peaks siis formuleerima termodünaamika teist seadust?

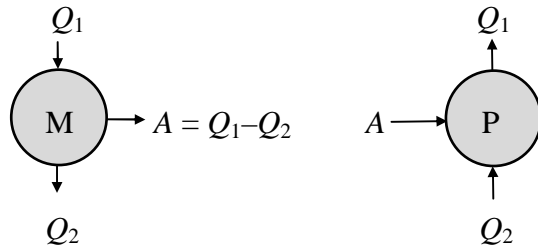
4.7. Soojusjõumasin, soojapump ja pööratav soojusmasin



Soojuse muutmine tööks.



Soojaõhumasin soojapumba ja jõumasinana.



$$\text{Kasutegur } \eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad \text{Kahjutegur } \lambda = 1 - \eta = \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$\text{Soojussuhe} = 1 / \lambda.$$

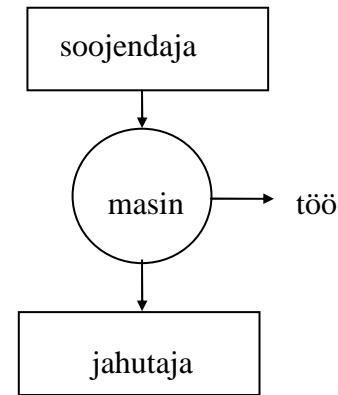
Küsimus: mida nimetada soojapumba kasuteguriks?

$$\text{Kas } \eta_s = Q_1 / A \text{ või } \eta_k = Q_2 / A ?$$

NB! Energia jäävuse seadus ei sea kasuteguritele mingeid piire!

Võib rääkida masina kvalitatiivsest ja kvantitatiivsest pööramisest.

Pööratavaks masinaks nimetatakse kvantitatiivselt pööratav masinat, mille energeetilised suhted (A/Q_1 , Q_2/Q_1) ei sõltu töötamise suunast.

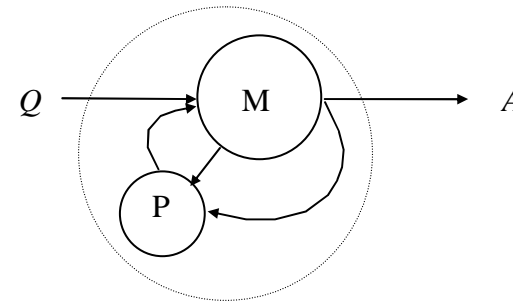


Soojusreservuaari mõiste ja universaalmasina mudel

Kokkulepped soojendaja ja jahutaja kohta.

4.8. Teist liiki perpetuum mobile

Soojusjõumasin, mis tarbib soojust, kuid ei eralda seda. Tehniline idee: eralduv soojus tuleks jahutajast soojendajasse tagasi suunata:



Meresoojusjõumasin (tehniline idee: vedelõhu aurumasin).

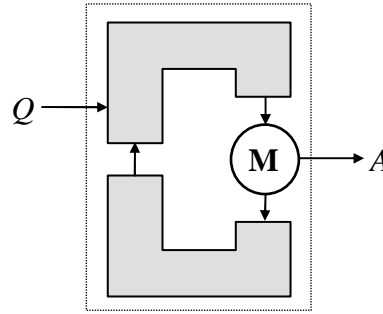
Kontrolltöö ülesanne: kui palju jahtuks ookean aastas, kui inimesed võtaks kogu tarviliku energia mereveest?

4.9. Termodünaamika teise seaduse käsitusi

Ostwald: teist liiki perpetuum mobile on võimatu.

Clausius: Soojus ei saa iseeneslikult külmemalt kehalt soojemale üle kanduda

Mis juhtuks, kui saaks?

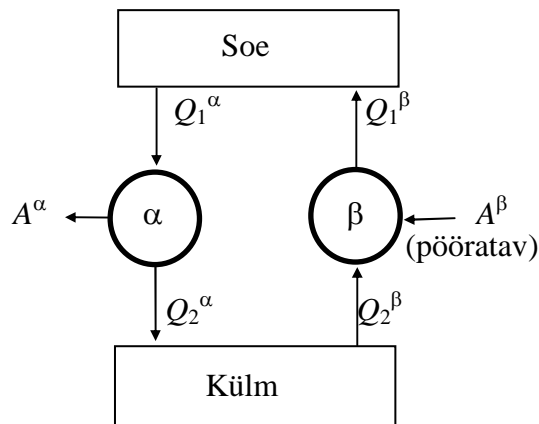


W. Thomson (lord Kelvin) 1851: Ringprotsess, mille ainsaks tulemuseks on töö tegemine ühest soojusreservuaarist ammutatud soojuse arvel, on võimatu.

M. Plank: Ei ole võimalik ehitada perioodiliselt töötavat masinat, mis teeks tööd ühe soojusreservuaari jahutamise arvel.

Erinevate sõnastuste sisulise samaväärsuse analüüs.

4.10. Carnot teoreem

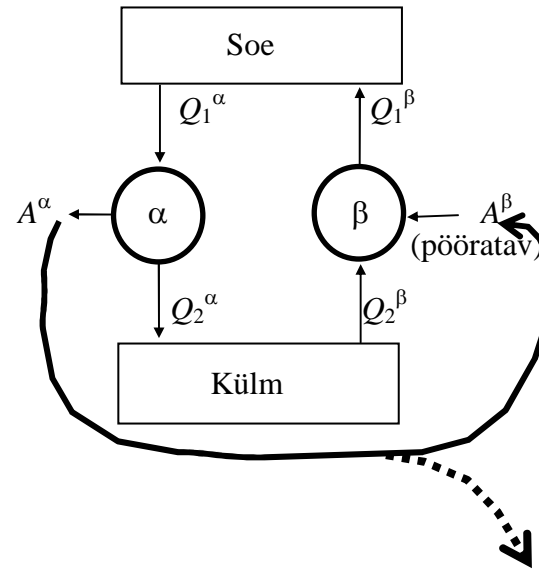


Kahe soojusmasina paralleelühendus

Kahe võrdlemisele kuuluva masina võimsused valitakse nii viisi, et

$$Q_2^\beta = Q_2^\alpha$$

Paneme nüüd parempoolse masina tagurpidi käima.



NB: $Q_2^\beta = Q_2^\alpha$
 Mis juhtuks, kui $A^\alpha > A^\beta$?

Järeldus: $A^\alpha \leq A^\beta$

Kui samade soojusreservuaaride vahel töötab kaks masinat, millest üks on pööratav, ei saa teise masina kasutegur olla suurem kui pöörataval masinal.

4.11. Pööratava soojusmasina kasutegur

Paneme kahe soojusreservuaari vahele paralleelselt kaks pööratavat masinat kasuteguritega η_a ja η_b :

$$\eta_a \leq \eta_b \ \& \ \eta_b \leq \eta_a \ \Rightarrow \ \eta_a = \eta_b$$

Pööratava masina kasutegur oleneb ainult soojusreservuaaridest. Kõigi samade reservuaaride vahel töötavate pööratavate soojusmasinate kasutegurid on võrdsed.

Küsimus: mis iseloomustab soojusreservuaari kui kirjeldada kontakti masinaga?

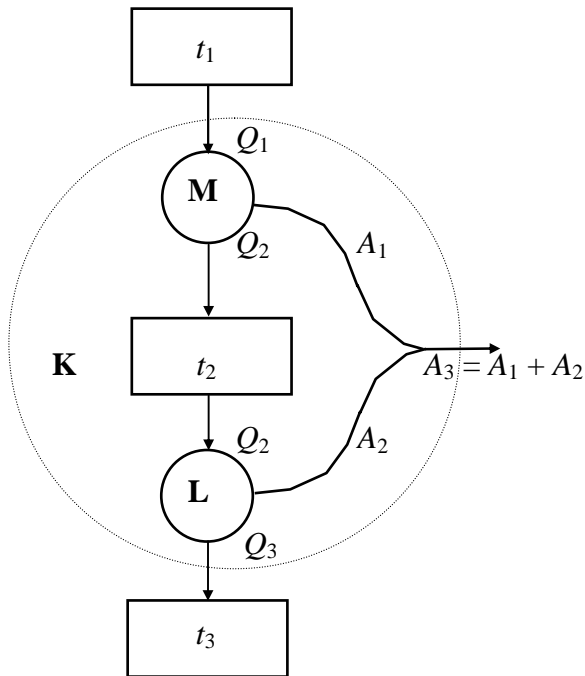
Vastus: **ainult temperatuur.**

Valime suvalise temperatuuriskaala ja tähistame temperatuuri selles skaalas mõõdetuna t . Kui soojusreservuaaride temperatuurid on t_1 ja t_2 , siis

$$\eta = f_\eta(t_1, t_2) \quad \lambda = f_\lambda(t_1, t_2)$$

Järeldus: pööratava masina kasutegur või kahjutegur on kasutatav kui kahe soojusreservuaari temperatuuride vahekorra mõõt (esialgu ei tohi öelda suhe).

4.12. Kahe pööratava soojusjõumasina kompositsioon



Kahe soojusmasina jadaühendus

$$\lambda_1 = \frac{Q_2}{Q_1} \quad \& \quad \lambda_2 = \frac{Q_3}{Q_2} \quad \& \quad \lambda_3 = \frac{Q_3}{Q_1} \quad \Rightarrow \quad \lambda_3 = \lambda_1 \lambda_2$$

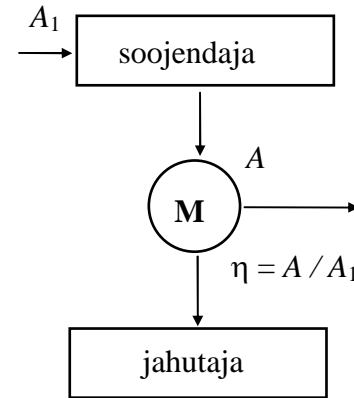
Järeldus: kahe pööratava soojusmasina eelkirjeldatud ühendamise puhul on masina kahjutegur divitiivne suurus ja seda võib tõlgendada kui mingi soojusreservuaare iseloomustava divitiivse füüsikalise suuruse väärtuste suhet.

4.13. Termodünaamiline temperatuuriskaala

Pööratava soojusmasina kasutegurit ja kahjutegurit saab mõõta temperatuuri mõõtmata ja temperatuuriskaalat omamata mehaanikakatse abil

Divitiivne suurus x_i ja suhe $R_{ij} = x_i / x_j$
Algebralised omadused: $R_{ii} = 1$
 $R_{ij} \times R_{jk} = R_{ik}$

Kui kahe lihtmasina kasutegurid või kahjutegurid teada, saab liitmasina kasu- ja kahjuteguri välja arvutada. Kahjuteguritega arvutada on lihtsam:



W. Thomson (lord Kelvin) tegi 1848. a. ettepaneku temperatuuriskaala defineerimiseks: nimetada pööratava masina kahjutegur jahutaja ja soojendaja temperatuuride suhteks. Niiviisi saame moodustada suhteskaala, olgugi, et mõõdetav suurus ei ole aditiivne. Ettepaneku aluseks on kahjuteguri divitiivsus.

Võrdlus: masside suhteid mõõdetakse kaalude abil ja temperatuuride suhteid pööratava

masina abil. Massi mõõtmiseks on peale kangkaalu tarvis on veel etalonmassi. Temperatuuri mõõtmiseks on peale pööratava masina tarvis etalontemperatuuri.

NB: Erinevaid samanimelisi füüsikalisi suurusi tähistati eespool sümboolitega t ja τ . Kelvini temperatuur on p. 4.2. defineeritud temperatuuri erijuhtum, kuid uus mõõtmiseeskiri tingib uue tähistuse T . Hiljem selgub ekvivalentsus lubab praktikas olulisi lihtsustusi samuti kui mehaanikas inertse massi ja raske massi mõistete puhul. Temperatuuride t , τ ja T omavahelised suhted on esialgu vastuseta küsimus.

Absoluutne termodünaamiline temperatuuriskaala:

$$\frac{T_2}{T_1} = \text{pööratava masina } \frac{Q_2}{Q_1} \\ T \text{ (etalon)} = \text{kokkulepitud väärtus.}$$

Võimalikud etalonid: keev vesi, sulav jää. Rõhusõltuvuse probleemi lahendus: etaloniks valitakse vee kolmikpunkt. Etaloniga fikseeritud arväärtus ei pruugi olla üks, näiteks CGS süsteemis on etalonmass 1000 g.

Pööratava masina (keev vesi – sulav jää) kahjutegur on 73.2%. Siit temperatuuride suhe 0.732. Kui tähistada jää sulamistemperatuur arvuga 1, siis vee keemistemperatuur tuleks 1.366 ja temperatuuride vahe 0.366. Et temperatuuride vahe tuleks 100, peaks mõõtühiku

tegema $100 / 0.366 = 273$ korda väiksemaks. See tähendab, et etaloniga tuleks vastavusse seada mitte temperatuur 1, vaid temperatuur 273 (täpsemini 273.16). Nii saadaksegi Kelvini skaala.

Pööratava soojusjõumasina kasutegurit saab absoluutset termodünaamilist temperatuuriskaalat kasutades korral avaldada

$$\eta = 1 - \lambda = 1 - \frac{T_2}{T_1} .$$

Küsimus: kas Clapeyroni võrrand on kokkulepe või loodusseadus?

4.14. Termodünaamika kolmas seadus

Teist liiki perpetuum mobile projektid: A) $T_1 = \infty$, B) $T_2 = 0$.

Nernsti teoreem: $T = 0$ ei ole põhimõtteliselt saavutatav.

Interpretatsioonivõimalusi:

1) defineerida $T' = 1 / T$ ehk $T_1' / T_2' = Q_2 / Q_1$.

2) defineerida $T' = \ln (T/T_0)$.

Küsimus: mida tähendaks negatiivne absoluutne temperatuur?

4.15. Praktilised temperatuuriskaalad

Celsiuse originaalskaala aluseks oli temperatuuri elavhõbe-interpolatsioon. Uus skaala sobitatakse vana Celsiuse skaalaga ainult referentspunktides ja sedagi ligikaudselt. Atmosfäärirõhul sulab jää Kelvini etalontemperatuurist madalamal temperatuuril 273.15 K. Termodünaamiline Celsiuse skaala: $t = (T : \text{K} - 273.15)^\circ\text{C}$.

Réaumuri skaala.

Fahrenheiti skaala: $t_F = 32 + (9/5) t_C$ $t_C = (5/9) (t_F - 32)$.

Rankine'i skaala $9 R = 5 K$.

Ülesanne: millisel temperatuuril on Celsiuse ja Fahrenheiti termomeetrite näidud võrdsed?

Rahvusvahelise praktiline temperatuuriskaala ITS-90 sisuks on 17 looduslike etalonidega määratud referentspunkti vahemikus 3K – 1358

K ja praktilised interpolatsiooni- ja ekstrapolatsioonireeglid. Referentspunktideks on madalatel temperatuuridel gaaside kolmikpunktid ja kõrgetel temperatuuridel metallide sulamistemperatuurid. Interpolatsiooniriistaks on 13.8 K – 1235 K piirkonnas Pt takistustermomeeter, kõrgematel temperatuuridel radiatsioonitermomeeter.

Varasema standardskaala IPTS-68 maksimaalne erinevus ITS-90-st on 0.125 K temperatuuri 630°C juures.

5. Homogeense süsteemi termodünaamika

5.1. Homogeense süsteemi kirjeldamine.

Näidissüsteem: ideaalne gaas. Ruumala kontrollimise ja reguleerimise huvides suletakse gaas liikuva kolviga varustatud silindrisse. Silinder ja kolb aga ei kuulu homogeensesse süsteemi, me uurime vaid seda, mis seal sees.

Olekufunktsioonid: $p, V, U, T, \tau \dots$

Protsessifunktsioonid: A, Q, \dots

Olekuvõrrand: olekufunktsioone siduv ja sellega süsteemi käitumist kirjeldav võrrand: $p = f(V, T), V = f(p, T), \dots$

$f(p, V, T) = 0$ – termiline olekuvõrrand, $U = f(V, T)$ – kaloriline olekuvõrrand.

Üldjuhul on need põhimõtteliselt empiirilised võrrandid.

Ideaalse gaasi termiline olekuvõrrand on $pV - nR\tau = 0$, kus n on moolides mõõdetav aine hulk ja R on universaalne gaasikonstant $R = 8.3145 \text{ J}/(\text{K} \times \text{mol})$.

Ideaalse gaasi termilise olekuvõrrandi molaarses kujus $pV = R_m \tau$ peaks korrektsuse huvides kasutama teist universaalkonstanti $R_m = 8.3145 \text{ J}/\text{K}$.

Kalorilise olekuvõrrandi $U = f(T)$ konkreetne kuju jääb lahtiseks ka ideaalse gaasi puhul.