

## 9. GAASID

Meie meeltega tunnetatav maailm on makroskoopiline, palju kordi suurem kui aatomid või molekulid, mida me siiani tundma õppisime. Maapealsetes tingimustes on enamik aineid, sealhulgas bioloogiline aine, ühes kolmest **agregaatolekust: gaasilises, vedelas või tahkes**.

Mida me **maapealsete tingimuste** puhul silmas peame? Eelkõige T ja P.  $T_{\text{kesk}} \sim 10 \text{ C}$  ja  $P_{\text{kesk}} \sim 1 \text{ atm}$ .



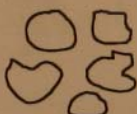

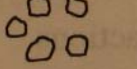

Teame ka, et T ja P muutes võime aine makroskoopilist ehk agregaatolekut muuta. T alanedes näiteks veeaur kondenseerub veeks ja seejärel jääb e tahkub. Samasele tulemusele viib ka rõhu suurendamine: gaasid rõhu kasvades esialgu veelduvad ja siis tahkuvad. Niisiis, T ja P on olulised **olekuparameetrid**.

Temperatuuri on seejuures peetud nii oluliseks, et tema mõõtmisühik K on võetud üheks SI süsteemi põhiühikuks. Rõhu ühik  $\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$  on aga tuletatud ühik.

**Olekuparameetrid**, teise nimega **termodünaamilised parameetrid**, on füüsikalised suurused, mis iseloomustavad **makroskoopilise** (õeldakse ka **termodünaamilise** või **statistilise**) **süsteemi** olekut. Olekuparameetrid sõltuvad vaid süsteemi olekust ja mitte sellest, kuidas süsteem antud olekusse on jõudnud.

### Mis on termodünaamiline süsteem?

Üldiselt on see süsteem, milles on **väga palju osakesi** (molekule, aatomeid, ioone jne., vt joonist).

Organism		$10^{20}$ Atoms	Thermodynamics
Cell		$10^{10}$ Atoms	Mesoscale
System		$10^5$ Atoms	Mesoscale
Biomolecule		$10^3$ Atoms	Mesoscale
Molecule		$10^1$ Atoms	Quantum Chemistry
Atom		1 Atom	Quantum Physics

**Väga palju** tähendab meie kontekstis seda, et muutub võimatuks jälgida iga süsteemi osakese käekäiku eraldi. Kuigi me võime olla kindlad, et need kvantmehaanilised seaduspärasused, mida me omandasime aatomite ja molekulide ehitust tundma õppides kehtivad ka makroskoopilistes süsteemides ei ole neid praktiliselt võimalik rakendada, ei praeguste ega vist mitte ka tuleviku tehniliste võimaluste juures. Näiteks  $1 \text{ cm}^3$  metallis on  $\sim 10^{22}$  iooni ja vaba elektroni.

Õnneks polegi sellises olukorras nende detailsete rehkenduste järgi enam suurt vajadust. **Termodünaamilistes süsteemides ilmnevad uued, nn statistilised seaduspärasused.** Need seaduspärasused avalduvad suhteliselt väikese arvu (hoomatava hulga) **keskmistatud** parameetrite kaudu. Me oleme nende parameetritega gaaside näitel juba tuttavad: P ja T. Need ongi gaasi olekut määravad parameetrid.

Niisiis, füüsikalisi seaduspärasusi, mis **ilmnevad suure arvu osakeste puhul ja omavad mõtet** vaid suure osakeste arvu puhul nimetatakse statistilisteks seaduspärasusteks. Termodünaamiliste süsteemide (sõltumata sellest, kas nad on füüsikalist, keemilist või bioloogilist päritolu) teooria saab olla vaid statistiline teooria. Nende statistiliste seaduspärasuste tundmaõppimisele me praegu asumeegi.

### **Kui palju on süsteemil olekuparameetreid?**

Kahjuks ei ole teada üldist reeglit minimaalse arvu (kuid süsteemi täielikult iseloomustava komplekti) olekuparameetrite leidmiseks. Need tuleb katseliselt leida.

Näiteks gaaside puhul on peale P ja T olulised veel gaasi ruumala ja aine hulk/kogus.

Esimest mõõdetakse muidugi  $\text{m}^3$ , aine hulga mõõduks on aga mool. Viimane on jälle SI süsteemi põhiühik. Mooli juurde me kohe ka tuleme.

Muide, eelpoolnimetatud jää on nn **amorfne**, mitte kristalliline, aine. Amorfne on ka näiteks aknaklaas. **Amorfset** ained on tegelikult **allajahtunud vedelikud**. Tegemist on seega mitte püsiva vaid kineetiliselt **metastabiilse** tasakaalu seisundiga/olekuga. Amorfsete ainete aatomid on suhteliselt juhuslikult paigutatunud ja erinevalt kristallilistest ainetest ei oma korrapärast kristallvõre struktuuri. Neil puudub nn kaugkorrasus.

## **9.1. Aine gaasiline olekufaas. Mooli mõiste**

Gaasi eristab vedelikest ja tahkistest kõige enam see, et ta **täidab ühtlaselt kogu tema käsutusse antud ruumala**. Gaas on **kõrgtemperatuurne olekufaas**. Sellepärast on gaasi osakesed pidevas **kaootilises** (mittekorrapärases) liikumises. Gaas ongi parim näide **ühetaoliste objektide korrapäratust kooslusest**. Vedelikud võtavad küll anuma kuju, kuid ei täida vedeliku kohal olevat ruumi.

Teine suur gaaside erinevus vedelikest ja tahkistest on **kokkusurutavus**. Rõhu kasvamisel 1 atm 2-le väheneb gaasi ruumala kahekordselt, kuid vee ruumala kõigest suhtes 1/20000 ja tahkistel veelgi (kümneid) kordi vähem. Siin on tegemist aine osakeste vaheliste vastastikmõjude (tõukejõudude) erinevusega.

Toatemperatuuril on gaasilised ained näiteks  $\text{H}_2$ , He,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , F, Ne, Cl, Ar. Nagu näeme, võivad gaasid koosneda üheaatomilistest (nn vääriskaasid), aga ka kahe- ja kolmeaatomilistest molekulidest.

### **Kas mäletate veel, miks nt He molekulid ei moodusta?**

Aine on gaasilises olekufaasis, kui molekulid ei ole (praktiliselt) omavahel seotud, vaid liiguvad vabalt ruumis, elastselt pörkudes nii omavahel kui ka ümbritseva nõu seintega. Elastsed pörked on mäletatavasti niisugused pörked, kus mõlemad, nii impulsi jäävuse kui ka energia jäävuse seadus, on rahuldatud. St molekulide liikumise energia enne ja peale pörget on sama. Hea näide on piljardikuulide pörked. Kahe pörke vahel liiguvad gaasi osakesed, samuti nagu piljardikuulid, ühtlaselt ja sirgjooneliselt.

**Kuidas seda mõista, et gaasi molekulid pole praktiliselt omavahel seotud ja liiguvad ruumis vabalt nagu klassikalised osakesed omades trajektoori?**

Me teame, et osakestega on seotud de Broglie lainepikkus. Kvantmehaanilised efektid on nõrgad (st osakesed käituvad kui klassikalised osakesed) juhul kui gaasi molekulide vaheline keskmine kaugus on suurem kui nende de Broglie lainepikkus.

Teades, et gaasis on tegemist klassikaliste osakestega peame nüüd lahti mõtestama nende klassikaliste osakeste nõrga vastastikmõju. **Klassikaliste osakeste vastastikmõju on nõrk, kui seda vastastikmõju kirjeldav summaarne potentsiaalne energia on väga väike võrreldes osakeste summaarse kineetilise energiaga.** Samas ei saa see potentsiaalne energia siiski päris null olla, sest siis ei toimuks ka pörkeid, mida me siiski arvestame.

Nõu peab gaasi ümbritsema selleks, et molekulid ei lendaks ruumis laiali. Niisugusel nõus oleval gaasil on rida omadusi, mida saab mõõta ja mis on omavahel füüsikaseadustega seotud. Peame meeles, et **need omadused iseloomustavad mitte enam iga individuaalset molekuli eraldi, vaid molekulide kollektiivi kui tervikut.**

Gaaside omadustele pühendame me selles kursuses üsna palju aega. Mõni võiks kurta, et ebaoproportsionaalselt palju. Nii see siiski ei ole ja seda järgmistel põhjustel:

- (i) gaasid on matemaatiliselt suhteliselt lihtsalt käsitletavad ja võimaldavad seetõttu nõ läbi mängida mitmesuguseid kasulikke mudelsituatsioone
- (ii) gaasid on õigesti valitud tingimustes head mudelobjektid nii makro- (näiteks täheparved) kui ka mikrokosmose (väikese kontsentratsiooniga lahused, elektrongaas pooljuhtides jne) objektide/nähtuste käsitlemisel
- (iii) gaasid mängivad bioloogias ja ka tehnikas esmajärgulist rolli: me elame gaasi atmosfääris ja hingame õhus sisalduvat hapnikku, fotosüntees ja respiratsioon/hingamine on pöördprotsessid. Gaaside füüsikat on vaja tunda autode sisepõlemismootorite arendamiseks, energeetikas (gaasiturbiinid) ja lennunduses

### **Gaasi olekuparameetrid: V, P, T**

Kuna gaasis molekulid ei ole üksteisega seotud, vaid liiguvad (kvaasi)vabalt pörkudes aeg-ajalt omavahel ja ka nõu seintega, siis on **gaasi ruumala** alati määratud seda mahutava **nõu ruumalaga**.

**Rõhk on füüsikaline suurus, mida mõõdetakse pinnauhikule mõjuva jõuga.** Rõhu ühikuks on  $N/m^2 = \text{Pascal (Pa)}$ . Gaasi rõhk tuleneb sellest, et molekulid pörkuvad nõu seintelt tagasi, mõjutades sellega seinu, vastavalt Newtoni III seadusele.

**Temperatuur iseloomustab gaasi molekulide liikumise kineetilist energiat.** Temperatuur on null kui molekulid on paigal ja temperatuur kasvab võrdeliselt molekulide kineetilise energia suurenemisega, st võrdeliselt kiiruse ruuduga ( $E_k = mv^2/2$ ).

Füüsikaliselt mõtestatud temperatuuri ühikuks on Kelvin (absoluutse temperatuuri kraadid). Igapäevases elus aga mõõdetakse temperatuuri **Celsiuse** skaala järgi, kus vee külmumistemperatuur loetakse 0° (273 K) ja keemistemperatuur 100°. USAs mõõdetakse temperatuuri **Fahrenheiti** skaala järgi, mis on C° skaalaga seotud järgmiselt  $^{\circ}\text{C} = (^{\circ}\text{F} - 32)(5/9)$ . Näiteks  $0^{\circ}\text{C} = 32^{\circ}\text{F}$ ,  $100^{\circ}\text{C} = 212^{\circ}\text{F}$ . Pange tähele, et ka temperatuuri puhul on ühikute süsteem ebajärjekindel, temperatuur ei võrdu ühe kraadiga siis, kui molekulide kineetiline energia on üks J.

### **Paigalseis ja määramatuse printsip. Kuidas siis nii?**

Gaasi **hulga (aine koguse)** mõõtmiseks võib kasutada tema massi kilogrammides.

Erinevate gaaside üksikmolekulid on erineva massiga. Seepärast vastab erinevate gaaside puhul ühele kg-le erinev hulk molekule. Gaaside füüsikaliste ja keemiliste omaduste määramisel on aga molekulide arv ruumalaühikus olulisem kui nende mass.

Näiteks keemilistes reaktsioonides on tähtis reaktsioonis osalevate partnerite võrdne arv, mitte see millises suhtes on omavahel partnerite massid. Täpselt nagu tantsupeol on esmalt tähtis tantsupartneri olemasolu ja alles seejärel tema välimus või muud kvaliteedid.

Seetõttu on aine koguse mõõtühikuks sobiv valida niisugune ühik, mis jätab molekulide/aatomite/osakeste arvu konstantseks (loomulikult ei ole siis enam nende mass konstantne). Aine hulka mõõdetaksegi seetõttu gramm-aatomites või gramm-molekulides.

**Gramm-molekul on aine hulk grammides, mis on arvuliselt võrdne selle aine molekulmassiga Daltonites. Gramm-aatom on siis vastavalt aine hulk grammides mis on arvuliselt võrdne selle aine aatommassiga. Gramm-molekuli kutsutakse lühidalt mooliks.**

Kuna mooli mass suureneb proportsionaalselt ühe molekuli massiga, siis on moolis alati ühepalju molekule, sõltumata molekuli massist. See arv on  $6.0228 \cdot 10^{23}$  ja see on tuntud **Avogadro arvuna** (1811, Itaalia päritolu füüsiku Amadeo Avogadro järgi).

Me juba teame, et aatomi ja molekuli massi määrab peamiselt tuuma(de) mass. Tuumas on nii prootonid kui ka neutronid, kusjuures element (ehk aine) on määratud just positiivselt laetud prootonite arvuga (samapalju on siis aatomil ka elektrone). Neutronite arv võib elementidel varieeruda. Erineva neutronite arvuga kuid sama prootonite arvuga elemente nimetatakse **isotoopideks**, ja neil on vastavalt ka erinev aatom-mass. Seetõttu tuleb erinevate isotoopide segu puhul gramm-molekuli arvuliseks väärtuseks lugeda **keskmine** aatom-mass.

**Aatomi massi ühikuks loetakse 1/12 süsiniku isotoobi  $^{12}\text{C}$  (6 prootonit+6 neutronit) aatomi massist.** Selle ühiku nimi on **Dalton** ja tema suurus on üsna lähedane vesiniku aatomi isotoobi  $^1\text{H}$  massile (väike erinevus tuleb sellest, et prootoni ja neutroni massid ei ole päris võrdsed, vesiniku tuumas on aga vaid üks prooton).

Keskliste aatom-masside kujunemise näited (sulgudes tähtsamad isotoobid, nurksulgudes radioaktiivsed):

H	C	N	O	P
---	---	---	---	---

1.008 (1,2,[3])	12.011 (12,13,[14])	14.007 (14,15)	15.999 (16,17,18)	30 (31,[32])
6800/1	98.89/1.108%	99.4/0.4%	99.76/0.037/0.204%	~100%

Nagu näeme, on isotoopide segus domineeriv üks ja aatomkaalude erinevused täisarvudest on suhteliselt väikesed. Kaheaatomiliste gaasidena esinevate H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ja O<sub>2</sub> gramm-molekul sisaldab vastavalt 2, 28 ja 32 g ainet.

Mooli võib defineerida ka kui *aine hulka, milles on Avogadro arv molekule*, aga see definitsioon ei anna võtit, kuidas praktiliselt võtta üks mool ainet. Ülaltoodud definitsioon molekulmassi kaudu aga ütleb kohe, et näiteks üks mool vett on 18 g.

Nagu öeldud on mol üks SI süsteemi põhiühikuid. Niisiis tunneme juba 6 SI süsteemi põhiühikut seitsmest: m, kg, s, C, K, mol. Viimane on valgustustugevuse ühik kandela Cd ja seda me selles kursuses ei käsitle.

## 9.2. Atmosfäär. Õhurõhk

Elutähtsaim gaas on **õhk**, mis on **gaaside segu**: N<sub>2</sub> (78%), O<sub>2</sub> (21%), Ar (1%), CO<sub>2</sub> (0.037%). % on siin antud **ruumala- e mahu protsentides** kuivas (veeauruvabas) õhus.

Tavaliselt on õhus ka kuni 2% veeauru. Teiste komponentide osa on siis vastavalt väiksem. Veeauru hulk õhus on muutlik (õhu niiskus võib olla erinev). Ilmateates antavat õhu niiskuse mõõtu vaatleme allpool käsitledes vee auramist.

Veeaur asub ~10 km paksuses atmosfäärikihis maapinna lähedal. Kui kogu õhus olev veeaur kondenseeruks, siis kataks kogu maismaad ~2.5 cm paksune veekiht.

Umbes pool kogu atmosfäärist asub alumises 5.5 km kihis. 99% atmosfäärist asub 40 km kihis. Eluslooduse seisukohalt väga tähtis osoonikiht asub ~35 km kõrgusel.

Universumis moodustavad H aatomid 90% kõikidest aatomitest, järgnevad He 9% ja O (~1/2000 H-st). [Esialgne nukleosüntees](#).

Paneme tähele, et ülaltoodud **Maa atmosfääri koostis on väga kaugel termodünaamiliselt tasakaalulisest koostisest**. Tasakaaluolekus poleks kõigepealt vaba hapnikku. Hapnik on väga reaktsioonivõimeline ja põleks isoleeritud tingimustes reageerides süsiniku ja lämmastikuga üsna kiiresti ära. Tulemusena moodustub süsihappegaas ja vesi. Ainuke põhjus miks atmosfäär on selline nagu me teda tunneme on **elutegevus**, mis keemilisi elemente ringluses hoiab ja ka atmosfääri pidevalt nt hapnikuga toidab. Elu Maal aga püsib tänu Päikeselt kiirgusena saadavale energiale. Sellel põhineb ka idee otsida asustatud taevakehasid neid ümbritsevat atmosfääri uurides (vt [Smolin lk 147](#)).

Kuna atmosfääril puudub ülemine nõu sein/lagi, siis **atmosfääri- e õhurõhk kujuneb Maa pinnaühiku kohal asuva õhusamba kaaluna**.

Füüsikaliselt põhjustab õhurõhku Maa gravitatsiooniväli, mis samuti ei lase gaasil maailmaruumi hajuda. Gaasi molekulid liikudes atmosfääris ülespoole kaotavad oma kiirust sarnaselt ülesvisatud kivile. Erinevus on selles, et gaasis on väga erineva

kiirusega liikuvaid molekule. Kõige kiiremad neist jõuavad kõige kõrgemale, kuid ainult väga vähestel on piisavalt kiirust, et Maa külgetõmbest vabaneda ( $>11$  km/s). Võib näidata, et õhurõhk väheeb kõrgusega eksponentsiaalselt.

Õhu rõhku esitatakse mitmel erineval moel, mis tekitab parajal kombel segadust:

- **(Meteoroloogilistes) atmosfäärides (atm).** 1 atm e **normaalrõhk** = 101300 Pa.
- **Millimeetrit elavhõbedasammast (mm Hg).** Millimeeter Hg näitab, kui kõrgele suudab atmosfäärirõhk üles suruda elavhõbedasamba (Torricelli katse (**Evangelista Torricelli**, 1608-1647, itaalia füüsik ja matemaatik). Normaalrõhk = 760 mm Hg.
- **Baarides (bar).** 1 bar = 100 kPa. Normaalrõhk on 1.013 baari.
- **Tehnilistes atmosfäärides (at).** See on manomeetrite (rõhu mõõturite) sageli kasutatav skaalaühik. 1 at = 1 kG (jõud)  $\text{cm}^{-2}$  = 9.8 N  $\text{cm}^{-2}$  = 98000 Pa.
- **Paskalites (Pa).**

Nendest ainult Pa on nõ seaduslik (SI süsteemi) rõhuühik, teised on ajalooliselt kujunenud süsteemivälised ühikud.

Normaalrõhul on iga Maa pinna  $\text{m}^2$  kohal  $101300/9.8 = 10336$  kg õhku.

Kui aga tahame teada, kui palju on kogu Maa atmosfääris näiteks hapnikku või süsihappegaasi, siis tuleb kõigepealt mahu või moolide peale üle minna, sest ülaltoodud atmosfääri protsentuaalne koostis oli antud mitte massist, vaid ruumalast/moolide arvust.

Arvutame kõigepealt õhu keskmise molaarmassi:  $0.78 \times 28 + 0.21 \times 32 + 0.01 \times 40 = 29$  g.

Seejärel leiame, et  $1 \text{ m}^2$  kohta tuleb  $\frac{10336}{29/1000} = 356414$  mooli õhku.

Sellest nt  $\text{O}_2$  on siis 21% ehk  $74857$  mooli, mis teeb  $74857 \times 32/1000 = 2395$  kg.

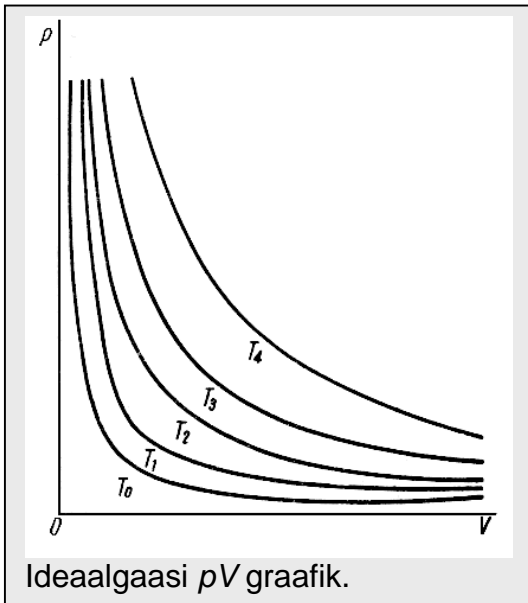
Kogu atmosfääris oleva gaasi hulga (kas massi või mahu) leiame korrutades  $1 \text{ m}^2$  kohal oleva hulga Maa pindalaga ( $S = 4\pi R^2$ ).

### 9.3. Gaasi olekuvõrrand

Kui gaasi ruumalat vähendada **konstantsel T-l** (nt kolbi liigutamisega silindris või kui pall jääb auto ratta alla), siis tõuseb rõhk pöördvõrdeliselt ruumala vähenemisega vastavalt **Boyle-Mariotti** seadusele (avastatud XVII saj.)

$$pV = \text{Const}$$





Kui samas gaasi temperatuuri langetada/tõsta konstantsel ruumalal, siis näitab katse, et rõhk langeb/tõuseb võrdeliselt (absoluutse) temperatuuriga:

$$p \propto T$$

$$\frac{p}{T} = \text{Const}$$

Siit selgub ka **absoluutse** (või **termodünaamilise**) **temperatuuri** olemus (vt joonist): see on niisugune temperatuur, mille puhul gaasi rõhk langeks nulli. Tegelikuses on seda väidet aga raske kontrollida, sest gaasid enne veelduvad.

Ülaltoodud kahte valemit kombineerides leiti seos, mida nimetatakse **ideaalse gaasi olekuvõrrandiks** (Clapeyroni võrrandiks):

$$\frac{pV}{T} = nR,$$

e tavapärasemalt

$$pV = nRT.$$

Selles valemis  $n$  on gaasi moolide arv vaadeldavas nõus ja  $R = k_B N_A = 8.3147 \text{ J/Kmol}$  on nn **gaaside universaalkonstant**:

$$R = \frac{pV}{nT}$$

$R$  dimensioon on  $\frac{\text{N} \cdot \text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}} = \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$  (loe džauli kelvini ja mooli kohta) ning ta iseloomustab **gaasi ühe mooli energia sisaldust arvestatuna ühe kraadi kohta**. Teiste sõnadega, mitu J energiat lisandub igasse gaasi mooli kui tema temperatuuri tõsta 1 kraadi võrra.

$k_B = 1.37 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  ehk **Boltzmanni konstant** on siis vastav **energia** arvestatuna **ühe molekuli kohta**.

Olekuvõrrand näitab, et gaaside ruumala ja rõhu seostes on tähtis molekulide (moolide) arv, mitte konkreetse gaasi mass.

Rakendades olekuvõrrandit  $pV = nRT$  arvutame **ühe mooli** gaasi ruumala **0°C** (=273.15 K) ja **1 atm** (=101300 Pa) juures, mida füüsikas loetakse vastavalt **normaaltemperatuuriks** ja **normaalrõhuks** merepinnal:

$$V = \frac{1 \cdot 8.3147 \cdot 273.15}{101300} = 0.022421 \text{ m}^3 = 22.4 \text{ liitrit}$$

Rõhu tõustes see ruumala väheneb pöördvõrdeliselt rõhuga, temperatuuri tõustes aga suureneb võrdeliselt absoluutse temperatuuriga.

Näiteks **toatemperatuuril** ja **normaalrõhul** on mooli ruumala

$$V = 22.4 \cdot \frac{293}{273} = 24.041 \text{ l}$$

Mooli ruumalat saame kasutada gaaside **kontsentratsioonide** arvutamiseks.

Keemias kasutatakse ainete kontsentratsioonide väljendamiseks ühikut **mooli/liitris (molaarsus, M)**.

#### Ülesandeid:

Kui mitme molaarne on õhk toatemperatuuril? Kui üks mool on 24.04 l siis ühes liitris on  $1/24.04 = 0.042 \text{ M} = \mathbf{42 \text{ mM}}$ .

Kui suur on seejuures hapniku kontsentratsioon?  $[\text{O}_2] = 0.21 \cdot 42 = \mathbf{8.82 \text{ mM}}$ .

Kui suur on CO<sub>2</sub> kontsentratsioon?  $[\text{CO}_2] = 0.00037 \cdot 42 = 0.0153 \text{ mM} = \mathbf{15 \mu\text{M}}$ .

Mitme molaarne on vesi?  $1000/18 = \mathbf{55.6 \text{ M}}$

#### 9.4. Gaaside molekulaar-kineetilise teooria alged. Molekulide suurus, molekulide vaheline kaugus, vaba tee pikkus

**Kui suured on molekulid ja millised on molekulidevahelised kaugused gaasides?**

Seni kuni gaasi kokku surudes molekulide elektronkatted ei asu pidevalt üksteise mõjusfääris (molekulid ei 'puutu kokku'), on rõhu ja ruumala vaheline sõltuvus vastavuses gaasi olekuvõrrandiga.

**Rõhk tõuseb ainult sellepärast, et molekulide tihedus ruumalaühikus suureneb ja nad hakkavad sagedamini seintega põrkuma.** Hiljem näeme, et rõhk on seotud gaasi **tihedusega** ning molekulide translatoorse (keskmise) **kineetilise**

**energiaga:**  $p = \frac{2}{3} \rho \frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{2}{3} \rho \langle E_k \rangle$ .

Gaas käitub ideaalse gaasina niikaua kuni molekulide enda ruumala kokkusurumist veel ei takista. Vaatame, kui suured on molekulid **põrkumisraadiuse** seisukohast.

Võtame näiteks vee. Vedelas olekus on vee molekulid väga tihedalt kokku pakitud. Vaba ruumi nende vahel praktiliselt ei ole. Seda kinnitab vee väike



kokkusurutavus. Seega võime mõelda, et vees on molekulid nõ külge-külje kõrval, kahe pörkumisaadiuse kaugusel üksteisest.

Ühe mooli vee mass 18 g ja tema ruumala 18 cm<sup>3</sup>. Ühes moolis on  $N_a$  molekuli. Ühe molekuli ruumala on siis  $18/6.023 \cdot 10^{23} = 2.989 \cdot 10^{-23}$  cm<sup>3</sup>. Sellise ruumalaga kuubi külje pikkus oleks  $\sqrt[3]{2.989 \cdot 10^{-23}} = 3.1 \cdot 10^{-8}$  cm = 3.10 Å (pörkeraadius siis pool sellest e 1.55 Å).

Täpsemaks rehkenduseks peab arvestama, et vee molekul on pigem kera- kui kuubikujuline. Kera ruumala on  $V_{\text{kera}} = \frac{4}{3} \pi r^3$ , seega:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} V_{\text{kera}}} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} 2.99 \cdot 10^{-23}} = 1.93 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Ka teiste õhus olevate gaaside molekulide pörkeraadiused on samas suurusjärgus.

Nüüd rehkendame milline on molekulidevaheline kaugus gaasis.

Toatemperatuuril on õhu mooliruumala 24.15 l = 0.02415 m<sup>3</sup> e rohkem kui 1000 korda suurem kui vedelikus. Ühe molekuli ruumala on  $0.02415/N_a = 4.0096 \cdot 10^{-26}$  m<sup>3</sup>, vastav kuubi külge oleks  $\sqrt[3]{4.0096 \cdot 10^{-26}} = 3.423 \cdot 10^{-9}$  m = 34 Å.

**Järeldus: Molekulide keskmine kaugus õhus on umbes kümme korda suurem kui nende diameeter.** Õhku saab umbes 1000 korda mahuliselt kokku suruda enne kui molekulid hakkavad kokku puutama.

See on ühtlasi ka piir, mille juures "ideaalse" gaasi olekuvõrrand kindlasti oma kehtivuse kaotab. Täpsuse kaotab ta aga juba kümme korda madalamal rõhul (st ~100 atm), mõnede (vähem ideaalsete) gaaside puhul nagu näiteks CO<sub>2</sub>, propaan ja veeaur isegi palju varem.

Gaasi hoitakse balloonides tavaliselt kuni 200 atm all. Edasine rõhu suurendamine poleks otstarbekas, sest palju enam gaas end kokku suruda ei lase.

### Mis on vaakum?

Kõik teavad, et see on õhust/gaasist tühjaks pumbatud ruum. Aga mil määral? Absoluutselt gaasivaba ruumi ei ole praktikas võimalik saavutada.

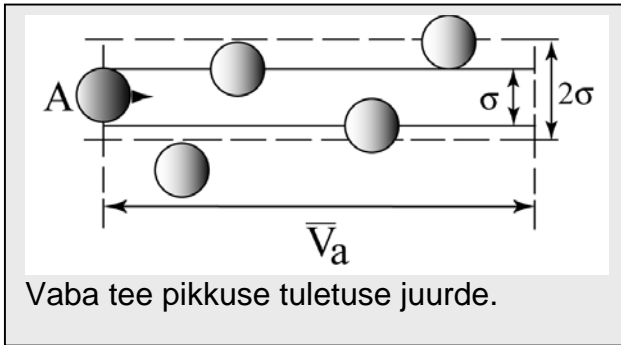
Vaakumiks nimetatakse keskkonda siis, kui molekulide **vaba tee pikkus** võrdsustub anuma mõõduga. Seega mida väiksem ruum, seda lihtsam on seal vaakumi tekitada.

**Vaba tee pikkus on keskmine liikumisulatus pörkest pörkeni.** See on oluline gaasi iseloomustav parameeter, mis näiteks määrab ära gaasi levimis- või difusioonikiiruse.

Olgu meil gaas kus on  $n$  molekuli ruumalaühiku (nt m<sup>3</sup>) kohta.  $n$  on seega molekulide kontsentratsioon. Ühe molekuli raadius olgu  $r$ .

Lihtsustuseks kujutleme, et molekul A liigub sirgjooneliselt ja lööb pörgetel teised molekulid eemale ise trajektoori muutmata (eirates impulsi jäävuse seadust). Niimoodi liikudes puudutab meie molekul kõiki teisi, mis asuvad tema teel silindris **raadiusega**  $2r$

(e diameetriga  $4r$ ). Kordaja 2 tuleneb pörkivate molekulide raadiusest, mis liitub meie molekuli raadiusele.



Kui molekul liigub 1 m pikkuse tee, siis puudutab ta molekule, mille keskpunktid asuvad silindris ruumalaga  $V = \pi(2r)^2 \cdot 1 = 4\pi r^2$  m<sup>3</sup>. Selliste molekulide arv on  $N = Vn = 4\pi r^2 n$ . Kuna 1 m teepikkusel oli  $4\pi r^2 n$  pörget, siis iga pörke vaheline keskmine vaba tee pikkus oli

$$\lambda = \frac{1}{N} = \frac{1}{4\pi r^2 n} = \frac{1}{\pi d^2 n},$$

kus  $d$  tähistab molekuli pörkediameetrit.

Näeme, et vaba tee pikkus sõltub molekulide **kontsentratsioonist** ja **geomeetriast (pörkeradiusest)**, kuid ei sõltu  $T$ , tähendab ka mitte nende liikumiskiirusest.

Täpsem arvutus, mis arvestab ka pörgetel toimuvat trajektorimuutust, annab veidi lühema keskmise vaba tee pikkuse:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$$

Arvutame näiteks vaba tee pikkuse järgmiste andmetega:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi(3 \cdot 10^{-10})^2 \frac{6.02 \cdot 10^{23}}{0.02415}} = 1.003 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 100.3 \text{ nm}$$

Näeme, et normaaltingimustel on molekuli vaba tee keskmine pikkus 1000 Å = **100 nm** (ehk **~30 keskmist molekulidevahelist kaugust**), kusjuures molekulide keskmine kaugus on **3.3 nm** ja diameeter **0.3 nm**.

Huvitav on siinkohal võrrelda vaba tee pikkust **tähtevahelises ruumis**, kus on  $1 \cdot 10^9$  aatomit või molekuli 1 l kohta, st tunduvalt hõredam, kui parim füüsikute poolt loodud vaakum: 2500 –  $2.5 \cdot 10^{12}$  km. Muide ülaltoodud definitsiooni järgi ei ole see ruum vaakum, ehkki aine tihedus on väga väike.

**Keemiliste reaktsioonide** toimumiseks peavad molekulid võimalikult üksteise lähedusse sattuma.

**Kui sageli siis molekul gaasis teistega kokku pörkub?**

Molekuli liikumise keskmine kiirus toatemperatuuril on  $\sim 500 \text{ m s}^{-1}$ . Kui vaba tee pikkus on  $10^{-7} \text{ m}$  siis **pörgete sagedus** tuleb

$$\nu = \frac{\bar{v}}{\lambda} = \frac{500}{10^{-7}} = 5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}.$$

Vedelikes võib põrkesagedus olla isegi kuni 1000 korda suurem ( $5 \cdot 10^{12}$  1/s), sest vedelikus on molekulid ligistikku ja nende efektiivne vaba tee pikkus on vastavalt väiksem.

Näeme, et põrgete tihedus on suur. Kui iga põrge viiks reaktsioonini, siis toimuksid kõik keemilised reaktsioonid ülikiirelt, plahvatuslega. Tegelikkus seda ei kinnita, sest:

- (i) Reageerivad ained moodustavad ainult väikese osa kogu lahuses olevate molekulide arvust. Enamik põrkeid toimub valede molekulidega.
- (ii) Põrkuvad molekulid peavad asuma teineteise suhtes kindlas orientatsioonis, et vajalikud suunatud sidemed saaksid tekkida.
- (iii) Põrkuvate molekulide kineetiline energia peab olema küllaldane, et ületada molekuli moodustamist takistav energiabarjäär (aktivatsioonenergia barjäär).

Metaboolsetes reaktsioonides nt on reagentide tüüpiline kontsentratsioon millimolaarne (mM) e 1 millimool reageerivat ainet 1 liitris lahuses. Vesilahuses toimuvate reaktsioonide puhul 1 liiter vett on  $1000/18=55.6$  mooli. Seega, 1 mM lahuses on aine ja vee molekulide suhe  $0.001/55.6=1.8 \cdot 10^{-5}$ . Ühe substraadi molekuli põrke tõenäosus teise substraadi molekuliga on võrdne teise aine molekulide suhtearvuga lahuses:  $1.8 \cdot 10^{-5}$ . Reageerivad molekulid kohtuvad põrkesagedusel  $5 \cdot 10^{12}$  keskmiselt  $1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{12} = 9 \cdot 10^7$  korda sekundis. Kui reageerimise tõenäosus on  $10^{-3}$ , siis reageerib igas sekundis keskmiselt  $\sim 10^5$  molekuli.

Suhted paika!

Objekt	Iseloomulik mõõt (m)
Elektron	$10^{-18}$
Aatomi tuumad	$10^{-15}$
Aatomid	$10^{-10}$
Molekulid	$10^{-10} - 10^{-8}$
Molekulidevaheline kaugus	$10^{-9}$
Vaba tee pikkus gaasides	$10^{-7}$
Vaba tee pikkus vedelikes	$10^{-10}$
Rakk	$10^{-6} - 10^{-4}$

## 9.5. Rõhu ja temperatuuri seos molekulide kineetilise energiaga

### Rõhu mikroskoopiline olemus

Kaasaegne statistiline füüsika tekkis aine gaaside molekulaar-kineetilise teooria baasil (Clausius, Maxwell, Boltzmann, Gibbs, Einstein, Shmoluhowski). See teooria käsitleb ainet koosnevana liikuvaatest molekulidest. Teooria seob gaasi makroparameetrid (rõhk, temperatuur) molekulide mikroparameetritega, eelkõige nende energiaga.

Teooria oma esialgsel kujul peab silmas nn **ideaalgaasi**. Füüsikas on ideaalne mudel võimalikult lihtne mudel, mis siiski annab edasi nähtuse kõiki olulisi külgi. Ideaalgaasi puhul **postuleeritakse**:

- (i) Gaasi osakeste (aatomid või molekulid) **mõõtmed on kaduvväikesed** võrreldes nendevaheliste kaugustega (vedelik/aur suhtub kui 1/1000);
- (ii) **kaootiliste** pörgete vaheajal liiguvad osakesed **sirgjooneliselt**;
- (iii) kõik molekulidevahelised jõud (st molekulide suhtelisest asendist tingitud jõud/potentsiaalid) on kaduvväikesed, va pörgete ajal. See tähendab samuti, et molekulid **pörgete vahel liiguvad ühtlase kiirusega**;
- (iv) molekulidevahelised pörked ja pörked anuma seintega on **elastsed**. Üheaatomilistel gaasidel, mida selline lihtsustatud mudel silmas peab, puuduvad (vähemalt madalaenergeetilised) sisemised vabadusastmed. Seega ei saa nende omavahelistel pörgetel kineetiline energia kuhugi kaduda-pörgetel seintega aga küll.

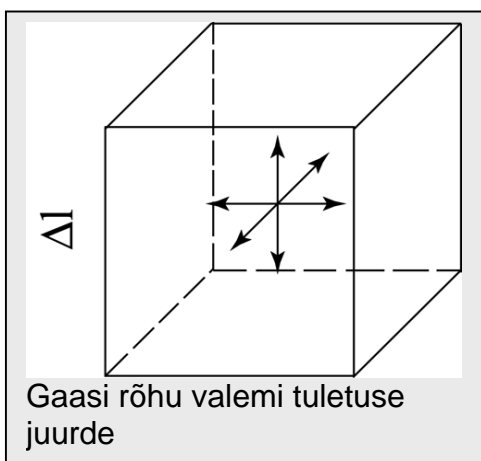
Neid nõudeid rahuldab **iga** piisavalt **hõre** ja küllalt **kõrgel temperatuuril** olev gaas. Teiste sõnadega, kõik gaasid on piisava hõrenduse korral üksteisega sarnased. Gaasi kokkusurumisel või jahutamisel vedela olekuni ideaalsus kaob ja siis ilmnevad ka erinevate molekulide iseärasused. Vedelik sellepärast tekibki, et osakeste vahel tegelikult mõjuvad jõud.

Vaatamata molekulidevahelise interaktsiooni puudumisele (suurtel vahekaugustel) on ideaalgaasid elastsed nagu tahked kehadki. Gaasi elastsusmoodul on tegelikult üsna sarnane kummi elastsusmoodulile.

### Millest see gaasi elastsus?

Ideaalgaasi kokkusurumiseks tuleb vaeva näha e tööd teha. See töö kujul gaasile antud energia saab transformeeruda vaid soojuseks (e kulgliikumise kineetiliseks energiaks), sest potentsiaalne energia ideaalgaasil puudub. **Gaasi elastsuse määrab seega tema soojusliikumine (kineetiline energia), mis ilmneb rõhuna.**

Järgnevalt pühendume gaasi rõhu ja kineetilise energia vahelise seose leidmisele.



Olgu meil  $N$  molekuli kuubis küljega  $\Delta l$  (vt joonist). Gaasi rõhk ( $P=F/S$ ) nõu seinale tekib sellest, et molekulid pörkudes avaldavad seinale jõudu.

Iga molekuli elastsel pörkumisel risti seinaga tema liikumise hulk (impulss) muutub suuruselt  $mv$  suuruseni  $-mv$ , seega  $2mv$  võrra.

$$\Delta(mv) = 2mv$$

Kuigi molekulid liiguvad igasugustes suundades ja üldjuhul ei pörku risti seinaga, võime  $x$ ,  $y$  ja  $z$ -suunalisi liikumise komponente eraldi (üksteisest sõltumatult) vaadelda. Elastsete pörgete

nõue ei ole põhimõtteline piirang. Teooria järeldused kehtivad ka mitteelastsete pörgete korral, kuid tuletus on keerulisem.

Tehes eelduse, et kuubis on vaakum, st gaas on nii hõre, et põrked toimuvad vaid seintega, saame kahe järjestikuse põrke vahelise aja leida kui aja, mille jooksul molekul liikus teise seinani ja sealt uuesti tagasi:

$$\Delta t = \frac{2\Delta l}{v}$$

Saab näidata, et valem kehtib ka siis, kui tegelikult liikuv molekul põrkub oma teel paljude teiste molekulidega. **Molekulide omavahelised põrked nimelt rõhule ei mõju.** Tõepoolest, impulsi jäävuse seaduse alusel võib ette kujutada, et liikumise x, y ja z-suunalised komponendid kanduvad ühelt molekulilt teisele üle. Molekulid vahetavad oma kiirused ja kuigi lõpuks ei saabu seinale tagasi enam seesama molekul on liikumiseks kulunud aeg kokkuvõttes seesama, mis oleks olnud ühe molekuli liikumisel ilma põrgeteta.

Rakendame nüüd seost impulsi muutuse ja jõu mõjumise aja vahel:

$$F \Delta t = \Delta mv ,$$

millest asendades saame

$$F \frac{2\Delta l}{v} = 2mv ,$$

ja lõpuks

$$F = \frac{mv^2}{\Delta l}$$

Nüüd teeme ühe olulise füüsikalise lihtsustuse. Teame küll, et molekuli põrge seinaga on hetkeline protsess, aga kujutleme ette et põrkeprotsess on veninud (keskmistunud) üle kogu kahe järjestikuse põrke vahelise ajaintrvalli  $\Delta t$ . Seega saadud jõu valem iseloomustab **keskmist** (pidevalt mõjuvat) **jõudu**, mille tulemusena molekuli liikumine muutus vastassuunaliseks. Newtoni kolmanda seaduse kohaselt mõjub samasuur pidev jõud ka seinale.

Suure hulga molekulide korral tundub see pidevalt mõjuva jõu lähendus loomulikuna.

Meie kuubis küljega  $\Delta l$  oli N molekuli. Ehkki molekulid liiguvad kaootiliselt, võib ette kujutada, et keskmiselt  $N/3$  molekulidest liigub risti seinaga x-, y-, ja z-telje suunas. Just see on koht, kus meie käsitluses tuleb esmakordselt mängu statistika. Seega oleks kõigi molekulide poolt kuubi küljele avalduv jõud

$$F = \frac{Nmv^2}{3\Delta l}$$

Rõhu arvutamiseks tuleb jõud jagada külje pindalaga:

$$p = \frac{F}{\Delta l^2} = \frac{Nmv^2}{3\Delta l^3} = \frac{2}{3} \frac{N}{\Delta l^3} \frac{mv^2}{2} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \frac{mv^2}{2} = \frac{2}{3} \rho \frac{mv^2}{2} ,$$

kus  $\frac{N}{V} = \rho$  on tihedus.

Viimases valemis on vaikimisi eeldatud, et kõik molekulid liiguvad ühesuguse kiirusega  $v$ . Tegelikult on molekulide kiirused erinevad ja rõhu valemis tuleb kasutada kiiruste ruutude keskväärtust (e ruutkeskmist kiirust)

$$\overline{v^2} = \frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 \dots v_N^2}{N}.$$

Asendades saame

$$p = \frac{2 N m \overline{v^2}}{3 V} = \frac{2}{3} \rho \frac{m \overline{v^2}}{2}$$

Kontrollime lõpuks, et võrrandi poolte dimensioonid tõepoolest omavahel klappivad:  $\frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2 \cdot \text{m}^2} = \frac{1}{\text{m}^3} \cdot \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2}$ .

Selle valemi avaldas 1738. a esmakordselt **Daniel Bernoulli**, kes oli päritolult šveitslane, kuid elas ja töötas Venemaal.

**Ideaalgaasi rõhk on seega võrdeline molekulide tihedusega ruumalaühikus ja ühe molekuli keskmise kineetilise energiaga.** Võrdelisustegur on  $2/3$ .

$p$  on **makroskoopiline** (oleku)parameeter, kiirus aga **mikroskoopiline**. Viimane valem annab seega makroskoopilisele suurusele mikroskoopilise füüsikalise sisu.

### Temperatuuri mikroskoopiline olemus

Lahkame järgnevalt temperatuuri kui makroskoopilise olekuparameetri mikroskoopilisest olemust. Selleks lähtume gaaside olekuvõrrandist äsjaleitud kujus

$$pV = \frac{2}{3} N \frac{m \overline{v^2}}{2}.$$

Ideaalgaasi võrrandit  $pV = nRT$  kasutades võime kirjutada

$$pV = \frac{2}{3} N \frac{m \overline{v^2}}{2} = \frac{N}{N_A} RT = nRT.$$

Oletame, et meie uuritavas ruumalas on täpselt üks mool molekule:  $N = N_A$  ja  $n=1$ :

$$pV = \frac{2}{3} N_A \frac{m \overline{v^2}}{2} = \frac{2}{3} \frac{M \overline{v^2}}{2} = \frac{2}{3} \langle E_{kin} \rangle = RT$$

Punasega tähistatud tegur on **ühe mooli gaasi kõigi molekulide kineetiliste energiatega summa**, ehk kõigi gaasi **keskmine** kineetiline energia  $\langle E_{kin} \rangle$ .



$$\langle E_k \rangle = N_A \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{M\overline{v^2}}{2},$$

kus  $M = N_A m$  on aine **moolimass**. Seega võib kirjutada

$$\langle E_k(\text{mool}) \rangle = \frac{3}{2} RT$$

$$RT = \frac{2}{3} \langle E_k \rangle$$

Oleme leidnud väga tähtsa suuruse, ühe **mooli** gaasi molekulide **keskmise kineetilise energia** sõltuvalt temperatuurist. Ühtlasi näeme, et temperatuur on seotud

gaasi osakeste **keskmise kineetilise** energiaga:  $T = \frac{2}{3} \frac{\langle E_k \rangle}{R}$

Kuna  $R = k_B N_A$ , siis ühe **molekuli** keskmine kineetiline energia avaldub kui

$$\langle E_k(\text{molekul}) \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Paneme tähele, et:

- **Temperatuur on statistiline (keskmistatud) mõiste**. Ühe molekuli puhul ei saa temperatuurist rääkida.
- **Temperatuur on defineeritud vaid molekulide/osakeste kulgliikumise kineetilise energia kaudu**. Molekulide pöörlemine ja võnkumine (mida üheaatomiliste osakeste puhul ei olegi) temperatuuri ei panusta.
- Arvestades, et aatomil on ruumis kolm sõltumatut liikumise võimalust (ehk vabadusastet), siis võib ülaltoodud valemeid interpreteerida nagu **igale sõltumatule liikumissuunale jaguks kulgliikumise kineetiline energia, mis on võrdne  $\frac{1}{2} k_B T$** . See on erijuhus üldisest energia võrdse jaotuse printsiibist (**equipartition hypothesis**) sõltumatute vabadusastmete vahel.

Paneme ka tähele, et mõlemad, nii **rõhk** kui ka **temperatuur, on seotud** (suurenevad) võrdeliselt molekulide liikumise **keskmise kineetilise energiaga**:

$$p = \frac{2}{3} \rho \langle E_k \rangle$$

$$T = \frac{2}{3k_B} \langle E_k \rangle$$

Erinevad on vaid proportsionaalsuse koefitsiendid:  $\frac{2}{3} \frac{N}{V} = \frac{2}{3} \rho$  vastavalt rõhu ja  $\frac{2}{3k_B}$  temperatuuri puhul.

Uurides nende koefitsientide dimensioone jõuame järeldusele, et rõhk pole midagi muud kui (kineetilise) energia **ruumiline tihedus**, aga **temperatuur ei ole energia**. Energia dimensiooniga on hoopis  $k_B T$  või  $RT$ .

Tõepoolest,  $\rho$  dimensioon on  $[m^{-3}]$ , seega  $[P] = \left[ \frac{J}{m^3} \right]$ .

$\frac{1}{k_B}$  dimensioon on aga  $\left[ \frac{K}{J} \right]$ , seega  $[T] = \left[ J \frac{K}{J} \right] = [K]$ .

$k_B T$  puhul saame aga  $\left[ \frac{J}{K} K \right] = [J]$

### Niisiis, $RT$ on energia. Kas suur või väike energia?

Kõik on suhteline, eriti füüsikas. Seepärast tasub meeles pidada  $RT$  väärtus toatemperatuuril, mis on väga oluline suurus nii statistilises füüsikas kui ka (bio)keemias:

$$RT = 8.315 \frac{J}{mol * K} \cdot 293K = 2436 \frac{J}{mol} = 2.436 \frac{kJ}{mol}.$$

Just  $RT$ -ga tuleb võrrelda keemilistes reaktsioonides mooli kohta vabanevat või nõutavat/neelduvat energiat, et mõista nende kulgemise võimalikkust.

$RT$  on teatud mõttes nagu ühik temperatuurist sõltuval "keemilisel energiaskaalal". Kui keemilise reaktsiooni aktivatsiooniks nõutav energia on võrreldav  $RT$ -ga, siis selline reaktsioon suure tõenäosusega molekulide soojusliikumise arvel ka toimub. Teisalt, kui keemiline side on võrreldes  $RT$ -ga nõrk, siis võib soojusliikumine neid sidemeid kergesti lõhkuda.

Näiteid:

- Kovalentsete sidemete energia ~500-1000 kJ/mol ehk 200-400  $RT$ .
- Bioloogilised vesiniksidemed 20-30 kJ/mol ehk ~10  $RT$ .
- Energiale 2436 J/mol vastaks õhus molekulide ruutkeskmise kiirus

$$\frac{M \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} 2436, \text{ kust } v = 502 \text{ m s}^{-1} \text{ ehk } 1808 \text{ km/h. Siin } M$$

on mooli mass, õhu puhul ligikaudu 0.029 kg. Võrdle püssikuuli kiirusega, mis on ~800 m/s ja heli levimise kiirusega õhus, mis on 331 m/s. Püssikuuli kiirendavad muidugi ka gaasid, kuid see gaas on kõrgel

temperatuuril ja tema kineetiline energia on vastavalt kõrgem. Seetõttu on ka kuuli liikumise kiirus suurem.

Aatomite ja molekulide energiatasemeid ning rakupotentsiaale mõõdetakse tavaliselt voltides või elektronvoltides, seetõttu on otstarbekas võrrelda  $RT$  veel energiaga (elektron)voltides.

Tuletame meelde, et **elektronvolt** on töö, mida tuleb teha, et **üks elektron** viia ühe voldi võrra **negatiivsemale** potentsiaalile:  $1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ .

**Ühe kuloni** elektronide viimisel ühe voldi võrra negatiivsemale potentsiaalile teeme tööd üks **dzaul**

Kui aga viime **ühe mooli** elektrone 1V võrra kõrgemale energiale, siis teeme tööd  $1.602 \cdot 10^{-19} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} = 96480 \text{ J}$ .

See on nn **Faraday arv** (mitte segi ajada jõuga!)  $F = 96480 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{V}}$ .

**Faraday arv** tähistab tööd, mida tuleb teha, et üks mool elektrone viia läbi potentsiaalide vahe 1V.

Volt on suur ühik. Võrreldes 1V on  $RT$  toatemperatuuril ~40 korda väiksem suurus,  $RT(\text{V}) = 2436/96480 = 0.0253\text{V} = 25.3 \text{ mV}$ .

**Bioloogiliselt tähtsad potentsiaalide vahed** raku- ja mitokondrite membraanidel on **50-150 mV**, seega **2** kuni **6RT**.

Peame siis meeles, et

$$1\text{V} = 96480 \text{ J/mol} \approx 100 \text{ kJ/mol} \Leftrightarrow 40RT$$

$$1RT \approx 0.025\text{V}$$

$$1\text{eV} \approx 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J/molekul} \Leftrightarrow 40k_B T$$

$$1k_B T \approx 0.025\text{eV}$$

Viimaks võrdleme  $RT$  veel **valguse kvandi energiaga**, mis on oluline nt fotosünteesi seisukohalt.

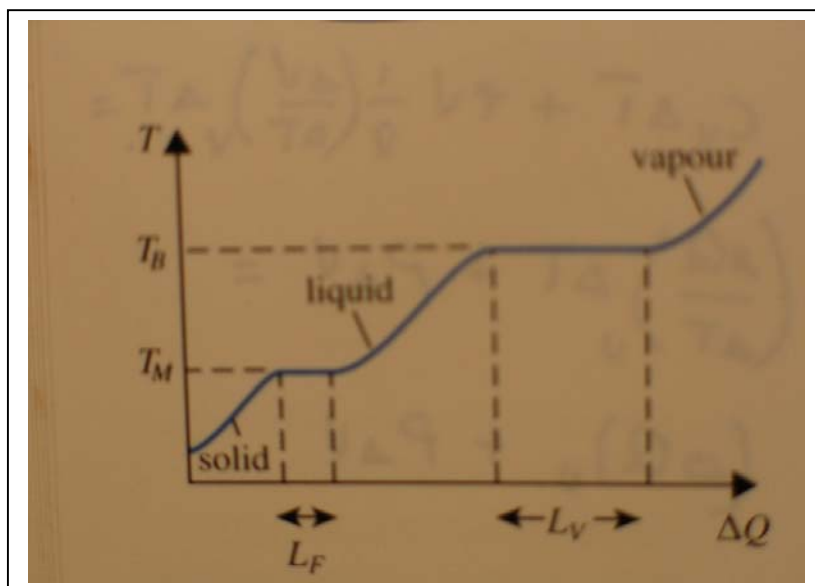
**Punase valguskvandi energia** lainepikkusel **680 nm** on **1.8 eV**. Seega kukub/väheneb elektroni energia punast kvanti kiirates 1.8 eV võrra, millele vastab tervelt **71.1 RT**. Teisalt, kui fotosünteesi käigus punane valguskvant neelatakse, siis akumulereb märgatav energia.

Üks  $RT$  (=25.3 mV) moodustab ~1.4% punase valguskvandi energiast. Lainepikkustes väljendatuna vastakse sellele ~9.6 nm. Keskmiselt nii suur energia on toatemperatuuril pidevalt olemas ja kandub orbitaalidele üle, kui aatomid/molekulid omavahel juhuslikult põrkuvad. See määrab samuti, et optilised spektrihooned kiirgus- või neeldumisspektris ei saa toatemperatuuril olla palju kitsamad kui 10 nm.

**9.6. (Isokooriline) soojusmahtuvus ja erisoojus. Energia liikumise vabadusastme kohta**

## Mis on soojusmahtuvus?

Kui keha kuumutada, st kui talle energiat juurde anda, siis tema temperatuur tavaliselt tõuseb (vt joonist). Teatud temperatuuride vahemikus on lisatud soojusenergia ja temperatuur üksteisest võrdelises sõltuvuses. Võime nt kirjutada, et:  $C_v \Delta T = \Delta Q$ .



Suurust

$$C_v = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

nimetataksegi

**soojusmahtuvuseks.**

Tema füüsikaline sisu on **energia, mis on vajalik aine kuumutamiseks ühe kraadi võrra**. Ühik: J/K.

Näeme, et soojus ja T ei ole üks ja sama asi. Seda asjaolu rõhutab see, et neid suurusid mõõdetakse erinevate ühikutega: soojust

mõõdetakse J ja temperatuuri K.

**Erisoojus** on soojusmahtuvus **massiühiku** kohta:  $c_v = \frac{C_v}{m} = \frac{\Delta Q}{\Delta T m}$ .

Paneme tähele alumist indeksit v,  $C_v$ . See rõhutab asjaolu, et mõõtmised on toimunud **konstantse ruumala** tingimustes (**isokooriliselt**). Näiteks suletud anum. Ideaalgaasi võrrandist lähtudes tähendab see ühtlasi, et gaasi soojenedes peab rõhk anumal tõusma. Miks on seda vaja rõhutada? Aga sellepärast, et näiteks konstantsel rõhul mõõtes saame teise (suurema) soojusmahtuvuse väärtuse.

Vaatame nüüd veelkord juuresolevat joonist. Kui jää sulab või vesi keeb, siis T ei tõuse vaatamata sellele, et soojust antakse kogu aeg juurde. **Soojusmahtuvus sõltub järelikult temperatuurist**. Et sellest sõltuvusest aru saada peame laskuma molekulaarsele tasemele.

## Soojuse ja soojusmahtuvuse mikroskoopiline (molekulaarne) olemus

Siiani me käsitlesime **üheaatomilistest** ja **kerakujulistest** "molekulidest" (molekul on siin üldnime osas) koosnevat gaasi, milles molekulid ei võnkunud ega pöörelnud. Selline objekt osaleb **ainult kulgliikumises** kolme sõltumatu ruumikoordinaadi suhtes.

Tuletame meelde, et statistilise füüsikas nimetatakse **vabadusastmeks igat muutujat, millega on seotud energia**.

**Üheaatomilise** gaasi puhul on meil siis 3 **translatoorse** ehk kulgliikumise vabadusastet, millega on seotud kineetiline energia. Molekuli koguenergia avaldatuna temperatuuri kaudu võrdus  $3/2kT$ .

Siit saame, et igale kulgliikumise vabadusastmele vastab keskmiselt  $1/2kT$  energiat. Kui ainet on 1 **mool**, siis saame  $RT/2$  energiat ühe vabadusastme kohta.

**Kaheaatomilistes** molekulides võivad aatomid molekuli **raskuskeskme** translatoorsele liikumisele lisaks ka **pöörelda** kahe omavahel ristisuunalise telje ümber ning veel üksteise suhtes **võnkuda**. Kolmanda telje ümber pöörlemine energiat ei kannu kuna pöörlemisraadius  $r=0$  ja vastav impulssmoment samuti.

Kuigi **pöörlemisega seotud kineetiline energia temperatuuri ei mõjuta, samuti nagu võnkuminegi**, peab neid soojusmahtuvusega seoses arvestama, sest nad mõlemad kannavad energiat (panustavad molekuli siseenergiasse).

Üks statistilise füüsika **postulaate** on nimelt, et **energia jaguneb termilise tasakaalu olekus võrdset** kõigi võimalike vabadusastmete vahel (**equipartition hypothesis**). Gaaside puhul tähendab see, et kõik liikumise vormid (kulg-, pöörd- ja võnkeliikumine) vahetavad omavahel energiat molekulide pörkumise käigus.

### Mis on termilise tasakaalu olek?

Kui antud keha on teistest kehadest **termiliselt isoleeritud**, siis aja jooksul ta püüab saavutada **kõige tõenäolisemat olekut**, mis ongi termilise tasakaalu olek. See olek on ühtlasi **stabiilne olek** selles mõttes, et esialgne mittehomoogeenne seisund ei taastu **makroskoopilise arvu** molekulide olemasolul iseenesest mitte kunagi. **Kaks näidet: gaas vaheseinaga anum ja võnkuv pendel gaasi keskkonnas.**

Seega kaks pöördliikumise võimalust kannavad kumbki sedasama keskmist energiat,  $RT/2$ , nagu kulgliikumise vabadusaste. Kokku järelikult  $2/2RT$ .

Võnkumiste arvestamine on mõnevõrra keerukam. Nimelt, nagu te teate, on iga võnkumisega üheaegselt seotud nii kineetiline kui ka potentsiaalne energia, kusjuures võnkumise süsteemi koguenergia jaguneb nende energialiikide vahel võrdset. Kui gaasi kuumutada, siis kulub neelatav soojusenergia paratamatult mitte ainult võnkumise kineetilise komponendi ergastamiseks, vaid teda kulutatakse ka mehaanilise (elastse) potentsiaalne energia tekitamiseks. Piltlikult öeldes vedru vinnastamiseks. Sellepärast tuleb arvestada, et koguenergiasse panustab iga võnkumine osa, mis võrdub 2 korda  $RT/2$  ehk  $RT$ .

Niisi on kaheaatomilisel molekulil efektiivselt 7 vabadusastet ja võrdse energia jaotumise korral kõikide vabadusastmete vahel võrdseks tema mooli koguenergia (temperatuuril  $T$ )  $7/2RT$ -ga (mitte  $3/2RT$  nagu üheaatomilisel gaasil).

Sellest lähtuvalt energia, mida tuleks kulutada ühe mooli kaheaatomilise gaasi temperatuuri tõstmiseks ühe kraadi võrra (või vabaneb gaasi jahtumisel 1 kraadi võrra), st soojusmahtuvus oleks siis võrdne  $7/2R$ .

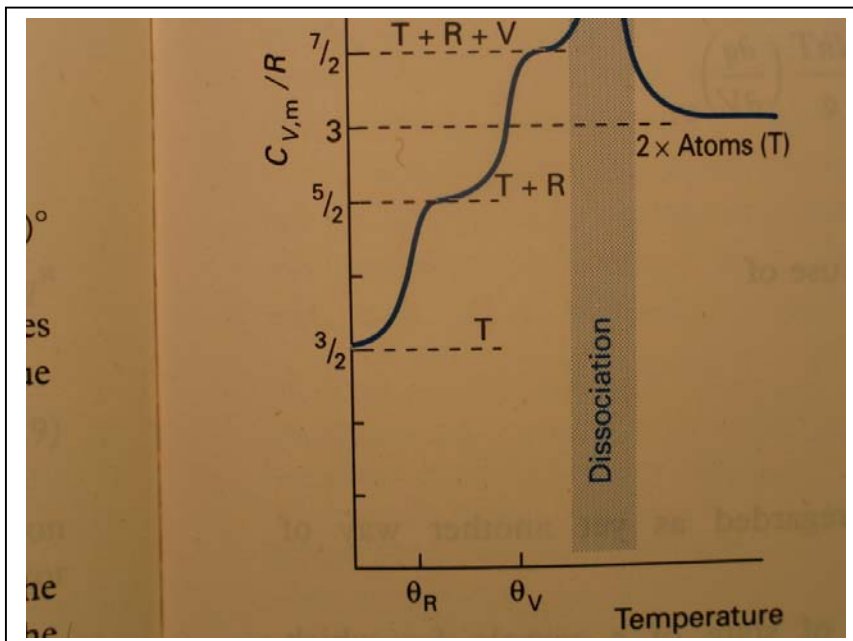
Üldjuhul **N-atomilistel molekulidel** on 3 translatoorset, 3 pöörlemise ja  $3N-6$  võnkumise vabadusastet. Mida suurem on molekul, seda enam on tal võnkumisi ja seda enam kulub tema soojendamiseks (tema temperatuuri tõstmiseks) energiat.

Võtame nüüd ülalräägitu kokku. Sõltuvalt vabadusastmete arvust (molekuli ehitusest), mida me siin tähistame  $f$ , kulub ühe mooli **gaasi** soojendamiseks ühe kraadi võrra  $C_v = \frac{f}{2}R$  (kulg- ja pöördliikumine) või  $C_v = fR$  (võnkumine) dzauli energiat.

Need on **klassikalise molekulaarteooria** valemid, millest aga ikkagi ei selgu **kas, miks ja kuidas soojusmahtuvus temperatuurist sõltub.**

Tegelikult, nagu me juuresolevalt jooniselt näeme (kaheaatomilise gaasi jaoks), on see sõltuvus tugev ja mittetriviaalne.

Selle sõltuvuse põhjuseks on pöörlemis- ja võnkeenergiate **kvantiseeritus** (erinevalt translatoorsete vabadusastmete energiast, mis on pidev).



Asja olu on selles, et kvantiseeritud energianivoode puhul eksisteerib minimaalne energia, mida süsteem saab omastada. See on kõige alumise energianivoo (põhinivoo) ja sellele kõige lähema kõrgema energiaga nivoo energiatega vahe. [Analoogia fotoefektiga.](#)

Seega, termilise tasakaalu loomisel ei osale mitte kõik vabadusastmed (nagu eeldas klassikaline molekulaarteooria), vaid

ainult need, mis on termilistele ergastustele kättesaadavad/termiliselt asustatavad. Toatemperatuuril seega suhteliselt väikeste kvantidega (2.44 kJ/mol ehk 0.025 eV). Need süsteemi vabadusastmed, mis evivad suuremaid kvante on külmutatud olekus senikaua, kuni temperatuur tõuseb piisavalt kõrgele, et neid ergastada (vastavad kvantnivood asustuvad).

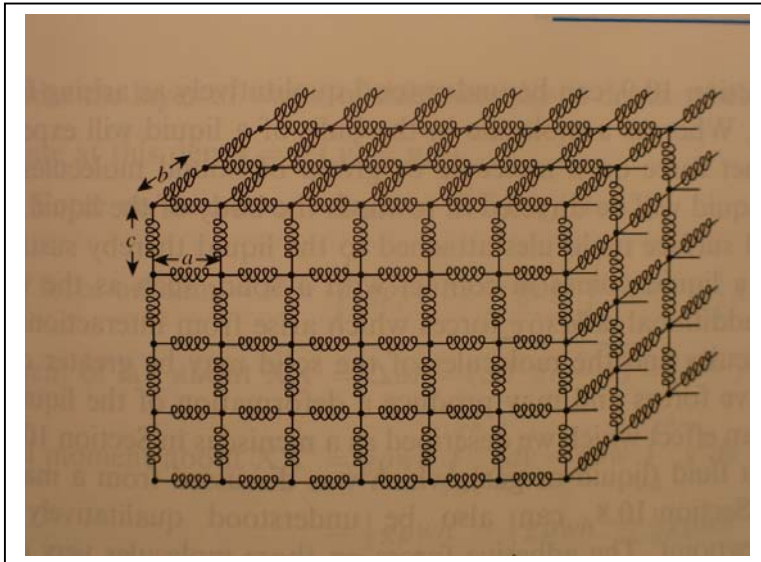
Lihtsate molekulide võnkekvaadid on tavaliselt nii suured, et normaaltingimustel nad ei ergastugi ja seega ei avaldu need võnkumised ka selliste gaaside soojusmahtuvuses. Näiteks  $O_2$  puhul võnkumise energia on 0.1 eV, millele vastav temperatuur on  $\sim 4x$  toatemperatuur ehk 1160 K. **See on ilmselt ka põhjus miks gaaside võrrand kehtib nii universaalselt peaaegu kõikide gaaside jaoks.**

Soojusmahtuvus muutub järsult **faasisiirete** kohal. Teoreetiliselt muutub ta lõpmata suureks. Energia justkui kaob kuhugi ilma, et keha temperatuur krammivõrdki muutuks. Kuhu see energia kaob? Ilmselt kulub see kõik aatomite/molekulide ruumilise paigutuse ümberkorraldamiseks, mis leiab aset faasiüleminekul ehk potentsiaalseks energiaks. Üldjuhul ei kulu soojendamisel energiat ainult süsteemi potentsiaalse või kineetilist energia pidevaks suurendamiseks, vaid osa sellest kulutatakse uute vabadusastmete hõlvamiseks või loomiseks.

Ehkki senine jutt käis gaaside näitel, on temperatuurse tasakaalu korral energiad vabadusastme kohta võrdsed ka **vedelikes** ja **tahketes keha**des (tahkestes). Näiteks on lihtsate (monoaatomiliste) tahkiste molaarne soojusmahtuvus **mitte eriti madalatel temperatuuridel konstantne** ja võrdne või lähedane suurusega **3R**.

Püüame aru saada miks see nii on. Joonisel on näidatud tahkise mudel. Tahkestes aatomid ja molekulid muidugi translatoorselt liikuda ei saa ja nad tavaliselt ka ei pöörle. Järgi jäävad ainult võnked tasakaaluasendi ümbruses kolmes sõltumatus suunas. Me juba teame, et võnkumisi on  $3N-6$  ja, et iga võnke-vabadusastmega on





seotud energia  $2 \times 1/2R$ . Kuivõrd  $N$  on tahkistes väga suur arv, siis  $3N-6 \sim 3N$ . Iga võnkumisega on seotud soojusmahtuvus  $R$ , millest saamegi takise soojusmahtuvuseks  $3R$ .

Sarnaselt molekulidega sõltub tahkiste soojusmahtuvus temperatuurist, mis muutub oluliseks **madalatel temperatuuridel**.

**Mida selle madalate temperatuuride all tuleb mõelda?**

Tahkistes leidub

praktiliselt lõpmatu arv võnkumisi alates nullist ja lõpetades teatud piirsagedusega (nn **Debye** sagedusega). Debye sagedusele vastav temperatuur on lihtsatel tahkistel 100 K kandis. Sellest madalamaid temperatuure nimetataksegi madalateks ja kõrgemaid kõrgeteks temperatuurideks.

Jälle näeme, et füüsikas ei oma absoluutsed suurused erilist tähtsust. Tähtsad on suuruste omavahelised suhted. Ega see tavaeluski teisiti ole. Kas kellelgi on hea või ebapiisav sissetulek sõltub keskmisest palgast ja elatusmiinimumist, naabri sissetulekust jne.

## 9.7. Töö ja soojus

Varem me tuvastasime, et soojus ja temperatuur ei ole päris samad asjad. Seda oli kerge taibata, sest neid mõõdetakse erinevate ühikutega:  $J$  ja  $K$ . Erinevad aga omavahel ka töö ja soojus, ehkki nii üht kui mõõdetakse samade ühikutega:  $J$ .

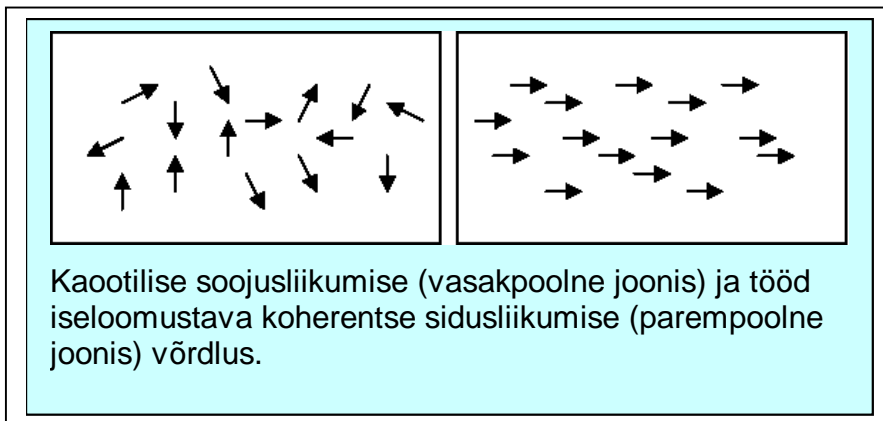
Oleme viimasel ajal rääkinud soojusest kui energiast. **Soojus** ei ole siiski mingi iseseisev energia vorm, vaid pigem energia ühelt kehalt teisele **ülekande vorm**, viis kuidas kehad omavahel energiat vahetavad.

Nii nagu energia vorme on vaid kaks, potentsiaalne ja kineetiline energia, on ka **energia ülekande vorme ainult kaks: soojus ja töö**. Järgnevalt tutvume nende energia ülekande vormidega.

Mis neid vorme kõige enam eristab? Kui hästi järele mõelda, siis tuleme paratamatult järeldusele, et töö tegemiseks on alati vaja **korrastatud, mingis ühes suunas toimuvat, liikumist**. Soojuse puhul aga on tegemist aine osakeste ebakorrapärase, **kaootilise** liikumisega.

Võrreldes näiteks rivisammul liikuvat sõjaväeosa korrapäratult tungleva inimmassiga turul. Inimeste arv võib mõlemal juhul olla sama. Ühel juhul liigub mass mingis suunas jõudsalt edasi, teisel juhul aga seisab näiliselt eesmärgitult paigal.

**Kaootilist** liikumist iseloomustab see, et **puudub korrelatsioon** erinevate osakeste liikumise vahel. Liikumise korrelatsioonist (koherentsusest) pole ilmselt mõtet



rääkida ühe osakese puhul. Jälle on tegemist sügavalt statistilise mõistega nagu ka temperatuuri puhul.

Tõstame kivi maast üles tehes kivi kallal tööd.  $1\text{kg} \times 9.8\text{m/s}^2 \times 1\text{m} = 10\text{J}$  Kivi temperatuur sellest ei muutu, ehkki

tema energia on muutunud. Laseme kivi uuesti maha kukkuda. Koherentselt ühes suunas liikuvate kivi kõigi osakeste kineetiline energia muundub suure arvu maapinna ja kivi osakeste kaootiliseks (soojusliikumise) energiaks. Langeva kivi töö tulemuseks oli soojus.

Töö ja soojuse vahel valitseb sügav asümmeetria, mis seisneb selles, et **töö vormis ülekantav energia võib täielikult (100%) soojuseks muunduda, vastupidine protsess (soojuse täielik muundumine tööks) ei ole aga võimalik.**

Kui energia on juba kord soojuseks muutunud ehk **hajunud**, siis ei ole teda enam võimalik täielikult kokku koguda ja töö kujul edasi kanda. Kivi ei tõuse iseseisvalt kunagi maast 1 m kõrgusele kui ta on sellelt kõrguselt kord juba alla kukkunud. Isegi siis mitte, kui me kivi alla lõkke teeme. Energiat peaks küllaga jätkuma (10J vastaks juba ~0.03 kraadine kivi temperatuuri tõus), ometi ei tõuse kivi millimeetritki maast lahti. Mustkunstnikud küll vahest näitavad niisugust trikki, kuid see ei ole kindlasti füüsikaseadustega kooskõlas. Milles on asi selgitame juba järgmises peatükis.

## 9.8. Gaasi kokkusurumisel/paisumisel tehtav töö

Kogemustest teame, et gaasi pole niisama lihtne kokku suruda. Gaas avaldab kokkusurumisele vastupanu. Seega tuleb gaasi kokkusurumiseks teha tööd. Ilmselt peab gaas paisumisel omakorda tegema töö keskkonna vastu. Selle töö suurus sõltub ilmselt gaasi ruumala muutusest. Tuletame nüüd selle töö valemi.

Kõigepealt tuletame meelde, et töö on jõu ja jõu suunas käidud teepikkuse korrutis.

Tasakaaluolekus on gaasi rõhk anumaskompositsioonis homogeenne. Seega mõjub gaasis igale nõu pinnalõigule jõud  $F/S=p$ . Pinnale suurusega  $S$  mõjub siis jõud  $F=pS$ .

Kui kujutleme, et see pind on nagu kolb, mis võib liikuda rõhu mõjul, siis liikudes teepikkuse  $\Delta s$  võrra tehakse tööd

$$W = F \Delta s = pS \Delta s = p \Delta V.$$

Liikumist komponentideks jagades jäävad määravaks ainult pinnaga ristisuunalised komponendid. Nõu kuju muutustele viivad tangentsiaalkomponendid, st **liikumisega risitolevad komponendid, tööd ei tee**. Seega, ei ole tähtis, kuidas ruumala muutub ja missugused on seejuures toimuvad nõu kuju muutused.

Sellisel tööl defineerides peame hoolitsema selle eest, et gaasi rõhk jääks ruumala suurenemisel/vähendamisel kogu aeg samaks. **Konstantsel rõhul toimuvat protsessi nimetatakse isobaariliseks.**

Vastavalt ideaalgaasi võrrandile on muutuva ruumala korral konstantset rõhku võimalik hoida ainult siis kui gaasi samal ajal soojendada/jahutada, sest

$p = \frac{R\Delta T}{\Delta V} = \text{const}$ . Ruumala muutub, järelkult tuleb ka temperatuuri muuta, et rõhku konstantsena hoida.

Vaatame nüüd teistsugust protsessi, kus me surume gaasi kokku nii, et tema **temperatuur ei muutuks**. See on siis **isotermiline protsess**.

Rakuprotsessid toimuvad tavaliselt just konstantse  $T$  juures. Konstantse temperatuuri hoidmiseks tuleb süsteemist soojust pidevalt ära juhtida, sest süsteemi kallal tööd tehes (gaasi kokku surudes) me ju lisame süsteemile energiat.

Vastavalt gaasi olekuvõrrandile  $pV = \text{const}$  kokkusurumisel peab isotermilises protsessis gaasi rõhk tõusma,  $p = p(V)$ . Tehtava töö arvutamiseks tuleb seega kogu protsess jagada väikesteks ruumala muutuse alamprotsessideks (mida siis võib lugeda toimuvana konstantse rõhu juures), rehkendada (elementaar)töö sellel rõhul ning erinevatel rõhkudel saadud tulemused liita, teiste sõnadega, tuleb rakendada integreerimist.

Elementaartöö väikesel ruumala muutusel

$$dW = p(V)dV$$

Avaldada rõhu ruumala kaudu kasutades gaasi olekuvõrrandit (ühe mooli kohta):

$$p = \frac{RT}{V}.$$

Asendades ja tuues konstantsed liikmed integraali ette saame

$$W = \int_{V_1}^{V_2} dW = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = RT(\ln V_2 - \ln V_1) = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Gaasi olekuvõrrandit kasutades saab sellesama töö avaldada ka alg ja lõpprõhkude kaudu. Konstantsel temperatuuril (isotermilisel protsessil) on rõhk ja ruumala pöördvõrdelised suurused:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = \text{const}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$$

ehk

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Võrdleme nüüd gaasi paisumistööd/kokkusurumistööd konstantsel temperatuuril (ja muutuval rõhul) tööga konstantsel rõhul (ja muutuval temperatuuril):

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \dots \dots (T = \text{const})$$

$$W = p\Delta V \dots \dots \dots (p = \text{const})$$

Kuna ideaalgaasi molekulid omavahel ei interakteeru, kehtib viimane valem (niisamuti kui ideaalgaasi olekuvõrrand) iga üksiku gaasi komponendi kohta eraldi, seega ka **gaaside segu korral**.

Ruumala/rõhkude suhtelt töö valemis võib üle minna kontsentratsioonide suhtele, mis tihti on otstarbekas. Selleks lähtume tõsiasiast, et  $\sum_i n_i = n$  ( $n$  on kogu gaasi moolide arv ja  $n_i$  tähistab  $i$ -nda osagaasi moolide arvu) ja kirjutame:

$$p = \frac{p}{n} \sum_i n_i = \sum_i \frac{n_i}{n} p = \sum_i c_i p$$

$$p = \sum_i c_i p = \sum_i p_i$$

Siin  $\frac{n_i}{n} = c_i$  tähistab  $i$ -nda gaasi mooliosa ehk tema **kontsentratsiooni** ja  $p_i$  nn **osa-** või **partiaalarõhku**.

Näeme, et  $p_i = \frac{n_i}{n} p = c_i p$ , st **partiaalarõhk on proportsionaalne aine kontsentratsiooniga**. Seega võime kirjutada:

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = RT \ln \frac{c_1}{c_2}$$

$$W = RT \lg \frac{c_1}{c_2} \ln 10 = 2.3RT \lg \frac{c_1}{c_2}$$

**NB!** Paneme tähele, et need valemid sisaldavad **ruumala, rõhu või kontsentratsiooni suhet alg ja lõppolekus, mitte nende vahet**.

Näeme samuti, et **igasuguse ruumala, rõhu või kontsentratsiooni muutusega kaasneb energeetiline efekt, mis on proportsionaalne  $RT$**  (logaritm on dimensioonitu suurus).

See on bioenergeetika jaoks väga oluline järeldus. Neid viimaseid valemeid kasutame allpool, et leida rakumembraanil ainete kontsentratsiooni (keemilise potentsiaali) erinevusest tulenevat energiat, nn **membraani energiseeritust**. 10-kordsele kontsentratsioonierinevusele teine teisel pool membraani vastab nt 5.6 kJ/mol (toatemperatuuril  $RT=2.44$  kJ/mol).

## 9.9. Isobaariline soojusmahtuvus

Ülalpool me rääkisime soojusmahtuvusest, mida mõõdeti suletud anum asuval gaasil. Teiste sõnadega soojendati konstantse ruumalaga gaasi jäsamal ajal mõõdeti termomeetriga gaasi temperatuuri muutumist. Nii saame informatsiooni  $C_v$  e **isokoorilise soojamahtuvuse kohta**.

Isokoorilisi protsesse tuleb bioloogias suhteliselt harva ette. Seepärast käsitleme teistsugust juhtu ja soojendame gaasi lubades tal samaaegselt paisuda (kasutades näiteks liikuvat vaheseina), nii et **rõhk** anum **jääb muutumatuks (isobaariline protsess)**.

Siis teeb paisuv gaas lisaks veel tööd, tõugates seina eemale jõuga  $F=pS$ . Nagu me eelnevalt nägime, tehakse teepikkusel  $\Delta s$  tööd  $W = F \Delta s = pS \Delta s = p \Delta V$ .

On selge, et seda tööd tehti soojusallikalt saadud energia arvel. Järelikult gaasi siseenergiaks (soojenemiseks) kulutati selle võrra vähem energiat võrreldes kinnise anumaga. Gaasi soojendamiseks võrdse temperatuurini tuleb konstantsel rõhul seega rohkem energiat kulutada.

### Kui palju rohkem?

Kuivõrd  $W = p \Delta V$  võime kohe kirjutada

$$p \Delta V = R \Delta T,$$

st kulutada tuleb  $1 R \Delta T$  rohkem energiat iga mooli kohta võrreldes konstantsel  $V$  kulgeva protsessiga.

Kokku siis

- üheaatomilise gaasi puhul  $3/2 R \Delta T + R \Delta T = 5/2 R \Delta T$
- kaheaatomse gaasi puhul  $7/2 R \Delta T + R \Delta T = 9/2 R \Delta T$ .

Need on energiad. Minnes üle soojusmahtuvuste peale näeme, et mooli gaasi soojusmahtuvus konstantsel rõhul  $C_p$  on suurem kui soojusmahtuvus konstantsel ruumalal  $C_v$  ja seda täpselt  $R$  võrra:

$$C_p = C_v + R$$

$$C_p - C_v = R$$

Gaasi paisumisel tehtavat tööd kasutavad kõik soojusmasinad, näiteks automootorid, kus bensiini põlemise teel soojendatakse silindris olevat gaasi ja lastakse sel siis paisuda kolbi alla lükates ja sellega ka autot edasi lükates.

Soojusmahtuvustest on näha, et soojusenergiast suurem osa (üheaatomiliste gaaside puhul  $60\% = 3/2 : 5/2$ ) jääb gaasi siseenergiaks (molekulide kineetiliseks energiaks) ja üksnes väiksem osa ( $2/2 : 5/2 = 40\%$ ) võib teha kasulikku mehaanilist tööd (mida mõõdab  $p \Delta V$ ).

Ülaltoodust on ka näha, et mida suurem on suhe  $C_p/C_v$  seda suurem on gaasi soojendamisel tehtava mehaanilise töö osa võrreldes kogu kulutatud energiaga. Üheaatomilistel gaasidel on see suhe  $5/3$  kaheaatomilistel aga  $9/7$ . **Mida rohkem vabadusastmeid, seda väiksemaks muutub erinevus  $C_p$  ja  $C_v$  vahel.**

Samuti tuleb gaaside puhul eristada **kahte erisoojust**, konstantsel rõhul ja konstantsel ruumalal

$$Q = c_p m \Delta T = c_v m \Delta T + p \Delta V = c_v m \Delta T + m R \Delta T$$

$$c_p = c_v + R$$

## 9.10. Reaalne gaas

Tuletame meelde olulisemad ideaalgaasi **postulaadid**:

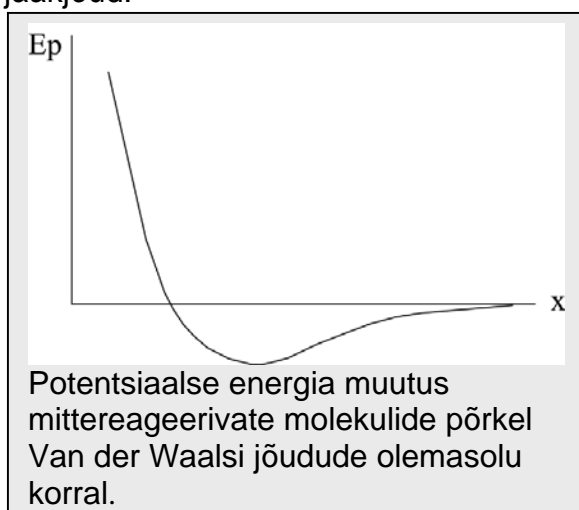
- (i) Gaasi osakeste (aatomid või molekulid) mõõtmed on kaduvväikesed võrreldes nende vaheliste kaugustega;
- (ii) kõik molekulidevahelised jõud, va need, mis avalduvad põrgete ajal on olematud;
- (iii) molekulidevahelised põrked ja põrked anuma seintega on **elastsed**.

Tegelikult, nagu me selle peatüki alguses tuletasime, on normaalrõhul gaasides molekulide-vaheline kaugus ainult umbes kümme korda suurem nende diameetrist. Seega, gaasi saaks umbes 1000 korda kokku suruda enne kui molekulid pidevalt naabri mõjusfääri satuvad (lineaarmõõt kaugus väheneb kuupjuurega ruumalast!). **Molekulide endi ruumala moodustab seega umbes tuhandiku gaasi koguruumalast normaalrõhul.**

Teiseks, reaalsed molekulid mitte ainult tõukuvad (mis on vajalik põrgete olemasoluks), vaid ka teatud kaugusel tõmbavad. Selle tulemusel muutuvad molekulide-vahelised põrked mitteelastseteks, sarnaseks kleepuvate piljardikuulide põrgetega: kuulide suurtel kiirustel kleepumisjõud ei ole tähelepanndavad, kuid väikeste kiiruste puhul võivad kuulid isegi kokku kleepuda.

### Vastastikmõjud molekulide vahel

Enne kui edasi minna tutvume põgusalt nende kleepumist põhjustavate molekulidevaheliste jõududega. Elektriliselt neutraalseid molekule siduvaid jõude nimetatakse üldiselt **van der Waalsi jõududeks**, mis oma iseloomult on nn elektrilised jääkjõud.



**Mittereageerivate**, kuid **mitteelastselt põrkuvate** molekulide vastastikuse toime **potentsiaalse energia** kõvera kvalitatiivset kuju esitab joonis. Teatud kaugusel toimivad tõmbejõud, mis vähendavad potentsiaalset energiat, molekulide edasisel lähenemisel aga hakkavad domineerima elektronkatete vahelised tõukejõud, mis viib potentsiaalne energia kiirele kasvule.

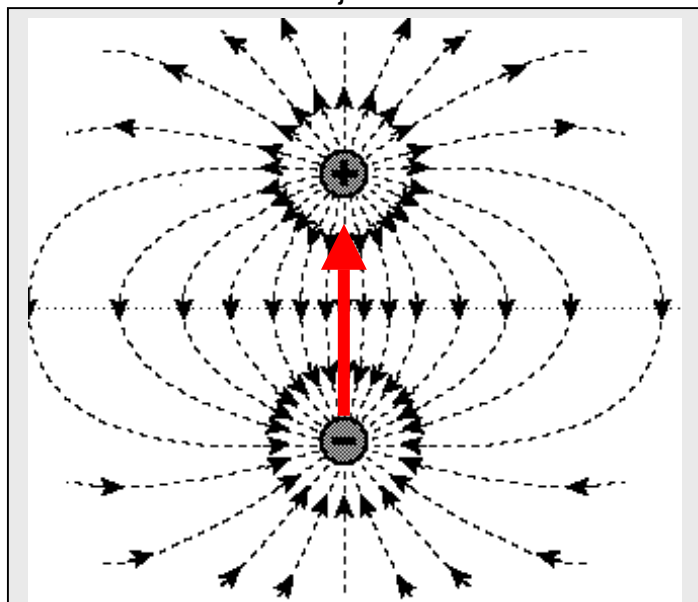
See on põhimõtteliselt samasugune nagu potentsiaal, mis põhjustab aatomite sidumist molekulideks ainult, et puudub



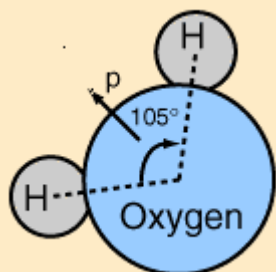
vahepealne potentsiaalibarjäär. Samuti on **seoseenergia** tunduvalt **väiksem** (tüüpiline energia on suurusjärgus **1RT-5RT**).

Kui põrkuva molekuli kineetiline energia on suur, läbib ta potentsiaalse energia miinimumi lohku kiiresti ja põrkub tagasi kõrgeneva potentsiaalse energia barjäärilt. Aeglastel molekulidel on aga suurem tõenäosus saada püütud potentsiaalse energia miinimumi lohku, muidugi juhul kui seda lohku läbides osa energiat eemaldub, näiteks samaaegsel põrkel kolmanda molekuliga või infrapunase kvandi kiirguse teel.

Van der Waalsi jõudusid võib laias laastus jagada veel kaheks sõltuvalt sellest



Elektriline dipool. Nt vee molekulil.



kas molekulid omavad **püsivat** elektrilist **dipoolmomenti** või mitte.

Kõigepealt sellest **mis asi on dipoolmoment?**

Dipoolmoment tekib kui **molekuli positiivse ja negatiivse laengu keskmel ei lange kokku** (vt joonist).

Dipoolmomenti suurst arvutatakse:

**laeng x vahemaa laengute vahel.**

Ühikuks on C\*m, kuid traditsiooniliselt kasutatakse **Debye** ühikut D, sest Cm on praktiliste arvutuste jaoks liiga suur ühik:  $1D=3.336 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$ .

Kaks 1 Å (0.1 nm) kaugusel asuvat erinimelist elektroniga võrdset laengut moodustavad dipooli dipoolmomentiga 4.8 D, mis on juba üsna suur dipoolmoment.

Molekuli dipoolmoment võib struktuurist tingituna olla **püsiv**, või

**indutseeritud** teise polaarse molekuli poolt. Püsiv dipoolmoment on näiteks vee molekulil (1.84 D).

Niisiis eristatakse kahte tüüpi van der Waalsi jõudusid:

- (i) Polaarsete molekulide vahel mõjuvad polaarsed molekulaarsed jõud. Polaarsete jõudude hulgas tehakse vahet veel nn **orientatsioonijõudude** ja **polarisatsiooni- või induktsoonijõudude**, vahel. **Orientatsioonijõud** toimivad polaarsete molekulide **püsivate** dipoolmomentide vahel. **Induktsoonijõud** on eelmistega sarnased, kuid üks kahest molekulist ei peagi püsivat dipoolmomenti omama (Teine, dipoolmomenti omav molekul liigutab oma elektriväljaga esimese molekuli laengukeskmed paigast, nii et need enam kokku ei lange. Nii tekib *indutseeritud dipool*).

- (ii) Mittepolaarsed **Londoni** ehk **dispersioonijõud**, mis on kvantmehaanilist päritolu ja esinevad igasuguste molekulide ning isegi inertgaasi aatomite vahel.

**Londoni** ehk **dispersioonijõud** on oma füüsikaliselt sisult samuti jõud indutseeritud dipoolide vahel. Tingituna elektroni leiulaine ajalisest lainetusest aatomites muutub elektroni raskuskese tuuma suhtes, mis tekitab nn **hetkelise dipoolmomendi**. See dipoolmoment indutseerib omakorda dipoolmomendi lähedal asuvas molekulis, mis siis interakteerub esimese teda esilekutsunud dipooliga. Pilt on dünaamiline, kuid selle tulemusena **tekib elektronide liikumise korrelatsioon molekulides**. Selline korrelatsioon avaldub vastastikmõju potentsiaali vähenemises, ehk molekulide tõmbumises.

Van der Waalsi jõud on kõik **lühikese raadiusega jõud**. Interaktsiooni potentsiaalne energia kasvab tüüpiliselt pöördvõrdeliselt kauguse kolmanda kuni kuuenda astmega,  $1/r^3 - 1/r^6$ .

Enamikel juhtudel on meil tegemist mitte ühe kindla jõuga, vaid mitme erineva van der Waalsi jõudude kombinatsiooniga (vt. tabelit).

Parema puudumisel lähendatakse molekulidevahelist vastastikmõju potentsiaali tihti nn **Lennard-Jonesi potentsiaaliga**:

$$E_{LJ} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}},$$

kus A ja B on parameetrid, mis leitakse katseliselt.

LJ potentsiaal on kahe potentsiaali summa, millest üks kaugusega kahaneb (tõukepotentsiaal) ja teine kasvab (tõmbepotentsiaal). Tänu sellele tekib stabiilne tasakaaluasend molekulide vahel.

Ehkki van der Waalsi jõud on suhteliselt nõrgad jõud, on nad looduses väga olulised. Tänu neile moodustuvad vedelikud (vesi), paljud kristallid (molekulaarkristallid), biomembraanid, valgumolekulide kompleksid, need jõud hoiavad ka rakke koos.

Paneme tähele, et orientatsioonijõud on suurimad vee molekulide vahel, millel on ka suurim dipoolmoment. Induktsioonijõud on peaaegu alati suhteliselt väikesed, kuid dispersioonijõud võivad olla päris tugevad. See näitab, et viimane tüüp jõudusid omab osaliselt keemilise sideme iseloomu.

Van der Waalsi **jõudude** suhtelised suurused mõnede molekulide vahel.

Molekul	Dipoolmoment (D)	Orientatsiooni ( $10^{11}$ N)	Induktsiooni ( $10^{11}$ N)	Dispersiooni ( $10^{11}$ N)
CO	0.12	0.0034	0.057	67.5
HJ	0.38	0.35	1.68	388
HBr	0.78	6.2	4.05	176
NH <sub>3</sub>	1.5	84	10	93
H <sub>2</sub> O	1.84	190	10	75

Molekulide omaruumala ja Van der Waalsi jõudude/energia arvestamiseks on gaaside olekuvõrrandisse sisse toodud vastavad parandid:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT$$

See on empiiriline **van der Waalsi** võrrand (1873), kus konstant  $b$  tähistab molekuli **omaruumala**, mis tuleb koguruumalast lahutada kokkusurumisele alluva ruumala leidmiseks. Liige  $a/V^2$  kujutab aga "**siserõhku**", mis tuleneb molekulide **siduvatest jõududest** ja arvestab samuti molekulidevaheliste jõudude erinevust anuma serva lähedal (just enne pörget seinaga) ning anuma ruumalas kaugel servadest.

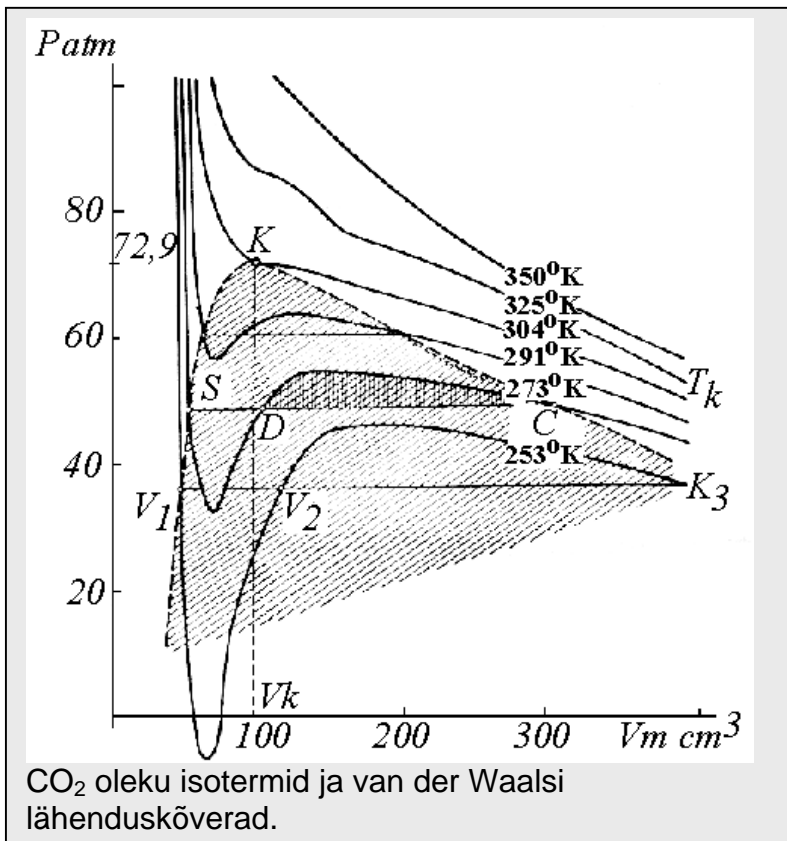
Rõhk teatavasti sõltub **kahest** faktorist: üksiku pörke käigus edasiantud impulsist ja pörgete sagedusest. Mõlemad faktorid vähenevad kui molekulid tõmbuvad ning see vähenemine on proportsionaalne molaarse kontsentratsiooniga ehk  $\sim n/V$ .

Seega võime kirjutada : 
$$p = \frac{nRT}{(V - b)} - a \left(\frac{n}{V}\right)^2.$$

Asendades nüüd  $a=a'n^2$  saamegi van der Waalsi võrrandi.

### Kui hea see võrrand on?

Näitena on joonisel esitatud CO<sub>2</sub> katselised isotermid ( $p$ - $V$  sõltuvused konstantse temperatuuri juures) ja võrreldud neid van der Waalsi võrrandist rehkendatud  $p$ - $V$  sõltuvustega.



Teame, et piisavalt kõrge temperatuuril (kriteerium:  $kT >$  molekulidevaheline seoseenergia) ja suurel hõrendusel (suur  $V$ ) võib igasugust gaasi käsitleda ideaalsena.

Kui aga temperatuur on madal ja/või ruumala väike, siis ilmnevad kõrvalekalded ideaalsusest, mida ei saa ignoreerida.

Ekspereimendist on teada, et ruumala vähenedes teatud piirini gaas veeldub, kui ainult temperatuur ei ole liiga kõrge. Rõhk ei tõuse enne kui kogu gaas on veeldunud.

Kõrgemal kui 304 K temperatuuril ei ole võimalik

CO<sub>2</sub> rõhu abil veeldada (punkt K, 72.9 atm). Rõhku võib tõsta kuitahes kõrgele, kuid vedeliku pinda ei teki, vaid gaas lihtsalt tiheneb üle kogu ruumala. Viirutatud osa parempoolne äär näitab, kuidas veeldumisrõhk väheneb temperatuuri langedes, näiteks 273 K juures on see veidi alla 50 atm.

Viirutatud ala on see ala, kus vdW võrrandil (mis on kuupvõrrand V järgi) on kolm lahendit. Kui veeldumisrõhk on saavutatud ja ruumala edasi vähendada, siis rõhk enam ei muutu ja järjest rohkem gaasi kondenseerub vedelasse olekusse. Sellele protsessile vastavad joonisel horisontaalsed lõigud. Samal ajal annab Van der Waalsi võrrand keeruka kõverjoone kolme ruumala väärtusega, mis vastavad samale rõhule. Tegelikult on selles osas lõpmata palju ruumala väärtusi sama rõhu juures, võrrand aga annab neid ainult kolm. Füüsikaline mõte on jällegi viirutatud ala vasakul äärel, mis näitab, kui suure ruumala juures kogu gaas on veeldunud (kõik molekulid lähestikku) ja edasine ruumala vähendamine on seotud rõhu ülikiire tõusuga (vedelik ei ole praktiliselt kokkusurutav).

Vaatamata kvantitatiivsetele ebatäpsustele kirjeldab Van der Waalsi võrrand kvalitatiivselt korrektselt reaalse gaasi käitumist. Ta annab ka korrektsed rõhu, temperatuuri ja ruumala väärtused, mille juures veeldumisprotsess algab ja millal kogu gaas on veeldunud.