

8.12. Kristalli struktuur.

Aatomitevaheliste jõududega määratud kristalli füüsikaline struktuur kujundab kristalli geomeetrilise struktuuri. Aatomitevahelist sidet liigitatakse nelja tüüpi:

- ioonne ehk heteropolaarne side, näide: NaCl,
- kovalentne ehk homöopolaarne side, näited: räni, teemant,
- Van der Waalsi ehk molekulaarne side, näide: jää,
- metalliline side, näited: metallid.

Geomeetrilise struktuuri tuletamiseks oleks tarvis teada aatomite raadiusi.

Konkreetsete aatomite raadiused näivad erinevat liiki sidemete korral erinevad, näiteks Na on NaCl kristallis palju väiksem kui metallis. Slater näitas (1964), et päris mõistlikult saab kristalle modelleerida kui kasutada teatud keskmisi raadiusi:

| Aatom | H | F | O | N | Li | U | Na | Cs |
|----------------------|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|
| Slateri raadius : pm | 25 | 50 | 60 | 65 | 145 | 175 | 180 | 260 |

Aatomitsentrite vaheliste tegelike kauguste ja Slateri raadiuste summade erinevuse ruutkeskmise väärtus tuleb siiski 12 pm.

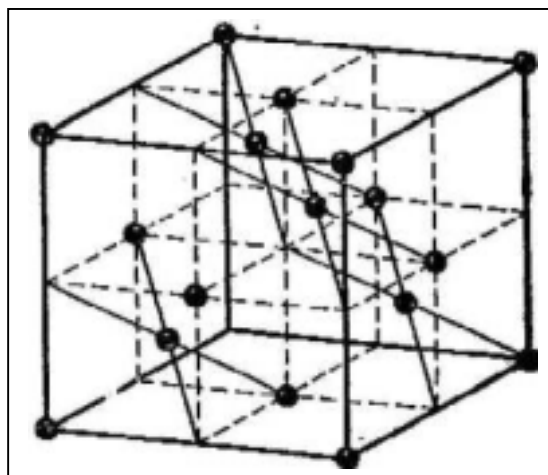
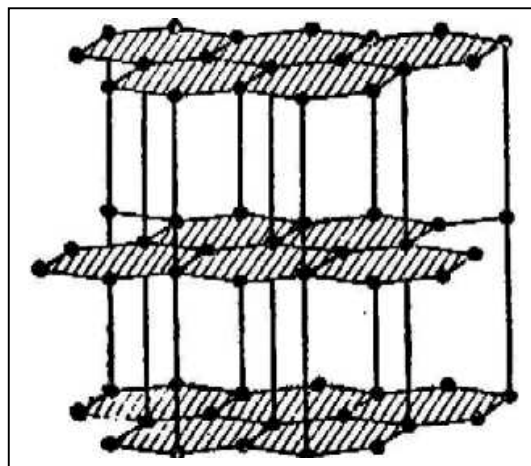
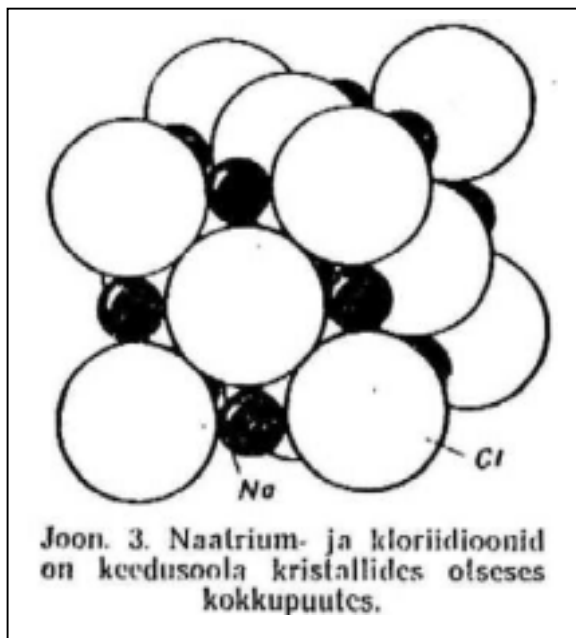
Kristalli geomeetrilist struktuuri uuritakse sümmeetria teooria meetoditega. Matemaatikas kasutatakse sümmeetria kirjeldamiseks rühmateooriat. Ka lihtsana näivate kujundite sümmeetria võib osutuda üsnagi keeruliseks. Lihtsaim kristallvõre rakk on kuup. *Küsimus*: mitu sümmeetriatelge on kuubil ja mitmendat järku sümmeetriatele nad vastavad?

Võimalikke sümmeetriatüüpe on üldse 230 ja nad jagatakse kristallograafias 7-sse süsteemi.

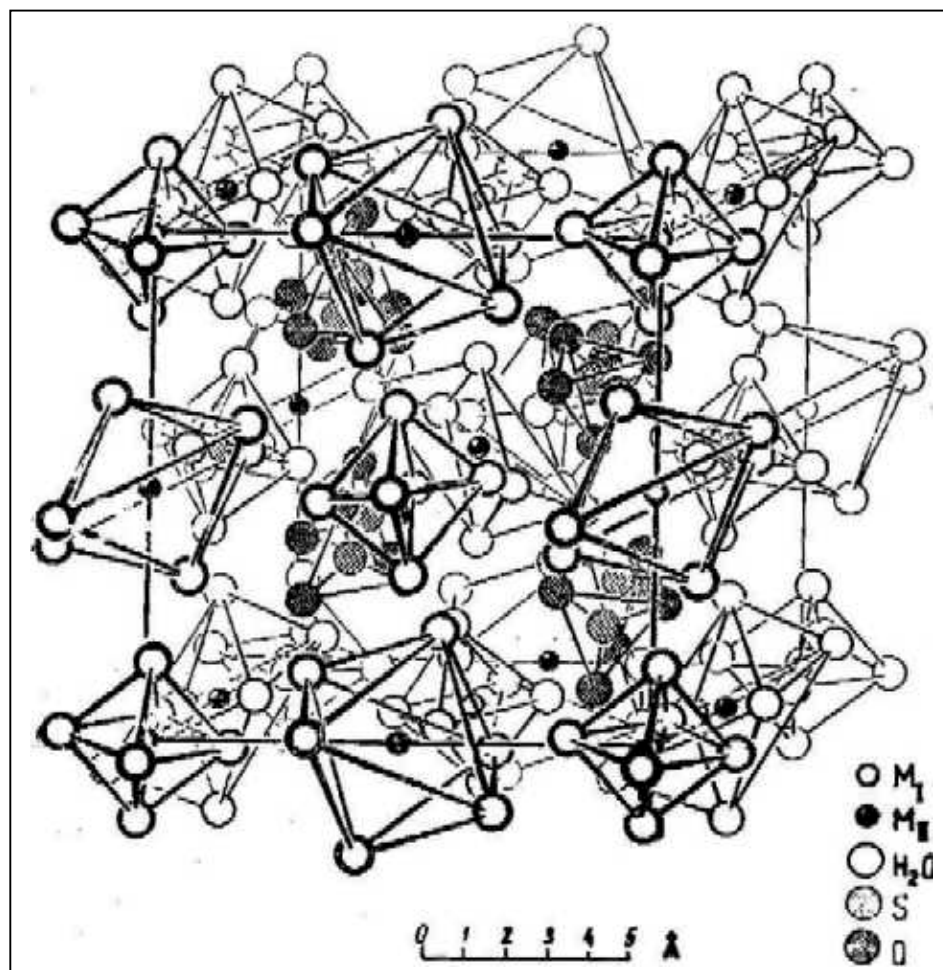
Eriliste omadustega keerukad kristallid on zeoliidid ja klatraadid.

Defektideta kristalli tugevus võiks olla 1000 kgf/mm^2 . Reaalsed kristallid sisaldavad defekte ja on palju nõrgemad. Kõige tugevamad on väga peened niidid, $3 \mu\text{m}$ klaasniidi tugevus on kuni 500 kgf/mm^2 .

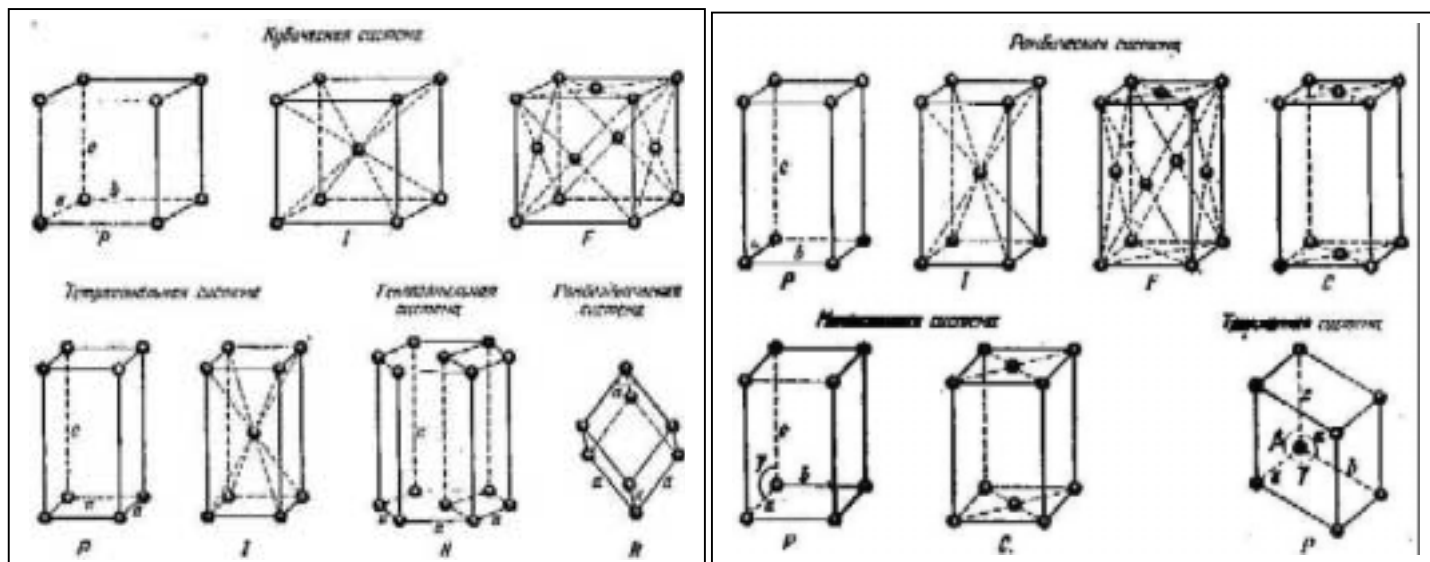
NaCl, grafiit ja teemant



Maarjajää



Seitse kristallograafilist süsteemi



Faujasiiit

In the space-filling arrangement of truncated octahedra each of the polyhedra is in contact with 14 others. If hexagonal prisms are placed in contact with alternate hexagonal faces, which are parallel to the faces of a tetrahedron, an open packing (not a space filling) of these two kinds of polyhedron may be built (Fig. 23.26) which is equivalent to placing truncated octahedra at the points of the diamond net and joining through four of the eight hexagonal faces. This is the basic (Si, Al) framework in the natural zeolite, faujasite, $\text{NaCa}_{0.5}(\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.⁽⁹⁾

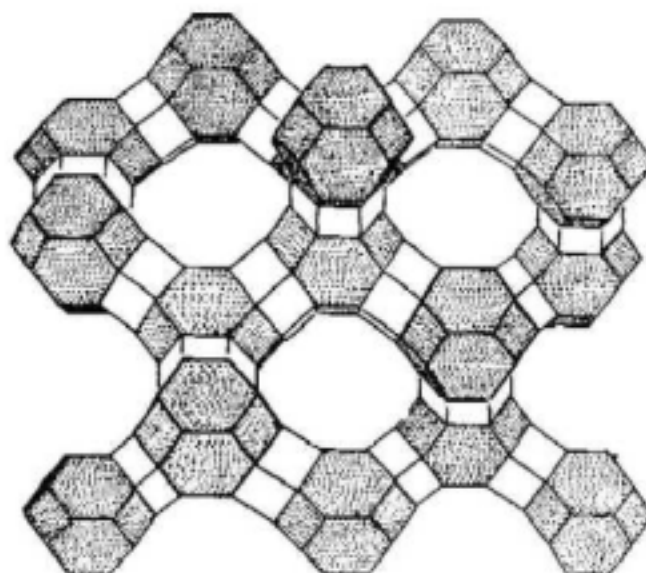
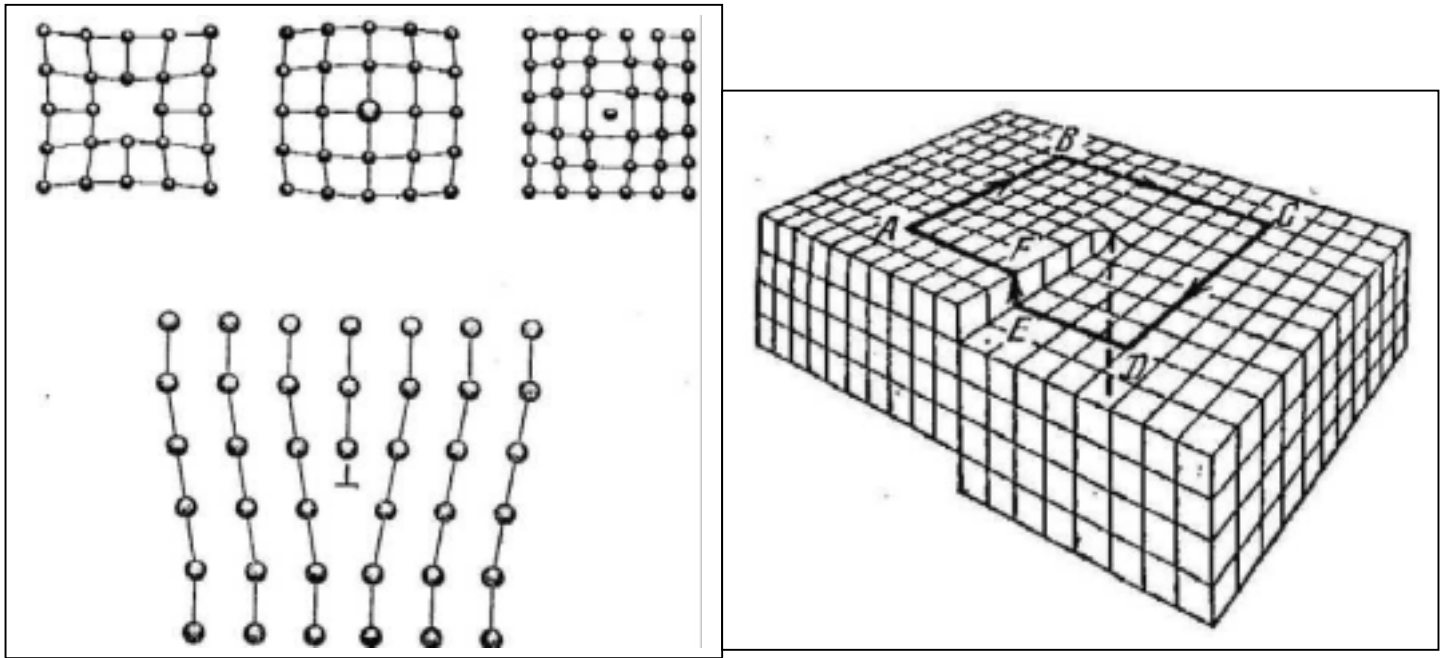
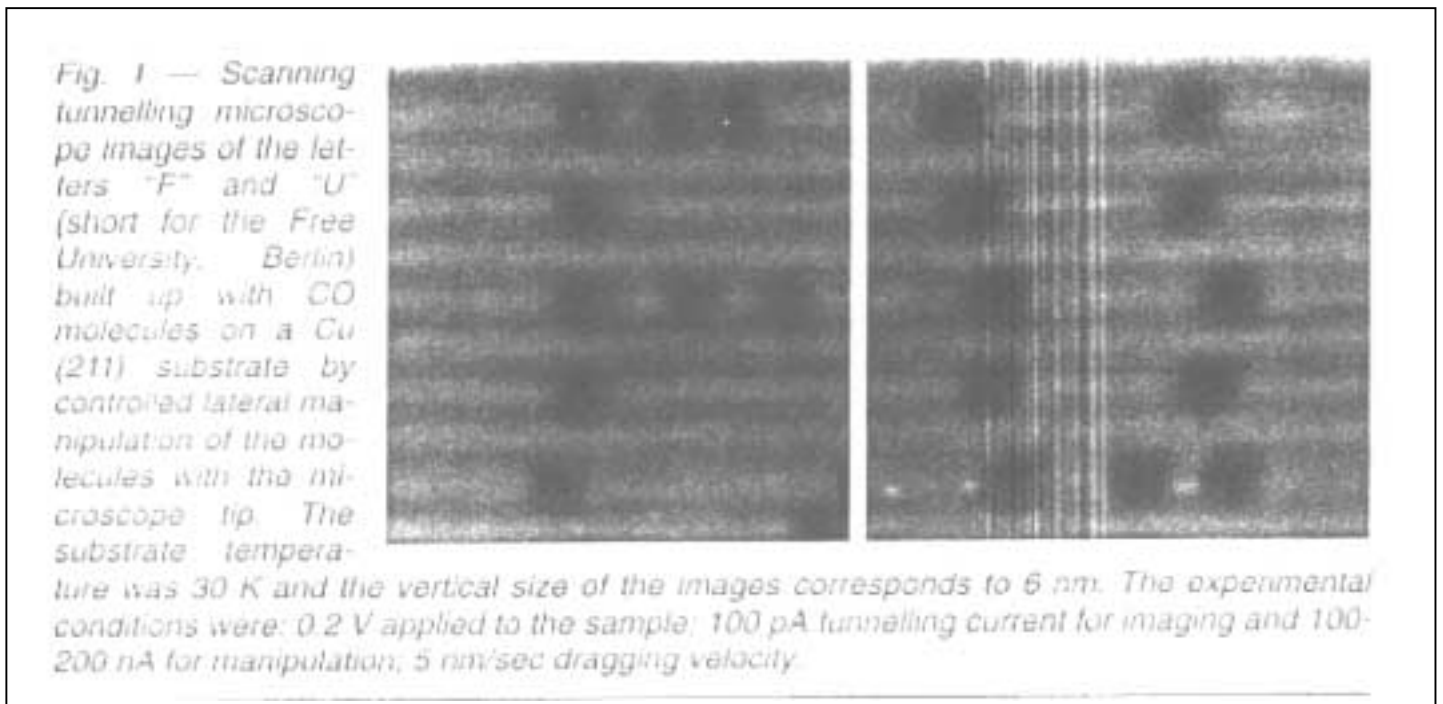


FIG. 23.26. The crystal structure of faujasite. The Si (Al) atoms are situated at the apices of the truncated octahedra, which are joined together to form a 3-dimensional framework.

Vakants, võõras aatom, võrevaheline aatom, servadislokatsioon, kruvidislokatsioon.



Üksikaatomite monteerimine



8.13. Kristalli soojusmahtuvus.

Kristalli soojusmahtuvuse esimese molekulaarkineetilise mudeli esitasid Dulong ja Petit. Selle mudeli järgi käitub kristall samuti kui üks hiigelmolekul, milles kõik aatomid on elastselt seotud ja saavad võnkuda. n -aatomilisel kristallil kui ühel molekulil on $3n$ kineetilise võnkumisenergia ja teist $3n$ potentsiaalse võnkumisenergia vabadusastet, kokku $6n$. Kui ühe vabadusastme energia on $kT/2$, siis on kristalli siseenergia $3nkT$ ja soojusmahtuvus $3nk$. a -aatomilise aine ühes kilomoolis on Na aatomit ja $C_v = 3Ra \approx 25a$ kJ/K. Kristalli soojuspaisumine on väike ja $C_p \approx C_v$. Katseandmed (toatemperatuuril):

| Aine | NaCl | Al | W | Be | SiO ₂ | grafiit | teemant |
|----------------|------|------|------|------|------------------|---------|---------|
| C_p/a : kJ/K | 25.1 | 24.2 | 24.3 | 16.5 | 14.9 | 8.6 | 5.6 |

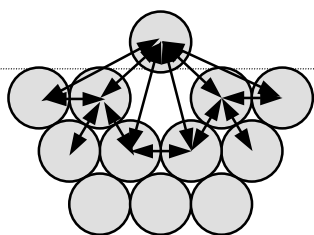
Jäikade sidemete ja kergeate aatomitega kristallides on võnkesagedused suured ning energiakvandid $h\nu$ võrreldavad soojusliku energiaga. Esimene kvantitatiivne kvantteooria pärineb Albert Einsteinilt. Kui kõik energiakvandid oleks temperatuurist sõltumatult ühesugused ΔE , siis oleks

$$C_V / a = 3R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad \text{kus } x = \frac{\Delta E}{kT}.$$

Kristallide soojusmahtuvuste täpsema mudeli esitas on hollandi füüsik ja keemik (Nobeli keemiapremia 1936) Peter Debye 1912 a.

8.14. Faasisiirded.

Kui faasisiirdega kaasneb soojuse neeldumine või eraldumine, siis räägitakse esimest liiki faasisiirdest, kui mitte, siis teist liiki faasisiirdest. Vedeliku aurumine ja kristalli sulamine on esimest

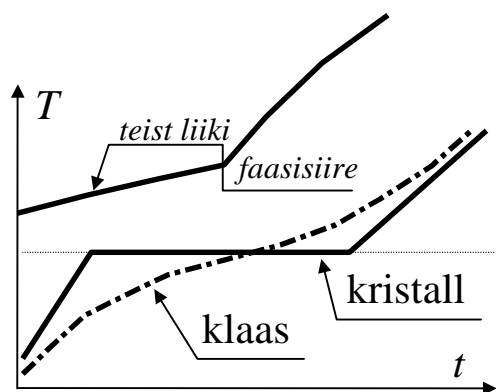


liiki faasisiirded. Aurumisel kulub lisaenergia Van der Waalsi jõudude ületamiseks, sulamisel kristalli sidemete lõhkumiseks. 1 kg vedeliku aurustamiseks kuluvat energiat q nimetatakse aurustumissoojuseks. Vee aurustumissoojus:

| | | | | | | |
|-------------|------|------|------|------|------|-----|
| T : °C | 0 | 50 | 100 | 150 | 200 | 374 |
| q : MJ/kg | 2.50 | 2.38 | 2.26 | 2.11 | 1.94 | 0 |

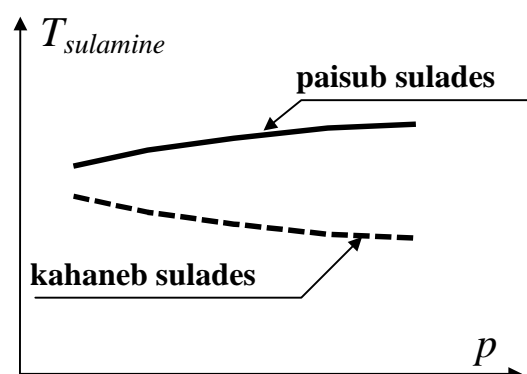
Toatemperatuuril on vee aurustumissoojuse 2.45 MJ/kg ja erisoojuse 4.182 kJ/(kg K) suhe 586 K. Kuidas seda tulemust tõlgendada?

Fakultatiivne ülesanne: Hinnake veeauru keskmist erisoojust temperatuurivahemikus 0–100°C kasutades ülaltoodud tabeli andmeid ja vedela vee keskmist erisoojust samas vahemikus 4.19 kJ/(kg K).



Jää sulamissoojus normaalrõhu juures on 334 kJ/kg ja selle suhe vee keskmisesse erisoojusesse on 80 K. Kristalse ja amorfse ehitusega tahke aine erinevus ilmneb sulamise ajadiagrammil. Vedeliku keemistemperatuur kasvab rõhu tõustes alati, tahke aine sulamistemperatuur võib aga rõhu suurenemisel nii tõusta kui langeda.

Seletuse annab *Le Chatelier printsiip* (1884): Kui mingi välismõju rikub termodünaamilise süsteemi tasakaalu, siis kulgevad sisemised protsessid tasakaalu taastamise suunas.

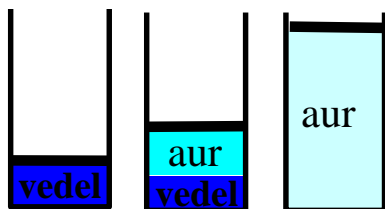


8.15. Clapeyroni ja Clausiuse võrrand.

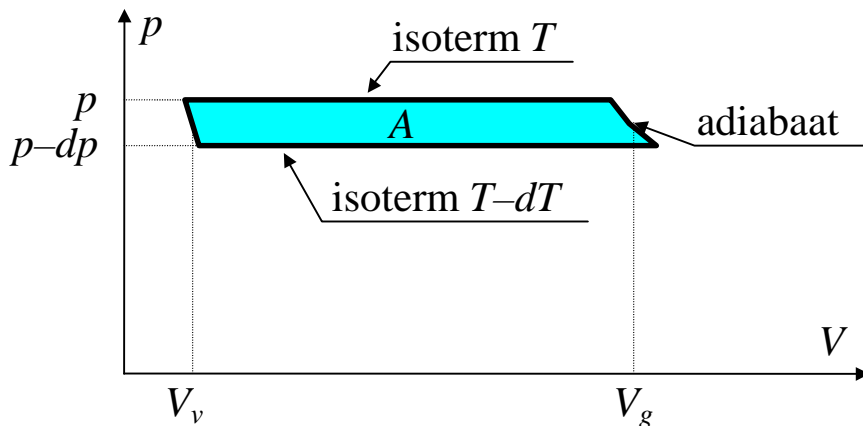
Probleem: milline on faasiülemineku temperatuuri ja rõhu seos? Lihtsaim otsitav on diferentsiaalide suhe dp/dT või dT/dp .

Lahenduse annab Carnot' aurumasina teooria:

Silindris 1 kg vedelikku



Isotermiline faas



V_v on aine ruumala vedelas ja V_g gaasi ehk auru olekus. Tsükli isotermilises faasis süsteemile antud soojushulk on parajasti aurustumissoojus q . Tehtud töö on

$A = (V_g - V_v)dp$ ja soojusjõumasina kasutegur $\eta = A/q = (V_g - V_v)dp/q$.

Kuna masin on pööratav, siis saame teiselt poolt $\eta = dT/T$.

Kaks kasuteguri avaldist peavad andma võrdse tulemuse:

$$(V_g - V_v)dp/q = dT/T.$$

Siit saamegi Clausiuse ja Clapeyroni võrrandi:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(V_g - V_v)} \quad \left(\approx \frac{q}{TV_g} \right)$$

Näide: Vee keemistemperatuuri sõltuvus õhurõhust.

Kuna $V_g \gg V_v$, piisab lähendusest $dT/dp \approx TV_g/q$. Arvutame kõigepealt ette 1 kg veeauru ruumala 100°C juures:

$$V_g = \frac{mRT}{\mu p} = \frac{1 \times 8314 \times 373}{18 \times 101325} \text{ m}^3 = 1.70 \text{ m}^3$$

ja siis

$$\frac{dT}{dp} = \frac{373 \times 1.7 \text{ K}}{2.26 \times 10^6 \text{ Pa}} = 2.8 \times 10^{-4} \frac{\text{K}}{\text{Pa}} = 0.028 \frac{\text{K}}{\text{mb}}.$$

dT/dp empiiriline väärtus on 0.029 K/mb.

8.16. Küllastatud auru omadused.

Vahetult Clausiuse-Clapeyroni võrrandi abil saab arvutada ainult väikesi muutusi. Suuremate muutuste puhul on tarvis integreerida. Piirdume allpool ligikaudse arvutusega, eeldame $V_g \gg V_v$, tähistame $V = V_g$, loeme aurumissoojuse q temperatuurist sõltumatuks ja arvutame 1 kg massi jaoks. Clausiuse-Clapeyroni võrrand

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{TV}$$

sisaldab kolme muutujat. Enne integreerimist on tarvis üks nendest avaldada kahe ülejäänu kaudu. Clapeyroni võrrandit

$$V = \frac{RT}{\mu p} \quad \text{kasutades saame} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\mu q p}{RT^2}.$$

Integreerimiseks on tarvis muutujad eraldada

$$\frac{dp}{p} = \frac{\mu q}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

Kirjutame integraali eraldi argumendi väärtuste p ja p_0 jaoks

$$\ln p = -\frac{\mu q}{RT} + \text{const}, \quad \ln p_0 = -\frac{\mu q}{RT_0} + \text{const}$$

ja arvutame vahe

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\mu q}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right).$$

Lõpptulemus on

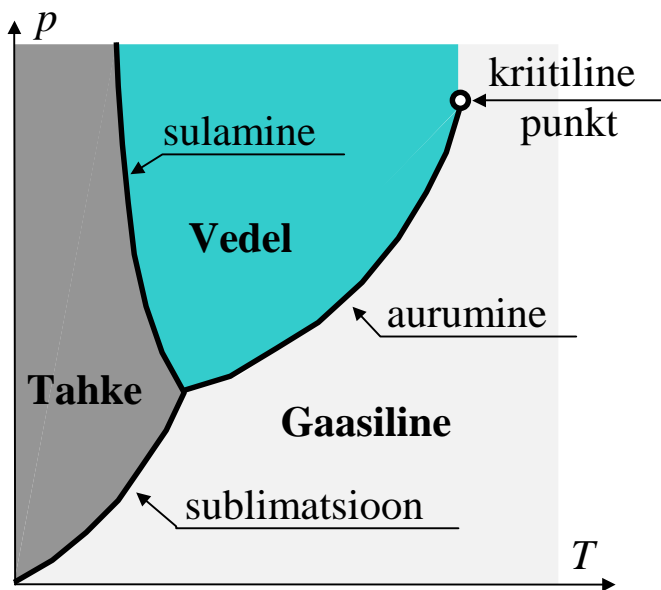
$$p = p_0 \exp \left(\frac{\mu q}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right).$$

Näide: Arvutame vee aururõhu temperatuuril 0°C.

$$p = 1013 \times \exp \left(\frac{18 \times 2.4 \times 10^6}{8314} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{273} \right) \right) \text{mb} = 6.16 \text{ mb}.$$

Otsitava katseline väärtus on 4.58 mmHg = 6.11 mb.

8.17. Faasidiagramm ja kolmikpunktid.



Joonis on tugevalt moonutatud. Näiteks vee korral on kolmikpunkti koordinaadid

$$T = 273 \text{ K}, \quad p = 611 \text{ Pa}$$

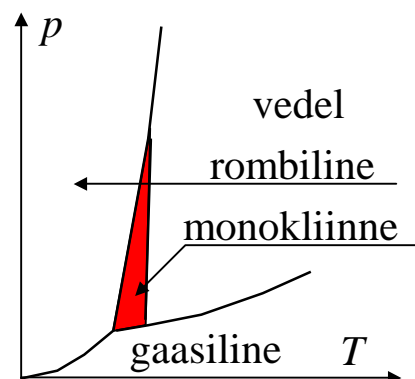
ja kriitilise punkti koordinaadid

$$T = 647 \text{ K}, \quad p = 22 \text{ Mpa.}$$

Kolmikpunktide koordinaadid sõltuvad ainult ainest keemilisest koostisest ja sobivad mõõtühikute looduslikeks reeperiteks. Kui kolmikpunkti rõhk on atmosfäärirõhust suurem, siis aine ei saa olla normaalrõhul vedel. Sellise aine näide on CO_2 , mille kolmikpunkt on $T = -56.6^\circ\text{C}$, $p = 5 \text{ at}$. Normaalrõhul CO_2 sublimeerub temperatuuril -78°C .

Ühel ainel võib olla üksainus gaasiline faas, enamasti üksainus vedel faas ja üsna tihti mitu erinevat tahket faasi. Sel juhul on faasidiagramm keerulisem. Väävlil puhul on tuntud kaks kristallilist olekut: rombiline ja monokliinne. Tahkete faaside vaheliste siirete korral tuleb ette väga püsivaid metastabiilseid olekuid. Väävlil olekudiagrammi selgitamisest alustas Gustav Tammann sajandivahetusel Tartus polümorfismi alaseid uurimusi. 1899-1900 avastas ta jää polümorfismi. Polümorfismi uurimine pani aluse kaas-aegsele metallograafiale.

Faasidiagrammide põhimõtteline omadus: ühes punktis ei saa olla tasakaalus üle kolme faasi ehk nelikpunkte pole olemas.



Vee olekudiagramm.

NB! parempoolsel diagrammil peab Mpa kohal olema Gpa. Diagramm on pärit füüsikaentsüklopeediast kd. 1 lk. 295.

