



*Agregaatolekud
ja
faasimuundused*
K. Schults

Tallinn 1968

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Кафедра физики

Шульц Кальё Янович

АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
На эстонском языке

F₂

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu

76958

Vastutav toimetaja G. Peets

Trükkimisele antud 28.III.68. Paber 60x84/16
Trükipg. 2,75. Tingpg. 2,56. Tiraaž 1000
MB-04003. TPI rotaprint, Tallinn, Pikk jalg 14
Tell.178 Hind 8 kop.

Sisukord

	lk.
1. Molekulaarjõud ja agregaatolekud	4
2. Reaalne gaas. Van der Waalsi võrrand	6
3. Reaalse gaasi isotermid	9
4. Kriitiline olek. Kriitilised parameetrid	11
5. Reaalse gaasi siseenergia	13
6. Reaalse gaasi paisumine. Joule-Thomsoni efekt	14
7. Gaaside veeldamine	17
8. Vedeliku omadused. Pindpinevus	19
9. Märgamine	24
10. Vedeliku pinna kõverusest tingitud rõhk	25
11. Kapillaarnähtused	27
12. Tahked kehad. Kristallvõrede tüübid	28
13. Tahkete kehade sulamine ja auramine. Kolmikpunkt	36
14. Amorfised kehad	39
15. Polümeerid	40
16. Tahkete kehade soojusmahtuvus	41
17. Kirjanduse loetelu	43

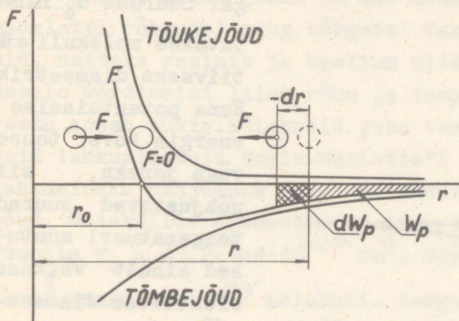
1. Molekulaarjõud ja agregaatolekud

Gaaside kineetilise teooria kirjeldamisel oli meil aluseks ideaalse gaasi mudel. Selle mudeli kohaselt kujutavad molekulid endast materiaalseid punkte, millede vahel ei mõju molekulaarjõude. Ideaalse gaasi mudel võimaldas tuletada seadusi, mis kehtivad küllaldase täpsusega hõredate reaalsete gaaside kohta. Kõrgetel rõhkudel ja madalatel temperatuuridel pole ideaalse gaasi võrrandid enam rakendatavad.

Reaalne molekul kujutab endast keerukat liikuvate ja omavahel seotud laengut kandvate osakeste süsteemi. Tavaliselt on negatiivsete ja positiivsete laengute summa molekulis null ning molekul seetõttu elektriliselt neutraalne. Molekuli elektriväli väheneb siis molekuli ümbruses väga kiiresti ning molekulaarjõud ilmnevad vaid väikestel molekulidevahelistel kaugustel. Katse näitab, et kaugustel üle 10^{-9} m ei tarvitse molekulaarjõude arvestada. Molekulaarjõududel on elektromagnetiline ja kvantiseloom.

Olgu meil kahest molekulist koosnev süsteem. Kui need molekulid on teineteisest lõpmata kaugel, siis molekulide vahel mõjuv jõud ja seega ka süsteemi potentsiaalne energia on null. Molekulide lähenemisel teineteisele tekivad molekulide vahel tõmbe- ja tõukejõud, millede sõltuvus molekulidevahelisest kaugusest on erinev (joon. 1). Resulteeriv jõud on tõmbe- ja tõukejõudude summa. Suurtel kaugustel on ülekaalus tõmbejõud ja väikestel tõukejõud.

Oletame, et molekul asub teisest molekulist niisugusel kaugusel, et resulteeriv jõud on tõmbejõud. Molekuli nihku-



Joon. 1

Kui molekul on jõudnud kaugusele r , siis süsteemi potentsiaalne energia

$$W_p = \int_{\infty}^r F \cdot dr. \quad (1)$$

Potentsiaalse energia vähenemine toimub seni, kuni resulteeriv jõud on muutunud nulliks, s.o. kauguseni r_0 , kus tõmbejõud on võrdsed tõukejõududega. Seega vastab tasakaalulukorrale potentsiaalse energia miinimum. $r < r_0$ korral hakkab potentsiaalne energia kasvama (joon. 2). Kui süsteemi vaadelda isoleerituna, siis peab tema kohta olema täidetud mehaanilise energia jäävuse seadus. Eeldusel, et $r = \infty$ korral molekulide kiirus $v = 0$, võib kirjutada, et

$$W_p + W_k = 0.$$

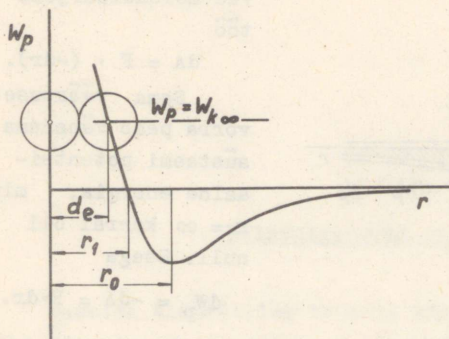
See tähendab, et potentsiaalse energia vähenemisel kasvab molekuli liikumise kiirus ja kineetiline energia. Kineetilise energia arvel ületab molekul tõukejõudusid ning läheneb teisele molekulile kuni kauguseni r_1 , kus potentsiaalne energia on jälle null. Kui molekulil oli juba $r = \infty$ puhul mingi kiirus ja seega ka kineetiline energia $W_{k\infty}$, siis võib ta läheneda kuni kauguseni d_e , kus kineetiline energia on muutunud potentsiaalseks. Ilmselt sõltub d_e väärtus molekuli esialgselt liikumiskiirusest ja on seega seotud temperatuuri-

misel dr võrra teevad molekulaarjõud töö

$$dA = F \cdot (-dr).$$

Sama väärtuse võrra peab vähenema süsteemi potentsiaalne energia, mis $r = \infty$ korral oli null. Seega

$$dW_p = -dA = F \cdot dr.$$



Joon. 2

energia (suurusjärgult kT) ja potentsiaalse energia miinimumi vahekorrald. Kui $|W_{pmin}| \gg kT$, siis on aine tahkes olekus, kus molekulid võnguvad oma tasakaaluasendi ümber, mis on määratud kaugusega r_0 . Kõrgetel temperatuuridel $kT \gg |W_{pmin}|$ ning aine on gaasilises olekus. Vahepealsetel temperatuuridel, kus $kT \approx |W_{pmin}|$, toimub molekulide pidev soojusliikumine, kuid nii, et nad ei lähe teineteisest palju kaugemale kui r_0 . Siis on aine vedelas olekus. Seega võib aine sõltuvalt temperatuurist (rõhu mõjuga pole antud juhul arvestatud) olla tahkes, vedelas või gaasilises olekus. Inertsgaasidel on $|W_{pmin}|$ väike ja metallidel suur. Seetõttu on tavalistel temperatuuridel esimesed gaasilises ja teised tahkes olekus.

2. Reaalne gaas. Van der Waalsi võrrand

Boyle-Mariotte'i seadus, mis täpselt kirjeldab ideaalset gaasi, väljendab asjaolu, et antud gaasimassi rõhu ja ruumala korrutis on konstantsel temperatuuril jääv:

$$p_1 V_1 = nRT = \text{const.} \quad (2)$$

ga. Suurust d_e nimetatakse molekuli efektiivseks diameetrik. Kuna potentsiaalse energia kõver tõuseb väga järsku, siis põhjustavad suured temperatuuri muutused ainult väikese efektiivse diameetri muutuse.

Aine agregaatolek sõltub molekuli soojusliikumise keskmise kineetilise

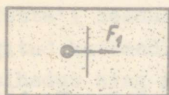
Reaalse gaasi jaoks on see seadus ligikaudu kehtiv ainult madalatel rõhkudel ning kõrgetel temperatuuridel. Mõned gaasid, näiteks vesinik ja heelium alluvad Boyle-Mariotte'i seadusele võrdlemisi laias rõhu ja temperatuuri diapasonis. Seevastu annab süsinikdioksiid juba temperatuuril $+250^{\circ}\text{C}$ tunduvalt lahkumineku Boyle-Mariotte'i seadusest. Ilmselt on lahkumineku põhjuseks gaasi molekulide ruumala ning molekulaarjõud. Molekulide diameeter on suurusjärgult 10^{-8} cm; molekuli ruumala $v_0 = \frac{4}{3}\pi r^3 \approx 4 \cdot 10^{-24}$ cm³. Normaalingimustel sisaldab 1 cm³ gaasi $2,7 \cdot 10^{19}$ molekuli. Seega on kõikide molekulide omaruumala $4 \cdot 10^{-24} \cdot 2,7 \cdot 10^{19} \approx 10^{-4}$ cm³, mis ei etenda erilist rolli gaasi ruumalaga võrreldes. Kuid rõhkudel mõni tuhat atmosfääri on molekulide ruumala juba samas suurusjärgus gaasi ruumalaga.

Nagu eelmisest punktist järeldub mõjuvad gaasi molekulide vahel tõmbejõud, mis molekulide põrkumisel asenduvad tõukejõududega. Lähtudes reaalse gaasi mudelist täiendas hollandi füüsik J. van der Waals ideaalse gaasi olekuvõrrandit parandusteguritega, mis võtavad arvesse molekulaarjõududest põhjustatud lisarõhku ning molekulide omaruumala.

Molekulaarjõududest tingituna osutub rõhk p reaalse gaasiga täidetud anuma seinale väikeemaks rõhust, mida tekitaks samas anumal ideaalne gaas:

$$p = p_1 - p' \quad (3)$$

Rõhku p' nimetatakse gaasi siserõhkuks. Põhjuseks on asjaolu, et anuma seinaga kokkupõrkuvatele molekulidele, s.o. väliskihis olevatele molekulidele, mõjuvad seesmiste kihtide molekulid tõmbejõududega ja vähendavad seega rõhku anuma seinale. Teiselt poolt peab siserõhk olema võrdne rõhuga, mida tekitavad gaasi molekulid gaasi paigutatud kujuteldavale pinnale molekulidevaheliste tõmbejõudude tõttu (joon.3).



Joon. 3

Kui gaasi ruumalaühikus on n_0 molekuli, siis on ühele molekulile mõjuv jõud F_1 võrdeline paremal pool seinaruumalaühikus olevate molekulide arvuga:

$$F_1 = a_1 n_0.$$

Kogu pinnale mõjuv jõud ja seega ka rõhk on võrdeline vasakul pool seina ruumalaühikus olevate molekulide arvuga.

Seega

$$p' = a_2 n_0 F_1 = a_1 a_2 n_0^2.$$

n_0 on võrdeline gaasi tihedusega

$$\rho = \frac{nM}{V},$$

kus n on moolide arv ja M mooli mass.

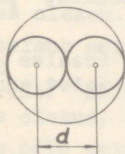
Siserõhk

$$p' = a_3 \rho^2 = a_3 M^2 \frac{n^2}{V^2} = a \frac{n^2}{V^2}, \quad (4)$$

kus a on antud gaasi iseloomustav konstant. Seega

$$p_i = p + \frac{an^2}{V^2}. \quad (5)$$

Ruumala paranduse arvutamisel peame silmas, et kaks molekuli võivad teineteisele läheneda mitte lähemale kui molekuli diameeter (joon. 4). Efektiivseks ruumalaks tuleks siis valida kera ruumala, millesse mahuvad kokkupõrkes olevad molekulid. Molekuli ruumala



$v_0 = \frac{\pi d^3}{6}$. Kuna põrked toimuvad suure tõenäosusega paarikaupa, siis ühe molekuli kohta tuleb efektiivne ruumala

$$v_{e1} = \frac{1}{2} \frac{4}{3} \pi d^3 = 4v_0.$$

Joon. 4

Kui gaasi on n mooli, siis kõikide molekulide efektiivne ruumala

$$v_e = nN \frac{4}{3} \pi d^3 = nb, \quad (6)$$

kus gaasi iseloomustav konstant

$$b = 4Nv_0 = 4N \frac{\pi d^3}{6} = \frac{2}{3} \pi d^3 N. \quad (7)$$

Seega molekulidest vaba ruumala

$$V_i = V - nb. \quad (8)$$

Arvestades toodud parandusi saame van der Waalsi võrrandi

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad (9)$$

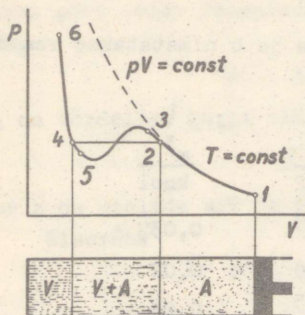
Gaasi iseloomustavaid suurusi a ja b nimetatakse van der Waalsi konstantideks.

Gaas	a $\frac{N \cdot m^4}{kmol^2}$	b $\frac{m^3}{kmol}$
Lämmastik	$1,3 \cdot 10^5$	0,037
Vesinik	$0,21 \cdot 10^5$	0,02
Veeaur	$5,5 \cdot 10^5$	0,03
Hapnik	$1,3 \cdot 10^5$	0,031
Süsinikdioksiid	$3,6 \cdot 10^5$	0,043

Tegelikult sõltuvad van der Waalsi konstandid temperatuurist, mille tõttu van der Waalsi võrrand lubab teha ainult ligikaudseid arvutusi. On koostatud terve rida reaalse gaasi võrrandeid, mis on sageli kehtivad mingi kindla gaasi kohta. Van der Waalsi võrrand on aga oluline seetõttu, et ta küllalt hästi iseloomustab reaalse gaasi füüsikalist olemust.

3. Reaalse gaasi isoterimid

Van der Waalsi võrrandi järgi võib konstrueerida reaalse gaasi isoterimid. Van der Waalsi võrrand on ruumala suhtes kolmanda astme võrrand, mille tõttu peab isotermil olema kaks ekstreemumit (joon. 5). Tegelikult ei kulge reaalse gaasi isotermiline protsess täpselt mööda van der Waalsi isotermi. Olgu meil silindris reaalne gaas, mida surume kokku isotermiliselt. Lähteolekus, punktis 1, on reaalne gaas küllalt hõre, ta käitub ligikaudu ideaalsena ning allub Boyle-Mariotte'i seadusele. Joonisel 5 on ideaalse gaasi isoterm märgitud katkendliku joonena. Ruumala vähenemisel kasvab gaasi tihedus ning gaas hakkab lõpuks kondenseeruma. Kondenseerumine algab punktis 2, kus aur (gaasi, mis antud tingimus-



Joon. 5

tel võib veelduda, nimetatakse auruks) on saavutanud küllastunud oleku. Van der Waalsi võrrandi kohaselt peaks protsess toimuma mööda kõverat 2-3, tegelikult kulgeb see aga mööda sirget 2-4. Siin valitseb sirge igas punktis gaasi ja vedeliku vahel dünaamiline tasakaal, s.t. kondenseeruvate molekulide arv on võrdne aurustuvate molekulide arvuga. Kui ruumala vähendada, siis konden-

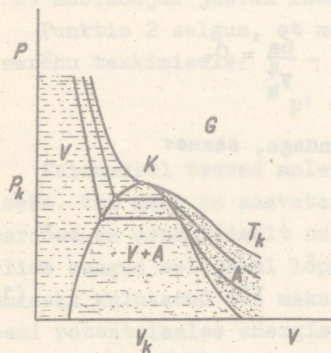
seerub osa auru nii, et ruumala ühikusse jääb konstantne arv molekule - seega jääb kogu veeldumise käigus gaasi rõhk konstantseks. Punktis 4 on kogu gaas veeldunud ning edasisel ruumala vähendamisel suureneb vedeliku väikese kokkusurutavuse tõttu rõhk järsult. Vastupidisel protsessil, s.o. ruumala vähendamisel, peaks protsess van der Waalsi võrrandi kohaselt kulgema mööda kõverat 4-5, kuid kulgeb tegelikult mööda sirget 4-2. Küllalt puhaste ainete korral võib siiski saavutada olekuid 3 ja 5. Olekut punktis 3 nimetatakse üleküllastatud auruks ja punktis 5 ülekuumendatud vedelikuks. Need olekud on ebapüsivad (nimetatakse metastabiilseteks), nii et välistel mõjutustel (tolmukübemete sissesattumisel) lagunevad need olekud väga kiiresti kahte faasi (vedelikuks ja gaasiks) ning protsess kulgeb edasi mööda sirget 2-4. Olekud kõvera 5-3 osas (välja arvatud lõikepunkt sirgega 2-4) pole võimalikud.

Üleküllastatud auru võib saada, kui aurul lasta järsult, s.o. adiabaatiliselt paisuda. Sel juhul langeb gaasi temperatuur ning gaas saavutab mingile madalamale temperatuurile vastava üleküllastatud oleku. Kui nüüd gaasi läbivad osakesed, mis oma teel tekitavad loone, siis muutuvad viimased kondensatsioonitsetriteks ning osakese teekonda fikseerib veepiiskade jälg. Praktikas on see realiseeritud Wilsoni udukambrina elementaarosakeste registreerimiseks.

Reaalse gaasi praktilist kõverat 1-2-4-6 pV teljestikus nimetatakse Andrews'i diagrammiks, kes neid esmalt määras süsinikdioksiidi jaoks.

4. Kriitiline olek. Kriitilised parameetrid

Kui Andrews'i diagrammid joonistada järjest kõrgemate temperatuuride kohta, siis selgub, et horisontaalne osa 2-4 hakkab lühenema ja muutub lõpuks punktiks K (joon.6).



Joon. 6

Vii-
mast nimetatakse kriitiliseks punktiks ja vastavat aine olekut kriitiliseks olekuks. Kriitilises olekus puudub faaside eralduspind gaasilise ja vedela faasi vahel ning vedeliku ja gaasi omadused ühtivad. Kriitilisele olekule lähedases piirkonnas muutub gaas häguseks valguse tugeva hajumise tõttu, mis on tingitud tiheduse ebahäätsustest - tiheduse fluktuatsioonidest. Ligikaudu samuti hajutab valgust ka mineraal opaal, mille tõttu nä-

tust nimetatakse opalestsentsiks. Ühendades erinevate isothermid punktid 2 ja 4, saame oleku piirkonnad, kus esinevad gaas, gaas + vedelik ning vedelik. Kriitilist punkti läbib kriitilisele punktile vastav isotherm. Kriitilisel olekul on väga suur tähtsus gaaside veeldamise seisukohalt. Diagrammist on näha, et veeldada võib ainult seda gaasi, mille temperatuur on madalam kriitilisest.

Aine kriitilisi parameetreid võib arvutada van der Waalsi võrrandist. Kriitilises punktis on teda läbiva isothermi $p = f(V)$ puutuja paralleelne V teljega. Seega $\frac{dp}{dV} = 0$. Kuna kriitiline punkt on veel kõvera käänupunktiks, siis ka $\frac{d^2p}{dV^2} = 0$.

Van der Waalsi võrrandil ühe mooli gaasi kohta on kujut:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (10)$$

millest saame kriitilise oleku kohta 3 võrrandit:

$$p_k = \frac{RT_k}{V_k - b} - \frac{a}{V_k^2},$$

$$\frac{dp}{dV} = - \frac{RT_k}{(V_k - b)^2} + \frac{2a}{V_k^3} = 0,$$

$$\frac{d^2p}{dV^2} = \frac{2RT_k}{(V_k - b)^3} - \frac{6a}{V_k^4} = 0.$$

Jagades teise võrrandi kolmandaga, saame:

$$\frac{V_k - b}{2} = \frac{V_k}{3},$$

millest

$$V_k = 3b. \quad (11)$$

Teisest võrrandist

$$T_k = \frac{8}{27} \frac{a}{bR} \quad (12)$$

ja esimesest

$$p_k = \frac{a}{27b^2}. \quad (13)$$

Mõnede ainete kriitilisi parameetreid

	T_k (°K)	p_k (atm)	V_k (cm ³ /mol)
Vesinik	647,4	218,5	56
Hapnik	154,8	49,7	78
Lämmastik	127,3	33,5	90
Heelium	5,3	2,3	58

5. Reaalse gaasi siseenergia

Reaalse gaasi siseenergia koosneb molekulide soojusliikumise kineetilisest energiast ning molekulaarjõudude olemasolust tingitud potentsiaalsest energiast:

$$U = U_k + U_p . \quad (14)$$

Gaasi molekulide liikumise kineetiline energia

$$U_k = nC_v T, \quad (15)$$

kus C_v on reaalse gaasi keskmine (temperatuurivahemikus 0 kuni T °K) moolsoojus jääval ruumalal.

Punktis 2 selgus, et molekulaarjõudude olemasolu viib siserõhu tekkimisele:

$$p' = a \frac{n^2}{V^2} .$$

Paisumisel teevad molekulaarjõud tööd tõmbejõudude ületamiseks. Kui gaas on saavutanud sellise hõrenduse, et molekulaarjõud on praktiliselt nullid (teoreetiliselt on gaasi molekulide kaugus sel juhul lõpmata suur), siis on molekulide eemaldamiseks kulutatud töö maksimaalne ning suuruselt võrdne süsteemi potentsiaalse energiaga. Elementaartöö

$$dA = - dU_p = p' dV = a \frac{n^2}{V^2} dV .$$

- märk on kokkuleppeline ja väljendab asjaolu, et gaasi molekulide vahel valitsevad tõmbejõud. Molekulide teineteisest eemaldamiseks on vaja teha välistööd. Potentsiaalne energia

$$U_p = \int_V^{\infty} - a \frac{n^2}{V^2} dV = - an^2 \left[-\frac{1}{V} \right]_V^{\infty} = - \frac{n^2 a}{V} . \quad (16)$$

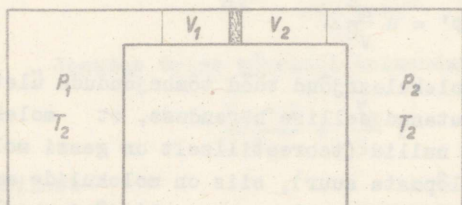
Seega reaalse gaasi siseenergia

$$U = nC_v T - \frac{n^2 a}{V} . \quad (17)$$

6. Reaalse gaasi paisumine. Joule-Thomsoni efekt

Kui ideaalne gaas adiabaatiliselt paisub ja teeb välis-
tööd, siis ideaalse gaasi temperatuur langeb, sest gaas teeb
välis-
tööd oma siseenergia arvel. Tühjusesse paisumisel jääb
ideaalse gaasi temperatuur konstantseks.

Reaalse gaasiga sooritasid vastavaid katseid Joule ja
Thomson. Selgus, et reaalse gaasi temperatuur võib adiabaati-
lisel paisumisel nii langeda kui, ka tõusta. Nähtust hakati
nimetama Joule-Thomsoni efektiks. Joule ja Thomson lasid gaa-
sil paisuda läbi poorse vaheseina, milleks oli vatitükk. Kogu
süsteem oli väliskeskkonnast hoolikalt isoleeritud. Kujutame
vasakul pool poortset vaheseina gaasi ruumala V_1 , mille suru-



Joon. 7

me läbi poorse vahe-
seina (joon. 7). Pa-
remal pool võtab see
gaas enda alla ruum-
ala V_2 . Olgu rõhk esi-
meses anumast p_1 , tei-
ses anumast p_2 , tempe-
ratuur esimeses anu-
mas T_1 ja gaasi tem-
peratuur pärast pai-
sumist T_2 . Antud gaasikoguse vatist läbisurumiseks on vaja
teha tööd

$$A_1 = p_1 V_1.$$

Läbinud gaas teeb tööd

$$A_2 = p_2 V_2.$$

Kui protsess toimub adiabaatiliselt, siis vatti läbinud gaa-
si siseenergia muutus

$$\Delta U = -\Delta A$$

ehk

$$U_2 - U_1 = -(A_2 - A_1),$$

$$nC_V T_2 - \frac{an^2}{V_2} - nC_V T_1 + \frac{an^2}{V_1} = -(p_2 V_2 - p_1 V_1). \quad (18)$$

Teiselt poolt võime vatitükki läbiva gaasi koguse kohta kirjutada van der Waalsi võrrandi

$$\left(p_1 + \frac{n^2 a}{V_1^2}\right)(V_1 - nb) = nRT_1 ,$$

$$\left(p_2 + \frac{n^2 a}{V_2^2}\right)(V_2 - nb) = nRT_2 ,$$

millest

$$p_2 V_2 - p_1 V_1 = nR(T_2 - T_1) + nb(p_2 - p_1) - n^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) + abn^3 \left(\frac{1}{V_2^2} - \frac{1}{V_1^2}\right) .$$

Kasutades võrrandit (18), saame:

$$nC_v(T_2 - T_1) - an^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) = -nR(T_2 - T_1) - nb(p_2 - p_1) + n^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) - abn^3 \left(\frac{1}{V_2^2} - \frac{1}{V_1^2}\right) ,$$

millest

$$T_2 - T_1 = \frac{2an \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) - b(p_2 - p_1) - abn^2 \left(\frac{1}{V_2^2} - \frac{1}{V_1^2}\right)}{C_v + R} . \quad (19)$$

Analüüsime saadud tulemust. Praktiliselt võime oletada, et $p_2 \ll p_1$ ja $V_2 \gg V_1$.

1) Kui sisejõude arvestava teguri a osatähtsus on suurem ruumala parandust arvestava teguri b osatähtsusest, siis gaas paisumisel jahtub:

$$T_2 - T_1 = \frac{2an \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)}{C_v + R} < 0 .$$

2) Juhul kui b mõju on suurem a mõjust, siis gaasi temperatuur tõuseb:

$$T_2 - T_1 = \frac{-b(p_2 - p_1)}{C_v + R} > 0.$$

Nagu selgus kahest eelmisest näitest, sõltub Joule-Thomsoni efekt eeskätt reaalse gaasi omadustest, s.o. konstantidest a ja b . Kui temperatuur paisumisel langeb, siis loetakse Joule-Thomsoni efekt positiivseks. Temperatuuri tõusu korral on efekt negatiivne.

3) Juhul kui tuleb arvestada van der Waalsi mõlemaid korrajaid, asendame võrrandis 19 rõhu p_1 avaldisega

$$\frac{nRT_1}{V_1 - nb} - \frac{n^2a}{V_1^2}.$$

Siis

$$T_2 - T_1 = \frac{-2an \frac{1}{V_1} + b \frac{nRT_1}{V_1 - nb} - \frac{n^2ab}{V_1^2} + abn^2 \frac{1}{V_1^2}}{C_v + R} = \frac{\frac{nbRT_1}{V_1 - nb} - 2an \frac{1}{V_1}}{C_v + R}. \quad (20)$$

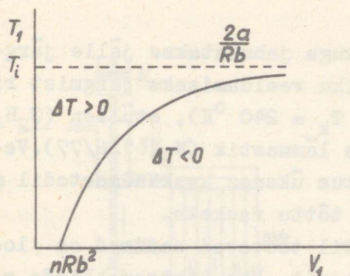
Valemist 20 on näha, et sõltuvalt gaasi algtingimustest V_1 ja T_1 võib Joule-Thomsoni efekt olla nii negatiivne kui ka positiivne. Joule-Thomsoni efekt on null, kui

$$\frac{bRT_1}{V_1 - nb} - 2a \frac{1}{V_1} = 0,$$

millest nullefektile vastav temperatuur

$$T_1 = \frac{2a}{Rb} - \frac{2anb}{V_1}. \quad (21)$$

Valemi 21 põhjal võib joonistada graafiku $T_1 = f(V_1)$, mille punktid vastavad nullefektile (joon. 8). Piirkond ülervalpool kõverat vastab negatiivsele efektile ja allpool positiivsele efektile. Maksimaalset temperatuuri, mille puhul võib veel esineda positiivne Joule-Thomsoni efekt, nimetatakse



Joon. 8

se inversioonitemperatuuriks:

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \quad (22)$$

Joule-Thomsoni efektil on suur tähtsus gaaside veeldamisel.

7. Gaaside veeldamine

Gaaside veeldumise põhi-

tingimuseks on, et gaasi temperatuur oleks madalam kriitilisest (p.4). Omal ajal polnud see asjaolu teada, mille tõttu paljud madala kriitilise temperatuuriga gaasid, nagu hapnik ($155 \text{ }^\circ\text{K}$), lämmastik ($127 \text{ }^\circ\text{K}$) jt., jäid veeldamata. Seetõttu hakati neid nimetama isegi "tõelisteks" gaasideks. Hiljem selgus, et ka "tõelised" gaasid on siiski veeldatavad.

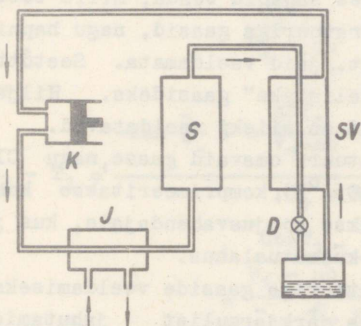
Kõrget kriitilist temperatuuri omavaid gaase, nagu Cl_2 ($417 \text{ }^\circ\text{K}$), CO_2 ($304 \text{ }^\circ\text{K}$), NH_3 ($405 \text{ }^\circ\text{K}$), komprimeeritakse kompressoritega ning kondenseeritakse soojusvahendajais, kus jahutajaks on lihtsalt vesi või külmutuslahus.

Madala kriitilise temperatuuriga gaaside veeldamiseks kasutatakse erinevate gaasidega järkjärgulist jahutamist (kaskaadmeetod), Joule-Thomsoni efekti (p.6) ja adiabaatiliselt paisumist. Joule-Thomsoni efekti kasutamisel lastakse gaasil paisuda läbi peene ventiili (drosseli). Et gaas jahtuks, peab tema temperatuur olema madalam inversioonitemperatuurist. Adiabaatilisel paisumisel käitab gaas kolbmasinat (detander) või turbiini (turbodetander), teeb tööd siiseenergia arvel ja jahtub.

1877.a. rakendas Pictet hapniku veeldamiseks kaskaadmeetodit, mida hiljem täiendas Keesom ning mida kasutati ka teiste gaaside veeldamiseks. Selle meetodi korral valitakse rida sobivaid gaase, milledest iga eelneva keemistemperatuur on madalam järgneva kriitilisest temperatuurist. Rea esime veeldatakse komprimeerimise ja jahutamisega ning lastakse keeda madala rõhu all, kusjuures temaga jahutatakse järgnevat madalama keemistemperatuuriga aine auru, mis kompri-

meerimisel veeldub. Saadud vedelikuga jahutatakse jälle järgnevat jne. Keesom kasutas lämmastiku veeldamiseks järgmist rida: ammoniaak (NH_3 , $T_{kr} = 405 \text{ }^\circ\text{K}$, $T_k = 240 \text{ }^\circ\text{K}$), etüleen (C_2H_4 , 283/169), metaan (CH_4 , 191/112) ja lämmastik (N_2 , 126/77). Veesiniku ja heeliumi veeldamine osutus üksnes kaskaadmeetodil madalate kriitiliste temperatuuride tõttu raskeks.

Esimesed Joule-Thomsoni efektil töötavad seadmed on loodud Cailletet'i, Dewari ja Linde poolt. Ühe lihtsama Linde masina skeem, mida kasutati õhu veeldamiseks, on toodud joonisel 9. Kompressor surub 200 atmosfäärilise rõhu all õhu läbi ja-

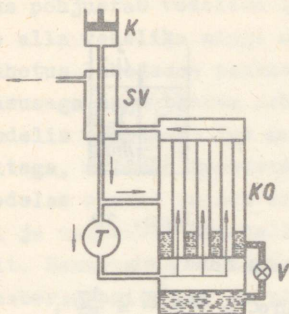


Joon. 9

huti J survepaaki S. Jahutamine toimub külma veega. Edasi läheb õhk soojusvahendajasse SV. Soojusvahendaja koosneb kontsentrisest spiraalitorude süsteemist. Sise- mises torus jahutab drosselisse voolavat õhku välimises torus juba drosseldatud tagasivoolav õhk. Paisudes läbi drosseli D langeb õhu temperatuur ca 50 kraadi võrra. Paisunud õhk läheb uuesti kompressorisse. Esimese

tsükliga ei lange õhu temperatuur vajalikul määral. Pärast korduvaid tsükleid, milleks kulub mitu tundi, langeb temperatuur niivõrd, et osa õhust veeldub.

Detandermeetodid on seotud Heilandi, Claude ja Kapitsa töödega. Detandermeetodit kasutatakse sageli koos drosseldamisega. Tuntud nõukogude füüsik Kapitsa konstrueeris seadme, kus kolbmasina asemel kasutatakse turbiini (joon.10). Kompressor K komprimeerib õhu 5-6 atmosfäärilise rõhuni. Soojusvahendi SV kaudu juhitakse suurem osa õhku turbiini T ja väiksem osa kondensaatorisse Ko. Turbiini käitav õhk teeb tööd, jahtub ning kondensaatorit läbides jahutab kondensaatori torudes olevat õhku, mis veeldub. Turbiinilt tulnud õhk läbib pärast kondensaatorit veel soojusvahendi ja jahutab seal kompressorist tulevat õhku. Kondensaatoris veeldu-



Joon. 10

dades heeliumi auru rõhku, õnnestus Kammerlingh-Onnesel saada temperatuuri $0,7^{\circ}\text{K}$.

nud õhk juhitakse ventiili V kaudu kondensaatori alumisse ossa, kus ta osaliselt aurab ja aitab säilitada madalat temperatuuri. Turbodetandrid on suure tootlikkusega ning kõrge termodünaamilise kasuteguriga (17%). Kõige raskemini veeldatavaks osutus heelium, mille sai esmalt vedelas olekus 1908. a. Kammerlingh-Onnes, kasutades kaskaadmeetodit koos drosseldamisega. Vedel heelium keeb normaalrõhul temperatuuril $4,2^{\circ}\text{K}$. Vähen-

8. Vedeliku omadused. Pindpinevus

Gaasilise ja tahke oleku vahepealsel olekul - vedelikul - on nii gaasilise kui ka tahke olekuga sarnaseid omadusi. Vedelikel on kindel ruumala ning nad on vähe kokkusurutavad nagu tahked kehad. Vedeliku ruumala muutus on võrdeline vedeliku ruumala ning rõhu muutusega:

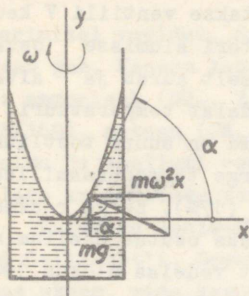
$$- dV = \frac{1}{K} V dp,$$

millest vedeliku survemoodul

$$K = - V \frac{dp}{dV}. \quad (23)$$

Survemoodul muutub piirides $5 \cdot 10^{10}$ kuni $5 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$.

Kuid samal ajal alluvad vedelikud nagu gaasidki anuma kujule. Jõuväljas on vedeliku pind alati risti vedelikule mõjuvate välisjõudude resultandiga. Silindrilises anumask, pöörleva vedeliku pind on seetõttu paraboloidi kujuline (joon.11).



Joon. 11



Joon. 12

Jooniselt on näha, et

$$\tan \alpha = \frac{m\omega^2 x}{mg} = \frac{dy}{dx},$$

millest lõikejoone võrrand

$$y = \frac{\omega}{2g} x^2 + C$$

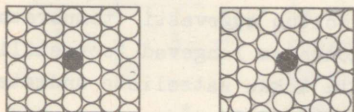
on parabooli võrrand.

Välisjõudude puudumisel võtab vedelik kera kuju. Näiteks õlitilk vees, tingimusel, et õli ja vee erikaalud on võrdsed (joon.12). Raskusjõud tasakaalustub sel juhul üleslükkejõuga.

Varem arvati, et vedelikud on tugevasti sarnased reaalsete gaasidega, sest vedelike kohta võib teatud määral rakedada van der Waalsi võrrandit. Eriti on see õigustatud kõrgetel temperatuuridel. Kriitilises olekus vedeliku ja gaasi vaheline erinevus kaob. Kuna molekulidevahelised kaugused on vedelikus tunduvalt väiksemad kui gaasides, siis on van der Waalsi võrrandi abil arvutatud molekulaarrõhul väga suur väärtus. Molekulaarrõhk vees on 11000 atm. Molekulaarrõhku vahetult mõõta pole võimalik. Tema mõõduks võib olla töö, mida teevad molekulid vedeliku pinnast väljumisel, s.o. auramissoojus.

Hilisemate uurimuste põhjal on jõutud järeldusele, et vedelikud oma omadustelt on lähedasemad tahketele kehadele. Tahkele olekule lähendavad vedelikku järgmised asjaolud. Auramissoojus on tunduvalt suurem sulamissoojusest (tsingil vastavalt 116105 ja 7537 J/g-aatom). Erisoojus tahkest olekust vedelasse üleminekul peaaegu ei muutu (tsingil vastavalt 30,1 ja 33,0 J/(kg.deg)). Aine ruumala muutub veeldumisel väga vähe. Vase ruumala suureneb sulamisel näiteks kõigest 3% võrra. Järelikult on molekulide kaugused vedelas olekus praktiliselt niisama suured kui tahkes olekus. Röntgenograafil-

sed uurimised on näidanud, et molekulide tihe asetuse vedelikus põhjustab vedeliku lähiskorrapärasuse. Kui võtta vaatluse alla vedeliku mingi molekuli ümbrus, siis näeme, et tema vahetus läheduses paiknevad molekulid peaaegu sama korrapärasusega nagu tahkes kehas. Tahke vase kristallograafilises mudelis ümbritseb iga aatomit 12 aatomit (arvestatakse aatomitega, millede tsentrid pole kaugemal kui aatomi läbimõõt). Vedelas olekus on see arv keskmiselt 11,6. Kaaliumi, liitiumi ja naatriumi kristallis on igal aatomil 8 lähedast aatomit. Samasugune korrapärasus säilib ka vedelikus, keskmine naaberaatomite arv on pisut üle 8. Võttes vaadeldava molekuli ümber suuremaid ruumalasid, näeme, et korrapärasus hakkab vähenema. Keskmiselt 4-5 aatomi läbimõõdu kaugusel on jaotus juba juhuslik - kaootiline. Tahketes kehaes seevastu on täidetud kaugkorrapärasus, s.t. ühe aatomi ümber täidetakse vaadeldav korrapärasus ideaalsel juhul kogu kristalli ulatuses (joon.13).



Joon. 13

de võnkumise sagedus on keskmiselt 10^{13} Hz. Tasakaaluasendite vahel on tühjad kohad - augud, mis võivad saada augu kõrval olevatele molekulidele uueks tasakaaluasendiks. Tasakaaluasendist auku üleminekuks peab molekulil olema küllaldaselt energiat potentsiaalse barjääri ületamiseks. Selleks vajalikku energiat nimetatakse aktivatsioonienergiaks W . Igas sekundis muudab molekul asendit keskmiselt 10^8 korda. Seega sooritab molekul igas asendis umbes 10^5 võnkumist. Kuna molekulide keskmine energia on määratud temperatuuriga, siis sõltub mainitud protsess tugevasti temperatuurist. Aeg, mille vältel molekul viibib keskmiselt tasakaaluasendis, nn. relaksatsiooniaeg, on määratud seosega

$$\bar{\tau} = \tau_0 e^{W/kT}, \quad (24)$$

kus k on Boltzmanni konstant. τ_0 on suurusjärgult 10^{-11} ku-
ni 10^{-13} s. Kui välismõjude aeg ületab tunduvalt relaksatsiooni-
aja, hakkab vedelik voolama. Kui aga välismõjud toimivad väga
lühikese aja jooksul, mis on vähemad relaksatsiooniajast, käi-
tub vedelik nagu elastne keha. Mainitud mudel lubab arvutada
ka difusiooni, sisehõõrdumise jt. koefitsiente. Difusiooni
seaduses

$$dM = -D \frac{d\rho}{dx} ds dt \quad (25)$$

esinev difusioonitegur D on arvutatav analoogiliselt gaaside
kineetilise teooriaga.

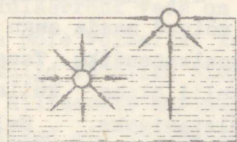
$$D = \frac{1}{6} \bar{v} \bar{\lambda}$$

kus \bar{v} on molekulide nihkumise keskmine kiirus ja $\bar{\lambda}$ keskmine
nihkepikkus. Keskmine kiirus $\bar{v} = \frac{\bar{\lambda}}{\tau}$. Arvestades valemiga 24,
saame, et

$$D = \frac{1}{6} \frac{\bar{\lambda}^2}{\tau_0} e^{-W/kT} \quad (26)$$

Viimane seos näitab, et D sõltub tugevasti temperatuuri-
st. Teatud temperatuuri-piirkondades langevad teoreetili-
selt saadud tegurid küllalt hästi kokku katseliste andmetega.

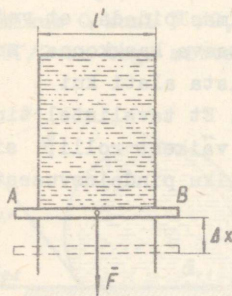
Vedeliku sees olevatele molekulidele mõjuv summaarne
jõud on keskmiselt võrdne nulliga. Seega vedelikus nihkuvad
molekulid tööd ei tee. Seevastu vedeliku pinnal olevatele mole-
kulidele, kihis paksusega ca 10^{-7} cm, mõjuvad molekulaarjõud, mille-
de resultant on suunatud vedeliku
sisse (joon.14). Selle tõttu on
pinnakihis olevate molekulide po-
tentsiaalne energia suurem vedeli-
ku sees olevate molekulide potent-
siaalsest energiast. Vedeliku pin-
na suurenemisega (näiteks pihustamisel) peab vedeliku tempe-
ratuur langema, kuna potentsiaalse energia suurenemine on
võimalik kineetilise energia arvel, mis jaotub võrdselt kõi-
kide molekulide vahel ja seetõttu keskmiselt väheneb. Pinna
vähendamine seevastu põhjustab temperatuuri tõusu. Üldise
printsibi kohaselt püüdleb süsteem alati selle poole, et



Joon. 14

na suurenemisega (näiteks pihustamisel) peab vedeliku tempe-
ratuur langema, kuna potentsiaalse energia suurenemine on
võimalik kineetilise energia arvel, mis jaotub võrdselt kõi-
kide molekulide vahel ja seetõttu keskmiselt väheneb. Pinna
vähendamine seevastu põhjustab temperatuuri tõusu. Üldise
printsibi kohaselt püüdleb süsteem alati selle poole, et

tema potentsiaalne energia oleks minimaalne. Seega püüab vedelik antud tingimustel võtta sellist kuju, et tema välispindala oleks minimaalne. Õliiisk vedelikus, kui õli ja vedeliku erikaalud on võrdsed, võtab kera kuju (joon.12). Samuti on kaalutus olekus vedelikul kera kuju. Arutelust selgub, et vedeliku pinnas mõjuvad jõud, mis püüavad vedeliku pinda vähendada. Neid jõude nimetatakse pindpinevusjõududeks. Võtame traatraami, mis haarab vedeliku kelmet (seebikelmet) ja mille üks külgedest on nihutatav (joon.15). Vedeliku kelme püüab oma pinda vähendada ja nihutab raami külge AB.



Joon. 15

Külje paigalhoidmiseks on vaja rakendada jõudu F . Arvestame, et külge AB haarab kaks vedeliku kihti - ülemine ja alumine. Katse näitab, et jõud F ei sõltu vedeliku pinna suuruselt, vaid ainult vedeliku piiri pikkusest, milleks antud juhul on $l = 2l'$. Jõudu, mida avaldab vedeliku pinnakihi ääre ühikuline pikkus ümbritsevatele kehadele, nimetatakse pindpinevusteguriks. Definiitsiooni kohaselt pindpinevustegur

$$\alpha = \frac{F}{l} \left[\frac{N}{m} \right]. \quad (27)$$

Kui nihutame külge AB teepikkuse Δx võrra, siis peame pindpinevusjõudude ületamiseks tegema tööd $\Delta A = F \cdot \Delta x$. See töö muundub vedeliku pinna energiaks. Eeldatud on, et protsess on isotermiline. Elementaarne töö

$$\Delta A = F \cdot \Delta x = \alpha l \cdot \Delta x = \alpha \cdot \Delta S,$$

kus ΔS on vedeliku pinna juurdekasv. Viimase põhjal võime anda α -le ka teise definiitsiooni. Vedeliku pindpinevustegur on võrdne tööga, mida tuleb teha vedeliku pinnakihi suurendamiseks pindalaühiku võrra:

$$\alpha = \frac{\Delta A}{\Delta S} \left[\frac{J}{m^2} \right]. \quad (28)$$

Ühikud $\frac{N}{m}$ ja $\frac{J}{m^2}$ on loomulikult sama dimensiooniga. Vedeliku pindpinevus sõltub tugevasti temperatuurist. Temperatuuri kasvades pindpinevus väheneb ja muutub kriitilises

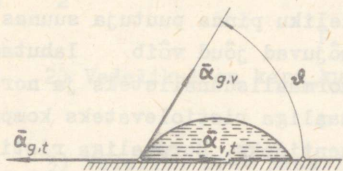
punktis nulliks. Allpool on toodud mõnede vedelike pindpinevustegurid.

Vedelik	Temperatuur (°C)	Pindpinevustegur N/m
Heelium	-270	0,22
Lämmastik	-198	8,5
Eeter	20	16,5
Vesi	15	72,5
Elavhõbe	20	465
Plii	335	450
Plaatina	1760	1600

Pindpinevusjõudude puhul tuleb silmas pidada, et vedeliku pinna molekulidele mõjuvad ka ümbritseva keskkonna molekulid. Seega tuleb pindpinevustegurit mõista alati kui kahe keskkonna summaarse mõju iseloomustajat. Et tavalistel tingimustel vedelikku ümbritsev gaas mängib väikest rolli, siis oleme õigustatud rääkima lihtsalt vedeliku pindpinevusest.

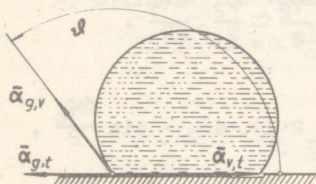
9. Märgamine

Igaüks on tähele pannud, et veetilk puhtal klaasil vajub laiali, elavhõbedatilk aga seevastu võtab ümara kuju. Esimesel juhul räägitakse, et vesi märgab klaasi ja teisel juhul, et elavhõbe ei märga klaasi. Märgamine sõltub kokkupuutes olevate ainete pinnamolekulide vahel mõjuvatest jõududest, nn. adhesioonijõududest. Kvantitatiivselt võib nähtust kirjeldada pindpinevustegurite, abil. Joonisel 16 on kujutatud vedeliku tilk tahkel kehal. Vedeliku ja tahke keha puutepunktist vedelikule tõmmatud puutuja ja tahke keha pinna vahelist nurka nimetatakse piirdenurgaks ν . Piirdenurka mõõdetakse läbi vedeliku. Piirjoonel mõjuvad kolmesugused jõud. Gaasi ja tahke keha vaheline pindpinevustegur $\alpha_{g,t}$, vedeliku ja gaasi vaheline pindpinevustegur $\alpha_{g,v}$ ning vedeliku ja tahke keha vaheline pindpinevustegur $\alpha_{v,t}$. Piirjoone tasakaalu korral peab nende jõudude projektsioonide summa horisontaalile olema võrdne nulliga.



Joon. 16

võimalik ning vedelik vajub tahke keha pinnal laiali - tekib täielik märgamine. Sel juhul $\psi = 0$. Kui ψ on tasakaalu korral vahemikus 0 kuni $\pi/2$, siis vedelik on märgav. Nurga korral üle $\pi/2$ on tegu mittemärgava vedelikuga (joon.17). Kui ka



Joon. 17

$$-\alpha_{g,t} + \alpha_{v,t} + \alpha_{g,v} \cos \psi = 0, \quad (29)$$

millest

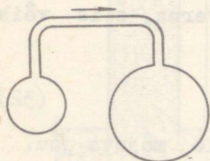
$$\cos \psi = \frac{\alpha_{g,t} - \alpha_{v,t}}{\alpha_{g,v}}. \quad (30)$$

Nurk ψ ongi märgamise iseloomustajaks. $\alpha_{g,t} > \alpha_{g,v} + \alpha_{v,t}$ korral pole tasakaal

$\psi = \pi$ korral $\alpha_{g,t} < \alpha_{g,v} + \alpha_{v,t}$, siis on vedeliku ja tahke keha puutepinnaks punkt ning toimub täielik mittemärgamine.

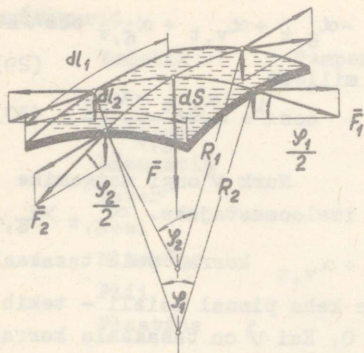
10. Vedeliku pinna kõverusest tingitud rõhk

Kui ühendame omavahel torukesega kaks erineva läbimõõduga seebimulli (joon.18), siis näeme, et väiksem mull tühjeneb ja täidab suurema. Põhjuseks on pindpinne jõududest tingitud lisarõhk, mis



Joon.18

tuleb ilmsiks kumera pinna korral. Lõikame mullist õhukese kelme ja vaatleme tema tasakaalu (joon.19). Kui mullis on rõhk suurem atmosfäärsesest, siis peab ülerõhu tasakaalustama pinna kõverusest tingitud rõhk. Olgu joonisel 19 toodud elementaarse pinna dS peanormaalpindade



Joon. 19

kõverusraadiused R_1 ja R_2 . Vedeliku pinna puutuva suunas mõjuvad jõud võib lahutada normaalisuunalisteks ja normaaliga ristiolevateks komponentideks. Normaaliga ristiolevad komponendid tasakaalustavad teineteist, normaalisuunalised komponendid tekitavad lisarõhku põhjustava jõu. Jooniselt on näha, et $dS \rightarrow 0$ korral

$$\sin \frac{\varphi_1}{2} \approx \frac{\varphi_1}{2} \approx \frac{dl_2}{2R_1};$$

$$\sin \frac{\varphi_2}{2} \approx \frac{\varphi_2}{2} \approx \frac{dl_1}{2R_2}.$$

Normaalisuunaline jõud

$$F = 2 \cdot 2\alpha \cdot dl_1 \cdot \sin \frac{d\varphi_1}{2} + 2 \cdot 2\alpha \cdot dl_2 \cdot \sin \frac{d\varphi_2}{2},$$

millest lisarõhk

$$\Delta p = \frac{F}{dS} = \frac{4\alpha \cdot dl_1 \frac{dl_2}{2R_1} + 4\alpha \cdot dl_2 \frac{dl_1}{2R_2}}{dl_1 \cdot dl_2} = 2\alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

Lisarõhk ühe pinna kohta

$$\Delta p = \alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (31)$$

Saadud võrrandit nimetatakse Laplace'i võrrandiks. Et suurus $K = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ on pinna keskmine kõverus, siis võib võrrandile anda kuju

$$p = 2K\alpha. \quad (32)$$

Nõgus pind tekitab vedelikust väljapoole mõjuva jõu. Vaatleme mõningaid juhte.

1) Vedeliku kelme on kerakujuline. Sisemise kelme raadiuse võib lugeda ligikaudu võrdseks väliste kelme raadiusega:

$$R_1 = R_2 = R. \text{ Lisarõhk}$$

$$p = \frac{4\alpha}{R}.$$

2) Vedelikul on kera kuju. Lisarõhk

$$p = \frac{2\alpha}{R}.$$

3) Vedeliku kiht plaatide vahel (joon. 20). Eeldusel, et

$d \ll D$ ja vedelik märgab plaate täielikult ($\mathcal{V} = 0$), $R_1 = \frac{D}{2}$, $R_2 = \frac{d}{2}$ ja



$$\Delta p = \alpha \left(\frac{2}{D} + \frac{2}{d} \right) \approx 2\alpha \frac{1}{d}.$$

Joon. 20

Lisarõhu tõttu hoiduvad plaadid koos jõu-

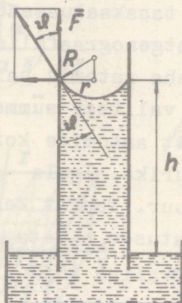
$$ga \quad F = \Delta p \cdot S \approx \frac{\pi \alpha D^2}{2d}.$$

4) Silindrilise vedeliku pinna korral $R_1 = \infty$, $R_2 = R$

$$ja \quad \Delta p = \alpha \left(\frac{1}{\infty} + \frac{1}{R} \right) = \frac{\alpha}{R}.$$

11. Kapillaarnähtused

Kapillaarnähtused on seotud vedeliku märgamisega. Peenes torus tõuseb märgava vedeliku pind pindpinevusjõudude mõjul niivõrd kõrgele, kuivõrd vedelikusamba raskusjõud tasakaalustab pindpinevusjõud (joon.21). Pindpinevusjõudude vertikaalkomponent



komponent

$$F = 2\pi r \alpha \cos \mathcal{V}.$$

Teda tasakaalustava vedelikusamba raskus

$$G = mg \approx \pi r^2 h \rho g.$$

Seega

$$2\pi r \alpha \cos \mathcal{V} = \pi r^2 h \rho g,$$

millest samba kõrgus

$$h = \frac{2\alpha \cos \mathcal{V}}{r \rho g}. \quad (33)$$

Joon. 21

Samale tulemusele võib jõuda eeldusest, et vedeliku kõverusest tingitud lisarõhk on võrdne

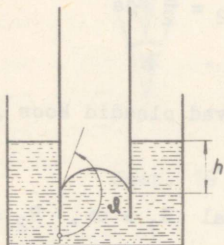
vedelikusamba rõhuga

$$\Delta p = \frac{2\alpha}{R} = \frac{2\alpha \cos \nu}{r} = \rho gh,$$

millest

$$h = \frac{2\alpha \cos \nu}{r\rho g} \quad (33)$$

Mittemärgava vedeliku korral langeb vedeliku sammu alla-poolle (joon.22). Kapillaarsus etendab looduses väga suurt osa.

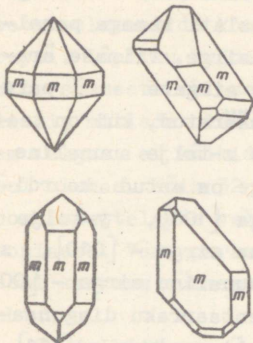


Vedelike liikumine taimestikust ja mul-lastikus toimub kapillaaride kaudu, kus märgitud nähtus väikese kapillaari raadiuse tõttu tuleb väga tugevasti esile. Kapillaaride purustamisega võib vähendada vedelike voolamist ja seega ka auramist pinnasest.

Joon. 22

12. Tahked kehad, Kristallvõrede tüübid

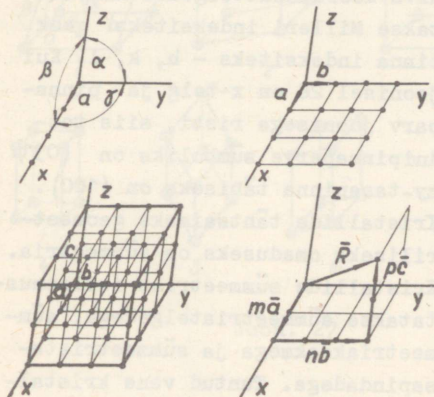
Tahkete kehade välistunnuseks on kindel kuju. Tahke keha kuju muutmiseks on vaja rakendada välisjõude, millede kõrvaldamisel (kui jõud pole väga suured) keha taastab oma esialgse kuju, s.t. tahked kehad on elastsed. Tahke keha elastsus on tingitud suurtest aatomitevahelistest jõududest, mis püüavad tahke keha aatomeid hoida teatud tasakaaluasendis. Tasakaaluasendi ümber aatomid võnguvad. Röntgenograafiliste uurimistega on kindlaks tehtud, et tahke keha aatomid paiknevad korrapäraselt. Mingi aatomi ümbruses valitsev sümmeetria kordub kogu tahke keha ulatuses. Niisugust aatomite korrapärasust asetust nimetatakse kristallstruktuuriks. Igale ainele vastab temale iseloomulik kristallstruktuur. Tahket keha, milles säilib kaugkorrapärasus kogu keha ulatuses, nimetatakse monokristalliks. Sama aine monokristalli väline kuju võib olla mitmesugune, kuid servade ja tahkude vahelised nurgad jäävad alati konstantseks (joon.23). Välise vormi mitmekesisus on tingitud asjaolust, et kõik kristalli tahud ei pruugi



Joon. 23

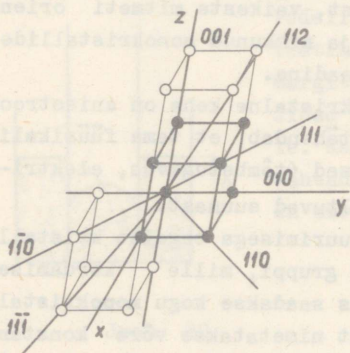
Monokristalne keha on anisotroopne. See tähendab, et tema füüsikalised omadused (tõmbetugevus, elektri juhtivus, murdumisnäitaja jt.) sõltuvad suunast.

Aatomite asetuse sümmeetria uurimisega tegeleb kristallograafia. Aatomite kõige väiksemat gruppi, mille kordamisel ruumilise teljestiku kolmes suunas saadakse kogu monokristall, nimetatakse baasiks. Nihke ulatust nimetatakse võre konstandiks ja aatomite asukohti võre sõlmedeks. Kõige väiksemat võre osa, milles on näha kõik antud võrele iseloomulikud sümmeetriaelemendid, nimetatakse elementaarrakuks. Koosnegu baas ühest molekulist, mis asub koordinaatide alguspunktis. Tema nihutamisel piki x-telge saadakse võresirge (joon.24). Võresirge nihutamisel y-telje suunas tekib võretasapind ja võretasapinna nihutamisel z-telje suunas ruumvõre. Ruumvõret, mis tekib ühest aatomist koosneva baasi nihutamisel, nimetatakse primitiivseks. Suurused a, b, c, α, β ja γ on võre parameetrid. Iga aatomi asukoht on võres määratav vektoriga $\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$, (34) kus m, n ja p on täisarvud.



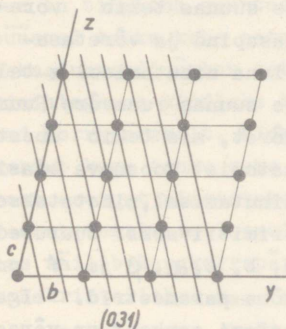
Joon. 24

Kristallvõret iseloomustatakse veel sõlmi läbivate sirgete ja tasapindadega. Igale sirgele leidub alati temaga paralleelne ja koordinaatide alguspunkti läbiv sirge. Viimase äärmärkimisega on märgitud kogu paralleelsete sirgete parv. Koordinaatide alguspunkti läbiv sirge on määratud, kui on teada temal asuva sõlme koordinaadid. Näiteks x -telje suunaline



Joon. 25

ge lähema pinna orientatsioon. Tasapinnalisel võrel (joon.26) on näha, et antud pinnaparv jagab võre konstandi alati võrdseteks osadeks. Võrdsete osade



Joon. 26

võresirge on antud koordinaatidega $[100]$, y -telje suunaline sirge - $[010]$, z -telje suunaline sirge - $[001]$ ja elementaarraku diagonaali suunaline sirge - $[111]$ (joon.25). Sirge $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ on eelmisega vastassuunaline. Kriips koordinaadi kohal väljendab koordinaadi negatiivsust.

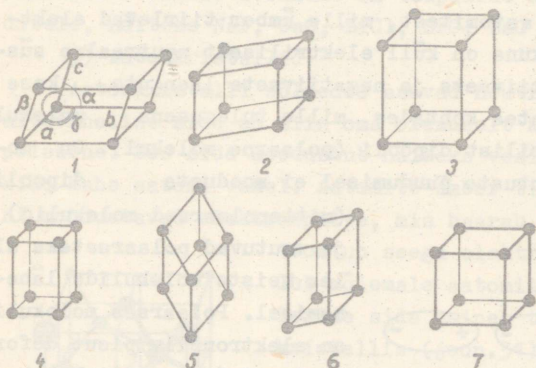
Võrepindade parve määramiseks on vaja teada koordinaatide alguspunktile kõi-

ge lähema pinna orientatsioon. Tasapinnalisel võrel (joon.26) on näha, et antud pinnaparv jagab võre konstandi alati võrdseteks osadeks. Võrdsete osade arvu koordinaattelgedel nimetatakse Milleri indeksiteks ehk pinna indeksiteks - h , k , l . Kui joonisel 26 on x -telg ja pinnaparv joonisega risti, siis toodud pinnaparve sümboliks on (031) . zy -tasapinna tähiseks on (100) . Kristallide tähtsaimaks geomeetriliseks omaduseks on sümmeetria. Kristallide sümmeetriat iseloomustatakse sümmeetriatelgedega, sümmeetriakeskmega ja sümmeetriata-

reetilisel (1890.a.), et lõputus kujundis võib olla 230 sümmeetríaelementide kombinatsiooni ehk 230 ruumilist sümmeetría-gruppi. Lõpliku kujundi sümmeetríaelementide kogumit nimetatakse sümmeetríaklassiks. Kristallograafias on 32 sümmeetría-klassi, millede olemasolu tuletati algul matemaatilisel. Hiljem selgus, et kõikidel klassidel on ka esindajad kristallide näol olemas. Kõik 32 klassi kuuluvad kristallid jagatakse koordinaattelgede valiku järgi seitsmesse süsteemi ehk süngooniasse. Võre parameetreid kasutades on 7 sümmeetría süsteemi kasvava sümmeetría järjekorras iseloomustatavad järgmiselt:

- | | |
|--------------------------|---|
| 1. Triklinne süsteem | $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$ |
| 2. Monokliinne süsteem | $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ |
| 3. Rombiline süsteem | $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| 4. Tetragonaalne süsteem | $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| 5. Romboedriline süsteem | $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ |
| 6. Heksagonaalne süsteem | $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ |
| 7. Kuubiline süsteem | $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |

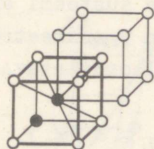
Nimetatud süsteemidele vastavad primitiivsed võred on toodud joonisel 27. Looduses esinevates võredes on baasigrupis tavaliselt ühe



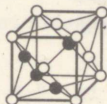
Joon. 27

ühe aatomi. Lihtainete kristallvõredest on levinumateks ruumkesendatud kuubiline [K, Cr, Wo, Fe α (kuni 906 °C) jt], tahkkesendatud kuubiline [Cu, Ag, Au, Al, Pb, Ni, Fe γ (906 - 1401°C)] ja heksagonaalne võre [Co α (kuni 400 °C), Mg, Zn, Cd jt.].

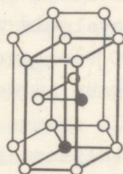
Nimetatud võresid võib vaadelda koosnevadena primitiivsetest võredest. Ruumkesendatud kuubilist võret saab kahe ja tahksentreeritud võret nelja primitiivse kuubilise võre teineteisesse paigutamiseks. Kuuetahulise prisma kujuline heksagonaalne võre saadakse kolmest heksagonaalsest primitiivsest võrest (joon.28).



KUUBILINE RUUMKESENDATUD
VÕRE
BASISGRUPP: $[000], \left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right]$



KUUBILINE TAHKESSENDATUD
VÕRE. BASISGRUPP: $[000], \left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right], \left[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right], \left[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right]$



HEKSAGONAALNE TEEHEDAIMA
PAKKIMISEGA VÕRE.
BASISGRUPP: $[000], \left[\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0\right]$

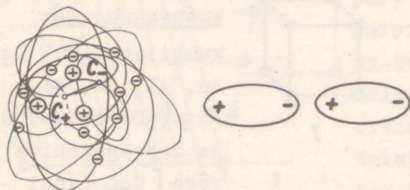
Joon. 28

Sõltuvalt võre sõlmedes paiknevate osakeste ehitusest ning osakeste vahel mõjuvate jõudude nn. sideme iseloomust jaotatakse võred füüsikaliste omaduste järgi nelja rühma.

1) Molekulikristallid.

Molekul koosneb aatomitest, mille ümber tiirlevad elektronid. Molekul tervikuna on küll elektriliselt neutraalne süsteem, kuid tema positiivsete ja negatiivsete laengute kesse võib asetseda erinevates kohtades, mille tulemusena molekul kujutab endast elektrilist dipooli (polaarne molekul). On molekule, mis välismõjutuste puudumisel ei moodusta dipooli

(mittepolaarsed molekulid) ja muutuvad polaarseteks alles teiste molekulide lähenedisel. Polaarses molekulis on elektronpilv pisut deformeerunud (joon.29). Molekulaarkristallides on sisejõudeks dipoolide vahel mõjuvad elektrilised jõud. Mainitud jõudude olemasolule

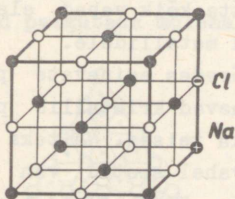


Joon. 29

viitas esmalt van der Waals, mille tõttu neid jõude nimetatakse ka van der Waalsi jõududeks. Molekulaarsete kristallidena kristalliseeruvad H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , Br_2 , H_2O , inertsed gaasid jt.

2) Ioonkristallid.

Ioonkristallides on võre sõlmedes ioonid. Tüüpiliseks ioonkristalliks on keedusoola ($NaCl$) kristall (joon.30). Ühendis annab Na ühe oma elektronidest kloorile, mille tulemusena moodustub positiivne Na ioon ja negatiivne Cl ioon. Sidejõududeks on siin ionide vahel mõjuvad elektrilised jõud. Keedusoola kristallvõret võib vaadelda kui teineteisesse paigutatud naatriumi ja kloori kuubilist võret. Siin on iga ioon ümbritsetud kuuest (koordinatsiooni arv) vastasmärgilisest ionist. Peame silmas, et naatrium üksikult kristalliseerub kuubilises ruumtsentreeritud võres ja kloor



KUUBILINE VÕRE

BY ASTORITUP:

Na - $[000], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0], [\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], [0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$

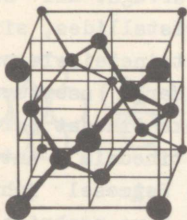
Cl - $[\frac{1}{2} 0 0], [0 \frac{1}{2} 0], [0 0 \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$

Joon. 30

rombilises võres. Ioonide on tüüpiline anorgaanilistele ühenditele, näiteks NaF , CaO , $LiCl$, SrO , BaO jt.

3) Aatomkristallid.

Aatomkristalli sõlmedes asuvad neutraalsed aatomid. Aatomitevaheline side on siin oma olemuselt kovalentne ehk homopolaarne. See side moodustub näiteks vesiniku molekulis vesiniku kahe aatomi vahel. Aatomite ümber tiirlevad kaks elektroni moodustavad elektronpilve, mis haarab mõlemad aatomid. Side teostub seega elektronpaari abil, mis kuulub mõlemale aatomile. Tüüpiline kovalentne side esineb teemandi kuubilises kristallis (joon.31). Kovalentsele sidemele on iseloomulik suunatus ja küllastatus. Elektronpaaride kaudu teostub side esineb selles suunas, milles toimub elektronide vahetus ning iga aatom võib sideme moodustada ainult teatud arvu aatomitega. Sideme täpset olemust võib se-



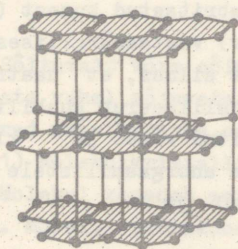
Joon. 31

letada kvantmehaanika abil. Aatomkristallid on iseloomulikud orgaanilistele ainetele.

4) Metallkristallid.

Metallkristalli sõlmedes asuvad metalli positiivsed ioonid. Ioonide vahel võivad suhteliselt vabalt liikuda valents-elektronid, mis olid aatomitega nõrgalt seotud. Need elektronid moodustavad nn. elektrongaasi, mille olemasolu on ioonidevahelise sideme põhjuseks. Siin on ioonidevaheline side kollektiivne, kuna temast võivad osa võtta kõik vabad elektronid. Metallkristallid on iseloomulikud metallidele.

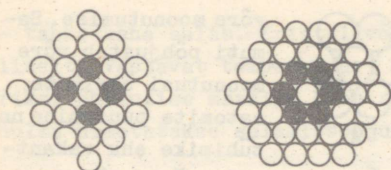
Toodud jaotus oli tehtud kristallvõre esinevate peamiste sidejõudude järgi. Tavaliselt esinevad kristallis peamise sidemeliigi kõrval nõrgemal kujul ka teised. Näiteks on grafiidi kristallis (joon.32) kihid omavahel seotud van der



Joon. 32

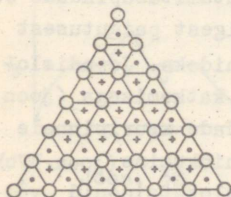
Waalsi jõududega. Kihhi piirides moodustavad kolm valentset elektroni aatomite vahel kovalentse sideme. Üks elektronidest jääb vabaks ja moodustab kihis olevate aatomite vahel veel lisaks metalse sideme. Teemandi kristallis seevastu esineb peamiselt kovalentne side. Nähtust, kus samal ainel võib olla mitu erinevat olekut, nimetatakse polimorfismiks ja erinevaid struktuure kristalseteks modifikatsioonideks.

Aatomite paigutust kristallides iseloomustatakse veel koordinatsiooniarvu abil. Võre koordinatsiooniarv on võrdne mingit aatomit ümbritsevate naaberaatomite arvuga. Kui side on sümmeetriline, näiteks metall- ja ioonkristallides, siis võib aatomeid kujutada kerakestena, mis on teineteisele pakitud. Pakkimist nimetatakse tihedaks, kui kerad asetsevad teineteise vastas. Joonisel 33 on toodud kaks tihedat pakkimist tasapinnal, milledest teine viis on tihedaim - antud kerad võtavad enda alla minimaalse pindala. Esimesel juhul on iga kera ümbritsetud nelja, teisel juhul kuue naabriga.



Joon. 33

paigutuse võimalused AB või AC. Kolmandasse kihti võib kera-
sid paigutada mõlemal juhul jällegi kahel viisil. Võime saa-
da variandid ABA, ABC, ACA, ACB. Tao-

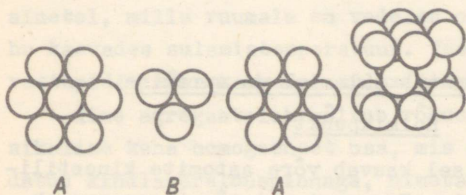


Joon. 34

tsentreeritud võre (joon.36). Tihedaima pakkimisega kihi suund
on märgitud joonisel noolega. Mõlemates võredest on koordinat-
siooni arv 12. Ränikarbiidi ühes modifikatsioonis hakkab kom-
binatsioon korduma alles 243 kihi järgi.

Kuubilises ruumtsentreeritud võres on koordinatsiooni
arv 8 ja joonisel 31 toodud teemandi võres 4.

Eespool vaadeldud ideaalsed struktuurid võivad realselt
eksisteerida väga väikestes ruumalades. Kõrvalekalduvusi idea-
aalsest struktuurist nimetatakse võre defektideks. Röntgeno-

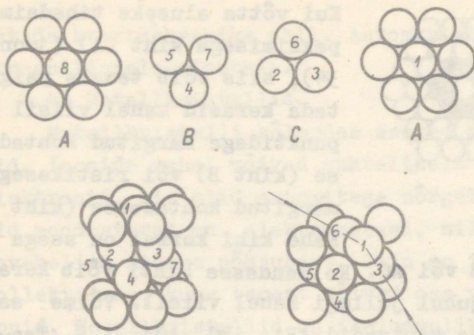


Joon. 35

Kui võtta aluseks tihedaima
pakkimisega kiht (A) (joon.
34), siis võib temale paigu-
tada keraid kahel viisil -
punktidega märgitud kohtades-
se (kiht B) või ristikesega
märgitud kohtadesse (kiht C).

Kahe kihi korral on seega
Kui võtta aluseks tihedaima
pakkimisega kiht (A) (joon.
34), siis võib temale paigu-
tada keraid kahel viisil -
punktidega märgitud kohtades-
se (kiht B) või ristikesega
märgitud kohtadesse (kiht C).

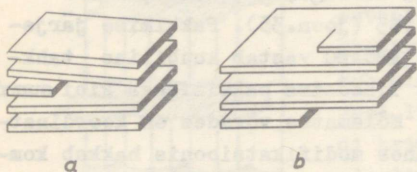
Kahe kihi korral on seega
Kombinatsioonide arv kasvab iga
kihi juurde tulekul. Kombinatsioonid
võivad teatud kihtide arvu järgi haka-
ta korduma. Kui näiteks kihtide asetus
on ABAB ... , siis saame tihedaima pak-
kimisega heksagonaalse võre, kus
 $c/a = 1,63$ (joon.35). Pakkimise järje-
korrale ABCABC vastab kuubiline tahk-



Joon. 36

tingitud defekte nimetatakse dislokatsioonideks. Joondislokatsiooni korral on tegu aatomtasapindade katkemisega (joon. 37a). Kruvidislokatsioon on aatomitasapindade kruvipinnale

vastav nihkumine (joon. 37b).



Joon. 37

Dislokatsioonid võivad kristallis liikuda. Dislokatsioonide tihedus monokristallides on $10^4 - 10^6$ dislokatsiooni ruutsentimeetri kohta. Deformeerimisel dislokatsioonide arv kasvab mitme suurusjärgu võrra.

Kõik mainitud defektid avaldavad mõju tahke keha tugevusele. Peale selle vähendavad oluliselt keha tugevust välispinnas esinevad mikropraod. Selle tulemusena on kehade praktiline tugevus sadu kordi väiksem teoreetilisest.

13. Tahkete kehade sulamine ja auramine.

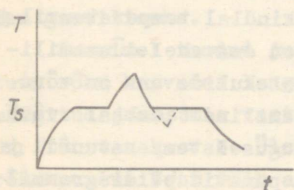
Kolmikpunkt

Tahke keha kuumutamisel kasvab võre aatomite kineetiline ja potentsiaalne energia. Temperatuuri tõustes suureneb aatomite võnkliikumise amplituud kuni kristallvõre puruneb

- tahke keha sulab. Kristallvõre purunemine toimub isotermliselt. Vastavat temperatuuri nimetatakse sulamistemperatuuriks. Ühikulise massiga keha sulamiseks kulutatavat soojushulka nimetatakse sulamissoojuseks

$$\lambda = \frac{Q}{m}, \quad (28)$$

Pärast kogu aine sulamist hakkab vedeliku temperatuur jälle tõusma. Sulamis-tahkumisdiagramm on toodud joonisel 38.



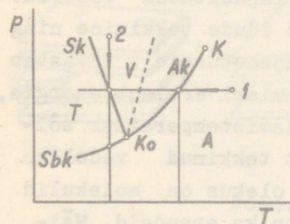
Joon. 38

Jahtumisel kulgeb protsess vastupidises suunas. Kristallide tekkimiseks, nagu aurugi kondenseerumisel, on vajalikud kristallisatsioonitsentrid ehk idud. Idude puudumisel, näiteks väga puhta vedeliku korral, võib temperatuur jahutamisel langeda alla

kristallisatsioonitemperatuuri. Tekib allajahutatud vedelik. Tugeval allajahutamisel algab spontaanne idude tekkimine ning aine kristalliseerub väga kiiresti. Allajahutusele vastab joonisel 38 punktiirjoon. Kristalliseerumisel eraldub energia, mis on võrdne sulamissoojusega. Aine sulamistemperatuur sõltub rõhust. Lihtaine sulamisel on temast tekkinud vedeliku ruumala tavaliselt suurem, sest vedelas olekus on molekulid teineteisest keskmiselt kaugemal. Kuid on ka erandeid. Näiteks on vismuti ruumala vedelas olekus väiksem kui tahkes. See on iseloomulik väiksema sümmeetriaga kristallidele, kus tahkes olekus pole aatomid tihedalt pakitud. Vismuti võre on romboeedriline. Sagedamini esineb taoline olukord liitaines. Näiteks on jää ruumala suurem vee ruumalast. Nendel ainetel, mille ruumala on vedelas olekus suurem, tõuseb rõhu kasvades sulamistemperatuur. Vee ja vismuti korral on vastupidi. Rõhu kasvades sulamistemperatuur langeb.

Aine agregaatolek sõltub rõhust ja temperatuurist. Füüsikalise keha homogeenset osa, mis on teistest osadest eraldatud kindla eralduspinnaga, nimetatakse faasiks. Eralduspinna läbimisel muutub aine struktuur hüppeliselt. Üleminekut ühest faasist teise nimetatakse faasimuunduseks. Eristatakse esimest ja teist liiki faasimuundusi. Esimest liiki

faasimuundus toimub üleminekusoojuse eraldumisega. Näiteks veeldumine, tahkumine jne. Nendel üleminekutel muutub süsteemi entroopia $\Delta S = \frac{m\lambda}{T}$ võrra, kus m on aine mass, λ üleminekusoojus ja T üleminekule vastav temperatuur. Teist liiki faasimuundused toimuvad ilma üleminekusoojuseta. Selleks on näiteks α -raua ruumkesendatud võre muundumine temperatuuril 910°C tahktsentreeritud võrega γ -rauaks. Kui süsteem on ühekomponendiline, s.t. koosneb lihtainest või keemilisest ühendist, siis faasi mõiste langeb kokku agregaatolekuga. Nagu eespool teada, toimub auru veeldumine kindlal temperatuuril ja rõhul, kus küllastunud aur ja vedelik on omavahel dünaamilises tasakaalus, s.t. kondenseeruvate molekulide arv on võrdne auruvate molekulide arvuga. Et dünaamiline tasakaal võib antud ruumala korral aset leida mitmesugusel temperatuuril ja rõhul, siis moodustavad tasakaaluoleku punktid pV diagrammil kõvera (joon.39), s.o. auramiskõvera Ak. Samasugune dünaami-



Joon. 39

line tasakaal leiab aset tahke ja vedela ning tahke ja gaasilise faasi vahel. Vastavaid kõveraid nimetame sulamiskõveraks Sk ja sublimatsioonikõveraks Sbk. Sublimatsiooniks nimetatakse molekulide auramist tahkest faasist. Tavaliselt väljub tahkest kehast ainult tühine arv molekule, mille tõttu auru rõhk tahke keha kohal on väike. Kuid mõ-

ned ained, nagu jää ja naftaliin, sublimeeruvad märgatavalt. Sublimatsioon toimub eriti kiiresti vaakuumis, kus tasakaal gaasilise ja tahke oleku vahel on tugevasti rikutud. Seda asjaolu kasutatakse õhukeste metallkilede saamiseks, näiteks peeglite valmistamisel.

Kõik kolm faasiüleminekuid iseloomustavad kõverad lõikuvad ühes punktis, mida nimetatakse kolmikpunktiks. Kolmikpunktis on tasakaalus kolm faasi või siis antud juhul kolm agregaatolekut: tahke, gaasiline ja vedel. Teatavasti on vee kolmikpunkt SI süsteemis aluseks temperatuuriskaala loomisel. Temale vastav absoluutne temperatuur on täpselt $273,15^\circ\text{K}$.

Celsiuse skaala järgi vastab sellele temperatuuri $0,01^{\circ}\text{C}$. See-
ga

$$T (^{\circ}\text{K}) = t (^{\circ}\text{C}) + 273,15. \quad (29)$$

Olekudiagramm näitab hästi agregaatoleku muutumist. Näi-
teks, kui olekust 1 alustades vähendada gaasi temperatuuri
konstantsel rõhul, siis saame horisontaalse joone, mille lõi-
kumine kõveratega määrab vedeliku auramis- ja tahkumistempera-
tuuri antud rõhul. Kui olekust 2 vähendada konstantsel tempe-
ratuuril rõhku, siis vedel faas muundub algul tahkeks ning hil-
jem gaasiliseks.

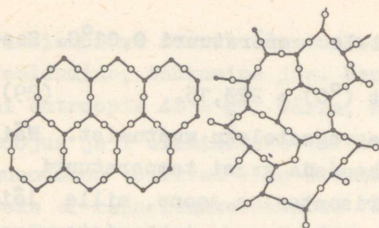
Joonisel toodud juht vastab ainele, mille sulamistempera-
tuur rõhu kasvades langeb. Punktiiriga on samale diagrammile
märgitud joon, mis vastab ainele, mille sulamistemperatuur rõ-
hu tõustes kasvab. Üleminekutemperatuuri muutumist sõltuvalt
rõhu muutumisest võib arvutada Clapeyron-Clausiusse võrrandist

$$dT = \frac{T(V_1 - V_2)}{Q} dp, \quad (30)$$

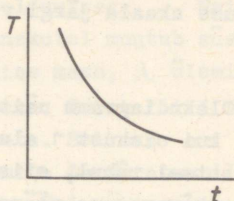
kus Q on üleminekusoojus, T üleminekutemperatuur ning V_1 ja
 V_2 vastavate olekute eriruumalad.

14. Amorfsed kehad

Amorfne olek on tahke ja vedela oleku vahepealne. Amorf-
ne olek on ligilähedane vedelale olekule, mille tõttu amorf-
seid aineid vaseldakse sageli allajahutatud vedelikena. Amorf-
setel ainetel puudub kristalne struktuur. Nende ainete struk-
tuurile on omane ainult lähiskorrapärasus. Amorfseteks aine-
teks on näiteks klaas, vaha, pigi, plastmassid jne. Mõned
ained võivad esineda nii kristalses kui ka amorfses olekus.
Joonisel 40 on toodud klaasi struktuur kristalses ja amorfses
olekus. Amorfsete ainete iseloomulikuks tunnuseks on sulamis-
täpi puudumine (joon.41). Amorfsete ainete korral võib rääki-
da ainult pehmenemiskiirgusest ja kokkuleppelisest pehmenem-
istäpist, mille väärtus sõltub pehmenemistäppi mõõtva sead-
me konstruktsioonist. Bituumeni pehmenemistäpiks loetakse



Joon. 40



Joon. 41

näiteks temperatuur, mille juures teraskuul surub messing-rõngast välja bituumeni.

Amorfised ained on isotroopsed. Amorfseid kehi võib karastada. Sel juhul säilitab aine struktuuri, mis tal oli kõrgel temperatuuril. See on küll tasakaalustamata olukord, mis teoreetiliselt peab muunduma tasakaalustatud olekuks, mida aga suure relaksatsiooniaja tõttu ei toimu. Karastamine põhjustab sisepingeid, mida tuleb arvestada näiteks klaasi töötlemisel.

15. Polümeerid

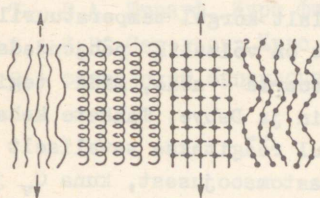
Liitainete molekulid võivad koosneda väga suurest arvust aatomitest. Aatomite arv molekulis võib ulatuda tuhandete ja sadade tuhandeteni. Niisuguseid ühendeid nimetatakse kõrgmolekulaarseteks. Looduslikeks kõrgmolekulaarseiks ühendeiks on kautšuk, siid, paber, nahk jt. Kunstlikeks kõrgmolekulaarseiks ühendeiks on plastmassid: polüstirool, tsellofaan, viskoos jt. Kõrgmolekulaarseid ühendeid saadakse lihtsamate ühendite termilisel ja mehaanilisel töötlemisel, mille tulemusel tekivad pikad molekulide ketid, mis koosnevad korduvatest aatomite gruppidest, nn. lülidest. Mida suurem on aatomite arv molekulis, seda kõrgem on sulamis- ja keemistemperatuur. Polümeeridel gaasiline olek puudub, sest nad lagunevad enne keemistemperatuuri saavutamist. Polümeerid võivad esineda vedelas, amorfses ja kristalses olekus. Amorfne olek võib olla klaasitaoline (habras), kautšukitaoline (väga elastne) ja viskoosne (allub hästi plastilisele deformatsioonile).

Amorfsele olekule on iseloomulik klaasitaolise oleku tekkimise temperatuur T_k . Alla seda temperatuuri on deformatsiooni kiirus tunduvalt väiksem väliskoormuse muutumise kiirusest.

Polümeerides on võre sõlmpunktideks lülid. Lülid võivad pöörduda ning nihkuda, mille tagajärjel muutub makromolekulide kuju. Temperatuuril alla T_k toimub see väga aeglaselt.

Kristalliseerunud polümeerile on iseloomulik kaugkorrapärasus ja sulamistapp. Pärast sulamist võib polümeer jääda tahkeks - klaasitaoliseks, kui T_k ja T_s on madalamad polümeeri lagunemistemperatuurist. Paljude polümeeride kristallisatsioonil võib saavutada ainult kunstlike võtete kasutamisel. Polümeeride sulamistapp sõltub mehaanilisest deformatsioonist. Deformatsiooni tagajärjel võivad molekulide ketid korrapä-

rastuda või ka ümberpöörduvalt (joon.42). Esimesel juhul sulamistapp tõuseb, teisel juhul langeb.



Joon. 42

16. Tahkete kehade soojusmahtuvus

Aatomsoojus on soojushulk, mis kulub antud aine ühe kilogramm-aatomi temperatuuri tõstmiseks ühe kraadi võrra. Lähtudes klassikalisest molekulaarkineetilisest teooriast, on kristallvõre siseenergia võrdne kristallvõret moodustavate aatomite kineetilise ja potentsiaalse energia summaga. Eeldatakse, et energia jaguneb võrdselt kõigi vabadusastmete vahel. Igal aatomil on 3 vabadusastet kineetilise energia jaoks (võnkumine kolmes suunas) ja 3 vabadusastet potentsiaalse energia jaoks - kokku 6 vabadusastet. Iga vabadusastme kohta tuleb energiat $1/2 kT$. Seega tahke keha soojusmahtuvus konstantsel ruumalal

$$c_v = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{2} RT \right) = \frac{1}{2} R = 3R = \quad (31)$$

$$= 3 \cdot 8300 = 24900 \text{ J}/(\text{kg-aatom} \cdot \text{deg}) = 6 \text{ cal}/(\text{g-aatom} \cdot \text{deg}).$$

Ekspirimendi põhjal tulid viimasele järeldusele Dulong

ja Petit, kes väitsid, et lihtainete aatomsoojus on ligikaudu $6 \text{ cal}/(\text{g-aatom}\cdot\text{deg})$. Lihtainete korral on aatomsoojus $n\cdot C_v$, kus n on aatomite arv molekulis.

Katselised tulemused siiski näitavad, et sellest seadusest esinevad tugevad kõrvalekalded. Allpool on toodud mõnede ainete aatomsoojused C_v ($\text{cal}/(\text{g-aatom}\cdot\text{deg})$).

Li	5,5	Be	3,85
Al	5,75	B	3,35
Fe	5,95	C	1,45
Zn	6,0	Pb	6,35

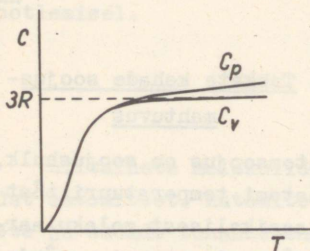
Klassikalise teooria kohaselt on aatomsoojusel üksainus temperatuurist sõltumatu väärtus. Katse aga näitab, et aatomsoojus sõltub temperatuurist ning omandab klassikalises teoorias ettenähtud väärtuse alles küllalt kõrgel temperatuuril (joon.43). Sõltuvust temperatuurist on võimalik põhjendada

kvantteooria abil, mida tegid Einstein ja Debye. Tahkete kehade puhul räägitakse tavaliselt ühest aatomsoojusest, kuna C_v ja C_p on ligikaudu võrdsed. Suurus $C_p - C_v$ on võrdeline temperatuuriga ning teda võib arvutada valemiga

$$C_p - C_v = \frac{\beta^2 \cdot V' \cdot T}{\gamma}, \quad (32)$$

kus β on ruumpaisumistegur, V' -

Joone 43 kilomooli ruumala ja γ - kompressioonitegur. Näiteks hõbeda jaoks temperatuuril 100°C on $C_p - C_v = 0,13 \text{ R}$.



Joone 43

17. Kirjanduse loetelu

1. И.Костов. Кристаллография. Изд. "Мир". Москва 1965.
2. Р.В. Телеснин. Молекулярная физика. Изд."Высшая школа". Москва 1965.
3. И.В. Радченко. Молекулярная физика. Изд. "Наука". Москва 1965.
4. Ч. Уэрт, Р. Томсон. Физика твердого тела. Изд."Мир". Москва 1966.
5. Г.И. Епифанов. Физика твердого тела. Изд. "Высшая школа", 1965.
6. Я.С. Уманский. Рентгенография. Машгиз, 1951.
7. Е.А. Штрауф. Курс физики, том I. Судпромгиз, 1960.
8. И.В. Савельев. Курс общей физики. Физматгиз, 1962.
9. Физический энциклопедический словарь.

Hind 8 kop.



76 958

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00428100 4