

## Loeng 8. Gaasid: olekuvõrrand ja faasidiagramm

**Termodünaamika.** Gaaside olekut kirjeldavat füüsika osa nimetatakse tavaliselt termodünaamikaks. Kui püüda seda terminit kreeka keele abiga seletada, saame liitsõna *therme+dynamo*, mis peaks tähendama soojus-jõudu. Ajalooliselt on siin tõetera sees, kuna oma arengu eest võlgneb see füüsika haru tänu soojusjõumasinate rakendamisele 18. saj lõpul.

Soojuse mõiste on väga vana, mõõtma õpiti teda aga suhteliselt hiljuti. Põhjuseks on asjaolu, et veel Newtoni aegadel loeti soojust aineks ning üritati teda eraldada ja kaaluda; ka gaaside paisumist soojendamisel (18. sajandini ainus temperatuuri mõõtmise viis) seletati soojusaine juurdevooluga.

Soojuse (ja temperatuuri) mõiste põhineb **soojusaistingul**. Kui me oleks kõigusoojased, vaevalt siis niipea sellele tähelepanu oleks pööratud. Püsisoojaste loomade-lindude jaoks on aga kehatemperatuuri säilitamine üks tähtsamaid eluülesandeid ning sellest tulenev väga täpne temperatuuritaju pidi varem või hiljem viima vastavate mõõteriistade rakendamisele.

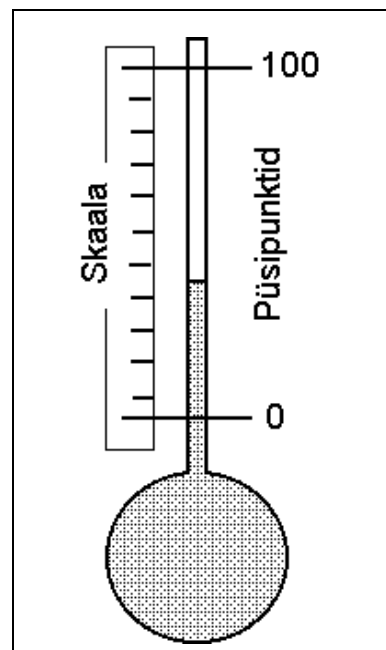
Termomeetri, mis põhineb vedelike soojuspaisumisel (ja mis lubab temperatuuri mõõta kuitahes suure täpsusega) arendasid välja Fahrenheit, Reamur ja Celsius aastatel 1714 -- 1750; nende erinevail gradueeringutel põhinevad skaalad on kasutusel tänapäevani.

Tänapäeva füüsika seisukohalt pole termodünaamika sisuks mitte niivõrd soojuse kui gaaside käitumine. Et gaasi kokkusurumisel (ruumala vähendamisel) rõhk kasvab, oli ammu teada; aga selle matemaatiline kirjeldamine nõudis kahe tähtsa asja äratamist. Esiteks seda, et lisaks ruumala muutustele sõltub rõhu muutus ka temperatuurist ning teiseks asjaolu, et rõhk meie ümber erineb oluliselt nullist. Just õhurõhu mõõtmine ning termomeetrite avastamine 17. saj lõpul tegid võimalikuks gaasi oleku matemaatilise kirjeldamise.

Et 18. sajand oli mehaanika õitseae, arenes koos eksperimentaalse termodünaamikaga ka selle mehhanistlik teooria -- **molekulaarfüüsika**. See, et kõik termodünaamika seadused on seletatavad-tuletatavad suure hulga molekulide juhuslike liikumiste statistiliste näitajate abil, on vaadeldavale füüsika lõigule andnud veel kolmandagi nimetuse -- **statistiline füüsika**. Statistiline füüsika omakorda on mõjutanud paljude teiste füüsikaharude, eelkõige optika ja aatomifüüsika arengut.

Gaaside oleku kirjeldamisel on vajalik täiendav olekuparameeter temperatuur.

Temperatuuri mõiste on seotud soojusaistinguga.

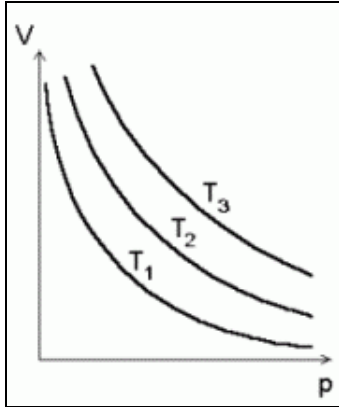


Vedeliktermomeeter: vedelikuga täidetud mahukas anum on ühendatud peene toruga, kus soojuspaisumisega kaasnev nivoo muutus on kergesti mõõdetav.

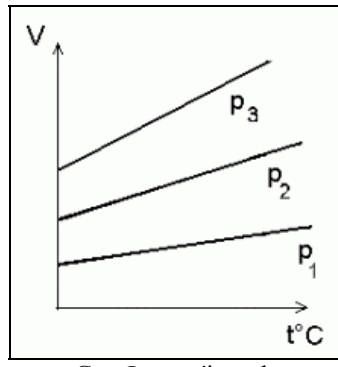
Temperatuuriskaala põhineb kahel püsipunktil. Celsiusi skaalal on nendeks vee tahkumistemperatuur ( $0^{\circ}\text{C}$ ) ja vee keemistemperatuur ( $100^{\circ}\text{C}$ ). Viimane sõltub rõhust.

Gaaside teoriast on välja arenenud molekulaarfüüsika.

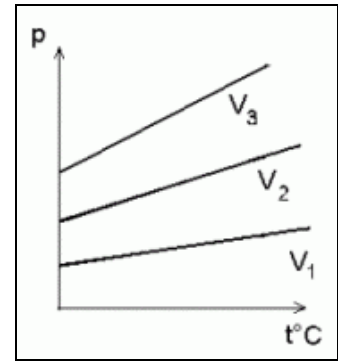
Kõiki termodünaamika seadusi on võimalik tuletada eeldusest, et gaas on vabalt liikuvate aineosakeste -- molekulide -- kogum.



Boyle-Mariotte'i seadus:  
gaasi isoterimid (sama temperatuuri  
jooned)  $p - V$  teljestikus.



Gay-Lussac'i seadus:  
gaasi isobaarid (sama rõhu jooned)  
 $V - t^\circ$  teljestikus.



Charles'i seadus:  
ideaalse gaasi isohoorid (sama  
ruumala jooned)  $p - t^\circ$  teljestikus.

**Gaasi olekuvõrrand.** 1676. a. avaldas B. Mariotte esimese gaaside kohta käiva seaduse, mis kirjeldas kvantitatiivselt rõhu sõltuvust gaasi ruumalast konstantsel temperatuuril. Kuna hiljem selgus, et sama seaduse oli kirja pannud keemik R. Boyle juba 12 aastat varem, tuntakse teda tänapäeval **Boyle-Mariotte'i** seaduse nime all.

**Konstantsel temperatuuril on gaasi rõhu ja ruumala korrutis jääv suurus.**

$$pV = \text{const}, \text{ kui } T = \text{const}.$$

Gaasi olekuvõrrand seob kolme olekuparameetrit

- rõhku
- ruumala
- temperatuuri

See on lihtne ja intuiitiivselt tajutav seadus, mille formuleerimiseks tuli siiski teada õhurõhu olemasolu. Seevastu gaasi parameetrite temperatuurisõltuvus kui tunduvalt keerukam lasi end veel poolteist sajandit oodata.

1805. a. leidis L. Gay-Lussac seose ruumala ja temperatuuri vahel (ruumpaisumise valemi), ning mõni aeg hiljem Charles (loe *ša:rl*, kuna tegu on prantslasega!) analoogilise seose rõhu ja temperatuuri vahel. Neid valemeid esitatakse tavaliselt koos:

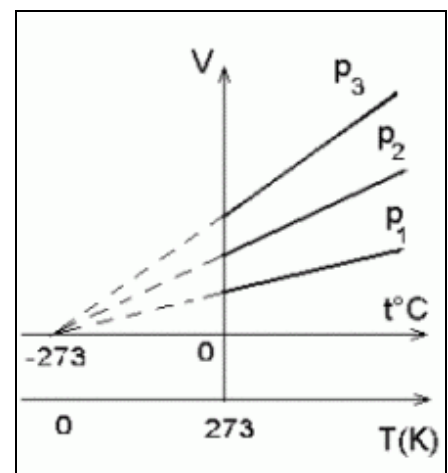
$$V = V_0(1 + \alpha t^\circ), \quad p = \text{const};$$

$$p = p_0(1 + \alpha t^\circ), \quad V = \text{const}.$$

Konstandid  $V_0$  ja  $p_0$  tähistavad vastavalt ruumala ja rõhku temperatuuril 0 kraadi; konstant  $\alpha$  - ruumpaisumistegur - sõltub temperatuuriskaalast ja on Celsiuse kraadide korral ligikaudu  $1/273$ .

19. sajandil oli käibel korruga kolm temperatuuriskaalat (Celsiuse, Reamuri ja Fahrenheiti omad) ning igäühele vastas erinev ruumpaisumistegur.

1890 a näitas W Thomson et need seadused avalduvad märksa



Kelvini skaala:

Isobaaride lõikepunkt  $t^\circ$ -teljega ( $V = 0$ ) vastab temperatuurile  $-273^\circ\text{C}$ , mis vastab absoluutsele temperatuurile  $0\text{K}$ .

lihtsamal kujul, kui nihutada temperatuuriskaala nullpunkt kohta, kus  $V \rightarrow 0$ . Et  $V_0$  on kindlasti nullist erinev, peab nulliga võrduma korrutise teine tegur. Nii saame

$$1 + \alpha t = 0,$$

millest

$$t_{V=0} = -273^\circ\text{C}.$$

Võttes selle uue skaala nullpunktiks, saame

$$\text{absoluutseks temperatuuriks } T = t^\circ + 273.$$

Uut skaalat nimetame **Kelvini skaalaks** rakendaja W. Thomsoni aadlinime - lord Kelvin - järgi. Kelvini skaala ühik on *kelvin*, tähis K (ilma kraadimärgita).

Absoluutse (Kelvini) temperatuuri korral on rõhk ja ruumala võrdelises sõltuvuses temperatuurist:

$$p = c_1 T, \text{ kui } V = \text{const},$$

$$V = c_2 T, \text{ kui } p = \text{const}.$$

Neid kahte koos kolmanda, Boyle-Mariotte'i seadusega nim. **isoprotsesside võrranditeks**; isoprotsess on selline protsess, kus üks olekuparameetritest on konstantne.

- Konstantsel temperatuuril toimuvat nimetame **isotermiliseks**,
- konstantses ruumalas toimuvat **isohooriliseks** ja
- konstantsel rõhul toimuvat **isobaariliseks** protsessiks.

Võrrandis olevate konstantide  $c_1$  ja  $c_2$  väärtused sõltuvad kahest parameetrist: üks neist iseloomustab ainet (gaasi), teine aga sõltub sellest, millises *ruumalas* (millisel *rõhul*) protsess toimub. Viimast saab viia valemisse sisse, ühendades kõik kolm isoprotsesside võrrandit üheks:

$$\frac{pV}{T} = \text{const},$$

kus konstandi väärtus sõltub ainuüksi uuritava gaasi hulgast ja omadustest.

Püüdes määrata erinevate gaaside konstante, avastas Clapeyron 1834. a., et kui võtta gaasi hulk võrdseks ühe mooliga, on kõigi gaaside jaoks konstandil sama väärtus. Seda konstanti hakati nimetama **gaasi universaalkonstandiks**.

Seega sai olekuvõrrand kuju

$$\frac{pV_m}{T} = R,$$

kus  $V_m$  on nn. **moolruumala** -- ühe mooli gaasi ruumala temperatuuril  $T$  ning rõhul  $p$

Kui gaasi kogust mõõta moolides, on olekuvõrrand kõigi gaaside jaoks ühesugune.

$R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  on gaasi universaalkonstant.

**Mool**, vana nimetusega gramm-molekul, on selline gaasi hulk, mille mass grammides on arvuliselt võrdne aine **molaarmassiga**;

molaarmass omakorda pärineb keemiliste reaktsioonide teooriast ja väljendab reaktsioonides osalevate ainet suhtelisi hulki.

Vesinikuaatomi mass loetakse tinglikult üheks (molaarmass kaheaatomilise vesiniku jaoks on 2) jne., vt. Mendelejevi tabel.

Moolides väljendatud aine kogust

$$z = \frac{m}{\mu},$$

kus  $\mu$  on molaarmass, nimetatakse **ainehulgaks**.

Lõppkokkuvõttes saab gaasi olekuvõrrand kuju

$$\frac{pV}{T} = zR = \frac{m}{\mu}R,$$

mis on tuntud **Clapeyroni-Mendelejevi võrrandi** nime all.

Olekuvõrrand annab seose kolme suuruse - **gaasi olekuparameetrite**  $p$ ,  $V$  ja  $T$  vahel **tasakaaluolekus**.

Üldse räägitakse termodünaamikas mitte gaasist endast, vaid selle **olekust**, mõeldes viimase all olekuparameetrite väärtuste komplekti.

Olekuparameetrite muutumist nimetame termodünaamikas **protsessiks**;

kui see on väljendatav tasakaaluolekute ajalise järgnevusena, on protsess **tasakaaluline**.

Kui meid huvitab üksnes alg- ja lõppolek, võime tasakaaluliste protsesside valemeid rakendada ka kiiresti kulgevate (mittetasakaaluliste) protsesside korral.

Loomulikult on mingi kindla gaasi olekuvõrrand kehtiv vaid selles temperatuurivahemikus, kus vaadeldav aine on gaasilises faasis. Sellest madalamal temperatuuril tuleb arvestada **faasiülemineku** võimalust (kogu gaas või osa sellest läheb üle vedelasse või tahkesse olekusse); kõrgematel temperatuuridel katkeb keemiline side (muutub gaasi koostis) või eemaldatakse aatomist elektron (gaas ioniseeritakse).

Gaasi, mille olekut kirjeldab Clapeyroni-Mendelejevi võrrand, nimetatakse **ideaalseks gaasiks**. Reaalsed gaasid käituvad ideaalsetena ainult kindlas temperatuurivahemikus.

**Reaalsed ained.** Igapäevaelust teame, et enamus aineid on **tahkes**

**olekus.** Kui neid kuumutada, nad sulavad, minnes **vedelasse olekusse.** Väga kõrgel temperatuuril ained aurustuvad - tekib **gaasiline olek.**

Seega sõltub aine olek temperatuurist; normaaltingimustes gaasilistel ainetel on lihtsalt meie harjumuspärastest temperatuuridest madalam keemistemperatuur. Kui näiteks lämmastikku jahutada  $-196$  Celsiuse kraadini ( $77\text{K}$ ), muutub ta vedelaks, temperatuuril  $-210^\circ$  ( $63\text{K}$ ) tahkeks. Et mõlemad temperatuurid on looduses esinevaist palju madalamad, tunnemeegi lämmastikku gaasina.

Õeldust järeldub, et ülimaldatel temperatuuridel ei käitu gaasid sugugi Clapeyroni-Mendelejevi olekuvõrrandi kohaselt. Tegelikult ilmnevad kõrvalekalded ka tavalistel temperatuuridel. Nii on näiteks lämmastiku ruumala  $500$  atmosfäärisel rõhul  $40\%$ ,  $1000$  atmosfääri juures aga kaks korda suurem olekuvõrrandiga määratud.

Möödunud sajandi keskel tuletati rida empiirilisi (katseandmetel põhinevaid) valemid gaaside käitumise kohta suurtel rõhkudel ja madalatel temperatuuridel, ajaproovile on neist vastu pidanud hollandi füüsiku J. D. van der Waals'i poolt  $1873.$  a. tuletatu:

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

kus  $V_m$  on ühe mooli gaasi poolt täidetav ruumala (moolruumala),  $a$  ja  $b$  aga empiirilised konstandid.

Oma valemi tuletamisel lähtus van der Waals kahest eeldusest:

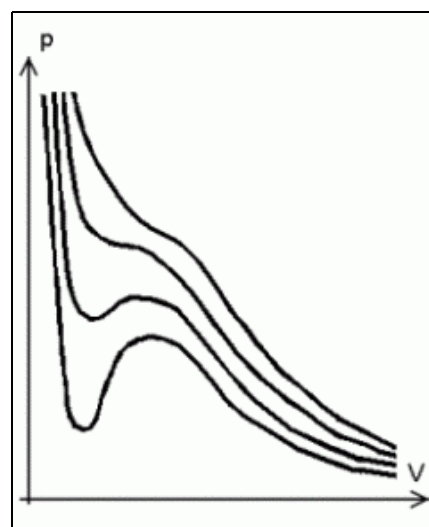
- molekulidel on lõplikud mõõtmed (nad pole punktmassid);
- molekulide vahel mõjuvad kaugusest sõltuvad tõmbejõud.

Ruumalast lahutatav konstant  $b$  määrabki nn **omaruumala** - ruumala, mille täidaksid  $N_A$  (Avogadro arv) molekuli tihedalt kokku pakituna. Konstant  $a$  on keerulisema ideoloogiaga: et aga  $a/V^2$  on rõhu dimensiooniga nimetatakse seda tihti **siserõhuks**. Siserõhu põhjustajaks peetakse molekulide vahelisi jõudusid, neist edaspidi.

Miks on lisarõhk positiivse, omaruumala aga negatiivse märgiga? Arutleda võib kaht moodi: energeetilisest seisukohast on korrutis  $pV$  võrdne tööga, mida tuleks teha gaasi kokkusurumiseks antud ruumalani  $V$ . Et osa tööst teevad ära molekulaarjõud, tuleb see liige positiivne (tema võrra võib tegelik (välis)rõhk olla väiksem). Omaruumala seevastu on algusest peale "mängust väljas" - siit negatiivne märk.

Kui liigutada molekulid punktmassideks saab võrrandi mõlemat liiget

Gaaside käitumist suurtel rõhkudel (tihedustel) ja madalal temperatuuril kirjeldab **Van der Waals'i võrrand**.



Van der Waals'i isothermid.

kirjeldada molekulide vaheliste jõududega. "Omaruumala" asendab siis **tõukejõud**, mis molekulide vahelise kauguse kasvades kahaneb kiiremini kui samade molekulide vaheline tõmbejõud. (See teooria kuulub küll rohkem tahke oleku juurde.)

**Van der Waalsi isotermid.** Nagu olekuvõrrandis ikka, on ka Van der Waals'i võrrandi korral kõige huvipakkuvam  $pV$  teljestik, st. seos rõhu ja ruumala vahel. Erinevatele temperatuuridele vastavate isotermide kuju sõltub nüüd ennekõike **lisarõhu liikmest**, kus nimetajas paiknev ruumala ruut muudab seose  $V_m$  suhtes kuupvõrrandiks:

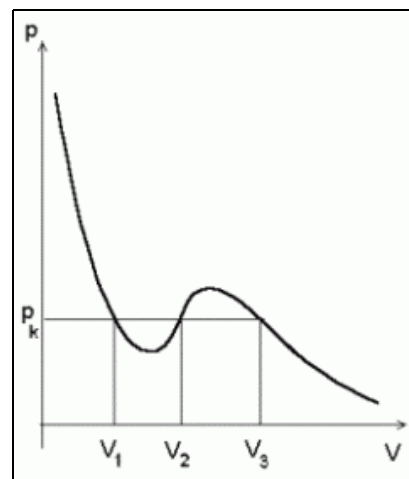
$$pV_m^3 - (bp + RT)V_m^2 + aV_m = ab.$$

See seos ei garanteeri rõhu ja ruumala vahel üks-ühest sõltuvust: kuupvõrrandi lahendite arv võib olla üks, kaks või kolm, sõltuvalt kordajatest (tegelikult on lahendeid alati kolm, kuid meid huvitavad vaid reaalarvulised ruumalad). Võrrandi uurimine näitab, et kriitiliseks parameetrik on temperatuur: kõrgetel temperatuuridel on võrrandil üks reaalarvuline lahend (ja kaks kompleksarvulist lahendit). Igale konstantide  $a, b$  paarile vastab nn. **kriitiline temperatuur**, kus võrrand taandub kujule

$$(V_m - cp_{kr})^3 = 0$$

ja millest madalamatel temperatuuridel on lahendeid kolm - gaas on antud rõhu juures tasakaalulises olekus kolme erineva ruumala (kolme tiheduse!) korral.

Matemaatiliselt korrektne tulemus on füüsikaliselt mõttetu, kuna ennustab teatud ruumalade vahemikus **rõhu vähenemist gaasi kokkusurumisel**. Katse näitab, et tegelikult eksisteerib temperatuurist sõltuv rõhk  $p_k$ , milleni jõudmisel rõhu kasv gaasi kokkusurumisel peatub. Seda rõhku nimetatakse **küllastunud auru osarõhuks**. Graafikul paikneb küllastunud auru rõhku kujutav sirge nii, et samale temperatuurile vastavast van der Waalsi isotermist "välja lõigatud" pindalad  $pV$  diagrammil on võrdsed. Seega on gaasi kokkusurumisel tehtav töö nii teoreetilise kui eksperimentaalse protsessi jaoks ühesugune - energia jäävuse seadus peab ju kehtima.



Van der Waals'i gaasi (teoreetiline) isoterm  $p - V$  teljestikus kriitilisest madalama temperatuuri korral. Ruumalade vahemikus  $V_2 - V_1$  peaks ruumala vähenemisega kaasnema rõhu kahanemine.

**Gaas ja aur.** Mis siis ikkagi juhtub gaasiga tema kokkusurumisel? Kui katse toimub läbipaistvate seintega anumal, võime näha rõhu jõudmisel väärtuseni  $p_k$  **vedeliku teket**. Edasisel kokkusurumisel ei muutu rõhk, küll aga vedeliku suhteline hulk anumal. Kui ruumala on vähenenud väärtuseni  $V'$ , on kogu ruumala täidetud vedelikuga ning selle rõhk kokkusurumisel kasvab juba hüdrostaatika seaduste järgi.

Vedelikku eristab gaasist just tema ruumala (tiheduse) sõltumatus rõhust. Van der Waalsi teooria järgi tähendab see siserõhu prevaleerimist (ld. *prevallere* - ülekaalus olema) molekulaarkineetilise rõhu üle.

Kui piltlikult seletada, hoiavad vedeliku molekulid üksteist kinni, laskmata neil vabalt liikuda. Kui vedeliku sees oleva molekuli jaoks on ümbritsevate molekulide tõmbejõud tasakaalus, siis pinnal asuvat molekuli tõmmatakse vedeliku sisse (meile harjumuspärasel juhul, st Maa gravitatsiooniväljas, kus vedeliku tasakaaluline pind on horisontaalne, järelikult allapoole). Tekib "pinnakile", millest läbimine nõuab kindlat energiat. Et vedeliku molekulide kiirused on erinevad (täpsemalt järgmises loengus), on alati olemas kindel hulk molekule, mille kineetilisest energiast piisab vedelikust väljumiseks. Need molekulid moodustavad vedeliku pinna kohal gaasilise keskkonna, mida nimetatakse **auruks**.

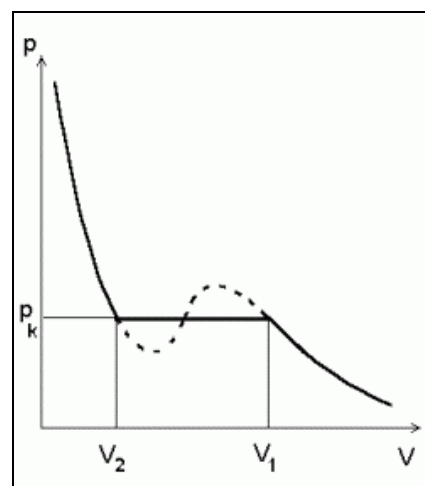
Seega võime kasutada mõistet "aur" üksnes kriitilisest madalamatel temperatuuridel, kus on võimalik vedela faasi olemasolu.

Kuna auru molekulid liiguvad ruumis vabalt, võib igaüks neist uuesti sattuda vedelikku. Aurust vedelikku minevate molekulide hulk sõltub auru tihedusest, see omakorda rõhust. Et vedelikust väljuvate molekulide arv sõltub üksnes temperatuurist, eksisteerib paratamatult väline piirrõhk, mille korral tagasi vedelikku siirduvate molekulide arv saab võrdseks väljuvate molekulide arvuga. Sellest suuremaks rõhk kasvada ei saa ja seetõttu nimetataksegi sellist auru **küllastunud auruks**, tema rõhku aga **küllastunud auru rõhuks**. Kui rõhk vedeliku kohal on madalam, kui  $p_k$ , vedelik aurub; kui suurem, siis aur kondenseerub.

Igapäevaelus tuntud vedelike (vesi, piiritus, bensiin, elavhõbe) küllastunud aurude rõhk on palju väiksem normaalsest atmosfäärirõhust (näiteks veel temperatuuril  $20^\circ\text{C}$  2400 Pa ehk 0.024 atmosfääri). Seetõttu võime küllastunud auru rõhku uurida vaid suletud anumates, vabas atmosfääris saame rääkida vaid aurude **osarõhust**. Nagu eelnevast näeme, on veeauru maksimaalne osarõhk 20-kraadisel temperatuuril vaid 2.4% kogurõhust, madalamatel temperatuuridel veelgi väiksem.

Atmosfäärifüüsikas ja meteoroloogias hinnatakse tavaliselt **suhtelist niiskust**, mis kujutab endast õhu tegeliku niiskusesisalduse suhet maksimaalsesse, väljendatuna protsentides. Nii tähendab relatiivne niiskus temperatuuril  $20^\circ\text{C}$  70% seda, et  $1\text{ m}^3$  õhku sisaldab 12.1 g veeauru (70% 17.3-st).

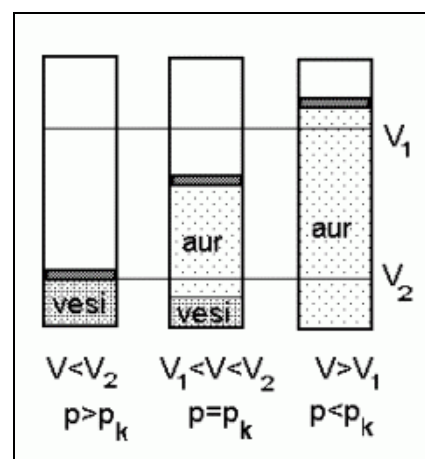
Temperatuuri kasvades küllastunud auru osarõhk kasvab, koos sellega ka absoluutne niiskus.  $100^\circ\text{C}$  juures jõuab veeauru osarõhk ühe atmosfäärini ning kogu vesi aurustub keemise teel. Kui temperatuuri veel tõsta jõuame kriitilise temperatuurini (rõhul 218



Reaalne isoterm.

Rõhul  $p_k$  toimub gaasi veeldumine.

Mida kõrgem temperatuur, seda suurem on  $p_k$ .



Kriitilise rõhu juures on aine samaaegselt nii vedelas faasis (vesi) kui ka gaasina (aur).

Veeauru tegelikku hulka õhus nimetatakse **absoluutseks niiskuseks**, selle suhet osarõhule  $p_k$  vastavasse veeauru hulka **suhteliseks niiskuseks**.

atmosfääri ja temperatuuril 374° C), kus kaob erinevus vedela ja gaasilise faasi vahel. Molekulaarfüüsika seisukohalt tähendab see, et molekulide tõenäosim kineetiline energia ületab molekulaarjõudude poolt määratud väljumistöö - vedeliku pinda määravate jõudude mõju kaob ja koos sellega ka pind ise.

**Aine kolm olekut molekulaarfüüsika vaatepunktist.** Et vedela oleku tekkes on süüdi molekulidevahelised tõmbejõud, sai ülaltoodus ära põhjendatud. Kuidas aga tekib tahke - kristalliline - olek?

Kristalle eristab teistest "ainetükkidest" korrapärane, antud ühendile iseloomulik kuju. Nii on vasevitrioli ja keedusoola kristallid risttahuka kujulised, kvarts ja kaltsiit moodustavad kuuetahtulise pulga kujulisi piklikke kristalle, vilgukivi ja grafiit esinevad õhukeste plaatide kujul. Tänapäeva uurimismeetodid näitavad, et molekulid (aatomid, ioonid) paiknevad kristallis mitte tihedalt üksteise vastas, vaid eraldatult, kuid kindla korrapära kohaselt.

Seda antud ainele iseloomulikku paigutust nim. **kristallvõreks**; võre parameetrid on määratud molekulide (aatomite, ioonide) vaheliste jõududega.

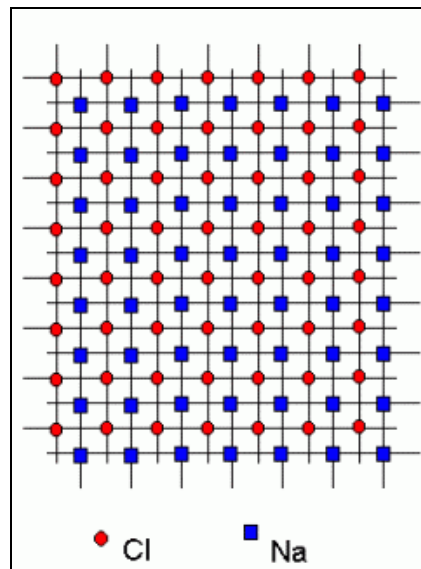
**Molekulaarjõudude diagramm.** Just kristalsete ainete uurimine on eksperimentaalseks aluseks tänapäeva molekulaarjõudude teooriale.

See, millest meil juttu tuleb, on **klassikaline teooria**, mis rajaneb **ainult Newtoni mehaanikal ega kasuta kvantteooriat**.

Kvantteooria on muidugi täpsem ja kirjeldab paljusid asju paremini, kuid oma keerukuse ja tahkete ainete suure mitmekesisuse tõttu pole see kaugeltki nii universaalne. Palju on lahtisi probleeme; tahke oleku füüsika (uuema terminoloogia järgi "tihenenud aine füüsika" ingl. *physics of condensed matter*) moodustab kindlalt üle poole kaasaegsest füüsikast.

Klassikalise teooria järgi ümbritseb iga molekuli kaks erinevat jõuvälja. Mõlemat kirjeldatakse astmefunktsiooniga  $F = Cr^n$ . Üks neist, tõukejõudude väli, kahaneb kauguse kasvades kiiremini (kõige paremini sobib astendaja  $n = -13$ ), teine - tõmbejõudude väli aga aeglasemalt (astendaja  $n = -7$ ). Molekuli lähedale sattunud osake algul tõmmatakse külge (tõmbejõud ulatuvad kaugemale), seejärel aga pidurdatakse tõukejõudude poolt. Jõudude diagramm on kujutatud kõrvalasuval joonisel.

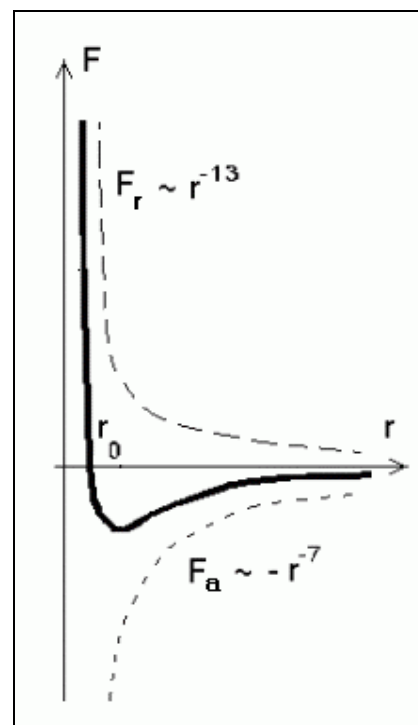
Graafikul on tõmbejõud ( $\vec{F}_a$  vastassuunaline raadiusvektoriga  $\vec{r}$ , seega märk negatiivne) antud tiheda punktiiriosa tõukejõud ( $\vec{F}_r$  ja



Keedusoola kuubiline kristallvõre.

Nii naatriumi kui kloori ioonid paiknevad kuupide tippudes; vastavad võred on nihutatud nii, et iga kloori ioon paikneb täpselt naatriumi ioonide vahel.

Tahkes olekus paiknevad aine aatomid (liitained ioonid) korrapärasel kristallvõres.



Molekulaarjõudude diagramm.



$\vec{F}$  samasuunalised, märk positiivne) aga hõreda punktiiriga.  
Summaarne jõud

$$F = C_1 r^{-13} - C_2 r^{-7}$$

on antud pideva joonega ning kujutab endast miinimumiga kõverat.

Vaadeldavale molekulile lähenev osake ( $r$  kahaneb)

- satub kõigepealt ( $r > r_0$ ) tõmbejõudude mõju alla;
- punktis  $r_0$  osake hetkeks vabaneb ( $F = 0$ , kuna  $F_a = F_r$ ; indeks  $a$  tähendab tõmmet - ingl. *attractor*;  $r$  aga tõuget - ingl. *repulsor*),
- seejärel aga tõugatakse kiiresti eemale.

Kokkuvõttes jääb tõukejõudude lühiajaline mõju märkamatuks, mistõttu osakese trajektoori on asümptootiliselt (kaugel molekulist) sarnane van der Waalsi teooriast tulenevaga.

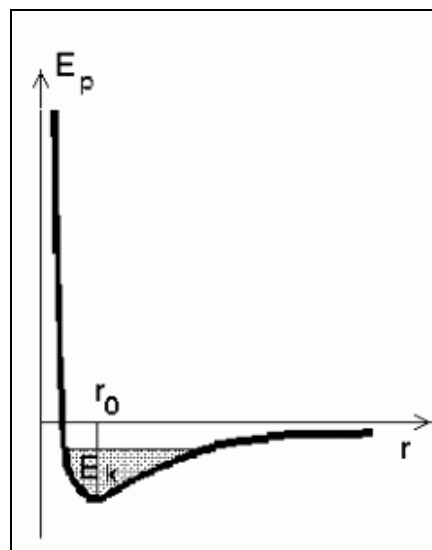
Oluliseks muutuvad tõukejõud aga tahke ja vedela oleku kirjeldamisel. Selleks joonistame mingi kahest molekulist moodustatud süsteemi energiakõvera. Et energia muut on võrdne tööga, mis omakorda on integraal jõust üle tee pikkuse, saame jõudiagrammile väga sarnase kõvera (integraal astmefunktsioonist on samuti astmefunktsioon).

Nagu tavaliselt, on potentsiaalne energia normeeritud tingimusega  $E_p(r = \infty) = 0$  ja negatiivne energia tähendab seotud süsteemi (osakesed ei saa teineteisest eemalduda tõmbejõudude olemasolu tõttu). Tasakaaluoleku määrab energia miinimum; kui soojusliikumist ei oleks, asuksid osakesed teineteisest kaugusel  $r_t$ , ning tekiks **korrapärase kristallvõre**.

Soojusliikumise tõttu lisandub kineetiline energia, mille tulemusena koguenergia suureneb  $E_k$  võrra. Mida soojem on aine, seda suuremaks muutub osakese liikumisvabadus tasakaaluasendi suhtes. Alates teatud temperatuurist ulatub "lubatud" kaugus tasakaaluasendist naaberosakesteni ja nii võib vaadeldav molekul ainetüki piires vabalt "rännata", jäädes viimasega ikkagi seotuks. See on **vedel olek**.

Kui kineetiline energia saab võrdseks-suuremaks molekulaarjõudude potentsiaalsest energiast, hakkavad molekulid ruumis vabalt liikuma. Aine läheb **gaasilisse olekusse**.

Selline oleks kõige lihtsam pilt aine eri olekutest (faasidest) ja üleminekutest nende vahel (faasisiiretest). Muidugi on reaalne maailm hulga keerukam ning vastavalt on keerulisem ka seda maailma kirjeldav füüsika-matemaatika.



Molekuli energiadiagramm. Kõver näitab molekuli potentsiaalset energiat teiste molekulide mõjuväljas. Kineetilise energia lisamine (viirutatud piirkond) loob täiendava liikumisvabaduse võresõlme ümber.

**Olekudiagramm.** Olekute jaotumist rõhu ja temperatuuri järgi nim. **olekudiagrammiks**. Tavaliselt esitatakse see  $pT$ -teljestikus erinevate faaside piirjoonte abil. Joonisel on kolmikpunkt tähistatud **K**-tähega; seal ühinevad

- **sublimatsioonikõver OK,**
- **aurustumiskõver KB, (B on kriitiline punkt) ja**
- **sulamiskõver KA**

- Viimasest vasakule jääb tahke faasi piirkond;
- selle ja aurustumiskõvera vahele vedel faas (ulatub vaid kriitilise temperatuurini  $T_{kr}$ , graafikul punkt **B**) ning
- ülejäänud osa võtab enda alla gaasiline faas.

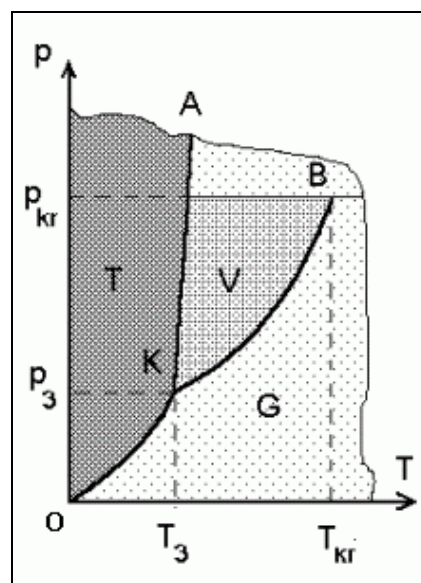
Vaatame aine oleku muutumist (faasisiirdeid) mingil rõhul  $p$ .

Madalatel temperatuuridel on aine molekulid seotud kristallvõresse - aine on tahkes olekus. Kui temperatuur tõuseb, hakkab osake võnkuma tasakaaluasendi ümber ning kristallvõre mõõtmed mõnevõrra suurenevad - tekib soojuspaisumine.

Temperatuuri lähenemisel **sulamistäpile** tekib olukord, kus molekulide võnkumisamplituud ulatub naabersõlmedeni. Algavad "kohtade vahetused", kristallvõre püsib aga seni, kuni summaarne kineetiline energia ületab võre ehitamisel vabanenud energia. Võre lõhkumiseks vajalikku energiat nim. **sulamissoojuseks** ja see võib (tugevalt ebasümmeetriliste molekulide korral) olla väga suur (jää näiteks 335 kJ/kg, 80 korda suurem erisoojusest). Et sulamistemperatuur on seotud kristallvõre energiaga, ei sõltu ta praktiliselt välisrõhust.

Vedelas olekus pole molekulid seotud kindla asukohaga, vaid võivad piisa piires vabalt liikuda. Selline keha ei oma kindlat kuju, küll aga on määratud tema ruumala: see võrdub molekulide koguarvu ja ühele molekulile "ette nähtud" ruumala  $v_0^3$  korrutisega ( $v_0$  on tasakaaluline kaugus).

Selline oleks pilt juhul, kui kõigi molekulide kineetilised energiad oleksid võrdsed. Tegelikult on mingi osa molekulide kineetiline energia alati suurem "seoseenergiast". Need molekulid on vabad, ja kui nad oma teel kiirust ei kaota (näiteks põrkel teiste molekulidega), võivad nad piisast lahkuda. Vedeliku jaoks seda kiiret molekuli enam ei ole; et aga kiiruste jaotus peab tasakaalustuma, kujunevad ülejäänud molekulide kiirused uuesti tasakaaluliseks, kuid madalamal temperatuuril (koos kiire molekuliga kaotsi läinud energia võrra). Kui auru osarõhk ümbritsevas ruumis on alla küllastatuse piiri, jahtub vedelik aurumise tõttu. Kui auru on küllastatud, tuleb sealt vedelikku uus kiire molekuli ja temperatuur ei muutu.



Olekudiagramm.

- Tahkumistemperatuur (kõver **KA**) ei sõltu rõhust.
- Keemistemperatuur (kõver **KB**) on seda madalam, mida madalam on rõhk. Kolmikpunktist **K** allpool vedel faas puudub.
- Kriitilisest temperatuurist (punkt **B**) kõrgematel temperatuuridel kaob erinevus vedela ja gaasilise faasi vahel.

Soojushulka, mida on tarvis ühe kilogrammi vedeliku aurustamiseks, nimetatakse **aurumissoojuseks**.  
See on seda suurem, mida madalam on vedeliku temperatuur.

Aurumissoojust keemistemperatuuril nimetatakse **keemissoojuseks**.  
See võrdub vedelikuhulga kõigi molekulide vaheliste jõudude potentsiaalse koguenergiaga.

Kui rõhk tõuseb, suureneb ka keemistemperatuur ning väheneb keemissoojus. Kriitilisel temperatuuril saab keemissoojus nulliks ning kaob erinevus vedeliku ja gaasi vahel.

Et keemistemperatuur sõltub rõhust kaunis tugevasti, tekib rõhu langedes olukord, kus keemistemperatuur saab võrdseks sulamistemperatuuriga.

Seda olekuparameetrit  **$p, V, T$**  kombinatsiooni, mille juures on üheaegselt lubatud nii tahke, vedel kui gaasiline olek, nimetatakse **kolmikpunktiks**.

Kolmikpunkt on antud aine jaoks välistingimustest sõltumatu. Vee kolmikpunkti järgi on defineeritud Kelvini kraad: üks Kelvin -  $1/273.16$  vee kolmikpunkti temperatuurist.

Osad ainetest on rohkem kui kolm erinevat faasi.

Faaside piirjooned määravad olekud, kus molekulide üleminekud ühest olekust teise (näit. vedelast gaasilisse) on võrdtõenäosed. Kõverast vasakul on tõenäolisem üleminek gaasilisest olekust vedelasse suurem, kui vedelast gaasilisse; temast paremal on olukord vastupidine. Muidugi võib vedel faas eksisteerida mõnda aega ka kõrgemal temperatuuril, kuid see pole tasakaal - vedelik aurustub ja tema hulk väheneb, kuni kas temperatuur on langenud madalamale tasakaalutemperatuurist või kogu vedelik aurustunud.

Kõvera kuju ja asukoht diagrammil sõltub molekuli ehitusest. Polümorfsetel ainetel, millel on mitu kristalset modifikatsiooni, on ka olekudiagramm keerulisem. On ka aineid (näit. heelium), millel on mitu vedelat modifikatsiooni.

Tahkete ainete ja vedelike omaduste uurimine ja modelleerimine on keeruline, huvitav ja tehnoloogia seisukohalt perspektiivikas füüsikaharu. Pole ime, et sellega tegeleb tänapäeval suurem osa kutselistest füüsikutest. Siia kanti kuulub ka näiteks materjaliõpetus.