

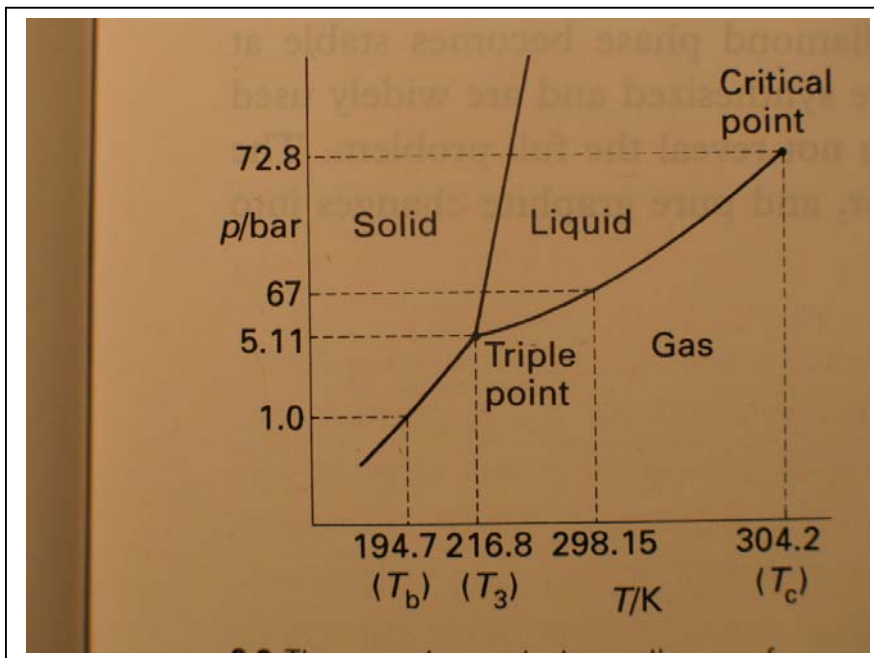
11. KONDENSEERITUD AINE

11.1. Ainete olekufaasid

Vedelik on juba teine ainete olekufaas, mida me oma kursuses käsitleme. Eelmise loengu lõpus nägime, et aine võib teatud tingimustel ühest faasist teise minna. Seepärast on enne vedelike ja tahkiste juurde asumist otstarbekas rääkida veidi ainete faasidest üldiselt.

Aine faasiks nimetatakse ühtlase keemilise koostisega ainet, mis asub samas füüsikalises olekus. Eristatakse ainete **gaasi**-, **vedel**- ja **tahket** faasi/olekut. Vahel lisatakse sellele loetelule ka plasmaolek.

Faasisiire on aine olekufaasi muutumine. Tavaliselt esitatakse faasisiirdeid funktsioonina



rõhust ja temperatuurist, nn P-T diagrammina (vt joonist). Aga võib esitada ka P-V diagrammina, nii nagu me tegime mitteideaalsete gaaside kirjeldamisel.

Millises faasis aine antud T ja p juures eksisteerib sõltub tema **vabast energiast**. Üldine printsiip on, et **iga aine pürib antud**

tingimustel kõige madalama vaba energiaga oleku poole.

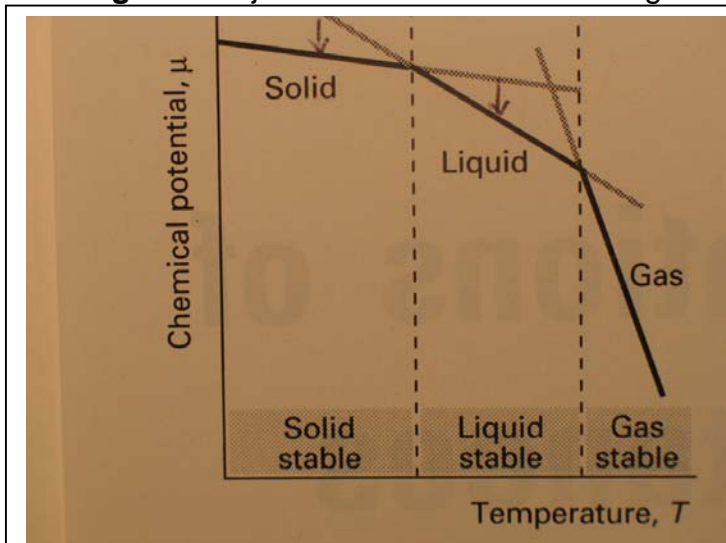
Vaba energia, nagu me eelmises pt-s nägime, sõltub temperatuurist ja rõhust vastavalt **keemilise termodünaamika põhivõrrandile**:

$$dG = Vdp - SdT + W_{\text{teised}}$$

Keemilise termodünaamika põhivõrrand väidab, et **rõhu kasvades** vaba energia **kasvab** ja süsteem **destabiliseerub** võrreldes tasakaaluolekuga (millele vastab $dG=0$, kui dp , dT ja $W=0$). **Temperatuuri kasv** seevastu aga **vähendab** süsteemi energiat võrreldes tasakaaluolekuga ning süsteem **stabiliseerub**.

Need seaduspärasused on üldised kõikide faaside jaoks. Oluline antud kontekstis on aga see, et aine omab erinevates faasides (gaas, vedelik, tahkis) **erinevat tundlikkust** parameetrite (st p ja T) muutumise suhtes. **Kvantitatiivselt** mõõdavad seda tundlikkust aine faasi iseloomustavad makroskoopilised olekuparameetrid **mooli ruumala** ja **mooli entroopia**.

Nii mooli ruumala kui tema entroopia on teiste võrdsete tingimuste puhul suurim gaasidel ja väiksem tahkistel. Seega võib oodata, et p ja/või T muutuste



Keemilise potentsiaali sõltuvus temperatuurist. Keemilist potentsiaali defineeritakse ühekomponentsetes süsteemides kui vaba energiat arvestatuna aine ühe mooli kohta: $\mu = G/n$.

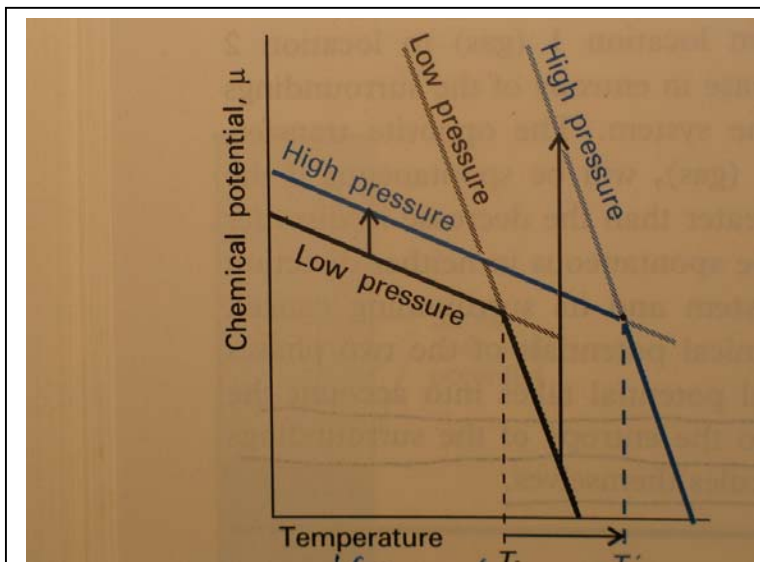
suhtes on kõige tundlikumad gaasid ning kõige vähem tundlikud tahkised. Vedelikud peaksid olema kusagil vahepeal, kuid arvestades nende väikest kokkusurutavust võiksid nad sarnaneda tahkistele. Nii see tegelikult ka on.

Siit järeldus: Muutes süsteemi olekuparameetreid küllalt suurtes piirides saabub paratamatult hetk, kus antud tingimustel valitsev faasi destabiliseerub ja asemele tuleb teine faasi, ehk toimub faasiüleminek (vt joonist).

Mäletame, et veeauru entroopia on suurem kui veel

ja veel omakorda suurem kui jää. Siis temperatuuri alanedes muutub veemolekulide süsteemi vaba energia entroopia muutumise arvel vastavalt toodud joonisele. Mis viibki sellele, et jää on madalal temperatuuril kõige stabiilsem faas.

Teine näide on seotud rõhuga. Tavaliselt vedelike ja tahkiste mooli ruumala



Tahkiste sulamistäpi sõltuvus rõhust.

suhtub kui $V(\text{vedelik}) > V(\text{tahkis})$.

Seepärast stabiliseerub rõhu suurendamisel tahke faas, sest vedeliku vaba energia kasvab rõhuga kiiremini kui tahkise vaba energia. Varem või hiljem on siis tahke faasi vaba energia väiksem kui vedelfaasil. Ühteagu tähendab see seda, et tahkise sulamistäpp (ja vedelike keemistäpp) kasvab rõhuga. Miks? Seda selgitab kõrvalolev joonis.

Erandiks on siin jää, mille tihedus on väiksem kui veel (ehk $V(\text{tahkis}) > V(\text{vedelik})$). Seepärast jää sulab rõhu kasvades (ja tema sulamistäpp langeb, tee joonis). See võimaldab meil talvel uisutamist mõnu tunda.

11.2. Vedel faas

Enamik (bio)keemilisi reaktsioone toimub vedelikfaasis. Seepärast on vedelike põhiliste füüsikaliste omaduste hea tundmine aluseks biokeemiast arusaamiseks.

Gaas veeldub kui molekulide soojusliikumise kineetiline energia RT on väiksem molekulidevaheliste tõmbejõudude poolt põhjustatud seoste energiast. Vedelikus molekulid seovad nõrgad Van der Waalsi jõud. Kõrge rõhk üldiselt soodustab nende sidemete tekkimist, seepärast gaasid ka veelduvad kõrge rõhu all. Vedelikes molekulid asetsevad küll lähestikku, kuid nende **translatoorne liikumine** on siiski võimalik **sidemete ebapüsiva** iseloomu tõttu. Seepärast saavad vedelikud ka anumad laiali **voolata**.

Molekulide translatoorse liikumisega seotud nähtused nagu **difusioon ja viskoossus** (neid me käsitleme järgmises pt-s) sõltuvad tugevalt temperatuurist analoogselt keemilistele reaktsioonidele: neis nähtustes osalevad ainult suurema energiaga molekulid.

Vedelikke eristab ideaalsetest gaasidest kõige enam **vedeliku pind** ja sellega seotud nähtused nagu **auramine ja pindpinevus**. Pinnalähedased molekulid on erinevas olukorras võrreldes molekulidega vedelikus, sest neile mõjuvad tõmbejõud neljast küljest ja ka sissepoole, kuid mitte väljapoole. Tekib resultatiivne sissepoole tõmbav jõud, mis seob pinnalähedased molekulid järgmise kihiga ja ei lase neil ruumi laiali lennata.

Pinnalähedaste molekulide **kile püüab kokku tõmbuda ja omandada nii väikese pindala kui võimalik. Miks?** Jälle töötab minimaalse energia printsiip. Pinnamolekulid on kõrgema energiaga võrreldes vedeliku sisemolekulidega.

Antud ruumala juures on minimaalne pind keral. Seetõttu võtab vedelik, muude jõudude puudumisel, näiteks kaaluta olekus, kera kuju. Kerakujuline on näiteks veega võrdse tihedusega õli, mis hõljub vees. Kerakujulised oleksid ka vabalt langevad vihmatilgad, kui õhutakistus ei muudaks neid loperguseks. Iga juhul langevatel vihmatilkadel ei ole mitte "tilga kuju". Ka raskusväljas olev ning anumaga piiratud vedelik omandab väikseima võimaliku pinna. Tiigid, järved ja ookeanid on lihtsalt suured anumad.

Auramine

Vedeliku pinnamolekulid moodustavad nagu kile, mis katab allasuvaid molekulid. Kõik molekulid, nii pinnal kui sügavuses, on aga soojusliikumises ja omavad Maxwelli kiiruste (Bolzmanni energiatega) jaotust. Vastavalt sellele leidub ikka niisuguseid molekulid, mille energia ületab molekulide omavahelise seoseenergia ja mis seetõttu suudavad end pinnast välja rebida gaasilisse faasi. Nii toimub vedeliku auramine. Aurumisel lahkuvad kiiremad ja jäävad vedelikku alles aeglasemad molekulid, mistõttu **aurumisel vedeliku temperatuur langeb**.

Aurumissoojust mõõdetakse soojushulgaga (energiaga), mida tuleb vedeliku massiühikule juurde anda, et see konstantsel temperatuuril täielikult aurustada. Aurumissoojus on seda suurem, mida suurem on molekulide seoseenergia vedelikus.

Aurumissoojus väheneb temperatuuriga, sest intensiivsema soojusliikumise tõttu asuvad molekulid vedelikus keskmiselt üksteisest kaugemal (vedelik on paisunud).

Vee aurumissoojus **100°C juures** $2256 \text{ J g}^{-1} = 2256 \text{ kJ kg}^{-1}$. Mooli (18 g) kohta arvatuna oleks see $40600 \text{ J/mol} = 40.6 \text{ kJ/mol}$. See energia väljendab vee molekulide vaheliste sidemete energiat mooli kohta. See on suhteliselt väga suur arv ja osutab vesiniksidemete osatähtsusele vees.

Tuleb teha vahet vedeliku aurumise vahel **kinnises ja avatud anum**as.

Avatud anum

as vedelikud auruvad pinnalt. Kuumutades hakkavad nad lõpuks keema, **kui vedeliku aururõhk võrdsustub välisrõhuga**.

Suletud anumas vedelik keema ei hakka. Auru tihedus pidevalt kasvab ja vedeliku tihedus samal ajal kahaneb kuni **kriitilisel temperatuuril kaob erinevus vedeliku ja auru vahel**.

Kui vett aurustada **vaakumis**, siis kõik väljunud molekulid lahkuvad jäädavalt ja vesi aurustub väga kiiresti. **Õhus** põrkuvad väljunud vee molekulid õhu molekulidega ning difundeeruvad veepinnast eemale suhteliselt aeglaselt, kusjuures osa neist pidevalt pöördub vette tagasi. Seepärast tekib atmosfääris veepinna kohal varem või hiljem teatud tasakaal vee ja õhu molekulide vahel, mil igas ajaühikus vette tagasipöörduvate ja sealt väljuvate molekulide hulgad on võrdsed. Niisuguses olekus on õhk (gaas) veeauruga **küllastatud** ja auru hulk gaasis enam ei suurene.

Veeauru osahulka gaasis väljendatakse tavaliselt tema **osarõhuga (partsiaalrõhuga)**, mis on veeauru molekulide poolt seinale avaldatav rõhk. **Protsentuaalselt moodustab osarõhk samasuure osa kogurõhust nagu veeauru molekulid moodustavad kogu gaasi molekulide arvust**.

Veeauru partsiaalrõhk kasvab temperatuuri tõustes, sest veest väljuda suutvate kiiremate molekulide arv pidevalt kasvab. Teoreetiliselt peaks veeauru küllastav partsiaalrõhk väljenduma Boltzmanni faktori kaudu kui molekulide suhtearv, mille energia ületab seoseenergia vees.

$$p_{aur} = p_{välis} e^{\frac{\Delta E}{RT}}$$

$$E_{vedelik}(T) - E_{aur} = -\Delta E = RT \ln \frac{p_{aur}}{p_{välis}}$$

Kuna aga vedeliku seoseenergia kahaneb temperatuuri tõustes, st ΔE kahaneb, siis kasvab aururõhu temperatuuriga veidi kiiremini kui Boltzmanni faktor ise.

Praktiliseks kasutamiseks leidmaks küllastusliku veeauru rõhku sobib empiiriline nn **Magnuse valem**:

$$p(t) = 6.1070 \cdot 10^{\frac{7.63t}{241.9+t}} \text{ (mb)}$$

Selles valemis on rõhk väljendatud meteoroloogias kasutatavates millibaarides (mb), ühikutes milles nomaalrõhk on 1013 mb, seega $1 \text{ mb} = 100 \text{ Pa}$. **Temperatuur on siin antud Celsiuse kraadides** ja e aste on asendatud kümne astmega.

Näiteks, temperatuuril **20°C annab see valem küllastavaks veeauru rõhuks 23.36 mb, mis moodustab 2.3% normaalrõhust.** Seega, toatemperatuuril ei saa õhus olla rohkem kui 2.3% kogu molekulide arvust veeauru molekulid.

Öeldakse, et suhteline niiskus on 100%, kui veeauru rõhk on küllastav antud temperatuuril. Suhtelise niiskuse protsent alla saja näitab, kuivõrd (millises proportsioonis) on tegelik õhu niiskus väiksem küllastavast niiskusest sellel temperatuuril.

Näiteks, suhteline niiskus $R.H.=50\%$ tähendab, et 20°C juures on õhus veeauru partsiaalrõhk 11.68 mb ja 1.15% molekulidest on veeauru molekulid.

Seesama suhteline niiskus kõrgemal temperatuuril tähendab aga hoopis suuremat veeauru hulka, sest **küllastav niiskus kasvab temperatuuriga** ja suhteline niiskus antakse selle suhtes.

Keemine

Temperatuuril 100°C, mida me tunneme keemistemperatuurina, annab Magnuse valem suhteliseks veeauru rõhuks 1041 mb, mis on võrdne atmosfäärirõhuga (väike erinevus 1013-st tuleb valemi ligikaudsusest, teoreetiliselt peaks tulemus olema 1013 mb). **Keemistemperatuuril saab küllastava veeauru rõhk võrdseks välisrõhuga**, e keeva teekannu kohal koosneb 'õhk' 100% veeauru molekulidest.

Keemist defineeritakse ka kui nähtust, mis on tingitud vee vabast aurustumisest kõikjalt, nii pinnalt kui sisemusest. Keemine algab kui küllastava veeauru rõhk veidi ületab välisrõhku, vähemalt nii palju, et ka vedeliku poolt avaldatav lisarõhk ületada. Keemise ajal vedeliku temperatuur ei muutu.

Siiski, vee sisemuses aurumullide moodustumine nõuab tegelikult tunduvalt suuremat rõhku kui välisrõhk, sest moodustuva mulli raadius peab alguses olema väga väike ja mulli pinna poolt avaldatav lisarõhk on kuni mitmekordne atmosfäärirõhk (vt. allpool). Seetõttu on **täiesti puhta** vee keemaminek takistatud. Aurumine toimub ikkagi ainult pinnalt isegi temperatuuri tõusul tunduvalt üle 100°C.

Niisugust seisundit nimetatakse **ülekuumendatud vedeliku seisundiks**. See on termodünaamiliselt ebastabiilne seisund, kuid kineetiliselt stabiliseerunud. Analoogia keemilise reaktsiooni aktivatsioonienergiaga. Ülekuumenenud vee puhul on väga väikestes tekkivates õõnsustes/mullides vee aururõhk sedavõrd väike, et nad kollapseeruvad välisrõhu p_{out} survele otsemaid.

Aga tarvitseb vaid väikene tolmu- või mõni muu lisandiosakene vette sattuda (vett hülgav või **hügrofoobne** pind), kui selle ümber silmapilkselt moodustub mull, mis paisub väga kiiresti (**üle keemistäpi oleva vedeliku aururõhu kiireneva kasvu tõttu mulli raadiuse kasvades**) ja võib peaaegu kogu vee nõust välja paisata. Seetõttu tuleb vee keetmiseks ikka lisada kolvi põhja mingeid kehi, mis tekitavad hügrofoobseid pindu, et neil saaksid mullid moodustuda.

Ka vees lahustunud võõrgaasid eralduvad temperatuuri tõustes mullidena ja moodustavad keemistsentreid.

Veeauru kondenseerumisel tekib vastupidine olukord. Siis on meil tegemist **üleküllastunud auruga**, mis ei kondenseeru temperatuuri alanemisel. Tekkivate

väikeste tiljade siserõhk on suur, nii et tekkivad tilgad aurustuvad enne kui nad suureks areneda jõuavad.

Keemistemperatuur sõltub tugevasti välisrõhust. Mida madalam see on, seda madalamal temperatuuril saavutab **veeauru küllastav rõhk välisrõhu väärtuse** ja aurumine algab vee sees.

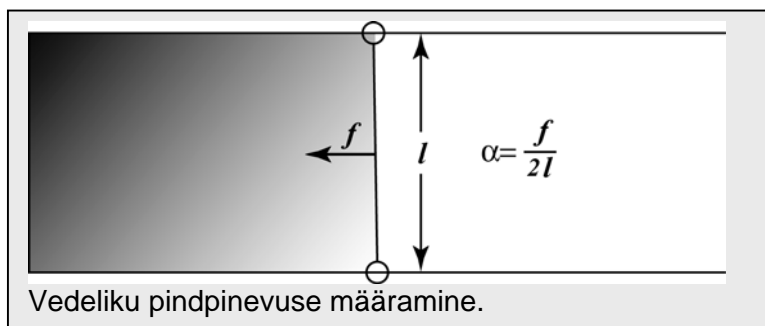
Seetõttu kestab muna keetmine kõrgel mäe otsas kauem kui orus. Kui välisrõhk on 23 mb, siis algab keemine juba toatemperatuuril.

Seda saab kergesti demonstreerida vaakumpumba kupli all või isegi täites süstla osaliselt veega ja siis kolbi kiiresti väljapoole tõmmates.

Kui rõhk on madalam kui 23 mb võib isegi toatemperatuuril olev vesi olla 'ülekuumenenud', kui keemine ei saa alata mullitsentrite puudumise tõttu. Niisugune olukord tekib näiteks kõrgete puude veejuhtmesüsteemis.

11.3. Pindpinevus

Pindpinevus ja kapillaarsus (millega me tutvume alljärgnevalt) on omane vedelikele, kuid mitte gaasidele. Gaasi molekulid üksteist praktiliselt ei mõjosta. Kui ei mõjosta, siis pole ka vahet, kas molekul asub gaasipilve keskel või selle perifeerias.



Vedeliku pinna püü **kokku tõmbuda** ja väikseimat võimalikku pinda omandada on saanud nimeks **pindpinevus**. Pindpinevust iseloomustatakse füüsikalise suurusega, mida nimetatakse

pindpinevusteguriks. Viimast saab määrata joonisel kujutatud katses. Siin **kaks** pinda (**kile** ülemine ja alumine pind) püüavad liikuvat serva tõmmata jõuga, mis on võrdeline liikuva osa pikkusega. Kaudsemalt, kuid täpsemalt, saab pindpinevust määrata näiteks toru otsast eemalduva tilga suuruse või vedeliku kapillaartõusu kaudu.

Lähtudes pindpinevuse liikumapanevast jõust, milleks on püüd liikuda madalama vaba energiaga seisundi poole, tuleks pindpinevuse kvantitatiivsel käsitlusel arutleda järgmiselt. Arvutame elementaartöö, mida peab tegema, et vedeliku pinda suurendada dS võrra (töötades pindpinevusjõudude mõjumise vastu)

$$dW = \alpha dS = \alpha 2l dx.$$

Võrdetegur α ongi **pindpinevus**, mille dimensioon on J/m^2 . Tavaliselt aga räägitakse pindpinevusega seoses jõududest. Vastav jõud e **pindpinevusjõud** on proportsionaalne **servajoonele pikkusega**:

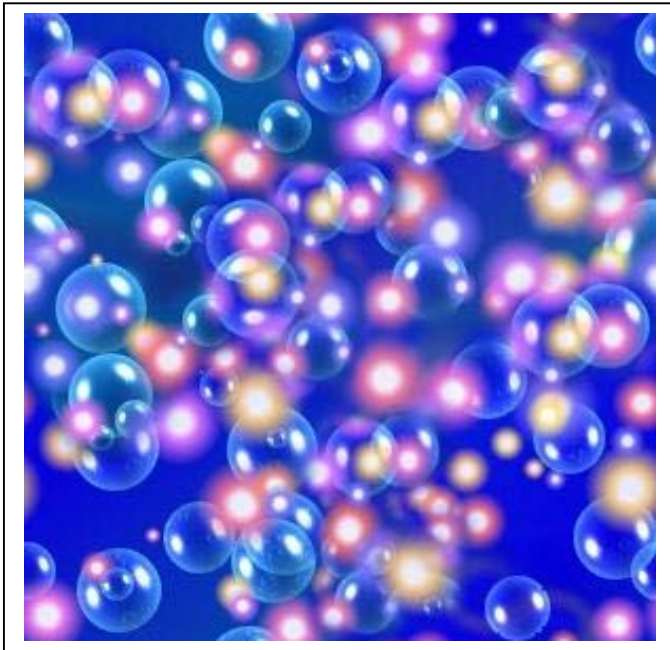
$$\frac{dW}{dx} = -F = \alpha \cdot 2l$$

ja α ühik $\text{N/m} = \text{J/m}^2 = \text{N m/m}^2$. Jõud arvestatuna ühe pinna kohta on siis $-F = \alpha \cdot l$.

Puhta vee pindpinevus on 0.075 N m^{-1} , seebiveel on see aga ligi 2 korda väiksem 0.045 N m^{-1} . Mullide (nt seebimullide) puhul on veel oluline, et kilet moodustav vedelik oleks piisavalt viskoosne ja ei voolaks kiiresti pindade vahelt ära. See määrab mulli eluea.

Temperatuuri tõustes pindpinevus väheneb ja teatud temperatuuril (nn kriitilises punktis) jõuab nullini. See on seesama *kriitiline temperatuur*, mille puhul gaasi kokku surudes vedeliku pinda enam ei teki (kaob vahe vedeliku ja gaasi vahel).

Kumera pinna all (nt pildil olevate mullide sees) **peab olema lisarõhk**, et mull/õõnsus ei kollapseeruks, kuna vedeliku pind püüab väheneda ja teda kokku suruda.



Teadusliku täpsuse huvides tuleb eristada **õõnsust (cavity)**, **mulli (nt seebimull, bubble)** ja **tilka (droplet)**. Tee joonis! **Õõnsusel (nagu ka tilgal) on erinevalt kilest või mullist vaid üks eralduspind vedeliku ja gaasi vahel.** Mullil (vt pilti) on kaks pinda, üks kummalgi pool vedelikukilet.

Kasutame eelmisega samast mõttekäiku ja leiame **töö**, mis tuleb teha kerapinna suurendamiseks dS võrra: $dW = \alpha dS$. Avaldades kera pinna tema raadiuse kaudu, mis

suureneb r -lt $r+dr$ -ni, saame:

$$S = 4\pi r^2$$

$$dS / dr = 8\pi r$$

$$dW = \alpha 8\pi r dr$$

$$F = -\frac{dW}{dr} = -\alpha 8\pi r$$

Näeme, et jõud on proportsionaalne kera raadiusega. Miinus tuleneb sellest, et pindpinevusjõud mõjub raadiuse vähenemise suunas.

Selleks, et faaside eralduspind oleks stabiilne peab siserõhk p_{in} täiendavalt välisrõhule p_{out} tasakaalustama rõhu, mis tekib pindpinevusest. Jõudude tasakaalutingimus on siis

$$4\pi r^2 p_{in} = 4\pi r^2 p_{out} + 8\pi \alpha r.$$

Arvutades nüüd **lisarõhu** $p_{lisa} = p_{in} - p_{out}$ (ehk pinnaühikule mõjuva jõu, ühik N/m²), saame nn **Laplace'i valemi**:

$$p_{lisa} = p_{in} - p_{out} = \frac{F}{S} = \frac{\alpha 8\pi r}{4\pi r^2} = \frac{2\alpha}{r}$$

Erinevus sise- ja välisrõhu vahel kaob r suurenedes, kuid kasvab r vähenedes. Näiteks 1 mm raadiusega vees asuvas õhumullis (**cavity**) peab olema lisarõhk

$$p = \frac{2 \cdot 0.075}{0.001} = 150 \text{ Pa}$$

10⁻⁶ m raadiusega mullis aga juba 150 kPa, seega rohkem kui kahekordne atmosfäärirõhk, arvestades, et vesi asetseb normaalse atmosfäärirõhu 101.3 kPa all niikuinii. Mulli tekkimine vedelikus nõuab enam kui tuhandekordset atmosfäärirõhku, kui alustada tuleb nanomeetrilisest mõõdust.

Õõnsuse ja mulli käsitus on sarnane, va koefitsient 2.

Tilga puhul on vedeliku **rõhk tilga sees suurem kui ümbritsev rõhk**, samuti nagu gaasi rõhk õõnsuses.

11.4. Kapillaarsus ehk märgumine

Väikeste mõõtudega anumates muutuvad oluliseks nn **kapillaarsusnähtused**. Kapillaarsusnähtuste puhul tulevad lisaks vedelikumolekulide omavahelistele tõmbejõududel arvesse ka **vedeliku ja tahke aine (anuma) molekulide vahelised jõud**.

Kui vedeliku molekulide omavaheline tõmme on tunduvalt tugevam kui vedeliku ja tahke aine (nõu või toru sein) vahel, siis niisugune vedelik on seinas suhtes **mittemärgav**.

Vastupidi, kui vedelikumolekulide omavaheline tõmme on tunduvalt nõrgem kui vedeliku ja sein vahel, siis niisugune vedelik on seinas suhtes **märgav**. Vahepealsed jõudude suhted tähendavad osalist märgamist või mittemärgamist.

Märgava vedeliku seinäärised molekulid liibuvad tugevasti seinale ja järgnevad molekulid liiguvad isegi seinas mööda kõrgemale, möödudes eelmistest **soojusliikumise tõttu**. Niiviisi 'ronib' vedelik seinas mööda üles ja tekib nõgus pind, nn **menisk**. Täieliku märgamise korral on meniski ülaserava nurk väga terav, praktiliselt on vedeliku pind seal seinaga paralleelne.

Leiame **vedeliku kapillaartõusu kõrguse** peentes torudes täieliku märgamise korral.

Olgu kapillaartoru raadius r , seega tema übermõõt $2\pi r$. Ülespoole suunatud **kapillaarjõud** on võrdne toru übermõõdu ja pidpinevuskoeffitsiendi korrutisega:

$$f = 2\pi r \alpha$$

Vedeliku nivoo tõuseb seni kuni **kapillaarjõud** $f = 2\pi r\alpha$ ja vedelikusambale mõjuv **raskusjõud** ($mg = V\rho g$) teineteist tasakaalustavad:

$$V\rho g = \pi r^2 h\rho g = 2\pi r\alpha,$$

kus ρ on vedeliku ruumalaühiku mass (kg/m^3) ehk erikaal ($V\rho$ on mass) ja h kapillaartõusu kõrgus. Sellest võrdusest avaldame h :

$$h = \frac{2\alpha}{\rho g r},$$

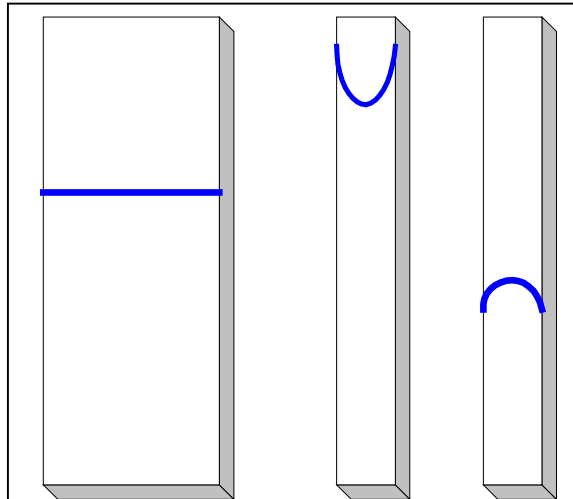
Võib ka nii arutada, et kapillaarjõududest tekitatud **lisarõhk** (F/S) on tasakaalus vedelikusamba raskusest tingitud **rõhuga**

$$\rho g h = \frac{2\alpha}{r}$$

Mida väiksem on toru raadius ja mida kergem (väiksema erikaaluga) on vedelik, seda kõrgemale ta tõuseb.

Kasutades vee jaoks $\alpha = 0.075 \text{ N m}^{-1}$ arvutame vee kapillaartõusu kõrguse hästimärgavates taimede juhtkimpudes sõltuvalt veejuhtsoone raadiusest.

Kapillaarnähtused on väga olulised taimede ja puude toiteahelates. Arvutame



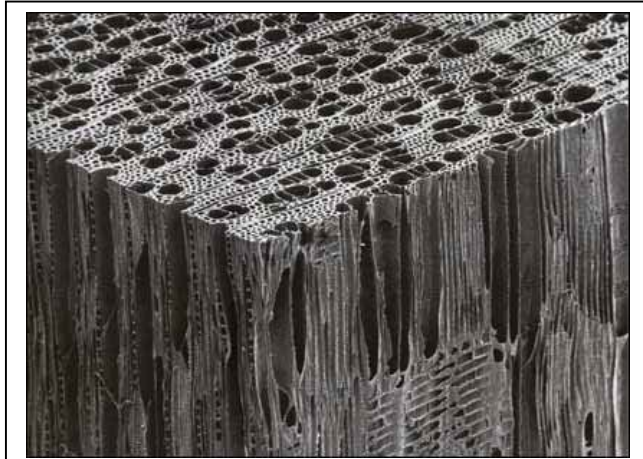
Torricelli katse erineva läbimõõduga (ülalt kinnijoodetud) klaastorudega. Peentes torudes on märguva vedeliku tase kõrgem (kapillaartõus) ja mittemärguva vedeliku nivoo madalam võrreldes kummagi vedeliku tasemega laias torus, milles märgumisinähtused on teisejärgulised.

kapillaartõusu kõrguse sõltuvalt kapillaari raadiusest.

r (m)	h (m)	Liik
10^{-4}	0.152	heintaimed
10^{-5}	1.52	põõsad
10^{-6}	15.2	puud

Seega, kui veevarustus toimuks ainult kapillaarjõudude toimel, peaks puudel veejuhttorude, mida nimetatakse **ksüleemitorudeks**, raadius olema alla 10^{-6} m . Maailma kõrgeimate puude, sekvoiade kõrgus on 100 m ringis ja neil peaks ksüleemi läbimõõt olema 10^{-7} m (100 nm) suurusjärgus.

Tegelikult on ksüleemitorude raadius suurem, sest nii peente torude takistus oleks liiga suur, et vajalikus koguses vett juhtida. Toru **takistus** viskoossele voolule **suureneb** pöördvõrdeliselt **läbimõõdu neljanda astmega**, seega oleks see sekvoial



60-kordselt suurendatud "joogikõrred" pöökpuu *Fagus sylvatica*, tüves.

$100^4 = 10^8$ korda suurem kui rohttaimedel (ühe toru kohta). Kuigi jämedama tüve tõttu on puudel rohkem juht-torusid kui rohttaimedel, on nende pikkus suurem ja takistus ikkagi liiga suur. Kõrgete puude veevarustuse juurde tuleme allpool tagasi.

Pindpinevus ja märgumine on olulised ka rakuprotsessides. Rakku ümbritseb membraan ja ka tema sees on mitmeid olulisi membraane, mis eraldavad erinevaid aine faase rakus.

11.5. Aururõhk kõvera pinna kohal

Küllastunud aururõhk vedeliku pinna kohal on **tasakaaluline seisund** veest väljuvate ja difusiooni tõttu sinna tagasilangevate molekulide voogude vahel.

Leidsime, et vedeliku rõhk tilga sees on ümbritsevast rõhust suurem, samuti et õõnsusi ümbritseva vedeliku rõhk on õõnsuse sees oleva gaasi rõhust väiksem.

Molekulaar-kineetilise teooria järgi tähendab suurem rõhk kas vedeliku osakeste suuremat põrgete sagedust eralduspinnaga ja/või suuremat ülekantavat impulssi igal pörkel. Ehk suuremat ruumalaühiku kohta tulevat siseenergiat.

Nii või teisiti tuleb oodata, et tilk aurustub seda kiiremini, mida suurem on siserõhk. Efekt on väike kuni pinna kõverusraadius on palju suurem molekuli vaba tee pikkusest, kuid suureneb kiiresti pinna kõverusraadiuse vähenedes. Seepärast on aurustumise kiirus ajas ebaühtlane. Viimased/väiksemad tilgad aurustuvad kiiremini. Näiteks vihma tekkimine on selle tõttu raskendatud. Väikesed tilgad aurustuvad enne kui nad maapinnale jõuavad. Tilkade stabiliseerimiseks on vaja kondensatsioonitsentreid (tahke aine tükikesi, tahma jms).

Vedeliku rõhu kasvades Δp võrra temperatuuril T kasvab tema aururõhk järgmiselt:

$$p = p_0 \exp\left(\frac{V_{mol} \Delta p}{RT}\right).$$

Siin V_{mol} on **vedeliku** mooli ruumala, p_0 tähistab vedeliku alg-aururõhku sileda pinna kohal ja $V_{mol} \Delta p$ vaba energia muutust vastusena rõhu muutumisele.

Veetilgas on rõhk $\Delta p = 2\alpha / r$ suurem kui ümbritsevas keskkonnas. Seega saame **tilga** aururõhu arvutada kui

$$p = p_0 \exp\left(\frac{V_{mol} 2\alpha / r}{RT}\right).$$

Sama valem kehtib **kapillaari** ja **mittemärgava** vedeliku puhul.

Õõnsuse puhul on aga ümbritseva **vedeliku rõhk** pindpinevusest tingitud rõhu $\Delta p = 2\alpha / r$ võrra **madalam** kui õõnsuses oleval gaasil. Seega ka vedeliku aururõhk õõnsuse sees on **väiksem** kui sileda vedelikupinna kohal.

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{V_{mol} 2\alpha / r}{RT}\right).$$

Sama valem kehtib **kapillaari** ja **märgava** vedeliku jaoks.

Väga väike kõverusraadius peab olema vee pinnal kõrgete puude lehtedes olevates kapillaarides, mis hoiavad veesammast kuni mitmekümne meetri kõrgusel. Seega on oodata, et veeauru küllastunud/tasakaaluline rõhk puulehtede rakkude vahelises ruumis on **madalam** kui küllastunud aururõhk tasapinnalise vee kohal.

11.6. Lahuste omadusi. Osmoos

Lahused on ainete segud, mis (ideaalis) omavahel ei reageeri. Lahuse moodustumise võimaluse määravad **eelkõige entroopilised (st korrastamatuse) efektid.**

Puhta lahusti (e **solvendi**) kohal kinnises anumal kujuneb välja teatud tasakaal vedeliku ja tema küllastunud auru vahel. Tasakaaluasendis on süsteemi koguentroopia maksimaalne.

Miks mitte kõik molekulid ei lähe aurufaasi?

On ju aurufaasis vähem korda (entroopia on kõrgem) kui vedelikus. Tegemist on kompromissiga. Auru entroopia on küll suurem, kuid aurustamiseks kulub teatud hulk soojust (aurustumissoojus), mis võetakse ära vedelikfaasist vähendatakse seal korratust.

Katsed näitavad, et ainete lahustamisel on **lahuse** pinna **kohal lahusti aururõhk madalam** tema aururõhust puhta lahusti kohal. Mehaaniliselt võib mõelda nii, et lahustunud aine (e **soluudi**) molekulid ei takista oluliselt lahusti molekulide tagasidifusiooni, küll aga väljadifusiooni. Tegelik põhjus on aga jälle entroopias. Lahuse vedelfaasis on tänu lisandile rohkem korratust (lahuse entroopia on kõrgem) ja seepärast saavutatakse minimaalse vaba energiaga seisund madalamal aururõhul. Pole vaja nii palju soojust kulutada auru tekitamiseks, mis lõppkokkuvõttes viib lahuse korra kasvule (entroopia alanemisele).

Kvantitatiivselt **langeb aururõhk proportsionaalselt lahustunud aine molekulide (moolide) suhtearvule (mole fraction; Roulty seadus):**

$$\frac{\Delta p_w}{p_w} = \frac{n'}{n + n'},$$

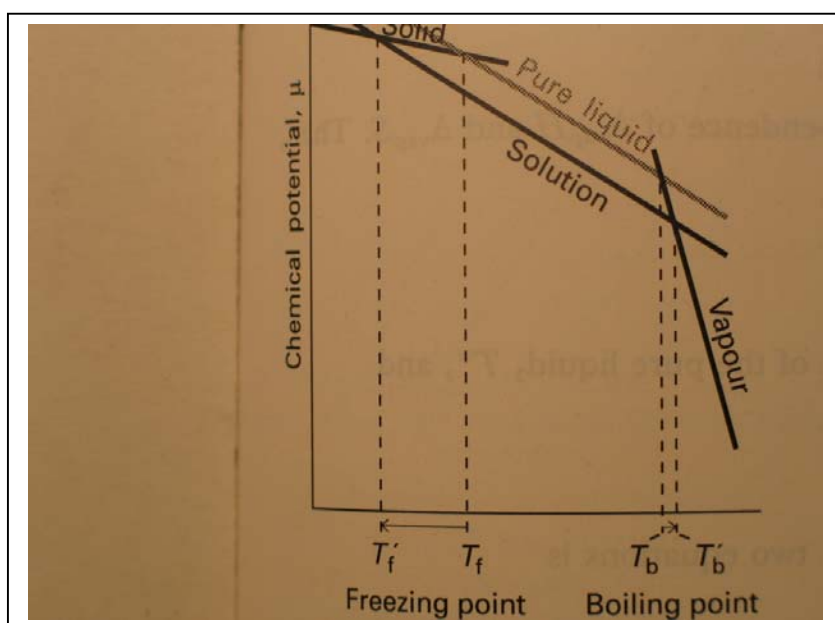
kus $\frac{\Delta p_w}{p_w}$ on lahusti aururõhu suhteline langus, n' on lahustunud ja n lahusti molekulide arv ruumalaühikus.

Näiteks ühemolaarses **vesilahuses** on ühes liitris N_a lahustunud aine molekuli ja ümmarguselt $1000/18=55.6N_a$ lahusti molekuli. Seega ühemolaarse vesilahuse kohal on veeauru rõhk

$$\frac{\Delta p_w}{p_w} = \frac{N_a}{55.6N_a + N_a} = 0.018 = 1.8\%$$

võrra madalam küllastunud aururõhust vastaval temperatuuril. Madalamal kontsentratsioonil on aururõhu langus proportsionaalselt väiksem.

Lahuse keemistemperatuur võrreldes solvendi keemistemperatuuriga **kasvab**, samal ajal kui tema **külmumistemperatuur** **alaneb**. Efektid on erineva suurusega



(külmumistäpi alanemine on keemistemperatuuri kasvust suhteliselt suurem), sest vastavad joonte tõusud (st mooli entroopiad) on erinevates faasides erinevad (vt joonist).

Ligikaudseks

vee külmumistemperatuuri alanemise hinnanguks võib võtta

$$\Delta T_f = 1.86m \quad \text{ja}$$

keemistemperatuuri

kasvu hinnanguks $\Delta T_b = 0.51m$, kus m on lahuse **molaalne** (mitte molaarne!) **kontsentratsioon** (mõõdetakse kui mooli lahustunud ainet/1 kg lahustis).

Lahuse (nagu ka solvendi) **aururõhk kasvab temperatuuriga**, sest kõrgematel T-l on neid molekule, mille energia ületab seoseenergia, lihtsalt rohkem. **Seoseenergia temperatuurne kahanemine** (termilise paisumise tõttu) nihutab temperatuuri kasvades seda tasakaalu veelgi suuremate aururõhkude poole.

Samuti **kasvab lahuse** (ja solvendi) **aururõhk rõhuga** vastavalt võrrandile

$$p = p_0 \exp\left(\frac{V_{mol} \Delta p}{RT}\right), \quad \text{kus } V \text{ tähistab lahuse mooli ruumala.}$$

Väga hea lahustuvusega võib kaasneda nii lahuse ruumala vähenemine (negatiivne entroopiline efekt) kui ka lahuse soojenemine (**eksotermiline** energeetiline efekt).

Näiteks on alkoholi vesilahuse ruumala väiksem kui komponentide ruumalad eraldi. Ka soojeneb alkoholilahus vee ja piirituse segunemisel. See näitab, et lahuses on alkoholi ja vee molekulid üksteisele lähemal kui alkoholi molekulid puhtas piirituses. Süsteemi potentsiaalne energia vähenemisel vabanev energia antakse ümbritseva lahusti molekulidele kineetilise (termilise) energia vormis.

Naatriumkloriidi lahustumisel vees lahus aga jahtub tugevasti (**endotermiline** reaktsioon). Keedusoola NaCl kristallide ja jää segu kasutati vanasti jäätise valmistamisel, sest soola lahustumisel see jahtub kuni -10°C . NaCl sidemete katkestamiseks on tarvis energiat. Selle negatiivse energeetilise efekti aga rohkem kui kompenseerib Na^+ ja Cl^- ionide tekkimise tõttu vähenenud kord- **entroopiline efekt**.

Kuidas võõrgaasid vedelikes lahustuvad?

Võõrgaaside kontsentratsioon gaasifaasis on suurem kui vedelikfaasis.

Näiteks hapniku kontsentratsioon vees toatemperatuuril on kõigest ~2% tema kontsentratsioonist õhus (~8 mM õhus ja ~175 μM vees).

Rõhk suurendab gaaside lahustumist vedelikes (rõhuga vaba energia suureneb, kuid seda kompenseeritakse suurenenud lahustumisega kaasneva entroopia kasvuga). Seda gaaside omadust kasutatakse näiteks **barokambrites** vere gaasidega/hapnikuga rikastamiseks, aga ka gaseeritud vee ja vahuveini tootmisel.

Rõhu kahanemisel vabaneb täiendavalt lahustunud gaas mullidena. Näeme seda iga kord gaseeritud vee pudelit avdes. Tuukritele põhjustab see suuri probleeme, sest liigal kiirel rõhu langemisel veres eralduvad gaasi mullid, mis ei läbi kapillaare, võivad põhjustada vaevusi ja isegi surma (**kessoontõbi**).

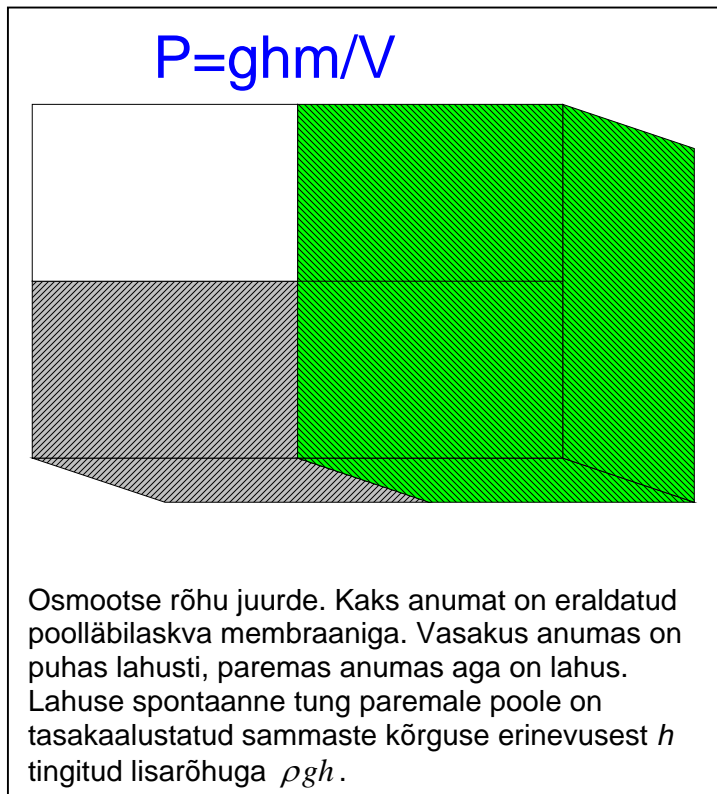
Osmoos ja osmootne rõhk

Osmoos on nähtus, mis on seotud **membraani erineva läbitavusega** lahusti ja lahustunud aine molekulide jaoks.

Rakkude ja organellide membraanid koosnevad hüdrofoobsete (mittemärgavate) lipiidide kaksikkihist, mis ei juhi ei vett ega ka elektrit (ioone), ammugi siis suuremad (neutraalseid) molekule (sahhariidid, valgud jt). Ioonide ümber nt tekib polaarsetest vee molekulidest "kasukas", mis nende läbimõõdu suurendab kuni 2 nm. Vesi läbib selliseid membraane kasutades erilisi valkkomplekse **akvaporine**. Ioonid aga juhivad selektiivselt ja kontrollitult **ioonkanalid**. Närvirakkude membraanid nt juhivad peaaegu vabalt K^+ , mitte aga Na^+ ja Cl^- .

Osmootne rõhk on rõhk, mida tuleb rakendada lahusele, et takistada lahusti (nt vee) difusiooni läbi membraani lahuse poolele (vt joonist).

Osmootse rõhu **tekkemehhanism** on järgmine. Kuna lahuse vaba energia on entroopia tõttu madalam kui puhtal lahustil ja vesi saab vabalt membraani läbida, siis vesi liigub nagu tammist alla madalama potentsiaali poole. Lahusti hulga suurenemine suurendab lahuse rõhku ning ühtlasi kasvatab tema vaba energiat. Protsess kestab kuni potentsiaalid kahel pool membraani võrdsustuvad. Tulemusena jääb membraanile mõjuma rõhk, mis on määratud **lahustunud ainete kontsentratsioonide** vahega, olles suurem suurema lahustunud ainete kontsentratsiooniga (madalama entroopiaga) poolel.



Kui suur võib olla osmootne rõhk?

Sellest aimu saamiseks võib arutleda järgmiselt. **Piisavalt lahja lahuse** korral võib **soluudi** molekulide vahelisi vastastikmõjusid mitte arvestada. Ka nende omavahelised põrked on suhteliselt harvad (vaba tee on pikk). Sellises olukorras võib lahustunud ainet (ja selle käitumist) ette kujutada kui **ideaalset gaasi**.

Vastavalt võime ideaalse gaasi olekuvõrrandit $pV = nRT$ kasutada **soluudi kontsentratsioonide erinevusest** $\Delta c = \Delta n/V$ tingitud **osmootse rõhu**

hindamiseks. Osmootset rõhku tähistatakse tavapäraselt tähega π , eristamaks teda tavalisest rõhust:

$$\pi = \Delta c RT$$

$$\Delta c = \Delta n/V$$

Arvutame näiteks, kui suur oleks ühemolaarse lahuse osmootne rõhk. Ühemolaarses lahuses on lahustunud aine kontsentratsioon üks mool liitris. Vaadeldes seda gaasina see tähendab, et ühe mooli "gaasi" ruumala on üks liiter. Normaalingimustel oleks ühe mooli ruumala 22.4 liitrit. Selleks, et 1 mooli gaasi mahutada ühte liitrisse, tuleks tema rõhku suurendada 22.4 korda. Ühemolaarne lahus avaldaks seega 22.4 kordset normaalrõhku. See arvutus on õige normaaltemperatuuril ($0^\circ\text{C} = 273\text{K}$). Toatemperatuuril (293K) oleks rõhk kõrgem suhtes $293/273 = 1.073$ korda, e 24.04 kordne normaalrõhk.

Missugune on "piisavalt lahja" soluudi kontsentratsioon?

Vee molaarne kontsentratsioon on 55.6 M. 1M lahuses tuleb seega umbes 56 vee molekuli iga lahustunud aine molekuli kohta. Praktiliselt ongi see kontsentratsiooni ülemine piir, millal veel võime ülaltoodud lihtsustatud valemit kasutada. **Tulemus on seda täpsem, mida madalam on kontsentratsioon.** Näiteks kui ühes liitris lahuses on 34 g suhkrut, siis on lahus 100 millimolaarne ja selle osmootne rõhk on toatemperatuuril üsna täpselt 2.4 kordne atmosfäärirõhk.

Loomsetes rakkudes, millel puudub tugev rakusein, on osmootse rõhu regulatsioon esmajärgulise tähtsusega. Juba 50-100 millimolaarne lahustunud ainete kontsentratsioonide vahe rakus ja rakkudevahelises alas võib põhjustada vee liigse tungimise raku ja seega rakkude venimise.

Paistet näiteks on osmoregulatsiooni häirituse tulemus. Raku ruumala piirava seina puudumisel jätkub vee rakku sisenemine seni kuni lahustunud ainete kontsentratsioonid rakus ja väljaspool seda võrdsustuvad.

Loomsetes kudedes reguleeritakse osmootset rõhku rakkudevahelises koevedelikus lahustunud ainete kaudu, mis võrdsustavad osmootse rõhu rakus ja väljaspool seda. Lahustunud ainete kontsentratsioonid kahel pool rakumembraani kas võrdsustatakse või hoitakse nende vahel ainult väike erinevus, nii et vee tungimine rakkudesse oleks kontrolli all.

Taimsete rakkude erinevuseks on nende tugev rakusein, mis koosneb tselluloosist ja pektiinsetest ühenditest. Erinevalt loomsetest rakkudest on taimedes rakkudevahelise ruumi vedelikus lahustunud ainete kontsentratsioon üsna madal. Seega on suhteliselt suur rõhkude vahe, mis püüab vett väljastpoolt raku sisse viia. Rakusein ei luba aga rakul suuremaks venida, vaatamata sellele, et osmootne rõhk raku sees on suurem kui väljaspool. Rakusein pingestub rõhu all, sarnaselt õhku täispuhutud paberkotile. Sellist taimerakkude siserõhku nimetatakse **turgoriks** ja see hoiab lehti ja sageli ka varsi kokku kukkumast. Suure veekao või osmootse rõhu languse tõttu turgori kaotanud taimede lehed langevad kokku, "närtsivad".

Turgorrõhk võib ulatuda 10-20 atmosfäärini, mis vastab kuni ühemolaarsele lahustunud aine kontsentratsioonile. Soolastes muldades kasvavates taimedes võib see veel kuni kaks korda suurem olla.

Peamine 'osmootikum' taimedes, molekulid, mis aitavad osmootset rõhku luua, on **kaaliumi** ioonid ja **orgaaniliste hapete jäägid** (näit. õunhape), lisaks ka **suhkrud**.

Tärklis on **suhkru** monomeeridest koosnev biopolümeer. Tärglisega reguleeritakse taimede raku osmootset rõhku. Kui rõhk läheb liiga kõrgeks, siis sünteesitakse suhkrust tärklis, mis sadeneb lahusest välja ja rõhku ei tekita, ja vastupidi, rõhu liigsal alanemisel tärklis hüdrolüüsitakse suhkruks.

Füsioloogiline lahus on selline lahus, milles osmootsete ainete kontsentratsioon on ligikaudu sama kui rakkudes (~ 0.3 M vastab $\sim 0.3 \times 24$ atm rõhule toatemperatuuril ja 0.3×22.4 atm 0 C juures).

Kui lahustunud aine dissotsieerub, siis tuleb osakeste ligikaudseks kontsentratsiooniks kõikides osmoosiülesannetes lugeda kõikide komponentide molaarsete kontsentratsioonide summat.

11.7. Puude veevarustusest (osmoos+kapillaarsus)

Kapillaartõusu arvutades jõudsimme järeldusele, et kõrgete puude latvadeni ei saa vesi tõusta ainuüksi kapillaarsuse teel, sest vastavad kapillaarid oleksid liiga peenikesed ja omaksid seetõttu liiga suurt takistust, et **transpiratsiooniks** vajalikku veehulka läbi lasta (kapillaari takistus voolule suureneb pöördvõrdeliselt diameetri neljanda astmega).

Transpiratsioon on pidev vee kadu läbi taime pinna, mis on vajalik **toitainete**



Suurima puu (mahu järgi): Sekvoia "Kindral Sherman" Kalifornias. Kõrgus 83.8 m (~25 korruselise maja), diameter maapinnal 11.1 m. Kõrgeim 102 m. Eesti kõrgeimaks puuks peetakse Kilingi-Nõmmel kasvanud kuuske: 53 m.

liikumiseks taime sees ning **taime jahutamiseks**. Eluea jooksul läbib taime tema massiga võrreldes ~100 x kogus vett

Selle vastuolu on taimed lahendanud kapillaarsuse ja osmoosi koosmõju kasutades. Puude veejuhtesüsteem täidetakse kevadel **juurte rõhuga, millel on osmootne päritolu**. See on mahla voolamise aeg: tüvesse tehtud august voolab mahl välja, näidates, et tüves on suurem vedeliku rõhk kui väljas. Mahl on magus temas lahustunud suhkru tõttu. Juurte rõhu abil surutakse suhteliselt jämedad (mõnikümme mikromeetrit) ksüleemitorud mahla täis kuni lehepungadeni. Varsti aga tüvest mahla väljavoolamine lakkab, mis tähendab, et juurte osmootne rõhk langeb ja ülesurve tüves kaob. Vastavalt peaks tüve ksüleemitorud nüüd tühjenema. Lehtedes on aga lisaks väga peen tselluloosifibrillide võrgustik (tseluloosifibrillide vahekaugused on vähem kui 100 nm), mis suudab kapillaarjõu abil hoida veesammast üleval ka mitmekümne meetri kõrgusel. Ülejäänud aasta ripubki vesi

pindpinevuse tõttu nendes väga peentes (aga lühikestes) **lehe rakuseintes asuvates** kapillaarides.

Kuna suhteliselt jäme ksüleemitorude veesammast ripub lehtede peenikeste kapillaaride küljes, siis on niisuguses rippuvas veesambas **alarõhk** e venitus. Vesi kannatab tänu vesiniksidemetele kuni -30 MPa negatiivset rõhku (atmosfäärirõhk on veidi üle 0.1 Mpa , millele vastab veesamba kõrgus ligikaudu 10 m). See on ~10% sellest tõmbejõust, mida talub sama paksusega vasktraat. Seetõttu ongi puude ksüleemitorude seinad hästi paksud, et vastu panna kõrgele välisrõhule sisemise alarõhu puhul.

Kui summaarne rõhk ksüleemitorus langeb alla 23 mb (vee küllastunud aururõhk toatemperatuuril), peaks vesi seal keema minema, st aurumullid peaks tekkima samba sees ja sammast peaks katkema. Niisugune olukord on näiteks kolb-pumbas, millega püütakse vett pumbata kõrgemale kui 10 m: veesammast katkeb ja ei järgne enam ülesliikuvale kolvile.

Ksüleemitorudes on aga vesi väga puhas ja ei sisalda mullitsentreid. Toruseinad on aga absoluutselt märgavad, nii et nende ja vee vahel ei teki samuti

pinda. Niisuguses ebastabiilses, **ülekuumenenud** seisundis (madala rõhu tõttu peaks "keema", kuid tsentrite puudusel ei kee) ongi puude ksüleemitorud kogu suve. Kui mingil põhjusel veesammas mõnes ksüleemitorus siiski katkeb, siis see toru jääbki tühjaks ja ei täitu enne kui järgmisel kevadel mahlavoolamise ajal.

Veelgi keerulisem on olukord puudes, millel mahlavoolamist ei ole. Neis ei saa tühjenenud ksüleemitoru enam kunagi uuesti täita, vaid tuleb kasvatada uus toru, ja **nii, et see kasvamise jooksul oleks pidevalt veega täidetud**. Selleks tuleb alustada väga tiheda kapillaaridevõrguga alast, milles vesi kapillaarsuse tõttu on kõrgele tõusnud, kuid takistuse tõttu ei saa seda juhtetoruna kasutada. Niisugused on näiteks rakkude seinad. Kasutades eelmise aasta kasvuringi torustiku seinu algmaterjalina saab neid paisutada ja laiendada, samal ajal hoides veega täidetuna. Niimoodi kasvab igal aastal uus ring juhtetorusid, olles kasvu käigus pidevalt tugeva alarõhu all, venitades veesammast laiemaks.

11.8. Auramise praktilisi rakendusi

Vee ülespumpamine kaevust

Siin on probleem sarnane puude veevarustusega, ainult torustik on jäme ja vesi ei ole vaba keemistsentritest. Ülal asuva **imeva pumbaga** on võimalik tekitada kaevutorus alarõhk. Kaevus olevale vabale veepinnale suruv atmosfäärirõhk sunnib veesamba torus tõusma, kuid ainult kuni kõrguseni, mil veesamba rõhk võrdub atmosfäärirõhuga. Kui kolb kerkib edasi, siis rõhk torus langeb küllastuva veeauru rõhuni antud temperatuuril (23 mb toatemperatuuril), vesi hakkab kiiresti aurama (keema) ja toru kõrgem osa täitub veeauruga, mitte vedela veega.

Teoreetiliselt on seega imeva pumbaga võimalik veesammast tõsta kuni rõhuni $1013 - 23 = 990$ mb = umbes 10 m.

Praktiliselt töötavad imevad kaevupumbad umbes kuni 8 m sügavuseni.

Sügavamatest kaevudest saab vett kätte ainult põhjapumbaga (survepump), mis asub kaevu sees. Seetõttu ongi puurkaevudes spetsiaalsed pumbad, mis lastakse mitmekümne meetri sügavusse kaevutorusse.

Miks ei saa keeva vett imemispumbaga pumbata?

Elavhõbebaromeeter

See on sisuliselt samasugune toru nagu kaevust vee võtmiseks, ainult vee asemel on elavhõbe, mille tihedus on vee omast umbes 13 korda suurem. *Ülevalt kinnise otsaga toru* täidetakse lõpuni elavhõbedaga ja asetatakse avatud otsa pidi elevhõbedanõusse (Torricelli). Õhurõhk elevhõbedapinnale sunnib sammast ülespoole, kuid ei suuda seda hoida nii kõrgel, et kogu umbes 80 cm pikkune toru oleks elavhõbedat täis. Rõhk toru ülaosas langeb elavhõbeda auru rõhuni (see on toatemperatuuril väga madal ja ei tule parandina arvesse, seega rõhk langeb peaaegu kuni nullini), sammas eraldub toru tipust ja jääb kõrgusele, mille puhul samba rõhk võrdub atmosfäärirõhuga. Välisrõhust sõltuvalt on sellega võrdset rõhku avaldava elavhõbedasamba kõrgus erinev, mille järgi mõõdetaksegi atmosfäärirõhku ja antakse see ühikutes mmHg. Normaalrõhk on $760 \text{ mmHg} = 101300 \text{ Pa} = 1.013 \text{ bar}$.

Erinevus termomeetrist, kus samuti kasutatakse elevhõbedat on see, et viimane on mõlemast otsast kinni joodetud ja seetõttu ei tunne atmosfääri mõju. **Termomeetris kasutatakse teist füüsikalist printsiipi: soojuspaisumist+pindpinevust.**

Õhuniiskuse mõõtmine: hügroomeeter

Selles mõõduriistas kasutatakse valk-kehade (juuste, naha) omadust imada õhust vett ja seejuures paisuda (hügrooskoopsus). Välisõhu niiskus on tasakaalus valguga ühinenud veega ja valkkehade ruumala on seda suurem mida kõrgem on õhu niiskus. Juuksekarva (või sea põienaha)

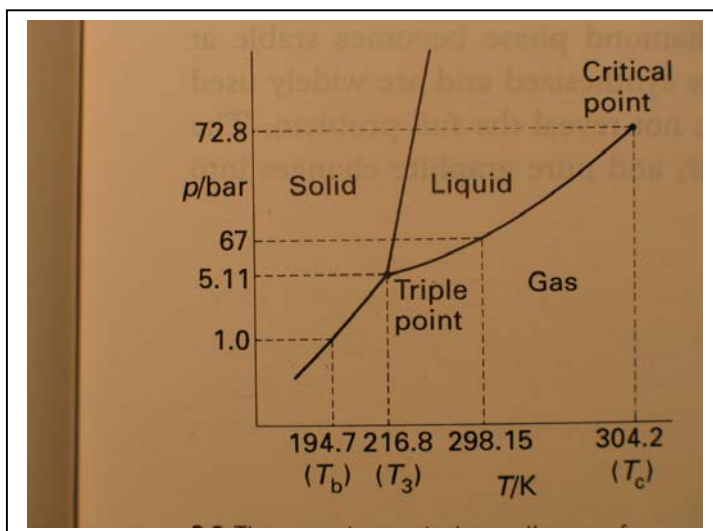
venimine selle niiskumise tõttu kantakse kangüsteemi abil üle osutile. Niisugused hügromeetrid ei ole väga täpsed, nad **näitavad õhu suhtelist niiskust protsentides küllastavast niiskusest.**

Õhuniiskuse mõõtmine temperatuuri kaudu: psühromeeter

Auruv vesi jahtub aurumissoojuse tõttu (endotermiline reaktsioon, toimub entroopia kasvu arvel gaasifaasis). Aurumine on seda kiirem, mida kuivem on välisõhk. Seega, **märj keha jahtub õhu temperatuurist seda rohkem allapoole, mida kuivem on õhk.**

Keha jahtudes aurumise kiirus väheneb (aurumine on määratud vee, mitte õhu temperatuuriga), seega soojusenergia lahkumine kehalt aeglustub. Keha jahtudes aga hakkab ümbritsev õhk seda soojendama soojusjuhtivuse tõttu. Kehale hakkab õhust soojusenergiat juurde tulema seda kiiremini, mida suurem on õhu ja keha temperatuuri erinevus. Teatud temperatuuril tekib tasakaal, kus aurumisest tingitud soojuskadu võrdub õhust juurdetuleva soojusega. See, nn **märja termomeetri temperatuur**, on õhu temperatuurist seda madalam, mida kuivem on õhk. Samal ajal sõltub see ka õhu temperatuurist endast: kõrgemal temperatuuril langeb märja termomeetri temperatuur rohkem.

Kasutatakse tabeleid ja valemeid (psühromeetri valemid), mis seovad märja termomeetri temperatuuri õhu suhtelise niiskusega või ka veeauru partsiaalrõhuga erinevatel õhutemperatuuridel. Meteoroloogias kasutatakse õhu niiskuse mõõtmiseks Assmanni psühromeetreid, mis koosnevad



kahest termomeetrist, millest üks on kaetud niisutatud batist-tahiga. Vedru- või elektriventilaatori abil kiirendatakse õhuvoolu üle termomeetrite elevhõbereservuaaride, et nii auramine kui ka soojusvahetus välisõhuga mõlemad kiireneksid.

Kaste. Kastepunkt

Kaste tekib, kui õhu temperatuur langeb ja õhus sisalduv veeaur, mis kõrgemal temperatuuril veel ei olnud küllastuv, muutub madalamal temperatuuril küllastavaks. **Igale õhu absoluutsele veeauru sisaldusele (partsiaalrõhule) vastab kindel kaste tekkimise temperatuur, mida nimetatakse kastepunktiks** (vt joonist).

Kastepunkti kaudu saab samuti õhu suhtelist niiskust mõõta, näiteks jahutades peeglit kuni see tuhmub tekkivast kastest ja mõõtes seejuures peegli temperatuuri. Mida madalam temperatuur, seda madalam on õhu suhteline niiskus. **Veeauru partsiaalrõhk leitakse kui küllastav partsiaalrõhk kastepunkti temperatuuril**, näit Magnuse valemi kaudu.

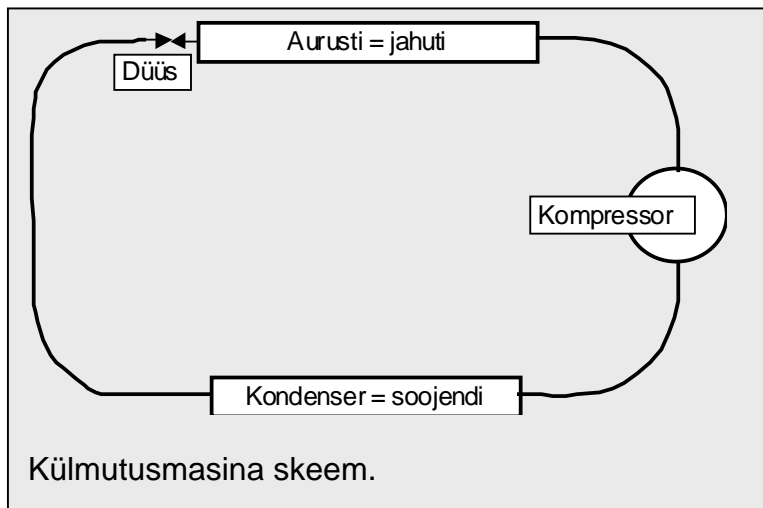
Aurutõke pannakse ehitistes sissepoole (kõrgema temperatuuri ja kõrgema auru partsiaalrõhu poole), et niiskus sellele ei kondenseeruks. Hooned funktsioneerivad korralikult vaid siis, kui piirded on seestpoolt veeaurutihedamad kui väljastpoolt. Aurutõkke liitekohad ning elektriinstallatsiooni paigaldamisel tekkivad sisselõiked tuleb teipida, sest ainult korralik viimistlus välistab aurutõkkes «katkestused». Sisevoodri paigaldusega tasub alustada alles siis, kui kogu hoone ulatuses on olemas pidev aurutõke.

Talvine ja hilis-sügisene õhk on kuiv, sest veeaur on välja kondenseerunud.

Soome saun

Soome saunas võib õhu temperatuur olla kuni 120-130 °C, ometi on seal võimalik viibida (mõnusalt siiski kuni umbes 100° ni). Seda võimaldab auravate kehade jahtumine vee aurumissoojuse tõttu. Kuivas õhus aurab vesi kuumalt kehalt väga kiiresti ja seetõttu aurava keha temperatuur ei tõuse üle "märja termomeetri temperatuuri". Kui juba kord higistate, siis ei tundugi 100°C temperatuur enam nii kuumana, sest sel temperatuuril kuivas õhus on märja termomeetri temperatuur kusagil 40-50°C vahel. Kui aga leili visata, siis õhk niiskub ja otsekohe tundub kuumana, kuigi õhu temperatuur ei pruugigi seejuures tõusta-võib hoopis madalam olla.

Külmkapp, soojuspump ja soojusmasin



Vedelike aurumissoojuse tähtsamaid rakendusi on külmutusmasinad. Need masinad töötavad põhimõttel, et selles ruumiosas, mida soovitakse jahutada, lastakse mingil hästiauruval vedelikul auruda (st, et tema aururõhk peab juba toatemperatuuril olema kõrge). Aurumine toimub mingis kinnises nõus, mis on varustatud ribidega ja omab ümbritseva õhuga head soojusvahetust. See on nn **jahutusradiaator või aurusti**. (vt joonist).

Aurumise kiirendamiseks pumbatakse gaasilist substantsi (auru) kiiresti eemale ja hoitakse aururõhk jahutis madalal. Sellesama pumba (kompressori) abil surutakse aur kokku ühes teises nõus (**kondensoris**), kus ta kõrge rõhu tõttu veeldub ja veeldumisel eralduva kondensatsioonisojuse (aurumissoojusega võrdne soojushulk, mis eraldub kondenseerumisel) tõttu ka kuumeneb. Ka see nõu on varustatud ribidega, et eralduvat soojust kiiresti õhule edasi anda ja tekkinud vedelik maha jahutada. Jahunud vedelik lastakse peenikese düüsi kaudu voolata jällegi aurustisse, **kus on madal rõhk ja vedelik keema läheb ning aurustub**.

Niisuguse tsükli tulemusena neeldub pidevalt aurumissoojust aurustis ja eraldub kondensatsioonisojusest kondensoris. Kui aurusti on ühes ja kondensori teises ruumis, siis niimoodi pumbatakse soojust ühest ruumist teise. Sellel põhimõttel töötavad nii tavaline külmkapp kui ka viimasel ajal populaarseks muutunud soojusmasin.

Külmkapis on aurustiks tavaliselt karbikujuline õõnsate seintega alumiiniumist karp, kus temperatuur on kõige madalam ja saab jäätistki hoida. Kondensori aga asub külmkapi tagaseinal ja kujutab endast pikka metalltoru, mis on ühendatud hulga peente vasktraatidega, et soojust vahetavat pinda suurendada. Külmkapp pumpab soojust kapi seest väljapoole. Kui kapi uks avada, siis tuba tervikuna soojeneb, sest kuigi aurumis- ja kondensatsioonisojused teineteist tasakaalustavad, eraldub kompressorist ikkagi lisasoojust detailide hõõrdumise tõttu, mille kompenseerimiseks kasutatakse elektrienergiat. Täpselt samal põhimõttel töötab **soojuspump**. **Soojusmasin** aga töötab vastupidises tsükli.

Kuni viimase ajani kasutati aurustuva aina (soojuskandjana) **freooni**. Freoon on tehniline nimetus ainete grupile, mis baseeruvad metaanil ja milles osa vesinikke on asendatud kas kloori või fluoriga. Kahjuks aga see kerge ja atmosfäärirõhul gaasiline aine õhku sattudes tõuseb stratosfäärikihtidesse, kus reageerib Maad ultraviolettkiirte eest varjava osooniga, kahjustades osoonikihti. Seetõttu ei ole tavalise freooni kasutamine külmageneraatorites enam lubatud, vaid see on asendatud kloorivabade (ainult C ja F ühenditel) põhinevate vedelikega. **Osoonikiht on 1 atm rõhu puhul vaid 2 mm paks**.

11.9. Aine tahke olekufaas. Tahkiste üldiseloostus

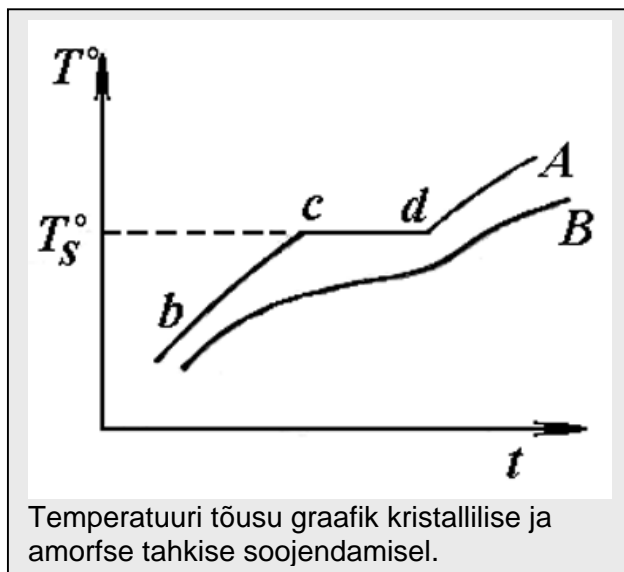
Tahkised ehk tahked kehad on erinevalt gaasidest ja vedelikest **kindlat kuju** omavad kehad.

Tõelised tahkised on **kristallilise struktuuriga**. **Kristallid on makroskoopilised hiidmolekulid**, mille aatomid ja ioonid on paigutatud korrapärasesse (perioodiliselt korduvate ühisrakkudega) **ruumvõrse**.

Ideaalsed kristallid esindavad ideaalset korrapära, nende entroopia 0 K juures on 0. Enamik kristallilisi tahkiseid on aga väga väikeste kristallidega (**polükristallilised**), nii et murdepinnal ei pruugi kristallid alati näha ollagi (paljud metallid on sellised). Kvarts aga esineb looduses tihti väga suurte monokristallidena.

Vedeliku tahkumine tähendab aatomite (molekulide) vaheliste sidemete stabiliseerumist sedavõrd, et **aatomite asukohad üksteise suhtes fikseeruvad**. Eriti selge on see kristallstruktuuri moodustumisel, kus aatomid (molekulid) asuvad üksteise suhtes kindlatel **kaugustel** ja kindlates **suundades**.

Tahkiste moodustumisel aatomid reeglina asuvad üksteisele lähemal kui vedelikus (tähtsaks erandiks on siin jää). Seejuures **vabaneb** keemiliste sidemete moodustumise **energia**. Analoogiliselt vabaneb energiat, kui aur (gaas) kondenseerub vedelikuks.



Tahkise **sulamisel**, vastupidi, **neeldub energiat**. Niisuguse tahkumise/sulamissoojuse olemasolu on hästi nähtav juuresolevalt graafikult, mis kujutab tahkise temperatuuri muutumist tema soojendamisel konstantse võimsusega soojusallikaga (allikas, mis igas ajaühikus genereerib ühepalju energiat). Algul keha soojeneb mingi kiirusega, mis iseloomustab keha soojusmahtuvust ($c_v = dQ/dT$) ehk molekulide vabadusastmete arvu tahkes olekus. Sulamistemperatuuri saabudes (punkt c) temperatuuri edasine tõus lakkab ja

sama temperatuuri juures hakkab suurenema vedeliku hulk ja vähenema tahkise hulk.

Sulamistemperatuuril kogu juurdeantud soojusenergia kulub sidemete lõhkumiseks, keha temperatuur ei tõuse. Seda kõikide sidemete lõhkumiseks vajalikku soojushulka iseloomustab **sulamissoojus**. **Sulamissoojus on soojusenergia hulk, mis kulub massiühiku tahkise sulamiseks konstantsel temperatuuril.**

Niisugune konstantsel temperatuuril sulamine on iseloomulik just kristallilistele, tõelistele tahkistele (ülemine kõver). **Amorfseid tahkised** (alumine kõver), mis tegelikult on väga viskoossed, **allajahutatud vedelikud** (näiteks pigi, klaas, paljud polümeerid), pehmenevad ja muutuvad voolavaks aeglaselt üle laia temperatuurivahemiku, kusjuures temperatuur tõuseb enam-vähem ühtlase kiirusega, kui juurdeantav võimsus on konstantne. Amorfne seisund on metastabiilne, kineetiliselt (mitte termodünaamiliselt) stabiliseerunud olek.

Võib-olla on huvitav teada, et järeldusele, et klaas on allajahutatud vedelik tuli esmakordselt eesti päritolu, TÜ õppinud ja töötanud ning hiljem Göttingeni Ülikooli keemiaprofessoriks saanud **Gustav Tammann** (1861-1938). Tammanni peetakse üheks füüsikalise-keemilise analüüsi rajajaks.

Sulamistemperatuur sõltub ka kristallvõre puhtusest. **Lisandid langetavad tahkete lahuste** (e sulamite) **sulamistemperatuuri**, niisamuti ja samal põhjusel nagu vedelatel lahustelgi. Seetõttu on metallide segude sulamistemperatuur tavaliselt madalam kui puhastel komponentidel.

Näiteks seatina ja inglistina segu, mida kasutatakse jootmisel, sulab palju madalamal temperatuuril kui komponendid eraldi võetuna.

Tahkised on enamasti mehaaniliselt **elastsed**. See tähendab, et kui neile rakendada jõudu, siis nende aatomid/molekulid nihkuvad veidi oma stabiilsetelt asukohtadelt, kuid **jõu lakkamisel pöörduvad jälle esialgsesse asendisse tagasi**. Põhjus: sügavad ja siledad potentsiaaliaugud (**tee joonis tagasitoova jõuga**). Makroskoopiliselt väljendub see keha (näiteks metall-lehe) paindumises. Paindumisel keha üks pool surutakse kokku, teine aga venitatakse välja.

Deformatsiooni suurus (nihke suurus) on võrdeline rakendatava jõuga ja vastupidi, lehe poolt avaldatav vastujõud on võrdeline kokkusurumise (venituse) suurusega. Elastset deformatsiooni kirjeldab **Hooki seadus**:

$$\Delta l / l = F / l = -k .$$

Kui deformatsioon ületab teatava piirsuuruse, siis toimuvad kristallide tasapindade omavahelised nihked ja aatomid ei naase enam endistesse asukohtadesse, vaid moodustavad sidemed teiste naabritega. Niisugune deformatsioon on jääv ehk **plastiline deformatsioon**.

Paljudel juhtudel sõltuvad tahkiste omadused (näiteks tugevus, soojuspaisumine või valguse murdumine) ka **suunast**. Öeldakse, et nende omadused on **anisotroopsed**.

Äärmusliku näitena võib siin tuua grafiidi (teemandi kõrval teine puhta süsiniku tahke vorm), kus süsiniku aatomid on erinevalt teemandist organiseerunud kihtidena. Kihi tasandis on süsinikud seotud tugeva kovalentse sidemega. Kihtide vahel aga mõjuvad nõrgad van der Waalsi seosed, mis võimaldavad kihtidel üksteisega suhtes kergelt liikuda. Tänu sellele omadusele kasutatakse grafiiti pliitsi terade valmistamiseks. Grafiiti kasutatakse ka määrdeainena kohtades kus valitsevad eriti rasked tingimused, näiteks kõrge temperatuur.

Muide, **miks kehad soojenedes paisuvad?**

Kindel on see, et kristallides aatomid võnguvad oma tasakaaluasendi ümber. Temperatuuri tõustes võnkeenergia, seega ka võnkeamplituud, suureneb. Kui neid võnkumisi iseloomustav potentsiaal oleks tasakaaluasendi suhtes täiesti sümmeetriline (ehk harmooniline, nagu näiteks pendlil), siis aatomite keskmine kaugus ju ei muutuks.

Tegelikult ei ole aatomitevahelise interaktsiooni potentsiaal sümmeetriline, vaid suuremate vahekauguste suunas veidi välja venitatud (potentsiaal on **anharmooniline**). See tähendab, et aatomitevaheline keskmine kaugus temperatuuriga peab suurenema. Makroskoopiliselt väljendub selles tahkiste **soojuspaisumises** ehk *selles, et temperatuuri tõustes keha mõõdud suurenevad*.

Suhteline keha mõõtmete muutumine ($\Delta l / l$) soojuspaisumisel on väike, protsendi mürdosa kraadi kohta, kuid muutub oluliseks temperatuur suure muutuse korral.

Näiteks, klaasnõud võivad puruneda, kui neid kuumutada ebaühtlaselt, nii et mõni koht paisub rohkem kui teine koht.

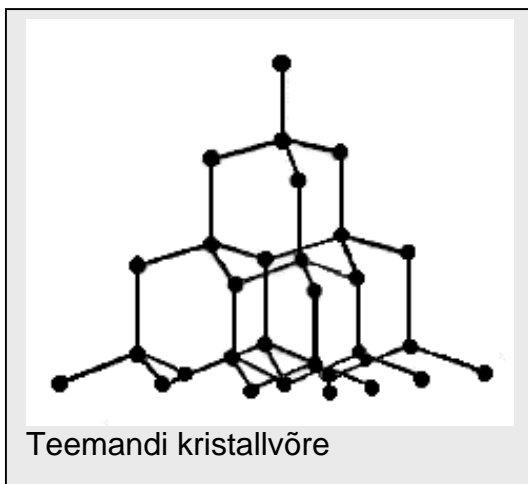
11.10. Metallid, isolaatorid ja pooljuhid. Tahkiste tsooniteooria

Tahkiseid eristatakse nende aatomeid/molekule fikseerivate sidemete iseloomu järgi.

Tehakse vahet prevaleerivalt

- kovalentset
- ioonset
- molekulaarset
- metallilist

sidet omavate tahkiste vahel. Esimesed kaks sidemetüüpi on meil tuttavad juba molekulide osast. Ioonset sidet võib käsitleda kui kovalentse sideme äärmuslikult polariseeritud varianti. Teame, et sel puhul on sidemed ruumis suhteliselt lokaliseeritud vastavalt kas molekulide või ioonide vahele.



Kovalentsete sidemetega kristalli näide on teemant, milles süsiniku sp^3 hübridiseerunud orbitaalid on seostunud naabersüsiniku orbitaalidega sarnaselt metaani molekuli struktuuriga (vt joonist). Tüüpilineioonkristalli näide on keedusool, aga ka teised leelismetallide soolad (kuupvõre).

Molekulaarkristallide puhul on tegemist sellise kristalliga, mille ruumvõre moodustavad molekulid ei oma vabasid tõmbuvaid valentsorbitaale ning **sidemed moodustuvad vaid tänu suhteliselt nõrkadele van der Waalsi tüüpi**

sidemetele (dispersioonilistele, orientatsioonilistele või induktsioonilistele sidemetele).

Sellepärast on molekulaarkristallide erikaal tavaliselt väiksem (molekulide vaheline kaugus, milleks on kahekordne nn van der Waalsi raadius, on suurem) ja nad on ka pehmemad kui teised tahkised. Molekulaarkristallide teistes omadustes (näiteks optilistes spektrites) ilmnevad selgelt nende molekulide omadused, millest nad koosnevad. Mis on ka mõistetav, sest molekulisisesed vastastikmõjud domineerivad molekulidevaheliste mõjude üle.

Enamik **elemente** tahkub **metallidena**. Metalle erinevalt teistest tahkistest iseloomustab kõrge **elektri- ja soojusjuhtivus** ja nn **metalliline läige**. Viimane on seotud valguse neeldumisega laias sageduste diapsoonis. Kui neelab hästi, siis ka peegeldab hästi.

Mõned metallid, nagu seatina, on väheelastsed ja alluvad kergesti plastilisele deformatsioonile, teised, nagu teras, on aga väga elastsed ja võivad ennem murduda kui plastiliselt deformeeruda.

Kristallid moodustuvad põhimõtteliselt samamoodi nagu molekulid. Molekulide

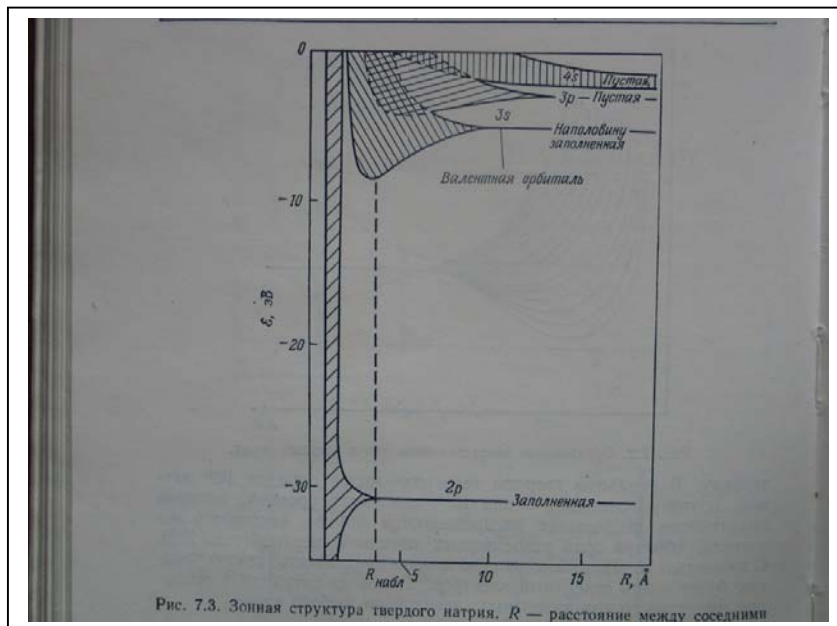


Рис. 7.3. Зонная структура твердого натрия. R — расстояние между соседними

пухul nägime, et aatomite sisemised elektronkatted muutuvad molekulide moodustumisel õige vähe, sest nende ruumiline ulatus on väike. Välised nn valentselektronkihid, mis ulatuvad kaugemale ja hakkavad aatomite lähenedes esimesena kattuma, aga lõhenevad mitmeks energiaseisundiks ehk orbitaaliks, millest osa on siduvad (st

madalama energiaga võrreldes aatomi energianivooga) ja teine osa tõukuvad orbitaalid (kõrgema energiaga).

Kõige suurem erinevus molekulide ja kristallide vahel seisneb selles, et interakteeruvaid aatomeid on väga palju, suurusjärgus N_A . Nii, et kristalli moodustumisel (aatomite lähenemisel üksteisele kuni keemilise sideme moodustumise kaugusele) tekivad diskreetsete energianivoode asemel **pidevad**

energiatsoonid,

milles on N_A arv energiaseisundeid.

Erinevad tsoonid on tihti üksteisest eraldatud

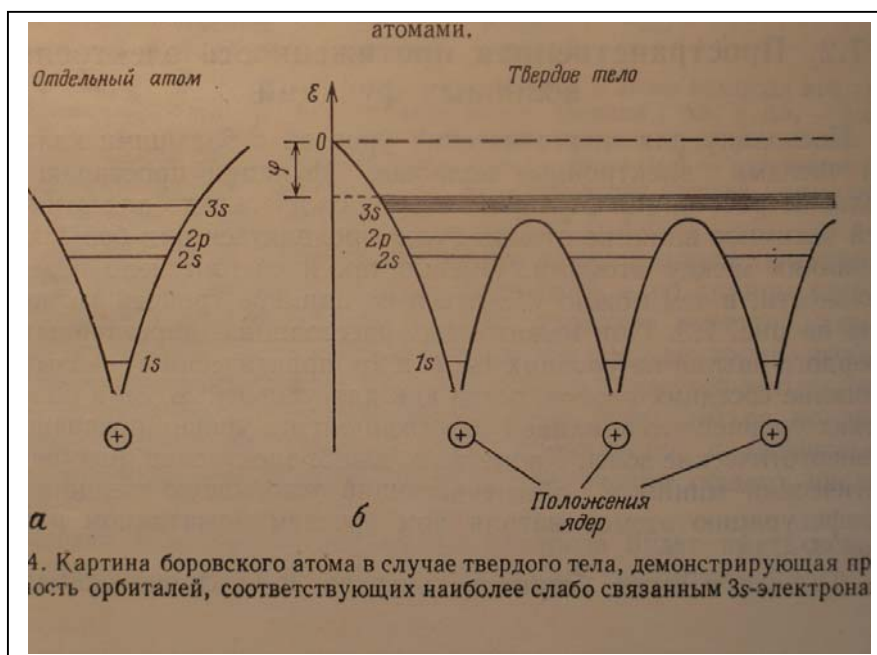
energiavahemikega, kus lubatud elektroni seisundeid ei ole.

Neid vahemikke nimetatakse

keelutsoonideks.

Välise (kõige kõrgema energiaga) elektronide

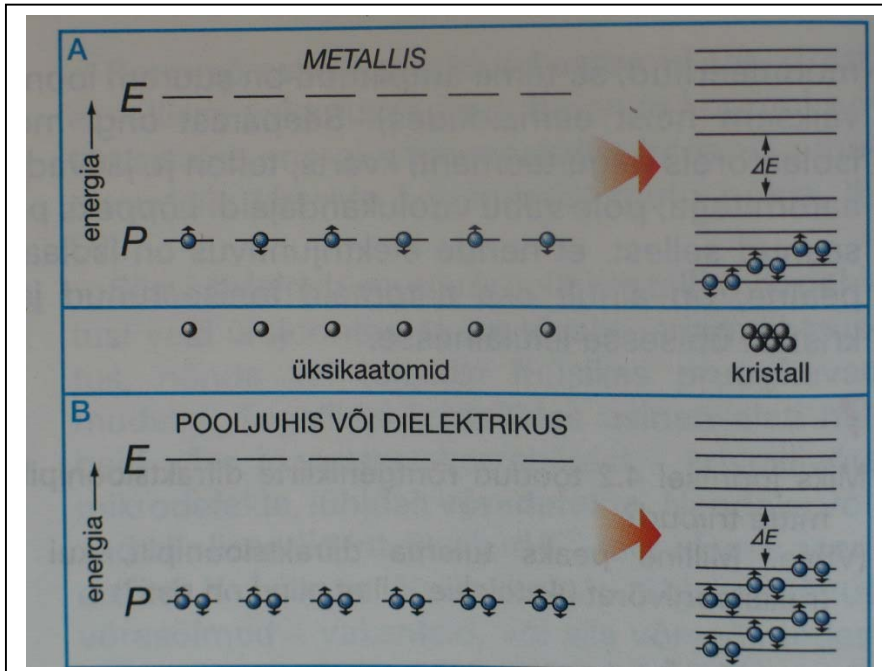
energiatsoonid haaravad kogu kristalli ning kuuluvad



4. Картина боровского атома в случае твердого тела, демонстрирующая пр...

üheaegselt kõigile tuumadele. Põhimõtteliselt võib ette kujutada mõnesaja kilomeetri pikkust elektrijuhet, milles elektronide lainefunktsioonid ulatuvad ühest traadi otsast teise!

Nende elektronide kohta öeldakse **vabad elektronid**. Sisemiste elektronikihtide elektronid on aga oma aatomituumadega jäigalt seotud. Siin tuleb muidugi meeles pidada, et elektroni kui kvantosake on vaba ja osake vaid tinglikult. Kui me räägime elektroni liikumisest, siis me räägime ikkagi ainult elektroni leiutõenäosuse muutumisest ruumis.



Jälle täpselt niisamuti nagu molekulides täidavad kristalli elektronid orbitaalid alates energeetiliselt kõige madalamast orbitaalist ja mahutades igale orbitaalile Pauli tõrjutusprintsipi arvestades 2 vastasspiniga elektroni.

Kui elektrone on parajasti nii palju,

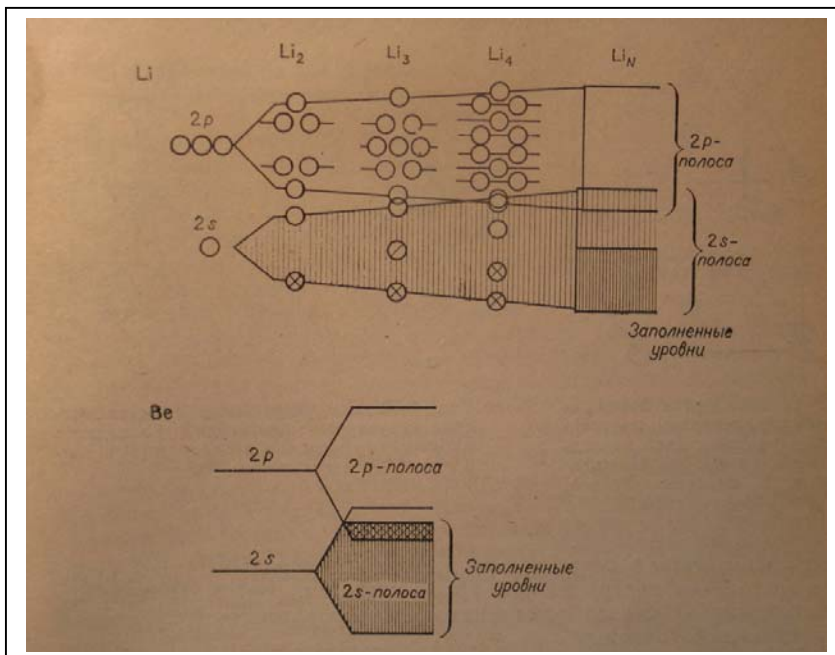
et kõik antud tsooni seisundid on asustatud (tsoon saab pilgeni täis) ja ülemises tsoonis pole ühtegi elektroni, siis on tegemist **isolaatori** või **pooljuhiga**. Osaliselt täidetud tsoon korral on aga tegemist **metalliga**. Isolaatorit ja pooljuhti aga eristab

esimeses lähenduses vaid erinev keelutsooni laius.

Isolaatorite ja pooljuhtide täielikult elektronidega täidetud tsoone nimetatakse **valentstsooniks**.

Sellest ülespoole jääv ja metallide puhul osaliselt täidetud energiatsoon on **juhtivustsoon**.

Eelnevast võiks jääda ekslik mulje, et näiteks teise rühma elementidest, millel aatomitel on väline s



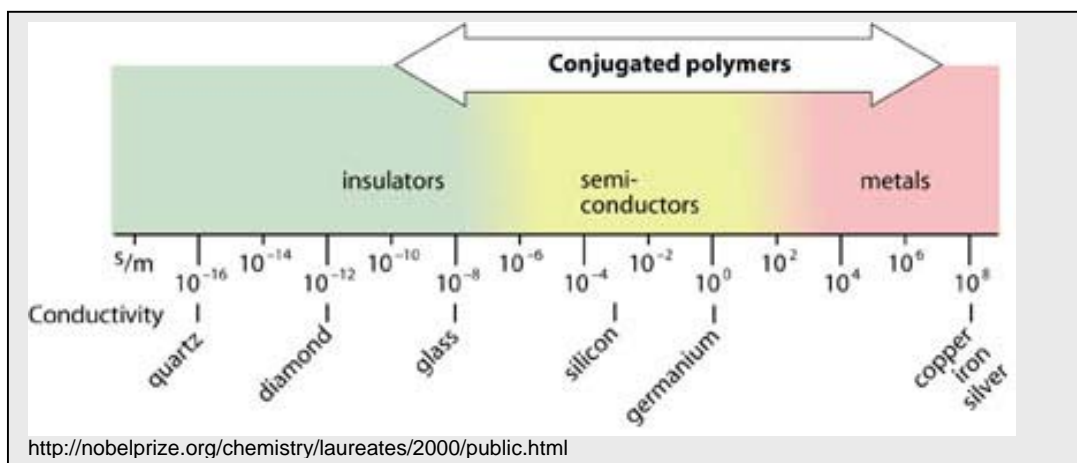
elektronikiht täidetud (näiteks Be, millel on 2 elektroni 2s nivool), saavad moodustuda ainult isolaatorid või pooljuhid. Nii see ei ole. Vaatame pilti. Osaliselt täidetud (metallilised) tsoonid võivad tekkida ka kattumisest tahkist moodustavate aatomite ülemistest tühjadest orbitaalidest moodustunud energiatsoonidega.

Metallide kõige ülemist elektronidega täidetud energianivood **temperatuuril $T=0$ K** nimetatakse **Fermi nivooks**. Fermi nivoo energiat lõplikul temperatuuril defineeritakse kui seisundi energia, mille asustamise tõenäosus on $\frac{1}{2}$. Asi on selles, et just Fermi nivoo lähedased elektronid ergastuvad soojuslikult kõige kergemini. Energeetiliselt on vastava kihi paksus kuni $4kT=0.1$ eV, mis on kitsas võrreldes Fermi energiaga 2-3 eV. Need termiliselt ergastatud elektronid osalevadki elektrijuhtivuses.

Võib näidata, et **Fermi nivoo on elektronide keemiline potentsiaal** (partsiaalne molaarne vaba energia). See tähendab, et kui kaks erinevat (erineva Fermi nivooaga) metalli kokku panna, siis kõrgema potentsiaaliga elektronid liiguvad madalama poole ja metallide vahel tekib nn **kontaktpotentsiaal**, mis tasakaaluasendis on võrdne Fermi nivoo energiatega: $\Delta\Phi = \Delta E_F / q$.

Võib samuti näidata, et mittelegeeritud pooljuhtides asub Fermi nivoo parajasti keelutsooni keskel, kust ta siis legerimisel nihkub kas juhtivus- või valentstsooni poole.

Nimed metall, pooljuht ja isolaator on eelkõige seotud tahkiste **elektrijuhtivusega**. Isolaatorid ja pooljuhid juhivad elektrit halvasti, metallid aga hästi. Miks?



Elektrijuhtivus tähendab, et elektronid peavad saama **suunatult liikuda**. Mis ühtlasi tähendab, et elektronidel peab olema teatud **kineetiline energia**, mis sellele suunatud liikumisele vastab. Minimaalse energiaga olekus on kõik orbitaalid kahe elektroniga täidetud ja elektron ei saa suunatult ühelt võresõlmelt teisele liikuda. Paratamatult peab teine elektron samal ajal teisele poole liikuma. Teiste sõnadega, et edasi liikuda (elektrit juhtida) peab elektron tõusma mingile kõrgemal energial asuval **vabale orbitaalile**.

Metallide puhul on sellised vabad orbitaalid energeetiliselt kättesaadavas kauguses samas tsoonis olemas, isolaatorite ja pooljuhtide puhul on aga elektronidega täidetud tsoon tühjast tsoonist eraldatud energiapiluga (keelutsooniga).

Keelutsooni võiks muidugi üritada soojusenergia abil ületada. Isolaatorite puhul on aga ka see võimatu, sest keelutsooni laius on 5-6 eV. Sellele vastav temperatuur ~50000 K aurustaks kristalli silmapilkselt.

Pooljuhid, mille keelutsoon on suhteliselt kitsas, asuvad vahepealses positsioonis. Näiteks Si keelutsoon on 1.12 eV lai, Ge aga ainult 0.7 eV. Ja tõepoolest, tänu soojusele ergastatakse väike arv elektrone juhtivustsooni ning pooljuhid siiski juhivad mingil määral elektrit. Pooljuhtide elektrijuhtivust saab oluliselt suurendada teatud lisandite lisamisega (ehk **legeerimisega**).

Välise elektrivälja puudumisel võib ette kujutada, et neid elektrone mis traadis liiguvad vasakult paremale on keskmiselt samapalju kui vastupidi liikuvaid elektrone. Kuid see liikumine on täiesti kaootiline (vaba tee pikkus ~1 nm).

Kui traat ühendada pingesallikaga, siis mõjub elektronile pingesallika positiivse pooluse poole mõjuv jõud, mis on võrdne elektrivälja potentsiaali muutuse kiirusega juhtme pikkusühiku kohta (elektrivälja tugevusega), ja kaootilise liikumise foonil tekib elektronide ühesuunaline liikumise komponent.

Elektronide suunatud liikumisele avaldab kristallvõre **takistust** (Ohmi seadus $R=U/I$), mis on seda suurem, mida rohkem on kristallvõres defekte (näiteks **lisandeid**). Defektina, mis rikuvad kristalli ideaalset perioodilist struktuuri mõjuvad ka **kristallvõre võnkumised**. Öeldakse, et elektron hajub võrevõnkumistelt, kusjuures see hajumine on mitteelastne (sellega kaasneb kineetilise energia kadu). Väga madalatel temperatuuridel (absoluutse nulli lähedal) muutub elektroni vaba tee pikkus pikemaks ulatudes peaaegu läbi kogu metalli ruumala ja dünaamiline vastastikmõju kristallvõreaga muutub väga väikeseks. Elektrijuhtivus on siis määratud püsivate võredefektidega, mida täielikult kõrvaldada ei õnnestu.

Saab näidata, et elektronid liiguvad toatemperatuuril metalljuhtmes edasi kiirusega kõigest ~0.05 mm/s. See on eelkõige elektroni väga lühikese vaba tee pikkuse tulemus. Elektrisignaali aga levib läbi metalljuhtme peaaegu valguse kiirusega (~ 10^8 m/s), nii kiiresti nagu ühest otsast juurdetulnud elektronide elektrivälja levib (sest elektronide lainefunktsioon läbib kogu juhet). **Siin on tegemist elektroni lainete faasi- ja grupikiiruste erinevusega.**

Metallide elektrijuhtivus **kasvab** temperatuuri **alanedes**, sest tuumade võnkeamplituud (seega elektronide hajumine) temperatuuriga väheneb. **Pooljuhtide** juhtivus, vastupidi kasvab temperatuuri **tõustes**, sest siis tekib rohkem termiliselt ergastatud elektrone juhtivustsooni.

Mis on ülijuhtivus?

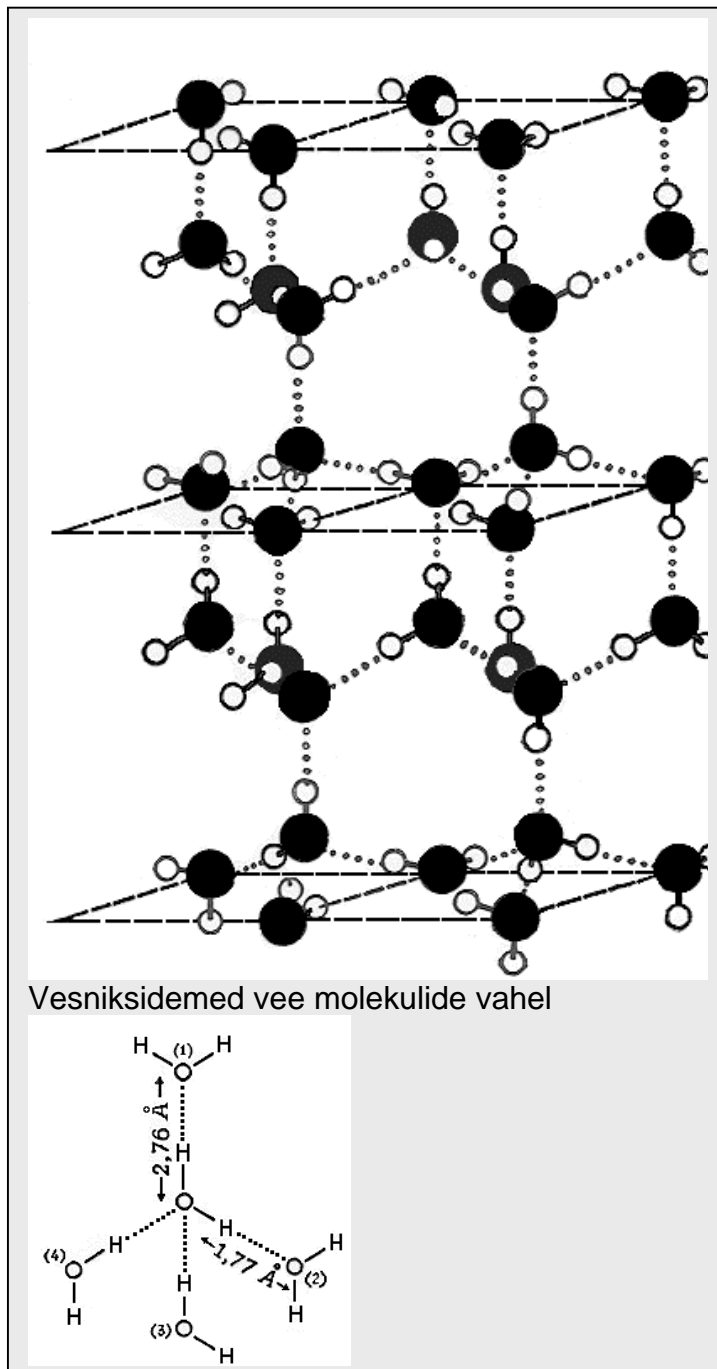
Ülijuhtivus on takistuse täielik kadu. Esineb vaid väga madalatel temperatuuridel (tavaliselt <5 K, nn kõrgtemperatuurilistel ülijuhtidel ~150 K). Selle nähtuse olemus on lühidalt järgmine. Kui vaba elektron liigub võres, siis ta interakteerub positiivsete ioonidega võresõlmedes tirides neid veidi enda poole (polariseerib võret). Liikuva elektroni taha tekib nagu positiivne ioonide pilv, mis omakorda tõmbab teisi elektrone. Nii osutuvad elektronide liikumised omavahel korreleerituks. Tavaliselt osutuvad kõige tugevamini korreleerituks (omavahel seotuks) kaks Fermi nivoole lähedase energiaga elektroni (nn **Cooperi paar**), mis koos liikudes enam võre häiritust justkui ei tunnegi. Elektronide seisundite jaotuses tekib pilu (kitsas keelutsoon). Vastastikmõju Cooperi paaris on nõrk ja nad lagunevad

kõrgemal temperatuuril. Seepärast avaldub ülijuhtivus vaid madalatel temperatuuridel.

Teaduskirjanduses leidub viiteid lokaalsele ülijuhtivusele bioloogilistes kudedes.

Tahkiste **soojujuhtivus** on seotud nii kristallide võrevõnkumistega kui ka elektronide liikumisega. Seepärast on metallid tavaliselt ka head soojusjuhid.

11.11. Jää omapärad



Jääkristall on ~9% suurema mahuga kui sama mass vett, mis näitab, et jääd moodustavad sidemed on **keskmiselt** pikemad kui vett koos hoidvad sidemed. **Sideme pikkuse muutus** on kuupjuur $1.09 = 1.03$ ehk **kolm protsenti**, kuid bioloogiliselt on see väga oluline. Kui jää oleks veest raskem ja vajuks põhja, külmuksid veekogud põhjani ja talvine vee-elu oleks võimatu või vähemalt nõuaks veelgi radikaalsemaid kohastumisi.

Teame, et vees hoiavad molekule lähestikku peamiselt Van der Waalsi orientatsioonijõud, mis põhinevad vee molekulide polaarsusel. Lühiajaliselt esinevad nende vahel ka vesiniksidemed. Ilmselt moodustuvad jääs sidemed, mis molekule küll kõvasti koos hoiavad, kuid keskmiselt kaugemal kui nad on vees.

Nii see tõepoolest on. Jääkristallis moodustavad vee molekulid **ringikujulisi struktuure**, mis jäävad keskest tühjaks, seega keskmine molekulide vahekaugus suureneb, kuigi otseselt sidemesse seotud molekulide vahekaugus on väike. Huvitav on seejuures see, et jääs ei ole

mitte kõik vesiniksidemed ühepikkused, vaid sõltuvad suunast kristallvõres (2.76 ja 1.77 Å, sõltuvalt suunast, vt joonist).

Jää sulamisel vesiniksidemed katkevad, selleks vajalik energia ongi sulamissoojus. Ometi ei katke 0°C juures kohe kõik vesiniksidemeid vaid vees säilivad veel suhteliselt suured, mõne kuni **mõnekümne molekuli suurused klastrid** (mikrokristallid). Samal ajal ei ole need klastrid permanentsed vaid pidevalt ümberorganiseeruvad, ühtede sidemete katkedes ja teiste tekkides. **Nende jääsarnaste klastrite olemasolu tõttu ei ole vee ruumala minimaalne mitte 0° juures, vaid temperatuuri tõustes kahaneb edasi, sest klastrite arv ja ruumala vähenevad.** Vee ruumala saavutab miinimumi (tihedus maksimumi) 4°C juures. Ka sel temperatuuril ei ole klastrid mitte täielikult kadunud, vaid on saabunud tasakaal kahe protsessi vahel, millest esimene on ruumala vähenemine vesiniksidemete arvu vähenemise tõttu, teine aga ruumala suurenemine molekulide võnkeliikumise amplituudi suurenemise tõttu. Kõrgematel temperatuuridel kui 4°C on ruumala suurenemine ülekaalus, kuigi vesiniksidemeid säilib ka kõrgematel temperatuuridel.

Jää sulamissoojus 6.02 kJ mol^{-1} , mis on tahkiste hulgas üks suuremaid (nt elavhõbeda on see vaid 0.92 kJ mol^{-1}), on siiski 6.5 korda väiksem kui vee aurumissoojus (41.4 kJ mol^{-1}). See viitab otseselt molekulidevaheliste sidemete erinevusele jääs ja vees.

Vett iseloomustab väga suur **soojusmahtuvus**, mis rõhutab, et **keskmiselt eksisteerivad suuremad kui kolmest aatomist koosnevad kompleksid.**

Tõepoolest, vee erisoojusmahtuvus on 1 cal g^{-1} kraadi kohta (nii kalor omal ajal defineeritigi: **Kalor on soojushulk, mis kulub 1 g vee soojendamiseks 1° võrra**). $1 \text{ cal g}^{-1} = 4.18 \text{ J g}^{-1} = 75.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 9R$ kraadi ja mooli kohta. Oodatav vee molekuli soojusmahtuvus on aga $6R$ (3 transl+3 pöörlemis+3 võnke vabadusastet).

Enamik vedelikke rõhu suurenedes tahkestuvad, eriti kui temperatuur on tahkestumistemperatuuri lähedal. Jää aga vastupidi, sulab rõhu suurenedes. See tuleb anomaalsest ruumala muutusest tahkestumisel: nimelt vee ruumala tahkestudes suureneb, vastupidiselt enamusele ainetele (niisamasugused **erandid on veel vismut ja antimon**. Null kraadi juures on jää ruumala umbes 9% suurem kui vee ruumala. See põhjustabki, et rõhu suurenedes külmumistäpp langeb umbes 1° 130 at kohta. Uisutaldade all võib rõhk ulatuda kuni $80 \text{ kG}/(0.2 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}) = 40 \text{ kG/cm}^2 = 40 \text{ at}$. Null kraadi lähedal aitab see jääd sulatada ja muudab sõidu libedamaks, lisaks hõõrdumisel tekkivale soojusele, mis samuti jääd sulatab.

Miks temperatuuri alanedes jää libisemine halveneb?

Sellepärast, et uiskude poolt avaldatavast rõhust ei piisa enam jää sulatamiseks. Sulab siis eelkõige hõõrdumisel eralduva soojuse tõttu.