

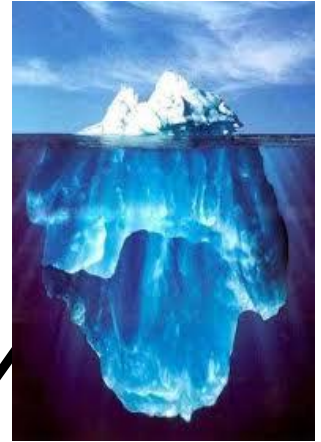
7. Loeng.

Vedelikud - gaasid.

Vedelike

olekudiagrammid.

Pindpinevus.



Meenutan, et **vesi** on **elu olemasoluks absoluutselt vajalik ühend** ning ühtlasi annab meremeeste töö.

Vee keemiale lisaks vaatleme veega seonduvat veel loengus **mere keemiast - 11. loengus.**

Tänases loengus räägime lisaks veele veel gaasidest ning sellele lisaks atmosfääri keemiast, atmosfääri keemiaga jätkame ka 10. loengus.

Õhk ja vesi on ikka ja alati meremeeste jaoks ilma, hoovuste, lainetuse kaudu olnud ja on nende elu-olu kujundajaks. Omakorda, selle kaudu, on merenduses olulised just **gaaside ja vee keemia** ning seega ja selle kaudu kogu **okeanoloogia ja meteoroloogia.**

Lisan siia väikse lõigu meie **ajaloost**, meie kõigi ühisest kultuuriloost – nimetagem seda lõiku **kultuurilooks Aristotelesest ja mõnest tema kaasaegsest Maailma ja Maailma Vee ning Veeringe asjus.**

Nagu Te mäletate, pidas **Demokritos** (u.460...u.370 e.Kr.) Maailma koosnevaks: – „**tegelikult pole Maailmas midagi muud kui aatomid ja (tühi) ruum**“.

Selles lauses sisaldubki üks kreeka filosoofilise spekulatsiooni peaharusid ehk **mis on tühjus. Platoni** (428/427 või 424/423 e. Kr.) ajal kadus see mõte kuhugi,...

...kuid sai jällegi arutelu objektiks **Aristotelese** (384 e. Kr. Stageiras, Makedoonias – 322 e. Kr. Euboea, Kreeka) ja tema õpilaste ringis. Sealses koolkonnas oli vastuvõtmatu mõiste „**tühi ruum**“ – tühja ruumi ei saanudki nende arusaamade järgi olla, kuna tühjus on sisutu, aga midagi sisutut Looduses olla ei saa. Tõtt tunnistades on „tühja ruumi“ küsimus lahendamata tänaseni, kuigi põhjused selleks on erinevad. Ja nii arutelu selle ümber jätkub tänaseni.

Vastuse algeid sellele „tühjale ruumile“ leiata

2. Loengust Aine... Kuid Aristotelese puhul juhin Teie tähelepanu tema kirjutisele meteoroloogia ja veeringe kohta, mis nagu üks filosoofidest kirjutab

„...on tema tähelepanekud täis sädelevaid tähelepanekuid ja tema mõttespekulatsioonid löövad siiani heledat tuld“ ning need on sobilikud loengu lisana selle osa juurde, kus juttu **VEEST**. Nii kirjutabki **Aristoteles**: „Maailm on tsükliline, Päike aurustab igavesti merd, kuivatab jõgesid ja allikaid ning muundab lõpuks põhjatu ookeani paljaks kaljuks; kuid seevastu tõusev ja pilvisse kogunev niiskus langeb alla ja uuendab jõgesid ja meresid.

Kõikjal käib areng märkamatult, ent mõjukalt.

Egiptus on „**Niiluse looming**“, tema setete tuhandete sajandite saadus. Kohati tungib meri maale peale, teisal sirutub maa kartlikult merre, uued mandrid ja uued ookeanid tõusevad ning vanad mandrid ja ookeanid kaovad. Kogu Maailma nägu muutub ja taastub kasvamise ja laostumise suures **süstolis ja diastolis**.

Mõnikord juhtuvad need tohutud efektid äkki ja hävitavad tsivilisatsiooni ja isegi elu geoloogilise ja materiaalse aluse. **Suured katastroofid on perioodiliselt laastanud maad ja viinud inimese jälle tagasi oma esimeste algete juurde.**

Nagu **Sisyphos** on tsivilisatsioon korduvalt lähendanud seniidile ainult selleks, et langeda tagasi barbarismi ja alustada **da capo** (algusest peale) oma teekonda ülespoole. Siit peaaegu „igavene taastulek“ tsivilisatsioonides – samad leiutised ja avastused, „pimedad ajad“ aeglase majandusliku ja kultuurilise kogumisega, samad õppimise, teaduse ja kunsti taassünnid. Kahtlemata on mõned populaarsed müüdid, hämarad pärimused elujõulised tänaseni jutustades eluringidest ja kultuuride pidevast hävimisest tärkamisest, mis ellu jäänud vanematest kultuuridest.

Nii liigub inimese ajalugu sünges ringis, kuna inimene pole veel maal, mis teda igavesti kannab“.

Ning märkus lisaks sellele mida on kirjutanud **Aristoteles** – ülaltoodud tekst pärineb ajast, mil meil inimestel polnud vähimatki ettekujutust sellest, et elu tekkib, areneb, sellest et igal elusolendil oma arengulugu, just nii nagu on oma lugu ka ainel ja igal elemendil, vaata – 2; 3; 4; Loeng.

Vesi - kordamiseks.

Vesi ehk **divesinikmonooksiid** või ka **vesinikoksiid** ehk **oksidiaan** on keemiline ühend keemilise valemiga H_2O .

Seega koosneb üks vee molekul kolmest aatomist - kahest vesiniku ja ühest hapniku **aatomist**.

Vesinik on kõige levinum aine **Maal** ja ka Maailmaruumis, ning vee “põhimoodustaja” - **hapnik** on omakorda litosfääri (ja muidugi ka vee) põhikomponent oma **49%**-massiga sellest.

Universumis on vesi samuti levinud ühend, on molekulaarsetest ainetest kolmandal kohal pärast vesinikku (H_2) ja süsinikoksiidi (**CO**).

Maakeral oleva **vee** – levinuim vesiniku ühendi
– hulk on **$1,46 \times 10^{21}$ kilogrammi**

(seega vee üldmaht on **$1\,460\,000\,000\,000\text{ km}^3$** –
võrdele – Läänemeri $21\,721\text{ km}^3$, seega on
Läänemere maht Maailmamere mahust 0,015%).

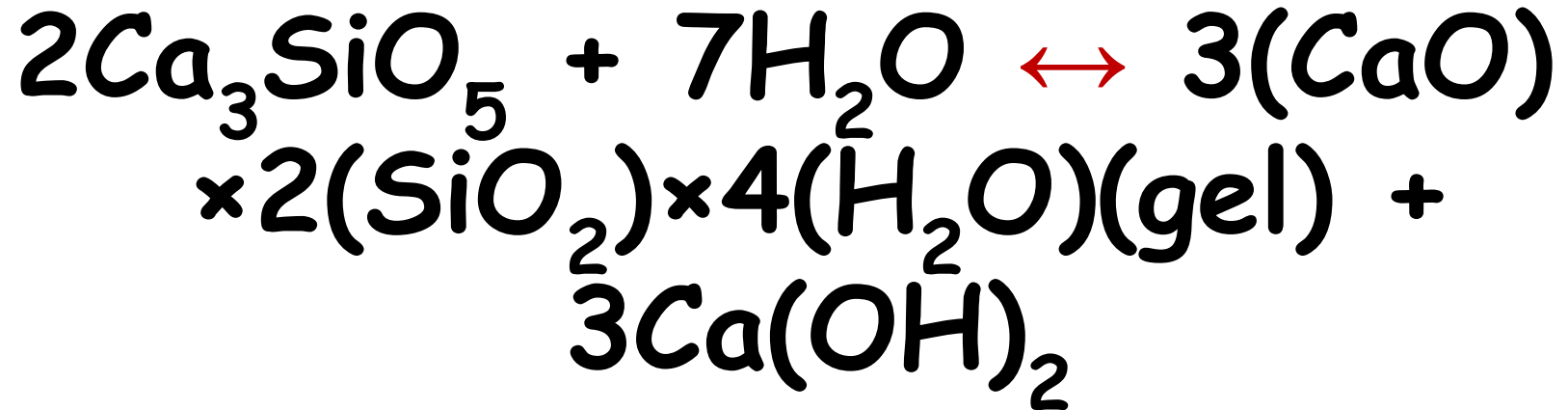
Maakeral olev **vaba vesi** pärineb suures osas kahest
allikast – **4 miljardit** aastat tagasi toimunud tulise
maakoore degaseerimise tulemusel eraldus vaba
vesi – lagunesid seal moodustunud
hüdrokeksid – vt. järgnevad slided –
kopeerisin need 5. loengust “Keemilised sidemed”.

Teiseks arvestatavaks vee allikaks on olnud ka Päikesesüsteemi nooruses Maale
langenud komeetide materjal. Vähemal määral moodustub vett - Päikese “tuul” –
need on ju prootonid, vesiku aatomi tuumad – ja õhuhapniku reaktsiooni
tulemusel sellega moodustubki vesi.

Kompleksühendid ehitusmaterjalides ehk kui palju on kivides vett.

Betoon tekib siis kui tsement on moodustanud selle koostisosadega **hüdrokeksid**.

Selle protsessi pööratava protsessi summaarne võrrand:



Vastassuunalisel protsessil, selles, mis toimub siintoodule

Teisalt on võimalik, et **Maaker** sügavamate kihtide kõrge temperatuur tagab meile siin Maa pinnal, vaba vee olemasolu. Ei ole välistatud olukord, kus madalamal temperatuuril toimuks litosfääris see, mis toimub betooni

kivistumisel – **vaba vesi seotaks siis**

koordinatiivsete sidemete kaudu litosfääri silikaatidele just nii nagu ta kõrgemal temperatuuril ka silikaatidest vabaneb.

Vastavalt sellele väheneks Maal vaba vee hulk ja tõenäoliselt oleks tulemuseks vaba vee kadumine Maalt ning elu meile tuntud kujul lõpetaks oma olemasolu.

Vesi katab 71% Maakera pinnast.

Pinnases on 1,6% vee koguhulgast, veeauruna, pilvedena jne. on atmosfääris vett vaid 0,001%, jällegi selle koguhulgast.

Soolase (merevee) vee hulk on aga selle koguhulgast 97%.

Magevett on sellest vaid 3%. Viimasest on omakorda

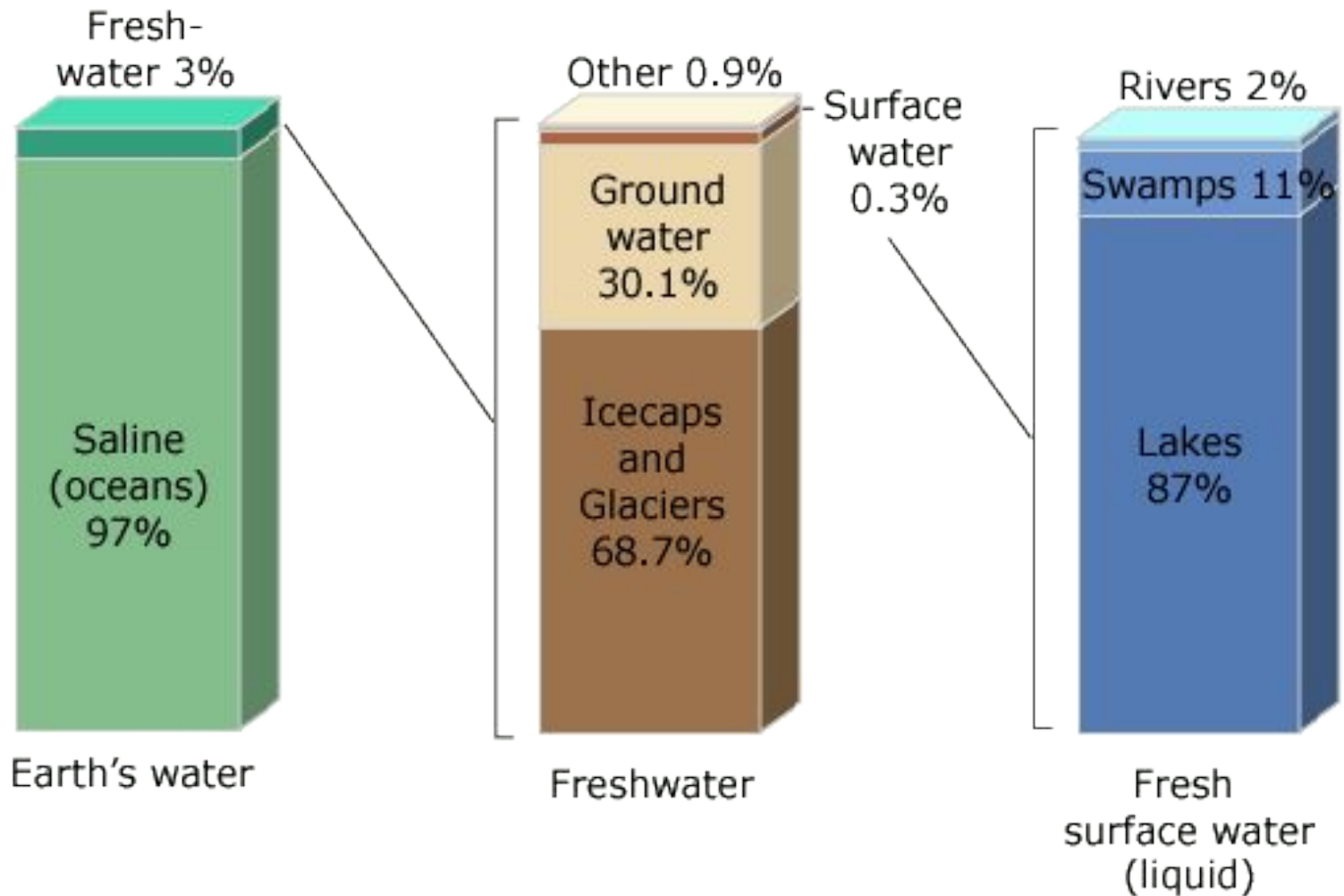
2,4% jääna ja ainult 0,6% veest on vedel mage vesi - vesi jõgedes ning järvedes.

Maakera, nii nagu see paistab Maailmaruumist läbi oma õhukese atmosfääri, järgmisel slidel on kujutatud vee ringkäiku Maal.

Kuid, kui **Maakera** kujutada kerana diameetriga **3 m**, siis kõikide ookeanide veest moodustatud vee kiht oleks sellel vaid **2,5 mm** – **seega tulnuka jaoks kaugest Kosmosest oleks Maakera raudkera**, mis kaetud õhukese silikaatide kihiga ning milles on **vaid** veidi **niiskust**.



Distribution of Earth's Water



Veeringe ehk **vee ringkäik** ehk **hüdroloogiline tsükkel** on Maa vee järjepidev liikumine maapinnal, üleval ja all. Ringlemise käigus võivad muutuda vee agregaatolekud. Veeringe on üks osa Maa üldisest aineringest.

Veeringel puudub kindel algus- ja lõppkoht. **Veeringe** käivitajaks on **Päike**, mis soojendab ookeanide vett, kuni see hakkab aurustuma (jää ja lumi võib sublimeeruda vahetult veeauruks). Tõusvad õhuvoolud kannavad **õhust kergema veeauru (vee molekulmass 18, õhu keskmine 29)** atmosfääri, kus see kõrguse kasvades hakkab jahtuma ning veemolekulide vahel moodustuvate **vesiniksidemete tulemusel** eraldub nn. **latentne soojus** (eralduv soojus võib initsieerida tormi), vesi kondenseerub ja tekivad pilved.

Õhuvoolude mõjul hakkavad pilved Maal liikuma, mis ühinedes üksteisega suurenevad, kuni küllastumisel ja veeauru kondenseerumisel, hakkavad Maa raskusjõu mõjul sademetena maha langema. Osa sademeid langeb lumena ning siin ja seal (enamasti pooluste alad) võivad akumuleerides moodustuda liustikud ja mandrijää, kus **tahke** vesi võib püsida sadu tuhandeid aastaid. Taoline jää on glatsioloogide ja kliimauurijate jaoks **Maa ajalugu fikseerivaks struktuuriks**, mis oma keemilises koostises salvestab mitmedki näitajad sellest, mis Maakeral minevikus toimunud. Tuntuimad neist muidugi õhustiku koostise evolutsiooni uurimine jääs olevate õhumullikeste koostise uurimise tulemusena tuvastatav ning paleotemperatuurid ning palju muudki Maal jää isotoopse koostise uurimise kaudu.

Soojematel aladel lumi enamasti kevade saabudes sulab ja hakkab raskusjõu mõjul sulaveena liikuma. Enamik sademeid voolab jõgede kaudu tagasi ookeanidesse või moodustab maapinnal pindmise äravoolu **kulutades sel moel mandreid ning viies nad lõppkokkuvõttes setetena ookeanidesse.** Teine osa veest aga imendub maapinda, kust võib lõppkokkuvõttes jõuda nii järvedesse, osaliselt ka jõgedesse või põhjaveekihti, salvestades oma koostise kaudu meie Maa lugu.

Maapinnalähedane vesi rikastab sageli pinnaveekogusid või jõuab allikatena maapinnale, kus moodustab jällegi pindmise äravoolu.

Kuna suur osa veest aurustub ookeanidelt ja langeb sinna ka tagasi, nimetatakse seda **väikeseks veeringeks.**

Suure veeringe moodustab aga ookeanidelt aurunud veehulk, mis jõuab maismaale.

Ehkki üldiselt võib Maa veehulka lugeda konstantseks, hajub siiski kosmosesse pidevalt veemolekule, mis põhimõtteliselt asendatakse Maa geoloogiliste protsesside tagajärjel moodustunud veega (vulkaanid), mis maapinnale jõuab **juveniilse veena**.

Aastane vee aurumise maht ookeanidest on 71×10^{12} t vett (see on **>20× Läänemere maht(!) ehk 1 m. kiht ookeanide pinnalt).**

NB! Läänemere maht on **21 721 km³** (võrdne Baikali järve mahuga), keskmine sügavus on **52 m** ja suurim sügavus **459 m**.

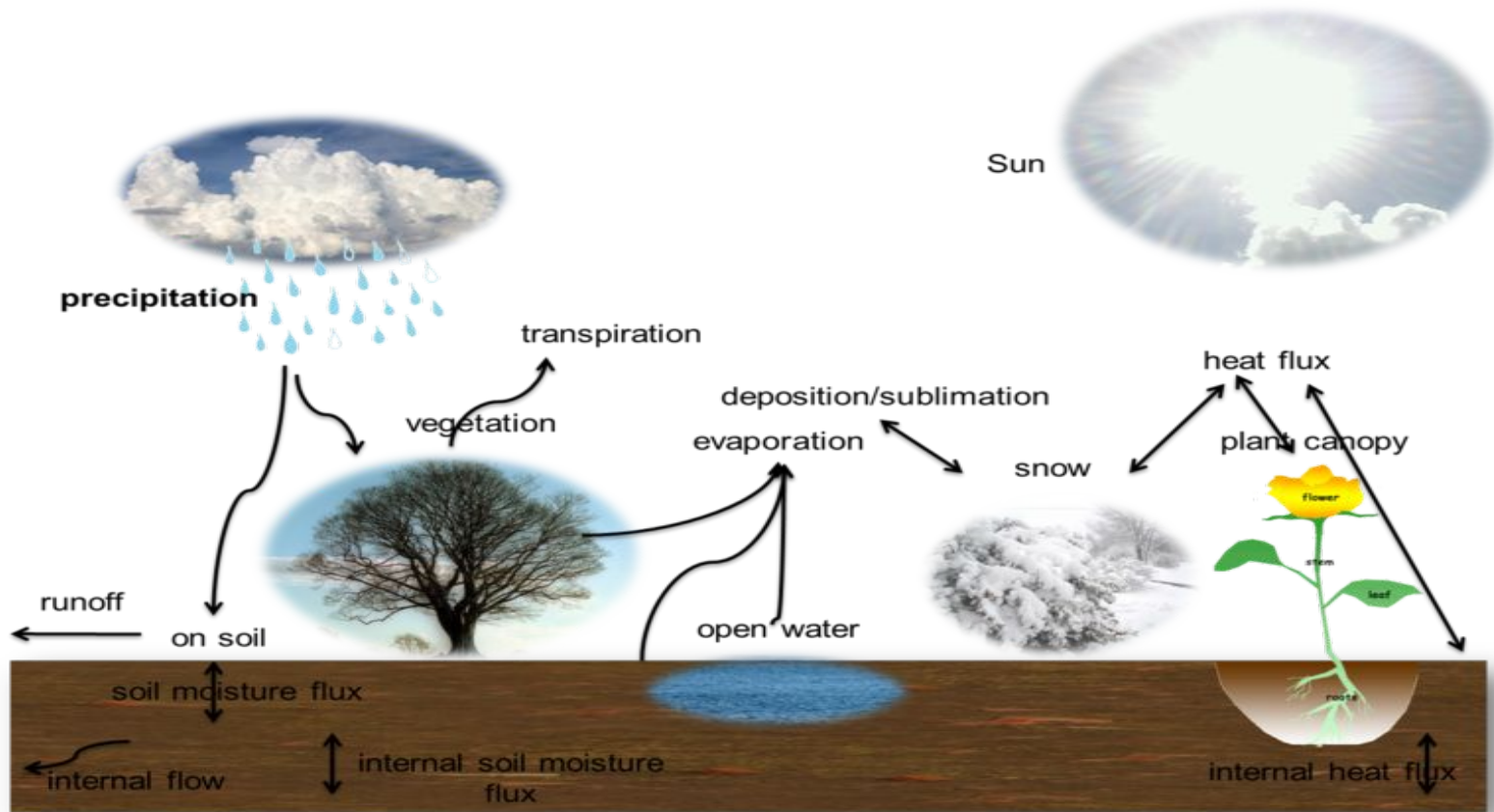
Amasoonase jõgi – Maailma suurima vooluhulgaga jõe aastane vooluhulk on **6600 km³**

ja millest saame **210 000 m³/sec**. Võrdluseks – Eesti suurima vooluhulgaga Narva jõe aastane vooluhulk on **8...10 km³ aastas**.

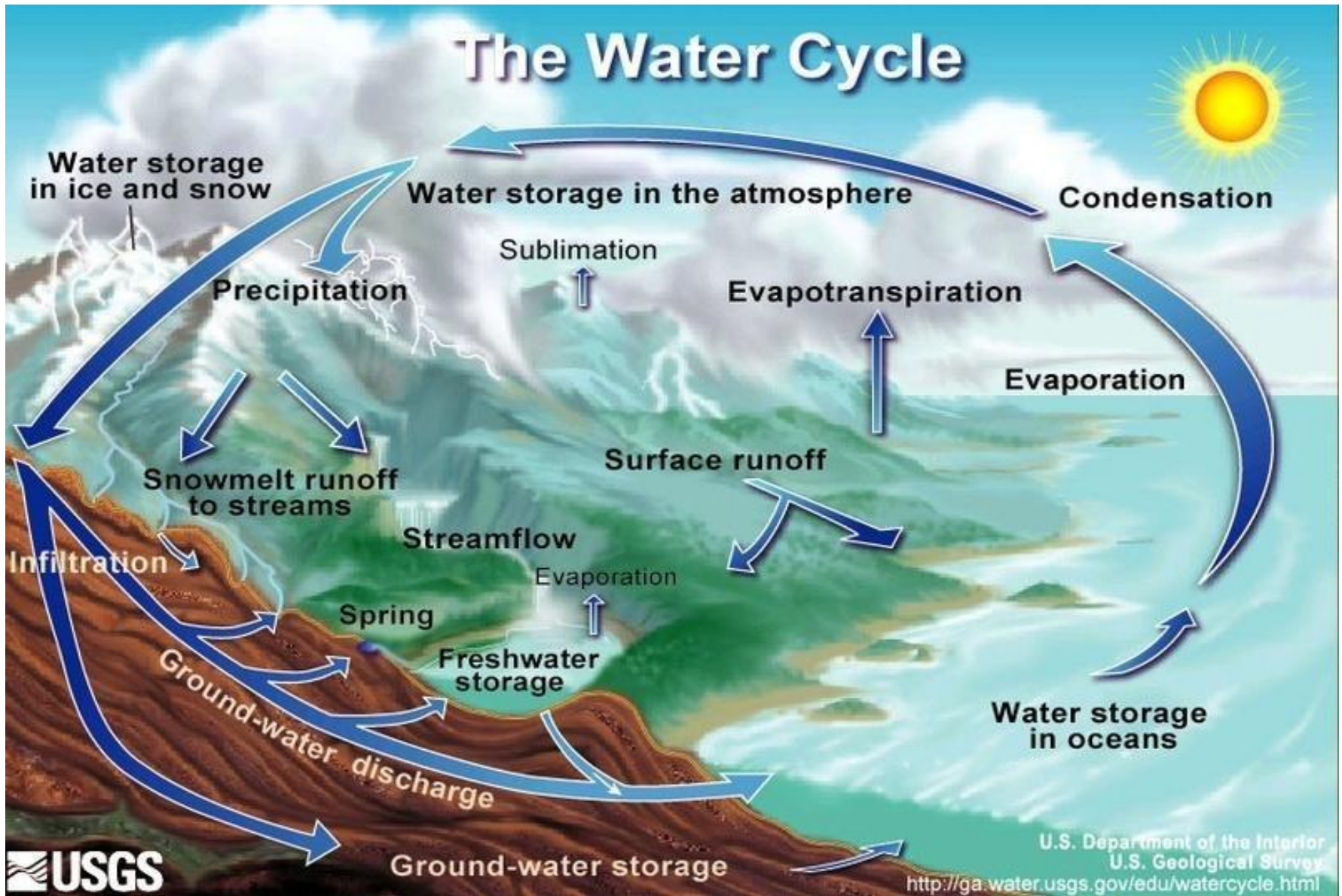
Vee viibeaeg erinevates reservuaarides.

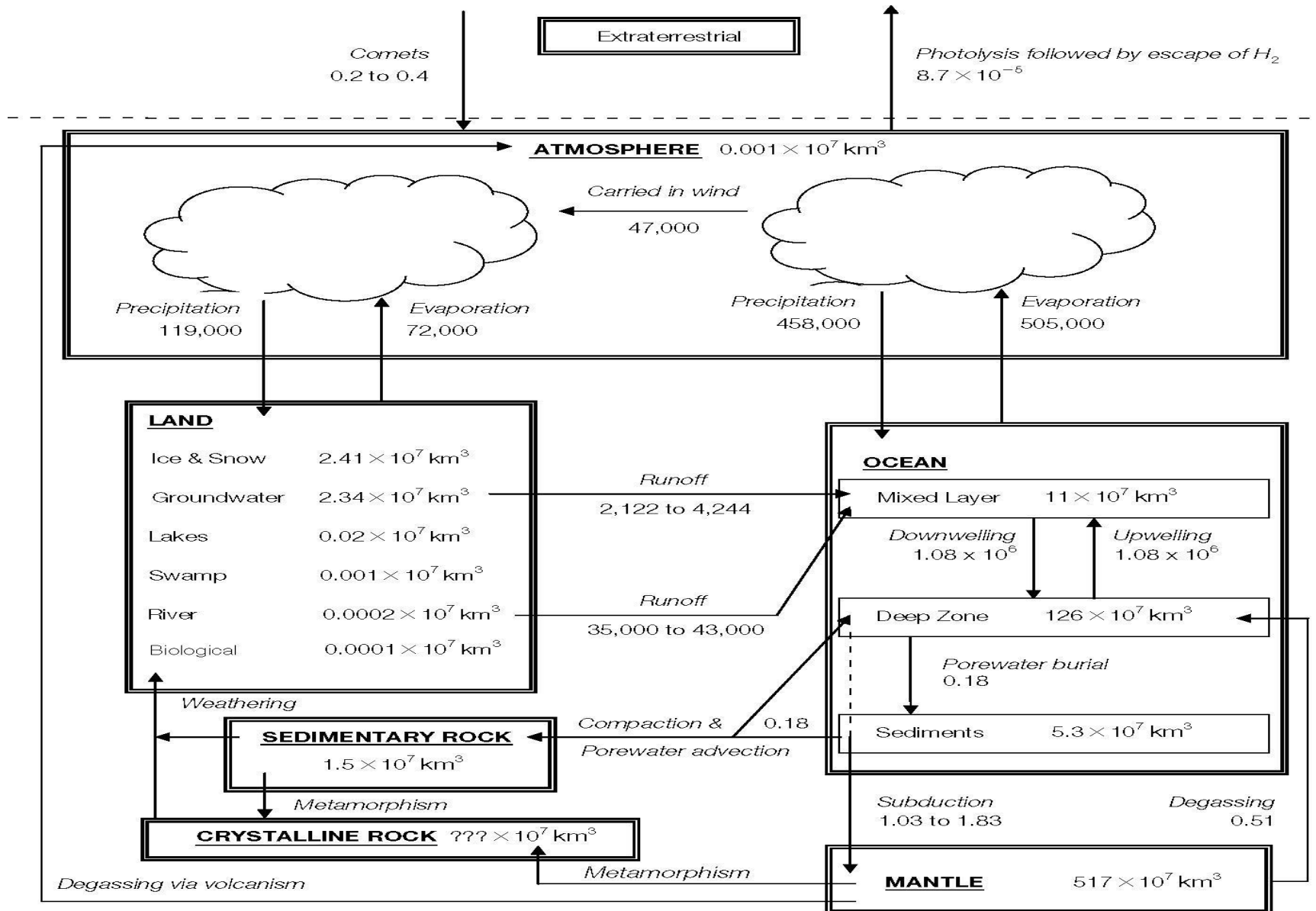
Vee reservuaar	Keskmine viibimise aeg aastates
Antarktika	20,000
Ookeanid	3,200
Jääliustikud	20...100
Sesoonne lumikate	2...6
Pinnases olev niiskus	1...2
Maapinnalähedane vesi	100...200
Sügav pinnasevesi	10,000
Järved	50...100
Jõed	2...6
Atmosfäär	9...10 päeva

Vee ringkäigu skeem.

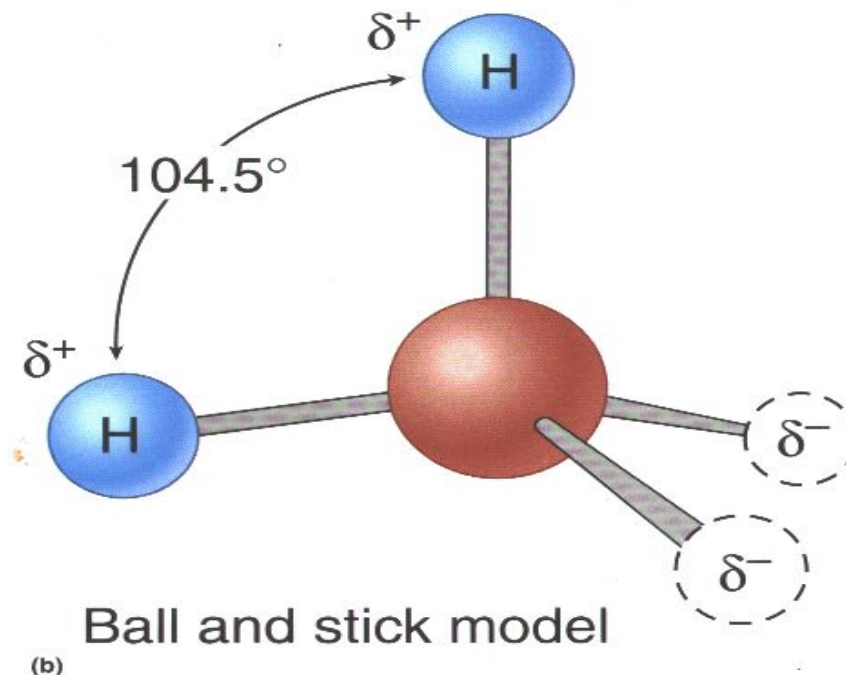


(Chen et. al., 1996, 1997; Chen and Dudhia, 2001; Ek et. al., 2003; Koren et. al., 1999)

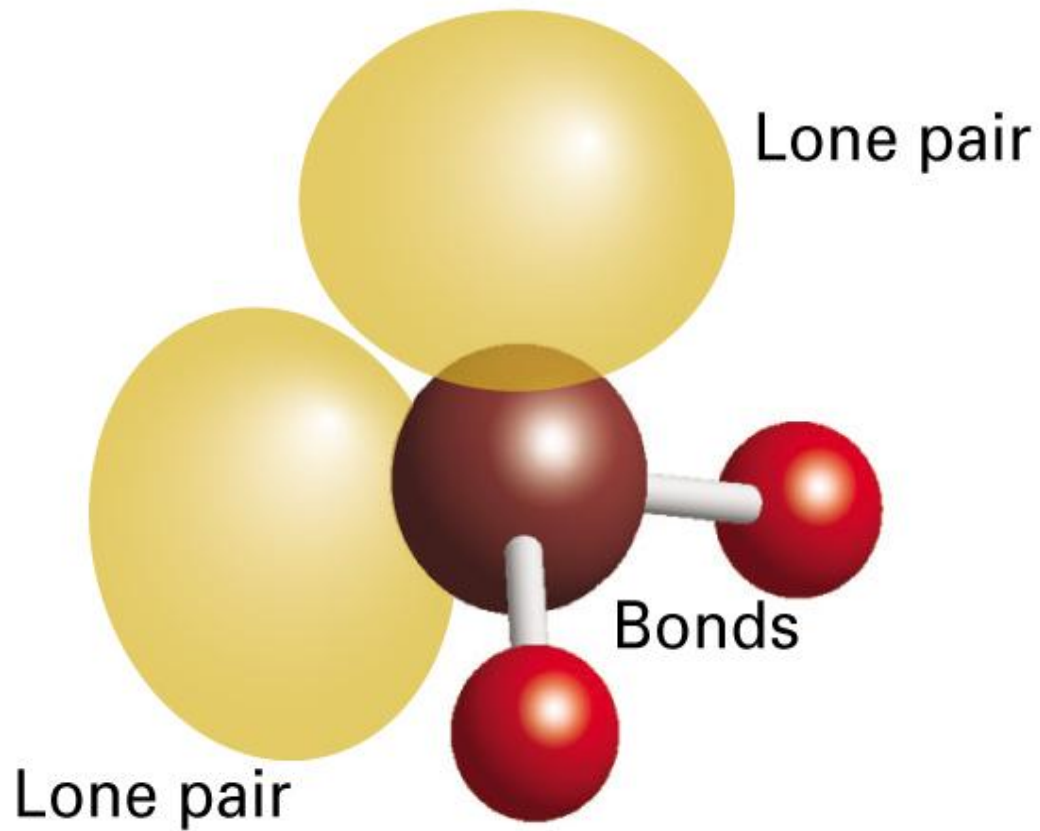




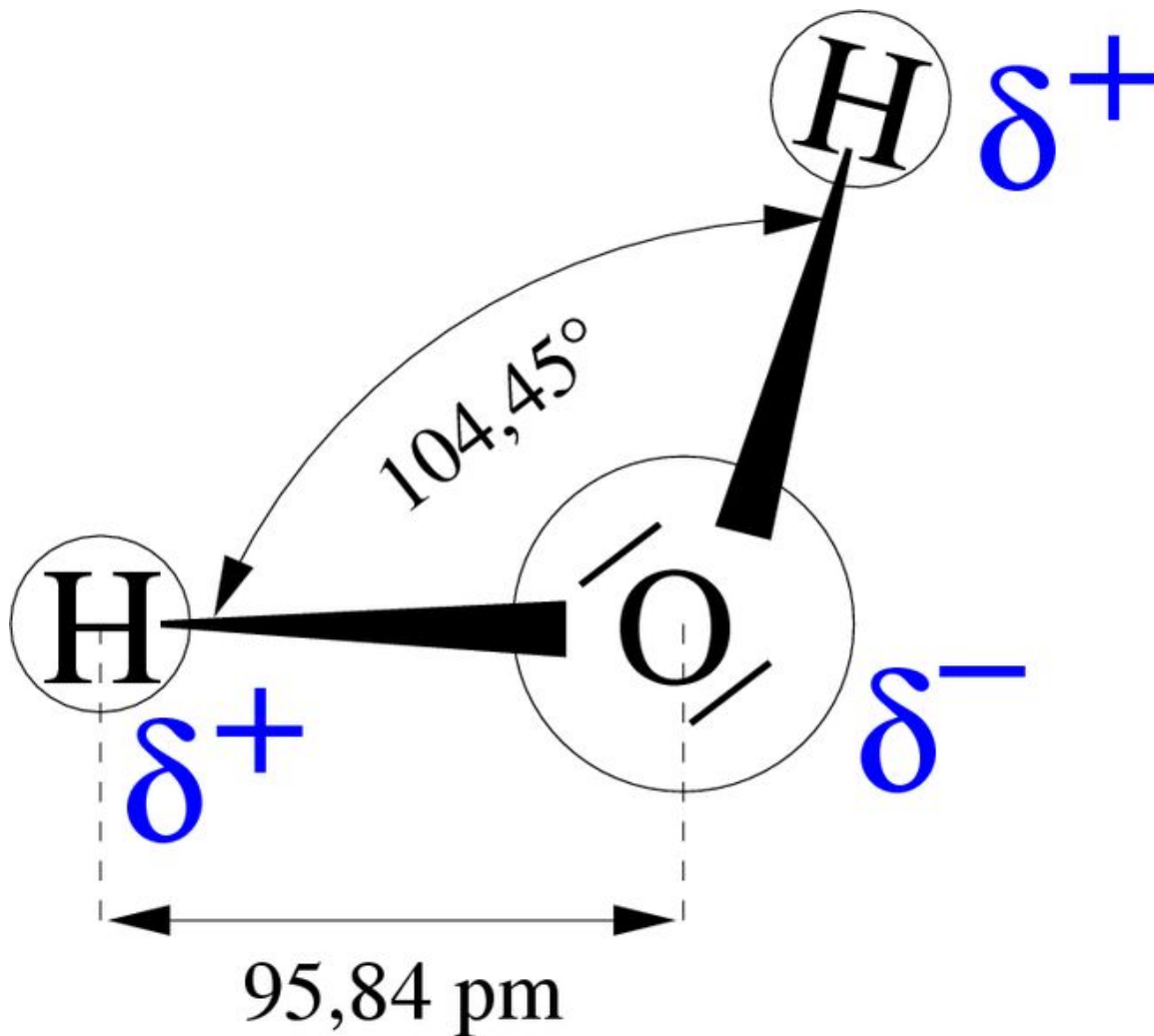
Kordame veelkord vee molekuli ehitust ja sellest tulenevat – joonisel on vee molekuli struktuur hübridiseerunud hapniku orbitaalide arvestamisega – selle omadused on määratud aatomite elektronkatte poolt – hapnikul on elektronkatte väliskihil 6 elektroni...vt. loeng 6.



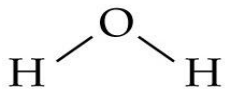
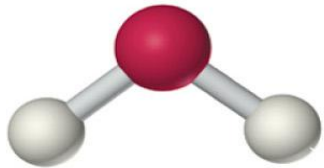
Vee molekul.



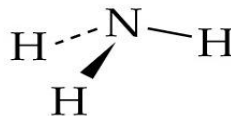
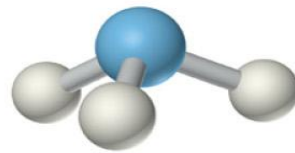
Nurklik vee molekul.



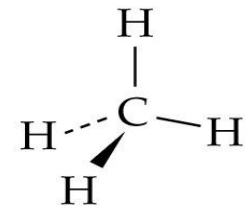
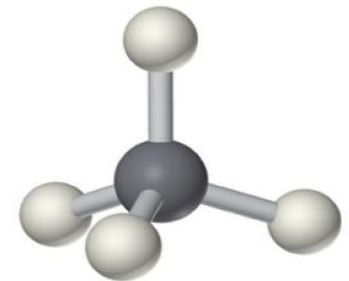
Molekulidevahelised sidemed kujundavad suuresti meie keskkonna olenevalt nende vahel tekkivate sidemete omadustest – eelkõige nende tugevusest. See aga oleneb molekulide ***polaarsusest*** – viimane omakorda molekule moodustavate aatomite **EN-st** ja **molekuli kujust**, viimased omakorda vabade elektronpaaride olemasolust või nende puudumisest.



Water, H₂O



Ammonia, NH₃



Methane, CH₄

Vee molekuli kujust, **hapniku aatomis oleva kahe vaba elektronpaari** olemasolu tõttu on **vee molekul nurklik**. Viimase asjaolu tõttu on vee molekul polaarne – see annabki vee molekulidele võime moodustada omavahelisi vesiniksidemeid.

Vesiniksidemete olemasolu vees võimaldab väikese molekulmassiga (**18 amü**) vee molekulidel moodustada vees klastreid ning eksiteerida vedelikuna ning ka tahkena nn. meie maistel temperatuuridel, kusjuures olulisemalt suurema keskmise molekulmassiga (**ca 29 amü**) õhk on endiselt gaasiline.

Vesinikside on täiendav keemiline side, mille moodustab ühe molekuli negatiivse osalaenguga elektronegatiivse elemendi (F, O, N) aatom teise molekuli positiivse osalaenguga vesinikuaatomiga.

Vesiniksidemed tekivad peamiselt ainetes, milles vesinikuaatom on kovalentselt seotud tugevalt elektronegatiivse elemendi aatomiga. Side tekib kas kahe molekuli vahele (intermolekulaarne) või ühe molekuli eri osade vahele (intramolekulaarne). Vesiniksidemeid esineb nii anorgaanilistes (vesi, fosforhape) kui ka orgaanilistes (**DNA, valgud jt.**) ühendites. Molekulide vahel esinevad vesiniksidemed põhjustavad ainete sulamis- ja keemistemperatuuri olulist tõusu, kuna nende lõhkumiseks on vaja kulutada täiendavat energiat. **Vesinikside on tavaliselt 10...20 korda nõrgem kui kovalentne side.**

Veel vesiniksidemetest.

Kõige levinum ja võib-olla ka lihtsaim vesiniksideme näide ongi just vee molekulide vaheline side. Vee molekulis on **2** vesiniku ja **1** hapnikuaatom, kusjuures hapniku aatomil on **2** vaba elektronpaari. Iga veemolekul võib moodustada kuni **4** vesiniksidet (**2** vesiniku ja **2** elektronpaari kaudu). Seetõttu ei kaasne vee molekulide **omavahelise** ümberpaiknemisega märgatavat energiamuutust (energia eraldub ja neeldub pidevalt) – katkenud vesiniksidemete asemele tekivad kohe uued. Selline liikumisvabadus takistab tõsiselt vedela vee struktuuri määramist.

On olemas mitu vedela vee struktuuri kirjeldavat mudelit, millele on leitud eksperimentaalset tõestust.

On kaks põhilist lähenemisviisi: kujutada vett ette ühtlase faasina (*uniform continuum model*) või erineva ehitusega piirkondadest koosnevana.

„Ühtlase ehituse“ mudelid eeldavad, et iga hapnikuaatom on pidevalt koordineeritud nelja vesinikuga, vesiniksidemed on „pehmed“ ja painduvad suures ulatuses.

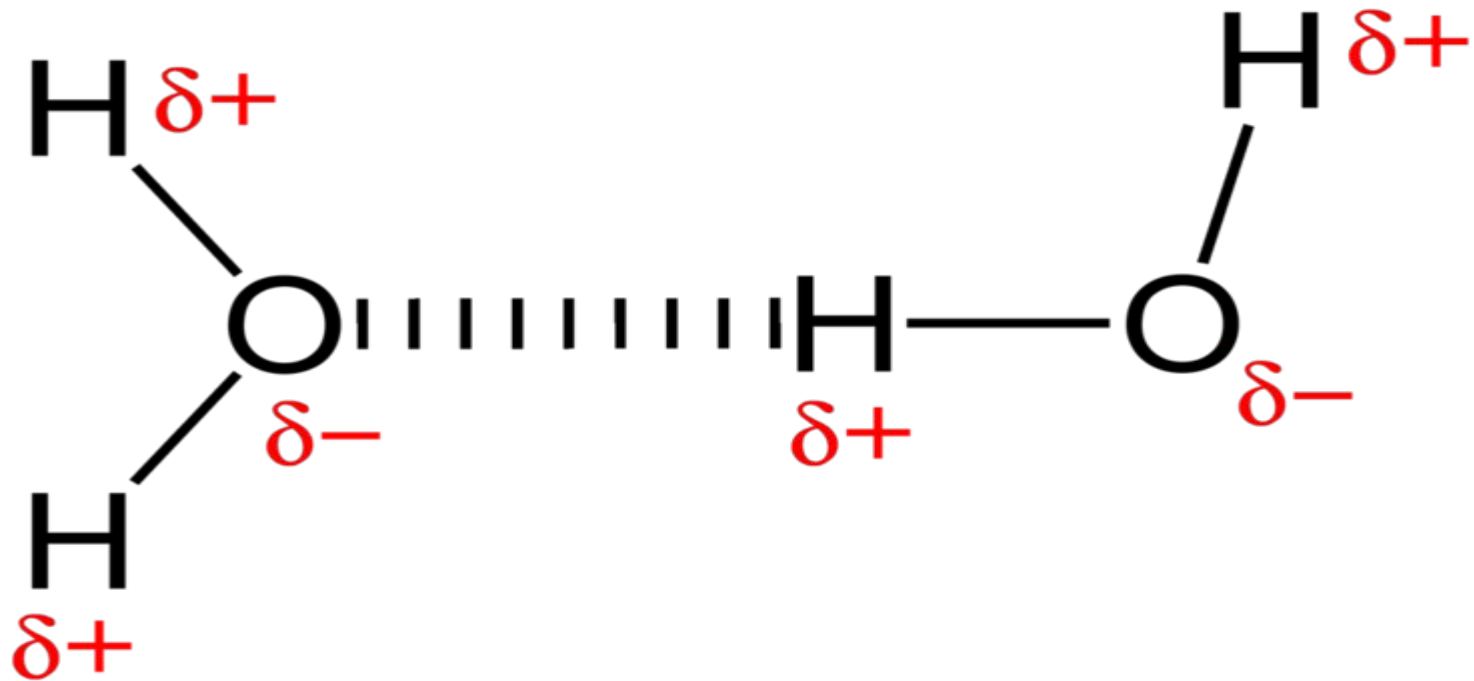
„Segu“ mudelid kujutlevad toatemperatuuril olevat vett seguna hästi korrastatud kobaratest elueaga umbes **1 nanosekund (miljardik sekundit)**, kus iga molekul osaleb

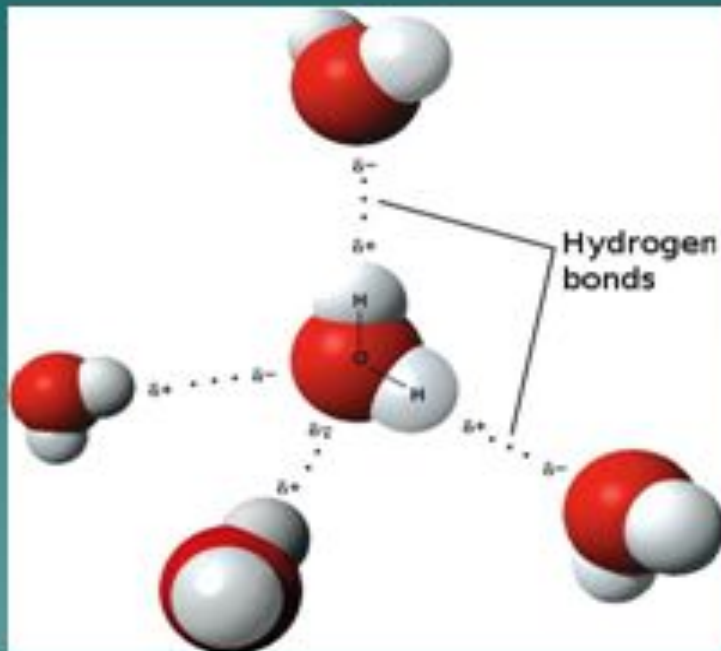
3...4 vesiniksidme moodustamisel, ja vähemkorrastatud tsoonidest, kus molekuli kohta on vähem vesiniksidemeid.

Vesiniksidemed määravad jää kristallstruktuuri, tekitades normaaltingimustel avatud **heksagonaalse-ažuurse kristallvõre**. Tänu sellele on jää tihedus vee omast väiksem, mille tõttu vee tahke faas kerkib vedela faasi pinnale.

Intermolekulaarsete vesiniksidemete tekkest on tingitud ka vee anomaalselt kõrged sulamis- ja keemistemperatuurid ning viskoossus võrreldes teiste **16. rühma** elementide hüdroiididega (**H₂S**, **H₂Se**), mis moodustavad, kui üldse, **mürgatavalt nõrgemaid omavahelisi vesiniksidemeid**.

Vesiniksideme moodustumise mehhanism – vee molekuli nurklikus tuleneb hapniku ja vesiniku elektronkatte struktuurist ning sellest omakorda vesiniksidemete moodustamise võime vee molekulide vahel. Iga vee molekul saab moodustada 4 vesiniksidet teiste vee molekulidega (vt. järgmine slide).





**Vesinikside on tugevaim
molekulidevaheline** vastastikmõju,
kuid nõrgem molekulisisesest **kovalentsest
ja ioonilisest sidemest.**

Selle tugevus võib varieeruda laias vahemikus.

Vesiniksideme dissotsiatsioonienenergia kohta
tuntud väärtused on **4...17 kJ/mol** nõrga,
15...65 kJ/mol keskmise tugevusega (kõige
tavalisem) ja **65...170 kJ/mol** tugeva
vesiniksideme jaoks.

Sideme tugevus sõltub selle pikkusest (langeb eksponentsiaalselt sidemepikkuse kasvuga – s.t. mida pikem side, seda nõrgem) ja aatomitevahelisest nurgast –
vesinikside on suunaline.

Lineaarse kujuga molekulides (180°) on side kõige püsivam, kuigi väikesed kõrvalekalded lineaarsusest (kuni 20°) ei mõjuta sideme tugevust märgatavalt. Sideme parameetrid (pikkus, tugevus) on väga tundlikud temperatuuri, rõhu ja keskkonna suhtes.

Kui mitu molekuli on omavahel vesiniksidemetega seotud on sidemete summaarne tugevus üksikute vesiniksidemete tugevuste summast suurem. Sellist nähtust nimetatakse **kooperatiivsuseks (laiem mõiste – **sünergia**). Vesiniksidemes osaleva molekuli doonor- ja aktseptor-rühmad polariseeruvad, mis aitab kaasa teise vesiniksideme moodustumisele ja tugevdab seda. Sellepärast ei saa dimeeride sidemetugevusi kasutada mitut vesiniksidet sisaldava süsteemi täpseks kvantitatiivseks kirjeldamiseks.**

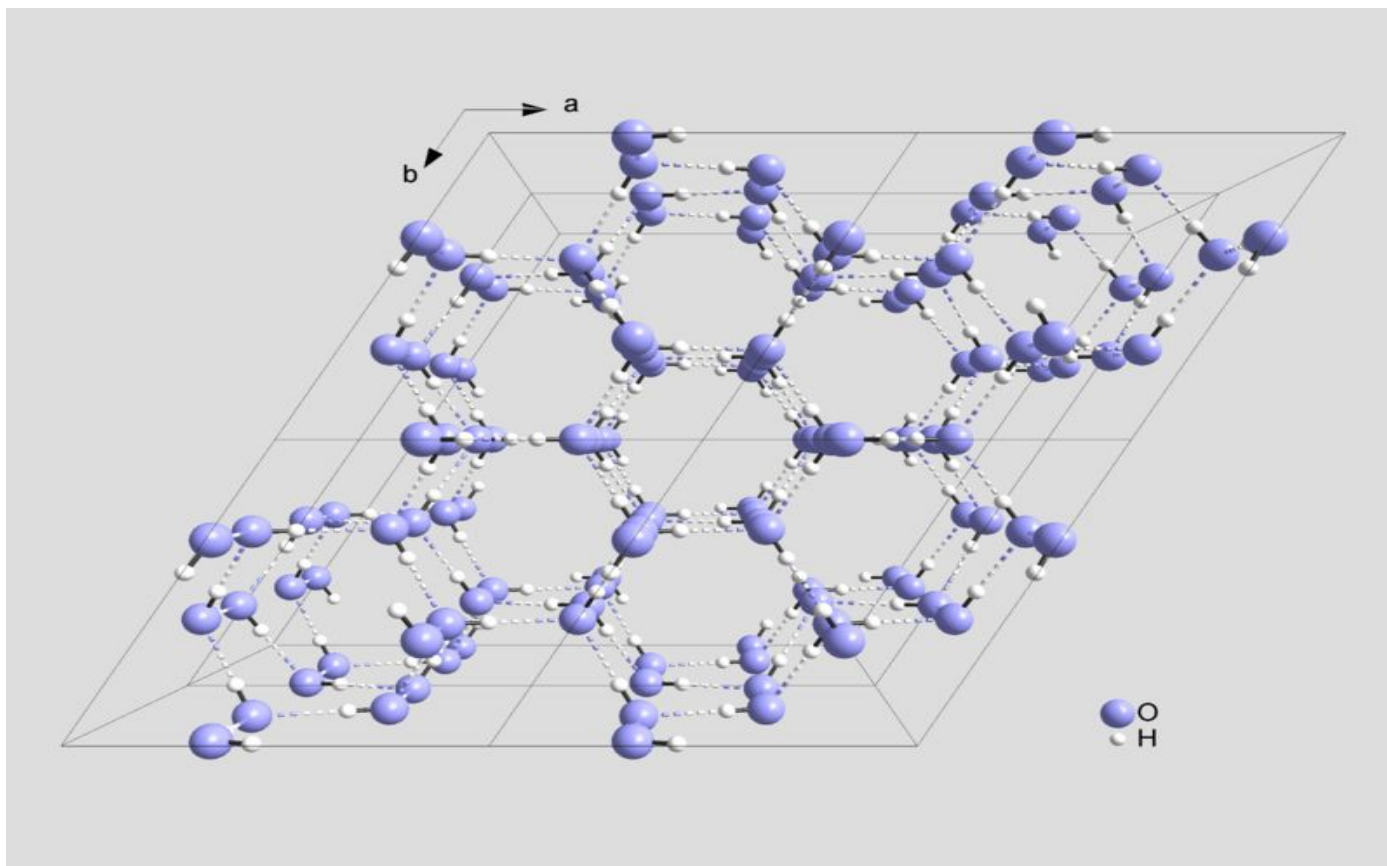
Nii on **vesiniksideme** $O-H \cdots O$
eksperimentaalselt määratud tekkeenergia 0^0
juures on **-22,75** kJ/mol isoleeritud dimeeris
ja **-47,25** kJ/mol **jääs**.

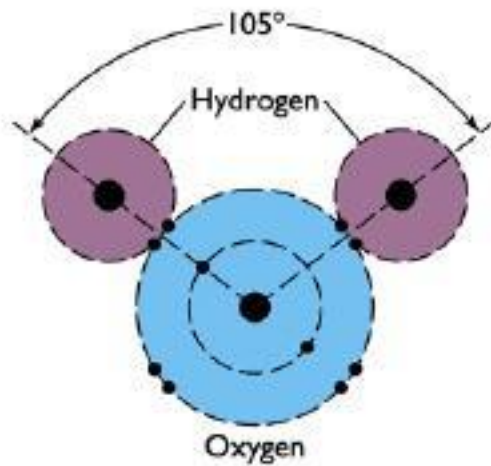
Kooperatiivsete efektide intensiivsus on
võrdeline assotsieeruvate molekulide
polariseeritavusega. Sidemete tugevusi on
võimalik arvutuslikult leida, kuid nende
hindamine mõne empiirilise mudeli alusel ei
osutu praegu võimalikuks.

Igal juhul demonstreerib
vesiniksidemete tugevust ja nende
kooperatiivsust **jää** tugevus ning ühtlasi ka
seda, et **metalliline side** (laevakere) on
ju, ja loomulikult tugevam, kui
molekulidevahelised sidemed
(vesiniksidemed) vee molekulide vahel.

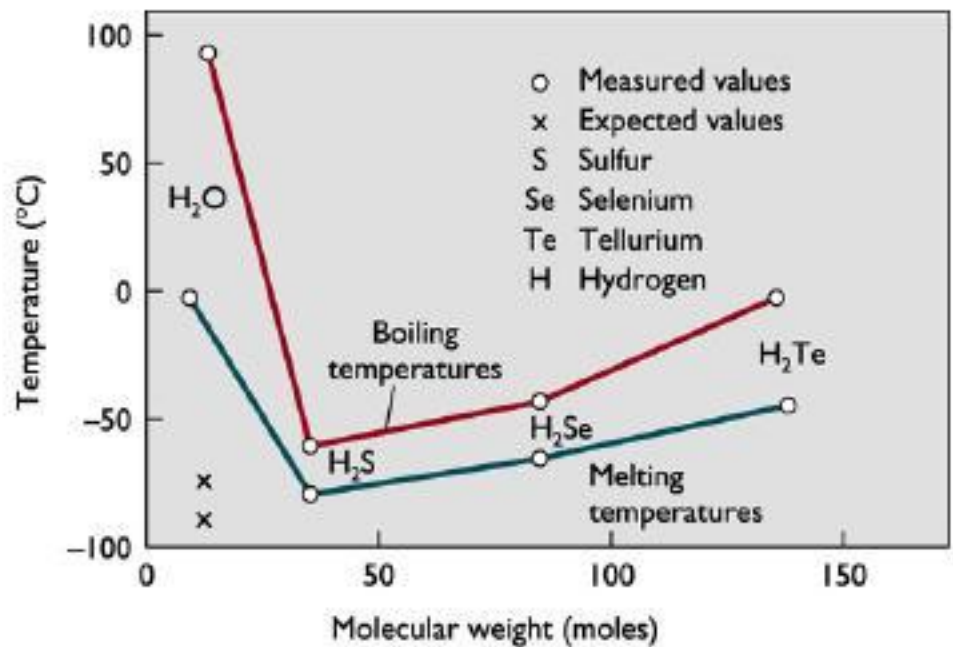
Jäälõhkujate meeskondadele igatalviseks tööks
ongi metallilise sideme abil lõhkuda vesiniksidemeid
– näide erinevate sidemete erinevast tugevusest.

Jää – vesiniksidemed on märgitud punktiiriga – kui temperatuur on piisavalt madal selleks, et vesiniksidemed vee molekulide vahel on püsivad, siis moodustub **4 vesiniksidet** vee molekuli kohta – vee molekulid fikseeritakse nende kaudu, kaob molekulide võime pöörelda (jäa soojusmahtuvus võrreldes vedela veega on **51%**) ja moodustub ažuurse struktuuriga tahkis – jää.

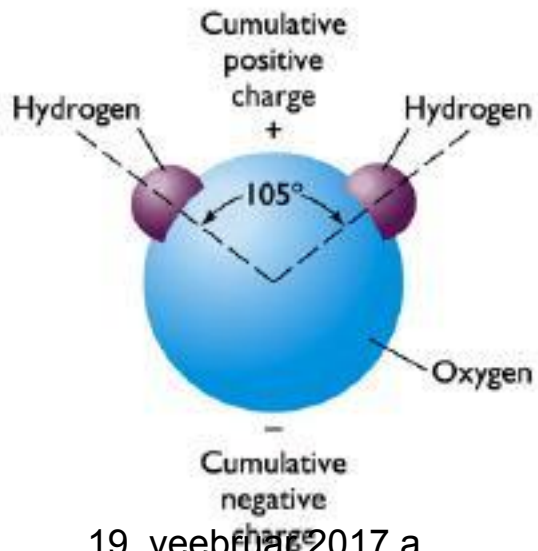




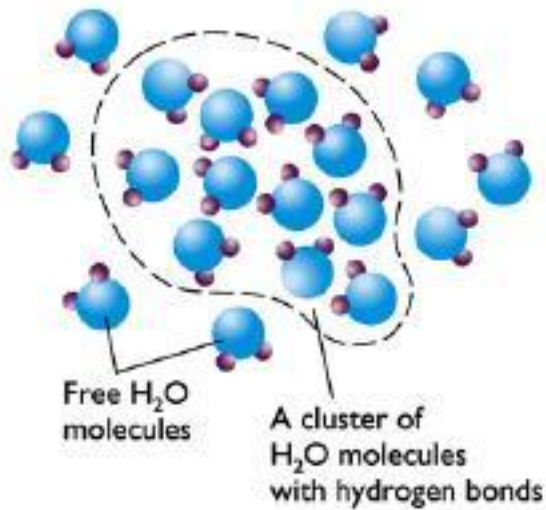
(a) H_2O MOLECULE



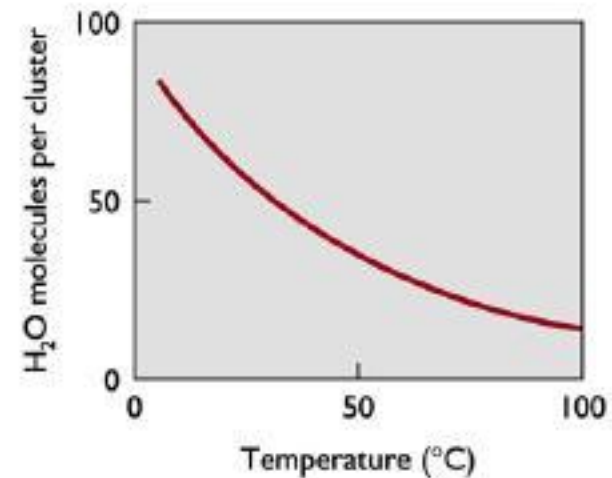
(b) MELTING AND BOILING TEMPERATURES OF WATER



(c) DIPOLE STRUCTURE



(d) CLUSTERS OF WATER



(e) SIZE OF WATER CLUSTERS

Vesiniksidemete energiad:

F—H...:F (155 kJ/mol või 40 kcal/mol)

O—H...:N (29 kJ/mol või 6.9 kcal/mol)

O—H...:O (21 kJ/mol või 5.0 kcal/mol)

N—H...:N (13 kJ/mol või 3.1 kcal/mol)

N—H...:O (8 kJ/mol või 1.9 kcal/mol)

**HO—H...: OH₃⁺
(18 kJ/mol või 4.3 kcal/mol)**

Vedelikud.

NB! Molekulide assotsiatsioon suurendab vedelike erisoojust, muudab nende keemistemperatuuri ja aurumissoojust.

Vesi on oma polaarsuse tõttu hea lahusti ioonilistele ja polaarsetele ühenditele.

Vedelal veel on kõrge **soojusmahtuvus** – neelab palju soojust, samas tema oma temperatuur palju ei tõuse

– tuelmuseks on vee stabiliseeriv roll looduses olevatele temperatuuridele.

NB! Vee külmumisel eraldub **latentne tahkumissoojus**

80 kcal (335 kJ) kilogrammi kohta.

Jää sulamiseks on 0^o C juures vajalik sama hulk soojust.

Tahkes olekus oleval veel – **jää**l - on tihedus väiksem kui vedelas – jäätumine toimub veekogu pinnalt alates.

Tahkes olekus (jääna) ja gaasilises olekus (auruna) on vee soojusmahtuvus poole väiksem kui see on vedelal veel. Esimesel juhul on see tingitud asjaolust, et tahkises (jääs) puudub molekulil pöördliikumine (täiendav energiasalvestuse võimalus), gaasilise faasis aga puuduvad vees vesiniksidemed molekulide vahel.

Vee keemis- ja sulamistemperatuur on oluliselt kõrgemad kui sarnastel ühenditel (H_2S , H_2Te).

Need omadused tulenevad suhteliselt tugevate molekulidevaheliste jõudude nn. vesiniksidemete olemasolust vee molekulide vahel (vaata palun loeng 5...6 – vesiniksidemete osa).

Vee erandlikkus – vesiniksidemete mõju
ja veel omakorda **HF erandlikkus** – tugevad
vesiniksidemed loovad väga püsivaid dimeere, mis
omakorda vähendab assotsiaatide suurust. Sellest **HF**
madalamad keemis ja külmumistemperatuurid kui need on
veel.

Element	C	N	O	F	P	S	Cl	Se	Br
Vesiniksideme moodustaja	<u>CH₄</u>	<u>NH₃</u>	<u>H₂O</u>	<u>HF</u>	<u>PH₃</u>	<u>H₂S</u>	<u>HCl</u>	<u>H₂Se</u>	<u>HBr</u>
Sulamistemperatuur °C	-182	-77	0	-83	-134	-85	-114	-66	-87
Keemistemperatuur °C	-162	-33	100	19	-88	-60	-85	-41	-67

Jää sublimatsioonienenergia on **51 kJ×mool⁻¹**.
Sellest suurusest moodustavad van der Waalsi jõudude nõrgemad komponendid **11 kJ×mool⁻¹**.
Ülejäänud **40 kJ×mool⁻¹** tulevad sellest **kahe vesiniksideme** arvele ühe molekuli kohta.

NB! Vee moodustumine elementidest:



on auru faasi moodustumisel energiamuut

242 kJ×mool⁻¹

ja

286 kJ×mool⁻¹ vedela faasi moodustumisel.

Seega on ühe vesiniksideme $O - H \dots O$
energia jääs

$$286 - 242 = 20 \text{ kJ} \times \text{mool}^{-1}$$

mis moodustab (vaid) 4,3% kovalentse sideme
($O - H$) energiast.

Kuid see on piisav, et anda veele tema
eripärad – muuta ühend, mis peaks
tavatingimustes olema gaas, vedelikuks ja
olla süsiniku ning selle ühendite kõrval üheks
elusaine põhimoodustajaks.

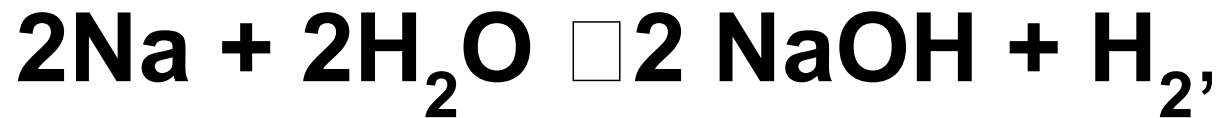
Vesiniksidemete energia $F - H...F$ on
28 – 38 kJ×mool⁻¹ .

Seega fluori kaudu moodustuva vesiniksideme energia on oluliselt suurem **vee vesiniksidemete** energiast. Viimane on üheks põhjustest, miks **HF** ei saa põhimõtteliselt olla vee asendajaks elusorganismides – replikatsiooniprotsess elusorganismides (DNA süntees ja valkude süntees) eeldab vesiniksideme lammutatavust ja moodustatavust temperatuuril, mis on sobiv ensüümreaktsioonidele **(37⁰ C ja madalamad temperatuurid)**.

Elu olemasoluks on vajalik, et elusaines oleks selliseid ühenditevahelisi sidemeid, mis tekivad ja on lõhustatavad eluks sobivas temperatuurivahemikes.

Ärge unustage, et keemiliselt on vesi aktiivne ühend – reageerib paljude metallidega, mittemetallidega, sooladega (hüdrolüüs) ja oksiididega.

Vesi reageerib kergesti
leelismetallidega.



happeliste oksiididega



ning

aluseliste oksiididega



ja

vähedissotsieeruva ühendina on paljude
ioonvahetusreaktsioonide saaduseks.

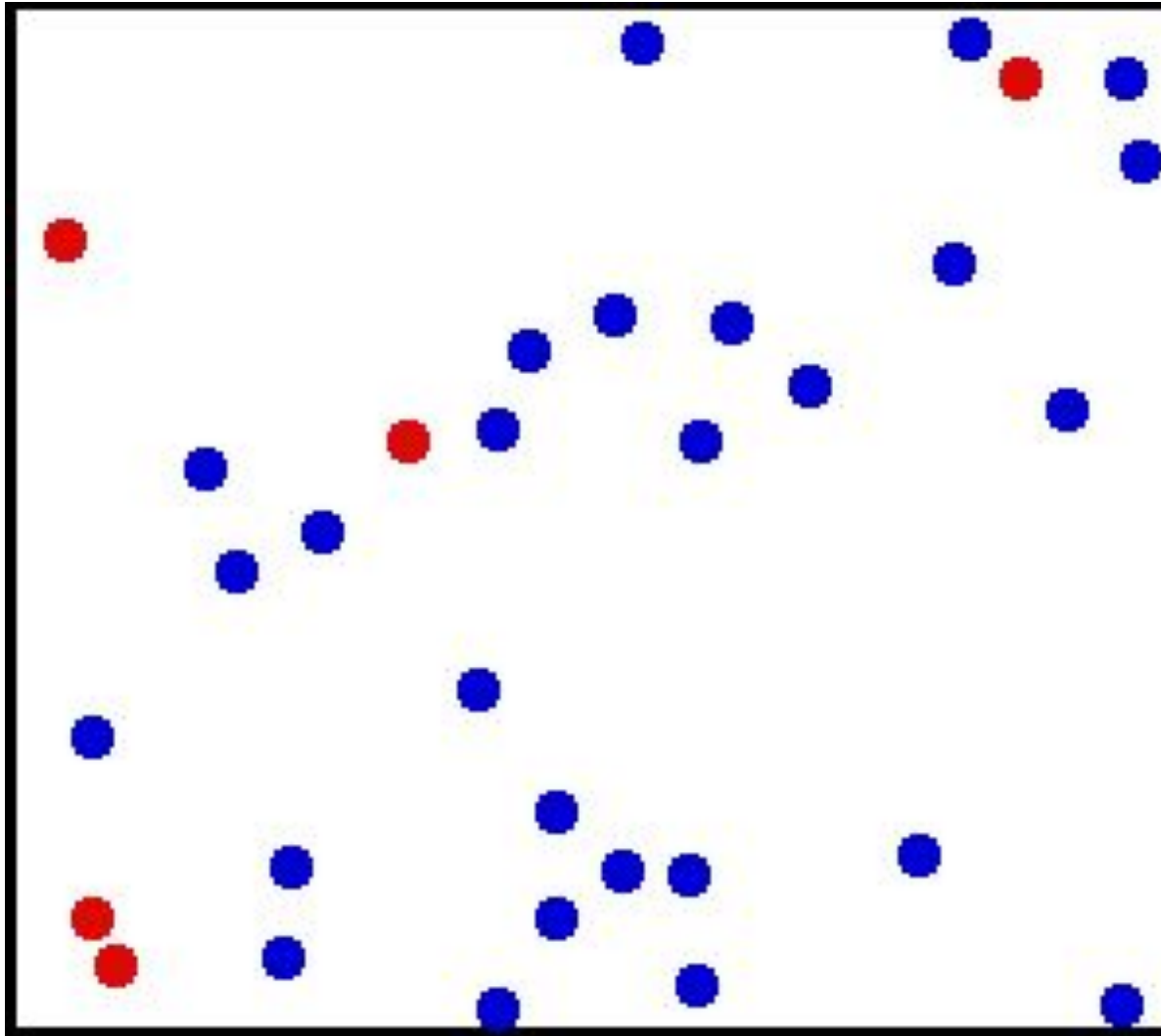
Aine võib olla, olenevalt füüsikalistest tingimustest ühes kolmest agregaatolekust – **gaasilises, vedelas või tahkes.**

Aineosakesi hajutab soojusliikumine ja teisalt koondab neid kohesioon – viimane toimib kauguseni $\sim 10^{-7}$ cm.

Gaasilises olekus on kaugus osakeste vahel reeglina suurem kui 10^{-7} cm ja **järelikult osakestevaheliste kohesioonijõududega (vt. Loeng 6)** ei pruugi arvestada – asjaolu, mis lähendab reaalsete gaaside omadusi ideaalgaasidele.

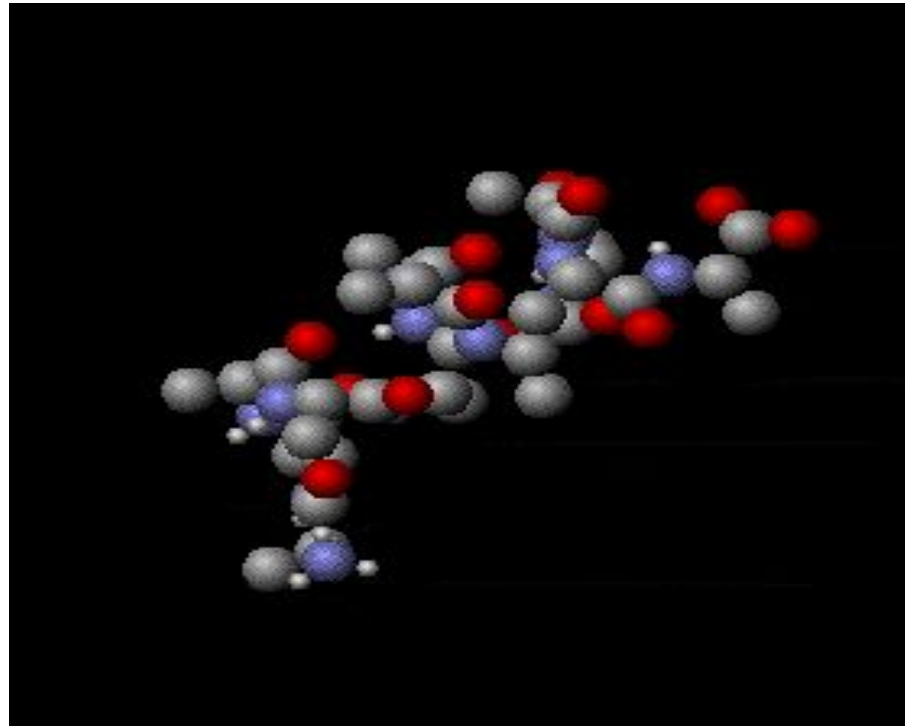
Ideaalne gaas (ideaalgaas) on kujuteldav gaas, mille molekulid on omaruumalata ja omavaheliste vastasmõjudeta massipunktid.

Ideaalgaasi kujuteldavad omadused on nn. tavatingimustes lähedased reaalsete gaaside omadustele ja on lihtsalt kirjeldatavad gaaside seaduste kaudu ning annavad reaalselt esinevate gaaside kohta hea lähendusega tulemusi.

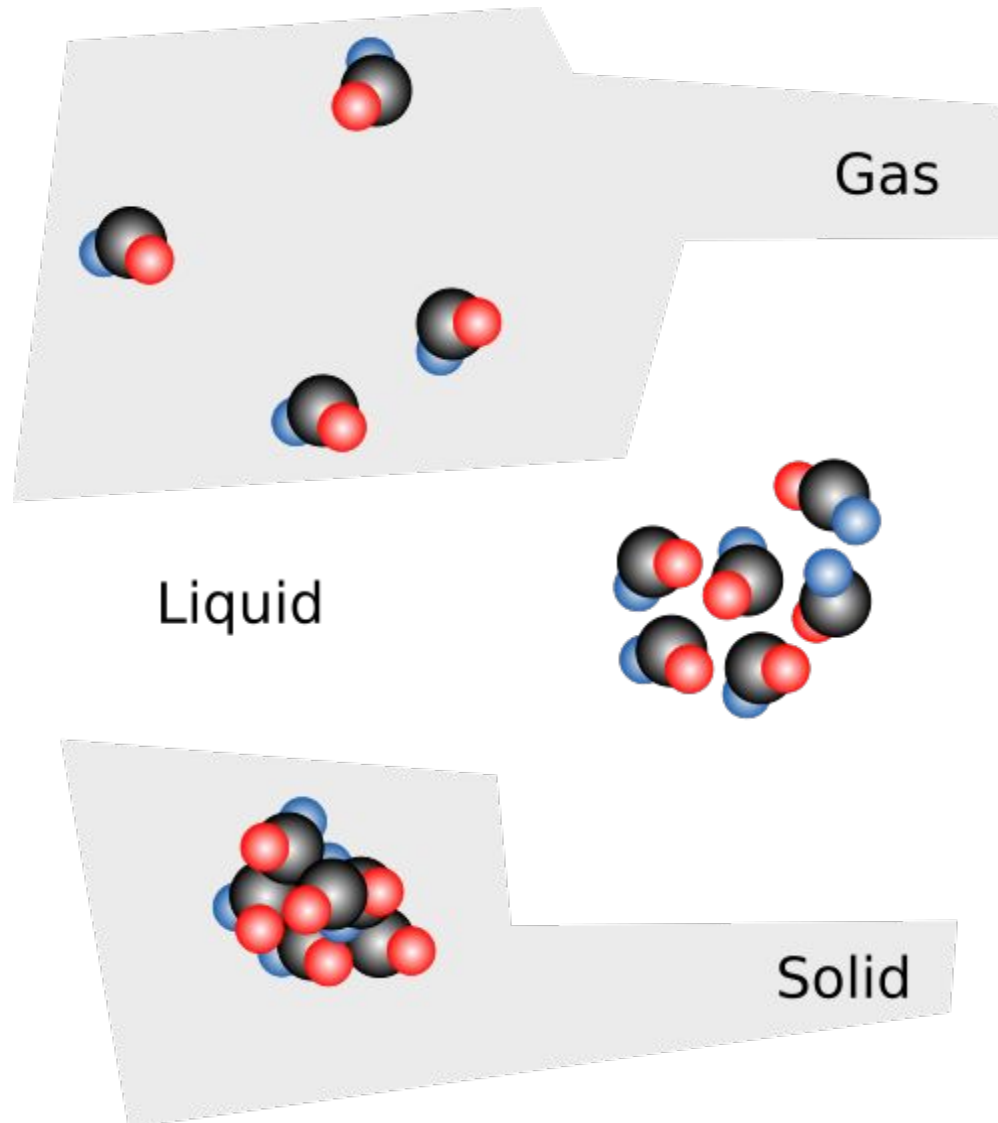


Soojusliikumine tahkises – osakesed paiknevad piisavalt lähedal ($< 10^{-7}$ cm) selleks, et pääseksid mõjule molekulidevahelised kohesioonijõud – viimased määravad suuresti aine omadused.

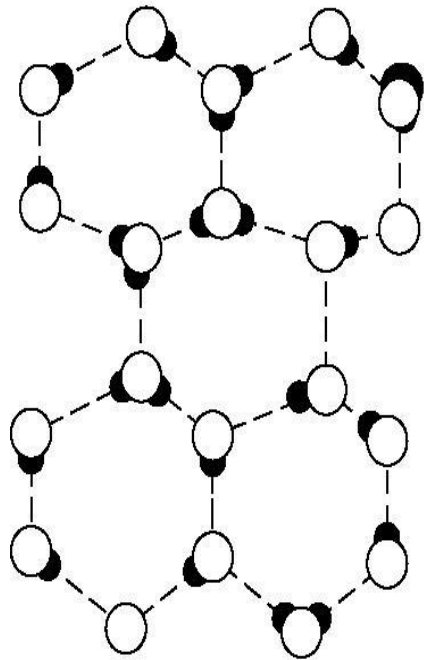
Tahkise soojusmahtuvus on sageli väiksem kui vedelikes-molekulidel puudub võimalus **pöördliikumiseks**.



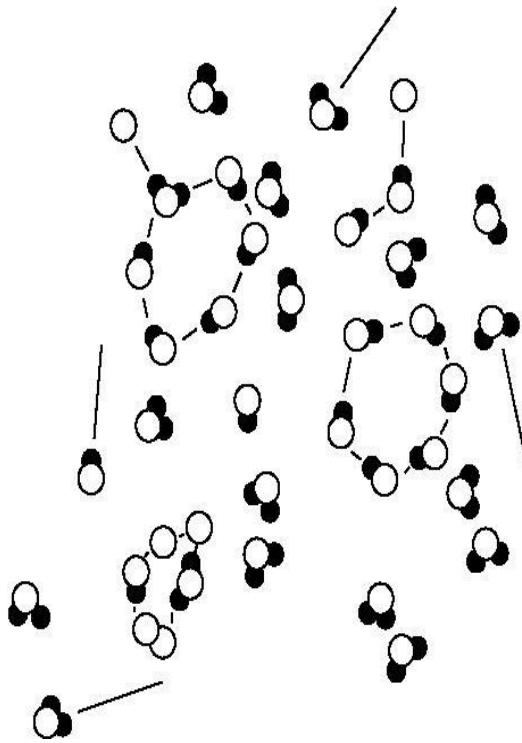
Vedelikud-gaasid-tahkised.



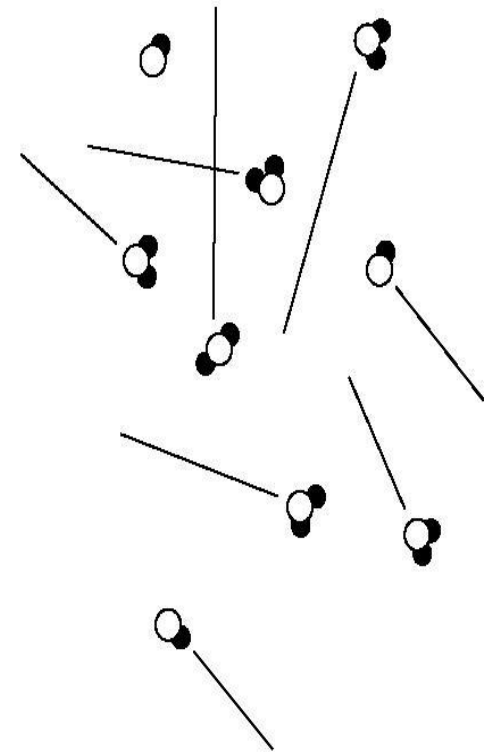
Solid
(Crystalline structure
is three-dimensional)



Liquid

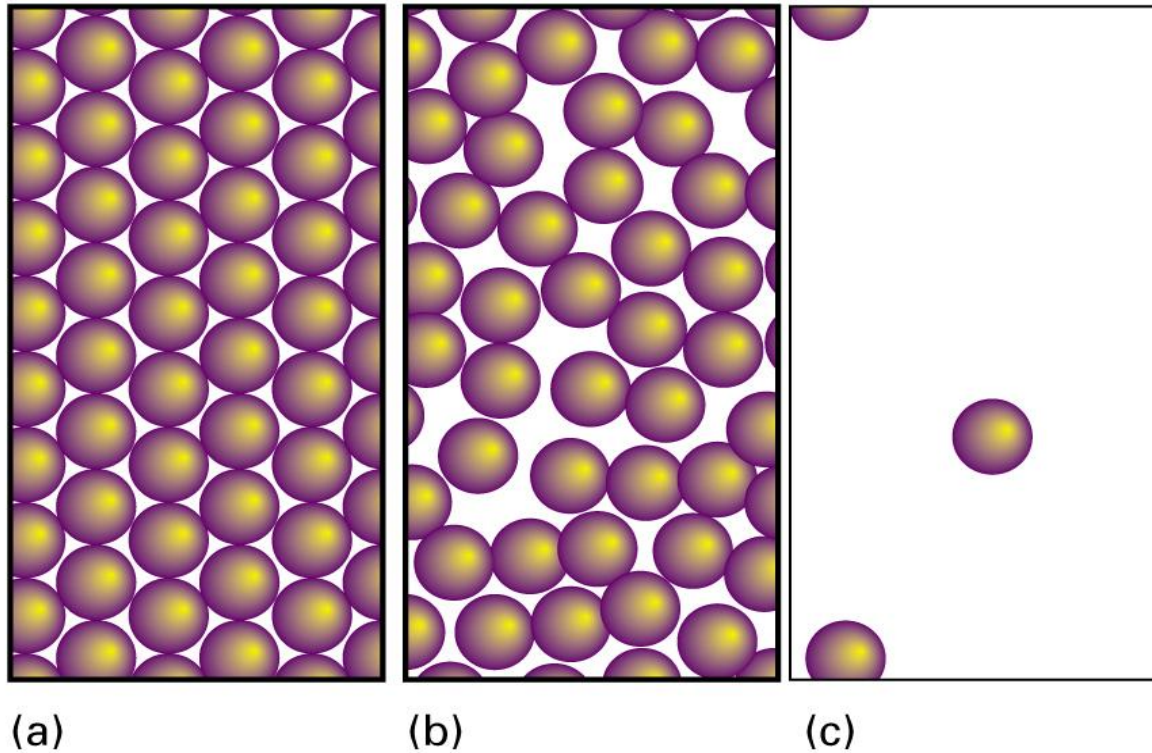


Gas



f02-07-P088530

Tahkised, vedelikud, gaasid.



Aine agregaatolekud.

Molekulide keskmine kineetiline energia on **gaaside** puhul täiesti küllaldane selleks, et ületada molekulivahelisi külgetõmbejõude.

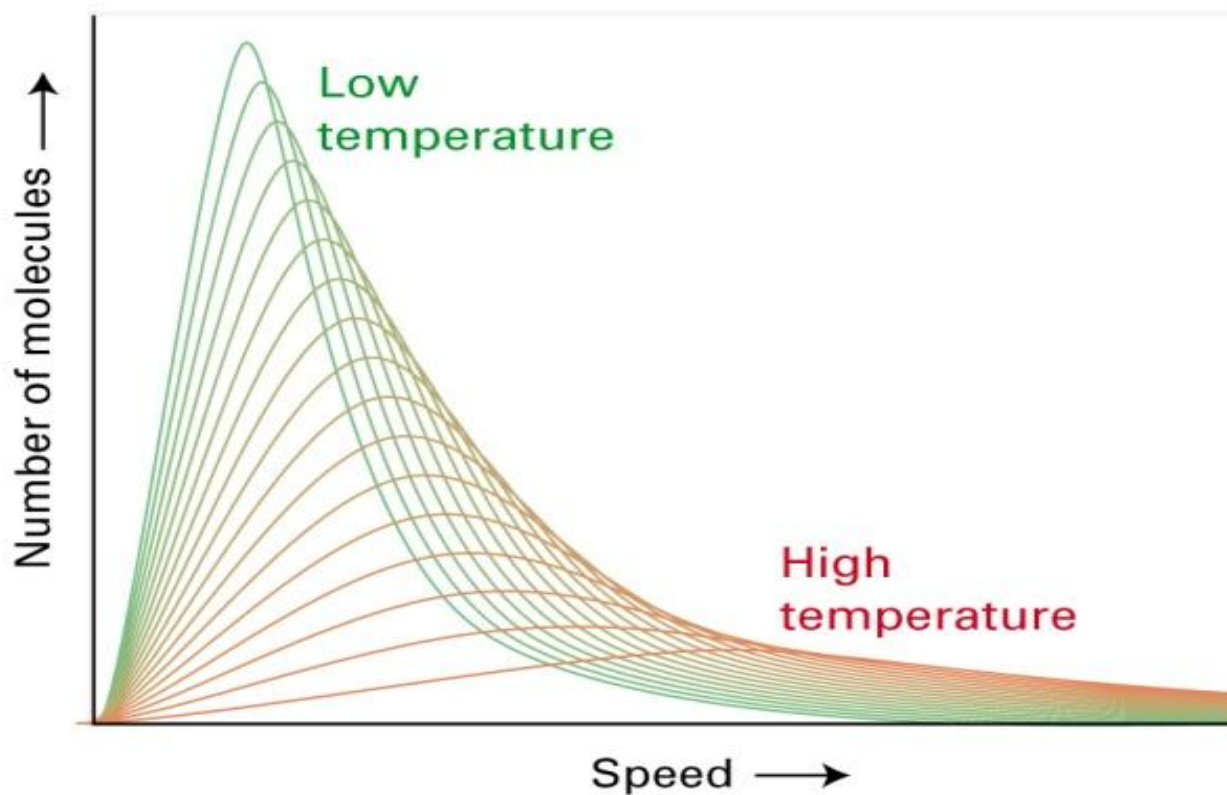
Gaasides toimub praktiliselt piiramatu difusioon – selle tulemusena jaotub gaas ühtlaselt temale ettenähtud ruumi – ja seepärast puudubki gaasil kindel kuju ja maht – viimased olenevad selle anuma kujust ja mahust, milles gaas viibib.

Gaaside kokkusurumisel tuleb arvestada ka gaasi molekulide omaruumalaga ja suurenevate osakestevaheliste mõjudega – rõhul üle

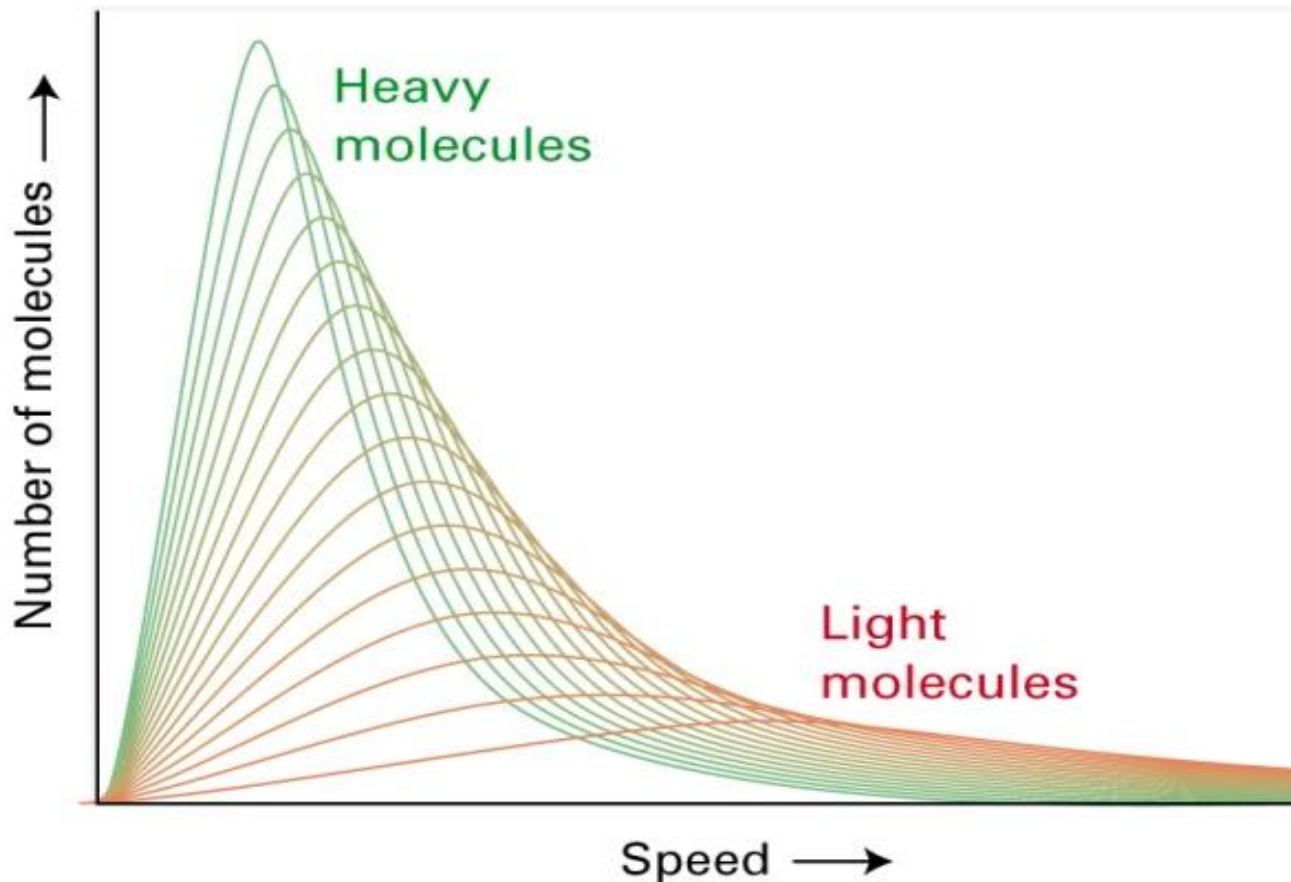
1000 atm on lämmastiku ruumala **üle kahe korra suurem** kui ta peaks olema lähtudes Boyle-Mariotte seadusest ($P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2$).

Gaaside küllalt tugeval kokkusurumisel lähenevad tema molekulid üksteisele sedavõrd, et **nende vahel hakkavad mõjuma vastastikused külgetõmbejõud (kohesioonijõud) – mõjuvad molekulidevahelised jõud ja tekivad molekulidevahelised sidemed – moodustub kondenseerunud faas – gaas veeldub.**

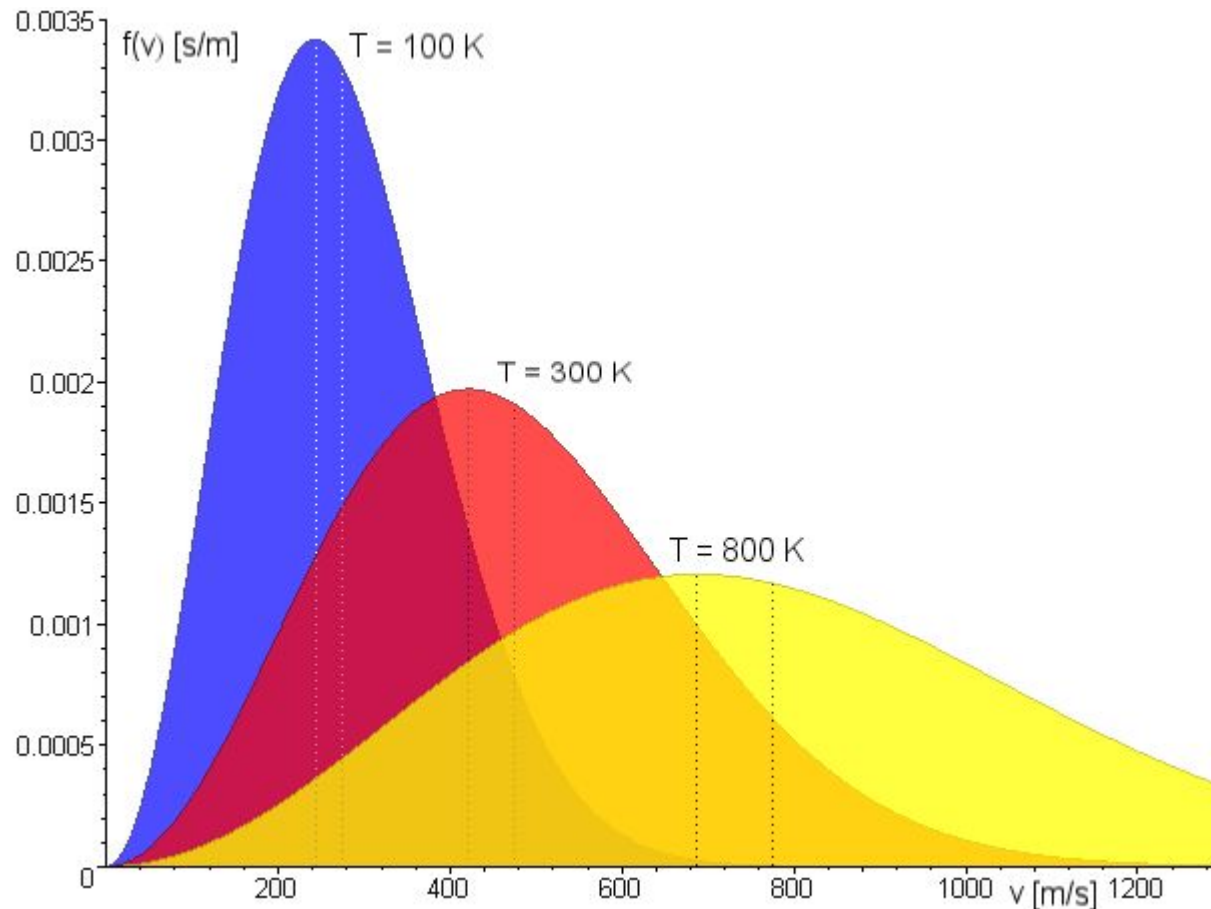
Gaasiosakeste liikumiskiiruse jaotus – Maxwell'i jaotus sõltuvalt temperatuurist. Õhu komponentide (molekulide) liikumiskiirus on võrreldav heli levimiskiirusega õhus või sellest suurem ning osakeste vaba lennu aeg **1 pikosekund** (10^{-12} sec).



Kergemate ja raskemate gaasiosakeste liikumiskiiruste (gaaside segus) jaotus püsival temperatuuril.



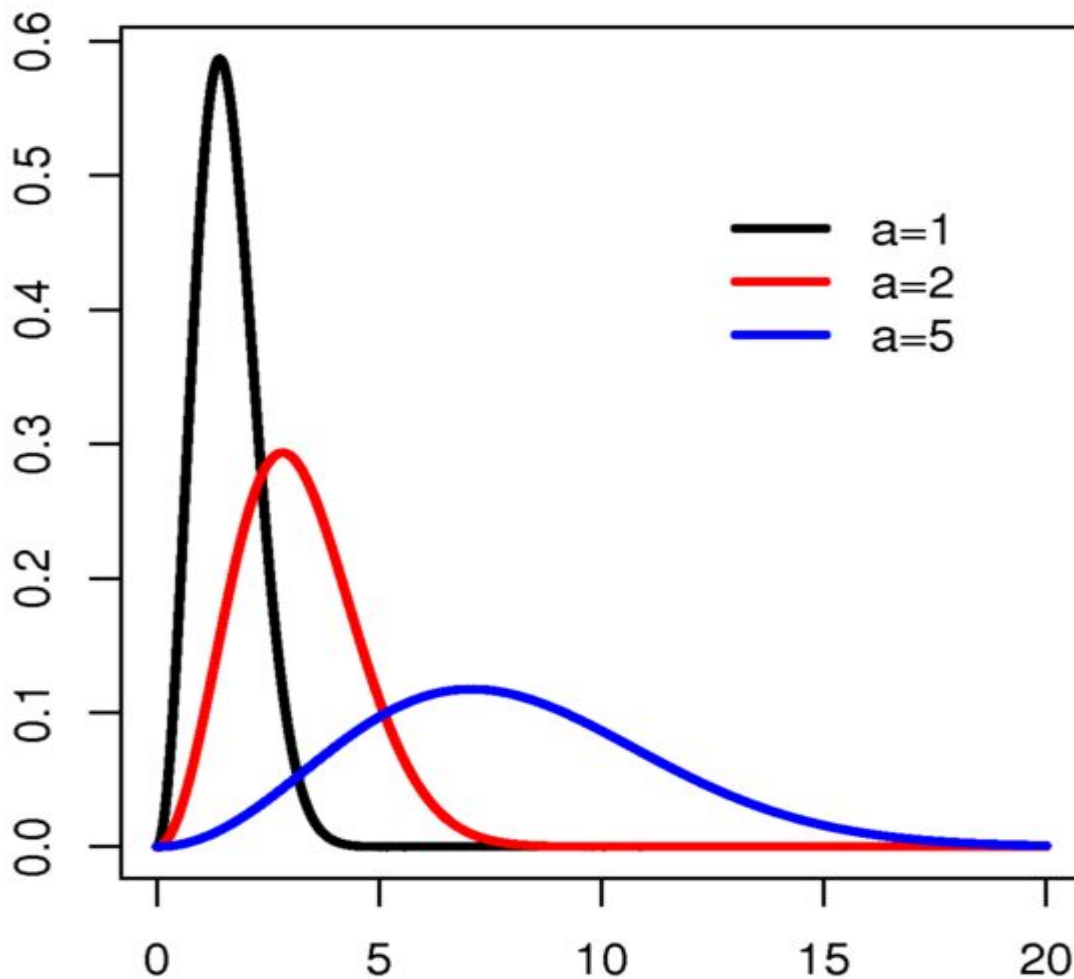
Gaasiosakeste liikumiskiiruse jaotus N_2 molekulide näitel erinevatel temperatuuridel.



Lämmastiku molekulide **keskmised**
liikumiskiirused erinevatel temperatuuridel.

T \ V	
100 K (-173, 15 °C)	243,15 m/s
300 K (26,85 °C)	421,15 m/s
800 K (526,8 5 °C)	687,74 m/s

Maxwell–Boltzmann'i jaotus gaasiosakeste soojusliikumisel – graafikutele kantud osakeste mass (a) väheneb suunas **1** □ **5**.

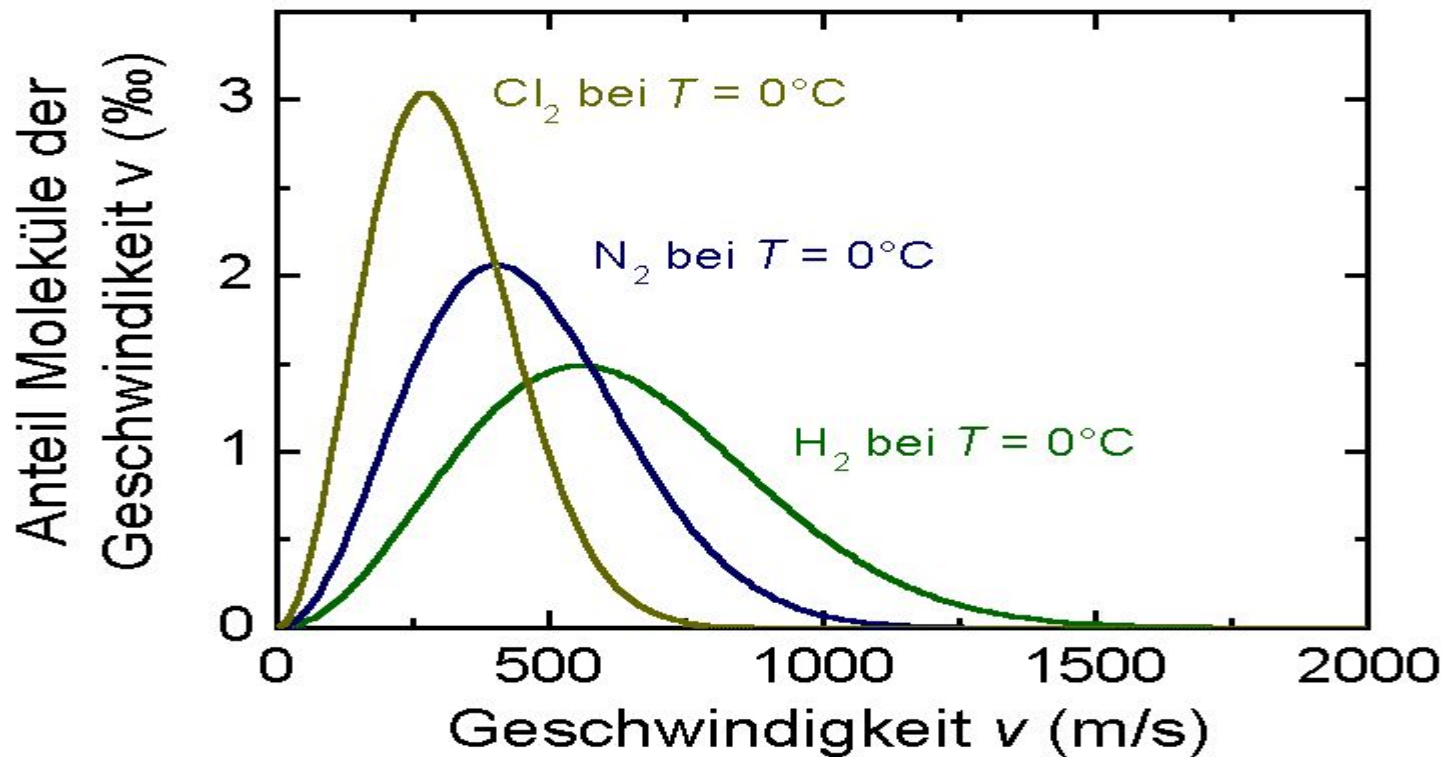


Erinevate gaasiliste ainete **molekulide liikumiskiirus 0°C:**

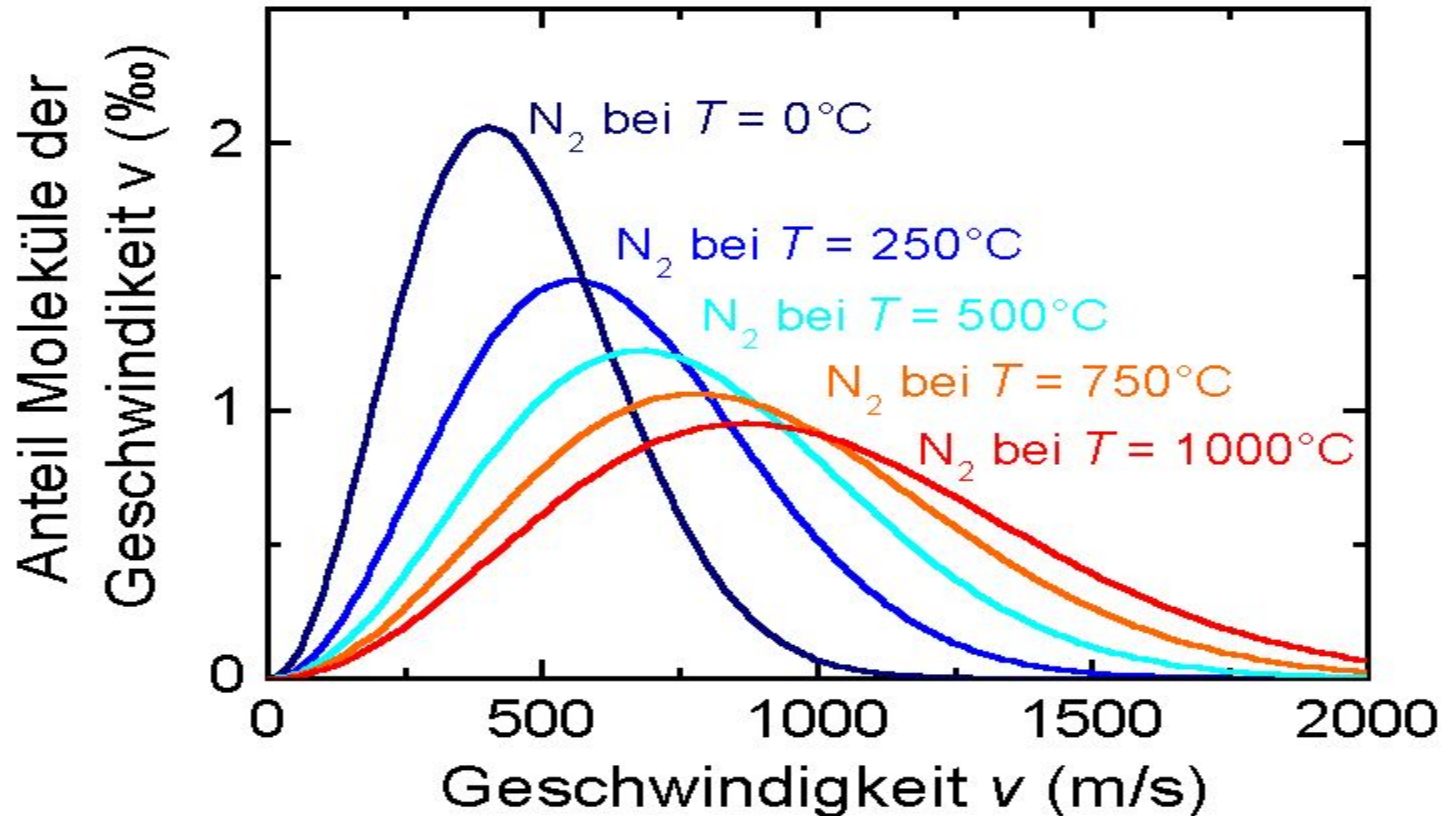
Vesinik – $m_M(\text{H}_2) = 2$ (molekuli mass)

Lämmastik – $m_M(\text{N}_2) = 28$ (molekuli mass)

Kloor – $m_M(\text{Cl}_2) = 71$ (molekuli mass)



Lämmastiku molekulide liikumiskiiruste jaotus erinevatel temperatuuridel.



Eelpooltoodud diagrammid seletavad asjaolu, miks Maa kaotab Maailmaruumi kergemaid molekule ning meie Maa järel on pidevalt **vesiniku**, vähemal määral ka **heeliumi**, **šleif**. Vesiniku allikaks, selle vesiniku allikaks mis lahkub Maalt, on atmosfääri ülemisele piirile jõudnud vee molekulid. Viimased lõhustuvad Päikese kiirguse lühilainelisema (UV) osa toimele ja **vesinik lahkub Maailmaruumi**.

Õnneks atmosfääri kõrgemates osas olev **madalam temperatuur** (nn. külmalõks) takistab suuremal hulgal vee jõudmist atmosfääri piirile. Kõik Maakera mõjusfäärist lahkuvad, nii nagu kõik Maakera ümber pöörlevad kehad alluvad samadele seaduspärasustele, olgu nad suured kosmoselaevad või üksikud molekulid-aatomid.

Paakiirused ehk **kosmilised kiirused** osakestele on toodud järgmisel slaidil.

Kosmiline kiirus on vähim algkiirus, mis tagab mingile kindlale orbiidile jõudmise.

Esimene kosmiline kiirus on vajalik planeedilt lahkumiseks. Maa-kesksele ringjoonelisele orbiidile jõudmiseks peab Maa tehiskaaslane saama kiiruse **7,91 km/s** maapinnal või **7,79 km/s 200 km** kõrgusel.

Teine kosmiline kiirus on vajalik planeedi külgetõmbejõu piirkonnast lahkumiseks. Päikese-kesksele orbiidile jõudmiseks peab keha saama Maa pinnal kiiruse **11,19 km/s** maapinnal või **11,01 km/s** 200 km kõrgusel.

Kolmas kosmiline kiirus on vajalik Päikesesüsteemist lahkumiseks Maa pinnalt: **42,1km/s** (**16,67 km/s** eeldusel, et lahkumine toimub Maa orbitaalliikumise suunas).

Neljas kosmiline kiirus on vajalik galaktikast lahkumiseks. Päikesesüsteemis on see umbes
1000 km/s.

Igal konkreetisel juhtumil tuleb kosmilist kiirust korrigeerida Maa pöörlemist ja atmosfääri takistust arvesse võtvate parandustega.

Kosmiline kiirus näitab ka orbiidil seiskuva keha Maale kukkumise lõppkiirust.

NB! Molekulide liikumiskiirused (olenevalt nende molekulmassist) nn. normaaltemperatuuril on korraliku reaktiivlennuki kiirused ja sellest suuremadki.

BOYLE'I-MARIOTTE'I SEADUS on ideaalse gaasi tasakaaluprotsessi kirjeldav katseliselt avastatud (empiiriline) seadus, mis kehtib tingimustel, kui protsess kulgeb jääval temperatuuril ja gaasi mass on jääv.

Selle sõnastus: jääval temperatuuril kulgevas tasakaaluprotsessis on antud gaasikoguse rõhk pöördvõrdeline ruumalaga.

Valem:

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2'$$

kui

$$T = \text{const}$$

ja

$$m = \text{const}$$

Boyle'i-Mariotte'i seaduse avastasid teineteisest sõltumatult 17. sajandi 70....80. aastatel Londani Kuningluku Seltsi liige Robert Boyle ja Prantsuse Teaduste Akadeemia asutajaliige Edme Mariotte.

NB! Kuid - tähelepanu -

Ideaalse gaasi rõhk on võrdeline ühikulises ruumalas olevate molekulide keskmise kineetilise energiaga, mis avaldub.

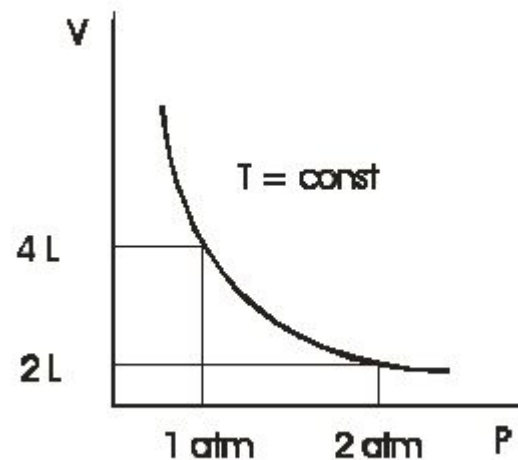
$$P = \frac{2}{3} nE$$

Võtame selle ilma tõestuse-tuletamiseta teadmiseks.

Boyle - Mariotte'i seadus on sõnastatv ka nii:
**konstantsel temperatuuril on
kindla koguse gaasi ruumala
pöördvõrdelises sõltuvuses
rõhuga.**

$$P * V = \text{const}$$

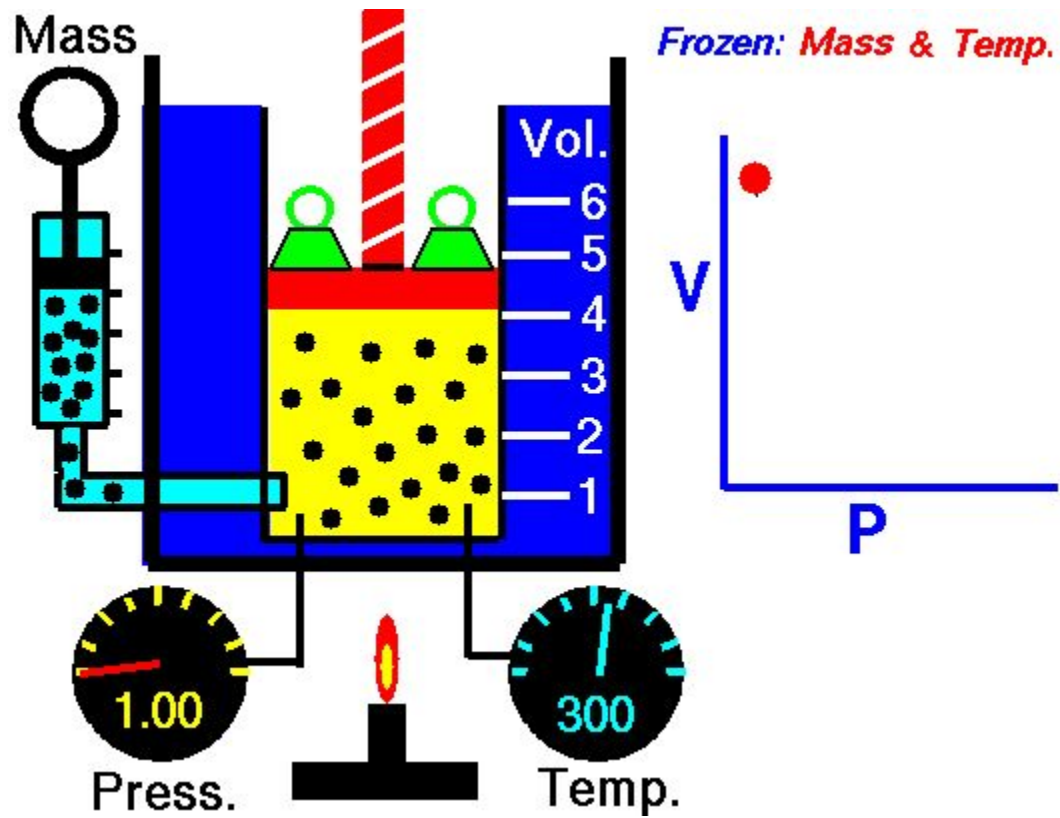
$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$$



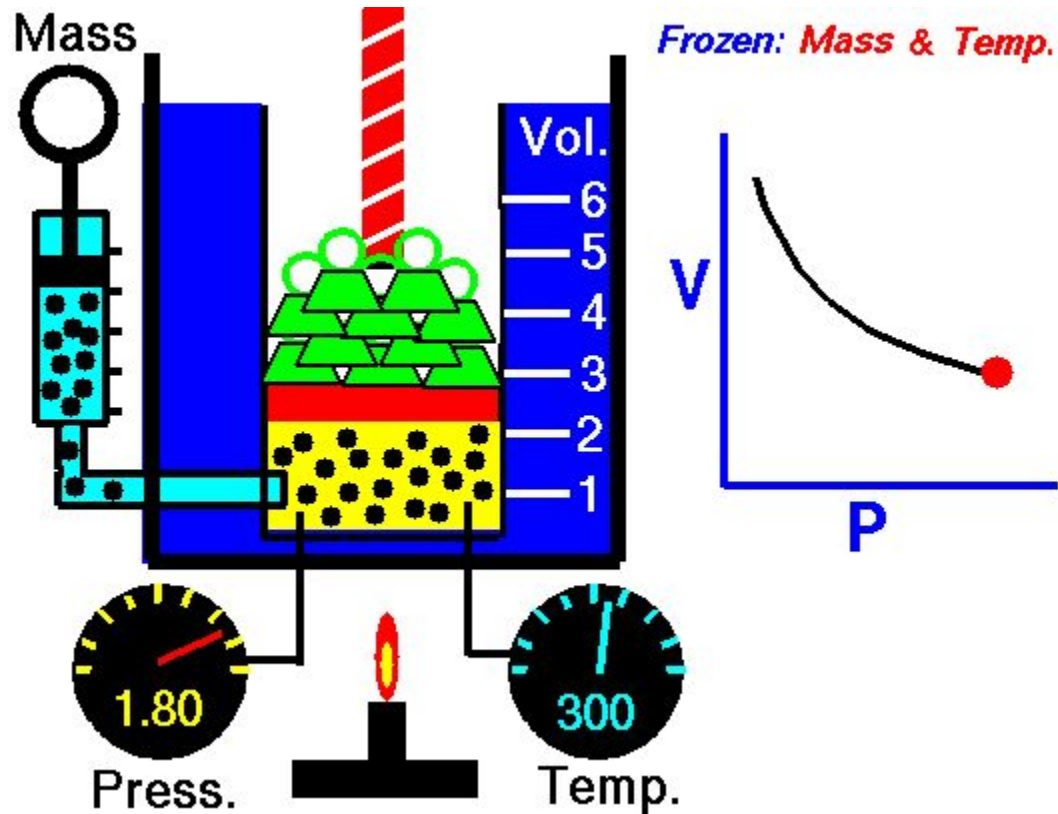
Boyle'i-Mariotte'i seadus on üks gaaside seadustest ning **ideaalse gaasi** olekuvõrrandi erijuht. Selle kohaselt muutub gaasi rõhk isothermilises protsessis pöördvõrdeliselt gaasi ruumalaga. **See tähendab, et kui gaasi temperatuur hoida muutumatuna, siis gaasi ruumala vähendamisel kaks korda suureneb rõhk kaks korda.**

Matemaatiliselt võib Boyle'i-Mariotte'i seadust väljendada lihtsa võrrandi

$P \times V = \text{const}$, kui **$T$** on **$\text{const}$** kaudu, kus **$p$** , **$V$** ja **$T$** tähistavad vastavalt **gaasi rõhku**, **ruumala** ja **temperatuuri**.



Boyle seadus.



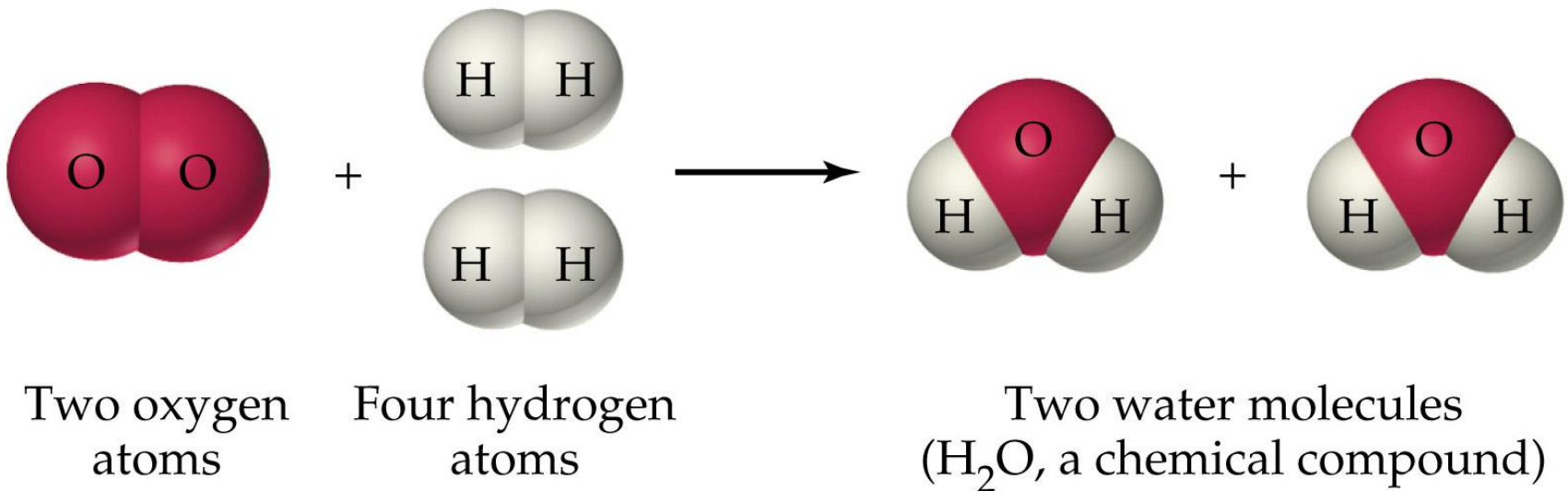
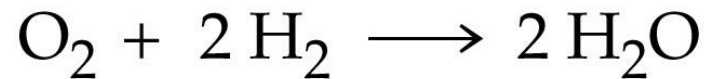
Gay-Lussaci seadus on prantsuse füüsiku Joseph Louis Gay-Lussaci järgi nimetatud loodusseadus, mis käsitleb gaaside omadusi. Seda terminit kasutatakse mitmes tähenduses, aga põhiliselt ikka reageerivate gaaside ruumalade suhet puudutava seaduse tähenduses.

Gay-Lussaci seadus väidab, et kui gaasid reageerivad omavahel ja moodustavad sealjuures uusi gaase ning kõigi gaaside ruumala mõõdetakse samal rõhul ja samal temperatuuril, **siis nii reaktsiooni lähteainete kui saaduste suhe on väljendatav väikeste täisarvude abil.**

See seadus peegeldab asjaolu, et **vastavalt Avogadro seadusele sisaldavad kõigi gaaside ühesugused ruumalad samal temperatuuril ja rõhul ühesuguse arvu molekule ning järelikult keemilistes reaktsioonides reageerivad molekulid omavahel täisarvulistes vahekordades.** Neid vahekordi saab täpsemalt väljendada reaktsioonivalemiga.

Selle seaduse avaldas esimesena
Gay-Lussac aastal 1808.

Gay-Lussaci seadus väidab, et kui gaasid reageerivad omavahel ja moodustavad sealjuures uusi gaase ning kõigi gaaside ruumala mõõdetakse samal rõhul ja samal temperatuuril, siis nii reaktsiooni lähteainete kui saaduste suhe on väljendatav väikeste täisarvude kaudu.



Gay-Lussaci nime seostatakse **teise**gi seadusega, mille kohaselt on jääva ruumala ja jääva massiga gaasikoguse rõhk võrdeline gaasi absoluutse temperatuuriga.

Teisisõnu, kui gaasi ruumala hoida muutumatuna, siis tema temperatuuri suurendamine kaks korda suurendab gaasi rõhku kaks korda.

See seadus peegeldab asjaolu, et temperatuur on aineosakeste kineetilise energia mõõt. Kui gaasiosakeste kineetiline energia suureneb, siis nad põrkuvad anuma seintega sagedamini kokku, avaldades sellele suuremat rõhku.

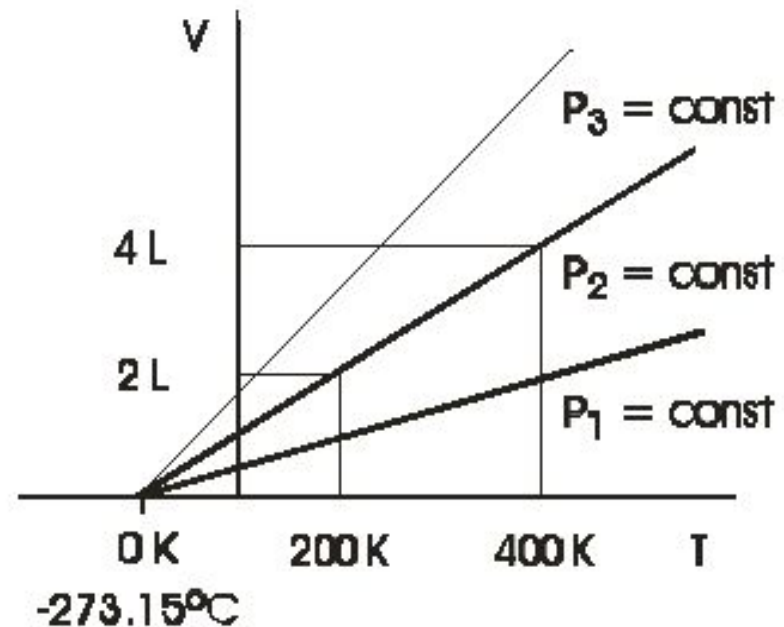
Eelpoolmainitud seaduspärasust kirjeldas esimesena prantsuse füüsik ja leiutaja **Guillaume Amontons** aastate **1700** ja **1702** vahel, töö „kõrvaltulemusena“ termomeetri konstrueerimisel. Seepärast oleks seda õigem nimetada **Amontons'i seaduseks**. **Amontons'i seadus**, **Charles'i seadus** ja **Boyle'i seadus** moodustavad koos gaaside ühendseaduse ja koos Avogadro seadusega **ideaalse gaasi seaduse**.

Eelpooltoodud Gay- Lussac'i seadust on võimalik sõnastada ka nii:

konstantsel rõhul on kindla koguse gaasi ruumala võrdelises sõltuvuses temperatuurist ehk valemitena:

$$\frac{V}{T} = \text{const}$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$



Charles'i seaduse [š'arli seaduse] järgi on
jääval rõhul ideaalse gaasi ruumala
võrdeline absoluutse temperatuuriga:

$$P/T = \mathit{const}, \text{ kui}$$

$$V = \mathit{const} \quad (P = \mathit{const} \times T).$$

Reaalsete gaaside käitumine sarnaneb enamiku tingimuste korral üsna hästi ideaalse gaasi käitumisele ja see teeb Charles'i seaduse kasulikuks.

Charles'i seaduse avaldas esimesena prantsuse loodusteadlane Joseph Louis Gay-Lussac 1802, aga ta omistas selle autorluse oma kaasmaalasele Jacques Charles'i avaldamata seni avaldamata 1780. aastatel tehtud tööde alusel. Gay-Lussacist sõltumatult avastas selle seaduse inglise loodusteadlane John Dalton 1801. Kuid tema kirjeldus oli vähem põhjalik kui Gay-Lussaci oma.

Seaduse põhimõtet kirjeldas juba sajand varem prantsuse teadlane Guillaume Amontons, aga Gay-Lussac oli esimene, kes näitas, et see kehtib üldiselt kõigile gaasidele, kaasa arvatud normaaltingimustes vedelal kujul esinevate ainete aurudele. Ta täheldas ka, et see seadus ei kehti gaaside keemistemperatuurist üksnes mõne kraadi võrra kõrgemate temperatuuride juures.

Charles'i seadus jätab mulje, et kui temperatuur läheneb absoluutsele nullile, siis läheneb ka gaasi ruumala nullile.

Muidugi ei kehti see reaalsete gaaside puhul. Kui ükskõik missugust reaalselt gaasi piisavalt jahutada, siis ta veeldub, kui temperatuur langeb tema **keemistemperatuurini**, mis on igal gaasil erinev. Seetõttu kehtib Charles'i seadus reaalsele gaasile üksnes keemistemperatuurist kõrgematel temperatuuridel.

Gay-Lussac püüdis kindlaks määrata temperatuuri, millel **ideaalse gaasi ruumala peaks nulliks muutuma.**

Ta sai selleks **-266,66 °C**, mis langeb suhteliselt hästi kokku tänapäevase väärtusega **-273,15 °C**.

Esimesena arutles minimaalse temperatuuri võimalikkuse üle **Robert Boyle 1665** aastal.

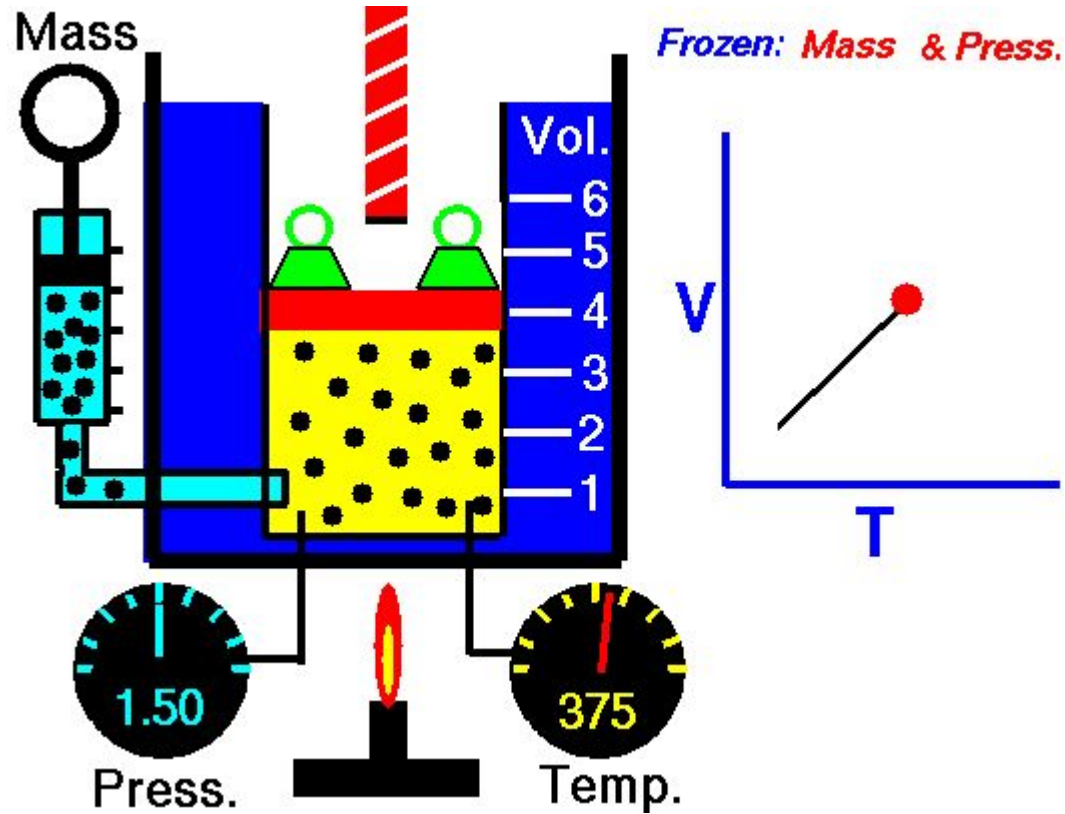
Esimesena püüdis absoluutse nulltemperatuuri väärtust määrata Guillaume Amontons 1702. a. ja sai selle väärtuseks **-240 °C**. Lord Kelvin määras aastal **1852** temperatuuriks, millel Charles'i seaduse järgi peaks gaaside ruumala nulliks muutuma ja sai selleks **-273,22 °C**, kuid ei seostanud seda suurust absoluutse nulliga. **Alles Ludwig Boltzmann näitas 1870, et need kaks langevad kokku.**

Absoluutse nulli mõiste sõnastamise eelduseks oli asjaolu, et temperatuuri tõusul ühe kraadi võrra suureneb selle ruumala $1/273$ võrra.

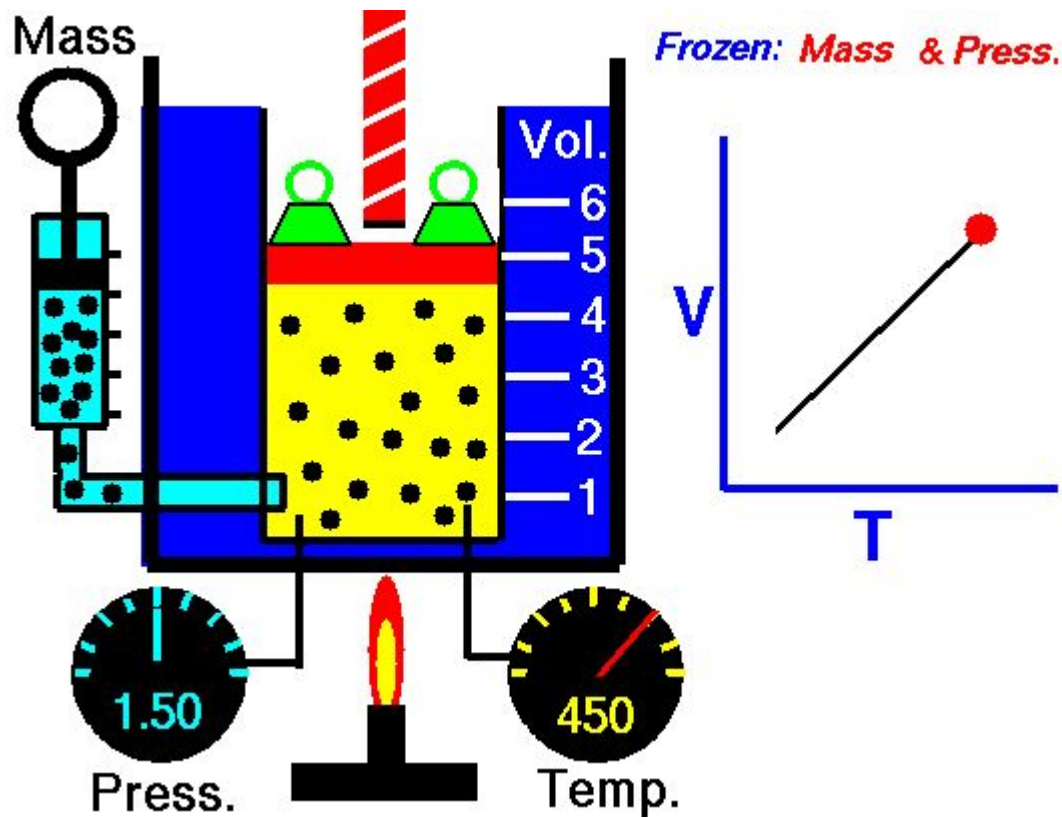
NB! Absoluutse nulli olemasolu eelduseks on asjaolu, et gaasi ruumala ei saa ühelgi variandi puhul muutuda negatiivseks.

Ideaalne gaas (selline gaas mida ei ole olemas ega saagi olemas olla, kuid mille mõiste aga annab võimaluse tuletada seoseid gaaside käitumisest ning on heaks mudeliks õppetöös) **seevastu oleks kokkusurutav kuni mahuni 0, kuna kokkuleppeliselt ideaalse gaasi osakesed on mõõtmeteta (tegemist oleks nn. punktmassidega).**

Charles'i ja Gay-Lussacy seadus skeemil.



Charles'i ja Gay-Lussacy seadus.



Eelnevatest tuleneb **OLEKUVÕRRAND** ja see on olekuparameetrite vaheline seos. Ideaalse gaasi **olekuvõrrandi** tuletas 1834. a. Prantsuse Teaduste Akadeemia liige Benoit Pierre Clapeyron.

Selle sõnastus: **antud gaasikoguse rõhk ja ruumala korrutis jagatud absoluutse temperatuuriga on jääv suurus.**

Valemina:

$$P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2 = \text{const}$$

GAY-LUSSAC'I SEADUSE kohta kirjapandut kokku võttes – seadusele on autoreid palju, 18. saj lõpp ja 19. saj algus olid ajad kus gaaside uurimisega tegeleti Euroopas palju ja võimatu oli siis ning on ka praegu raske leida seda viimast ajaloolist tõde, kes seaduspärasuste kirjeldamise võidujooksus esimene oli. Järgnevad aastakümned lisasid gaaside käitumise uurimisele kindlama füüsikalis-keemilise aluse ja vaidlused prioriteedi osas on muutunud ajalooks.

GAY-LUSSAC'I SEADUS on ideaalse gaasi tasakaaluprotsessi kirjeldav katseliselt avastatud (empiiriline) seadus, mis kehtib tingimustel, kui protsess kulgeb jääval rõhul ja gaasi mass on jääv.

Selle sõnastus: jääval rõhul on gaaside **ruumipaisumistegurid** ühesuurused ja võrduvad $1/273(^{\circ}\text{C})^{-1}$.

Absoluutse temperatuuriskaala kasutamisel omandab
Gay-Lussac'i seadus nüüdisajal kasutatava kuju

$$V_1/V_2 = T_1/T_2'$$

kui

$$P = \text{const}$$

ja

$$m = \text{const}$$

Seaduse sõnastus: **jääval rõhul on antud gaasikoguse
ruumala võrdeline absoluutse temperatuuriga.**

Seaduse avastaja tiitel on “teadusauhindade” võidujooksus
omistatud Prantsuse Teaduste Akadeemia liikmele Joseph
Louis Gay-Lussac'ile 1802. a.

Gaaside käitumise seaduspärasuste uurimine ja kirjeldamine
aga jätkus.

Peterburi Teaduste Akadeemia liige **Dimitri Mendelejev** teisendas Clapeyroni võrrandit nii, et poleks vaja arvutada Clapeyroni võrrandis olevat konstandi väärtust igal üksikjuhul. **Mendelejevi-Clapeyroni** võrrand avaldub kujul:

$$PV = m/MRT,$$

kus **P**, **V**, **T** on ideaalse gaasi olekuparameetrid, **m** gaasi mass, **R** – universaalne gaasikonstant, molaarmass **M** (kg/mol).

Ideaalse gaasi rõhk on võrdeline molekulide kontsentratsiooniga ja absoluutse temperatuuri korrutisega (kus võrdeteguriks on Boltsmanni konstant. Valemina:

$$P = knT$$

UNIVERSAALNE GAASIKONSTANT (R)

on üks fundamentaalsetest füüsikakonstantidest ning näitab, kui suure **töö** teeb isobaarilises protsessis **üks mool** ideaalset gaasi, kui selle **temperatuur** tõuseb **ühe kelvini** võrra.

Seega on universaalne **gaasikonstant R** **töö mõõt** – määratletud **1 mooli** **ideaalse gaasi paisumistöö** **kaudu**.

Universaalse gaasikonstandi SI-ühik on **džaul kelvin-mooli** kohta

$$[R] = 1 \text{ J/K}\times\text{mol}$$

ja R suurus SI-süsteemi ühikutes

$$R = 8,31 \text{ J/K}\times\text{mol}$$

R universaalsus omakorda tuleneb Avogadro seadusest.

Kordamiseks.

Avogadro seadus: antud temperatuuril ja rõhul sisaldavad võrdsed gaasi ruumalad võrdse arvu osakesi (molekule või aatomeid).

Eelnevast tuleneb, et kui 1,00 dm³ hapnikku 100 kPa ja 300⁰ K juures sisaldab sama arvu molekule kui samades tingimustes teised gaasid samal rõhul ja temperatuuril (CO₂, N₂, jt),

siis

molekulide arvu kahekordistamisel, kuid säilitades temperatuuri ja rõhu endistena, suureneb gaasi maht kahekordseks. Seega on Avogadro seaduse kohaselt gaasi ruumala (V) ja gaasiosakeste arv (n) lineaarvõrdelises seoses.

Gaaside põhiseadused.

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{P^0 V^0}{T^0}$$

R- universaalne gaasikonstant
R = 8.314 J/mol× K

$$\frac{P V}{T} = \text{const} = R$$

R = 0.082 atm× L/mol× K
R = 62400 mm Hg× cm³/mol× K

Kui ühikuteks on rõhk P [Pa]; mass m [g]; moolide arv n [mol], ruumala V [m³]; temperatuur T [K] siis R = 8.314 J/mol× K ja kehtib seos:

$P V = n R T$ so. ideaalgaasi olekuvõrrand ka Clapeyroni-Mendelejevi võrrand
ehk

$$P V = \frac{m}{M} R T$$

Ideaalse gaasi rõhk on võrdeline molekulide kulgliikumise keskmise kineetilise energiaga

$$E = \frac{2}{3} k \times T$$

ja

seega - gaasimolekuli keskmine energia on võrdeline absoluutse temperatuuriga.

Kusjuures **k** on
BOTZMANNI KONSTANT.

k on universaalse gaasikonstandi (**R**) ja Avogadro arvu jagatis.

Definitsioonivalem, **$k = R/N_A$** . **Botzmanni konstandi**
SI-ühik on üks džaul kelvini kohta.

$$[k] = 1 \text{ J/K.}$$

SI ühikutes:

$$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K.}$$

Boltzmanni konstant seob energiaühikutes mõõdetavat temperatuuri Kelvinites mõõdetava temperatuuriga.

Seletus Boltzmanni konstandi asjus.

Iga kuupsentimeeter gaasi sisaldab 30 miljardit molekuli. **Boltzmanni (1844 - 1906) konstant määrab kindlaks kui palju muutub gaasi molekuli liikumise keskmine kineetiline gaasi temperatuuri muutumisel 1^o võrra - ergides kraadi kohta.**

Boltzmanni konstant

K on $1,38 \times 10^{-16}$ erg/kraad.

Seega on molekulide liikumisenergia:

$$**$E = \frac{2}{3} KT.$**$$

Ja veelkord kokkuvõtvalt - Boltzmanni konstant on füüsikaline konstant, mis seob omavahel aineosakese energia ja aine temperatuuri.

$$E_M = i/2 \times k \times T$$

E_M on molekuli keskmine kineetiline energia;

i on molekuli liikumise vabadusastmete arv;

k on Boltzmanni konstant;

T on absoluutne temperatuur)

Boltzmanni konstant saadakse universaalse gaasikonstandi jagamisel **Avogadro arvuga**.

$$k = R/N_A = 1,3806504(24) \times 10^{-23} \text{ J} \times \text{K}^{-1}$$

$$k_B = 1,380\ 648\ 52(79) \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$= 8,617\ 3303\ (50) \cdot 10^{-5} \text{ eV/K.}$$

Ludwig Eduard Boltzmann

20. veebruar, 1844 (Viin) – 5. september 1906
(Duino, Itaalia).



Temperatuur on gaasi molekulide kaootilise liikumise intensiivsuse mõõt – seega on soojusliikumine ja temperatuur keskmise kineetilise energia mõõt.

Ka süsteemides kus Browni liikumine on jälgitav, on osakeste keskmine kineetiline energia võrdeline absoluutse temperatuuriga. Kuna aga Browni liikumist jälgida võimaldatavates süsteemides on osakesed suuremad, on ka nende liikumine aeglasem.

Kineetiline energia on ruutsõltuvuses molekulide liikumiskiirusest. Seega, kui osakesed on $10\times$ suurema massiga, siis kahanevad nende liikumiskiirused võrdeliselt ruutjuurega 10-dest, s.o. 3,3 korda.

NB! JA VEEL üks KORD:

**Temperatuur on gaasi
molekulide kaootilise liikumise
intensiivsuse mõõt – seega on
soojusliikumine ja temperatuur
osakeste keskmise kineetilise
energia mõõt.**

NB! JA VEELKORD:

**Kineetiline energia on
ruutsõltuvuses molekulide
liikumiskiirusest.**

**Seega, kui osakeste, mille mass on
10× suurem, siis kahanevad nende
liikumiskiirused võrdeliselt
ruutjuurega
10-dest, s.o. 3,3 korda.**

Gaasi rõhk – nende arv ruumalas ja nende liikumiskiiruse keskmine kineetiline energia on **E** .

Viimane on aga seotud **Boltzmanni konstandi k** kaudu ja gaasi temperatuuriga **T** . Seega on gaasi rõhk on kolme suuruse – molekulide kontsentratsiooni, Boltzmanni konstandi ja absoluutse temperatuuri korrutis – see ongi gaaside molekulaarteooria põhivõrrand

$$P = n \times k \times T.$$

k võimaldab arvutada gaasi soojusmahtuvust – see on soojushulk, mis on vajalik gaasi temperatuuri tõstmiseks 1° võrra, difusiooni arvutamiseks, vaata selle seost temperatuuriga.

1 cm³ gaasis on normaaltingimustel **2,68x10¹⁹** molekuli. See on Loschmidti arv – sellest populaarsem on **22,7 (22,4** standarttingimustes) liitrit mooli kohta – **Avogadro arv** – seal olev gaasi mass – molekulide kogumass on võrdne nii mitme grammiga, kui mitu ühikut on gaasi molekulmassis – gramm-molekul – ehk üks mool gaasi.

Kuna keemia huvifääris vaadeldakse osakesi (molekule), siis on lihtsam tegeleda mitte grammide ja kilogrammidega, vaid **moolidega**. Seepärast kasutatakse ka **Boltzmanni konstandi korrutist Avogadro arvuga** – see näitab mõju mitte ühele molekulile, vaid ühele moolile – see on universaalne gaasikonstant ***R***.

Seega R väärtus on

$$(1,38 \times 10^{-16}) \times (6,02 \times 10^{23}) = \\ = 8,31 \times 10^7 \text{ J/kraad} \times \text{mool.}$$

See on kõikide gaaside jaoks universaalne konstant.

R – kirjeldab seda kui palju muutub 1 mooli gaasi kõigi molekulide keskmine soojusliikumise energia gaasi temperatuuri muutumisel 1° võrra.

Seega võib Boltzmanni konstanti käsitleda universaalse gaasi konstandina ühe molekuli kohta. See ühendab ja üldistab Boyle-Mariotte, Gay-Lussaci ja Charlesi seadused Claperont-Mendelejevi võrrandiks.

VEEL ÜKS KORD!

UNIVERSAALNE GAASIKONSTANT (R) on üks fundamentaalistest füüsikakonstantidest.

Universaalne gaasikonstant R näitab, kui suure töö teeb isobaarilises protsessis üks mool ideaalset gaasi, kui selle temperatuur tõuseb ühe kelvini võrra.

Universaalse gaasikonstandi SI-ühik on džaul kelvin-mooli kohta

$$[R] = 1 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

SI-s

$$R = 8,31 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

R universaalsus omakorda tuleneb Avogadro seadusest.

Gaaside universaalkonstandi **R** väärtusi erinevates ühikutes.

Table 1.1

The gas constant in various units

$R =$	8.314 47	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
	8.314 47	$\text{dm}^3 \text{kPa K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
	$8.205 74 \times 10^{-2}$	$\text{dm}^3 \text{atm K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
	62.364	$\text{dm}^3 \text{Torr K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
	1.987 21	$\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

$$1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$$

The text's website contains links to online databases of properties of gases.

Ja veelkord - gaaside põhiseadused.

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{P^0 V^0}{T^0}$$

R- universaalne gaasikonstant

$$R = 8.314 \text{ J/mol} \times \text{K}$$

$$R = 0.082 \text{ atm} \times \text{L/mol} \times \text{K}$$

$$R = 62400 \text{ mm Hg} \times \text{cm}^3/\text{mol} \times \text{K}$$

$$\frac{P V}{T} = \text{const} = R$$

Kui ühikuteks on rõhk P [Pa]; mass m [g]; moolide arv n [mol], ruumala V [m³]; temperatuur T [K] siis $R = 8.314 \text{ J/mol} \times \text{K}$ ja kehtib seos:

$P V = n R T$ so. ideaalgaasi olekuvõrrand ka
Clapeyroni-Mendelejevi võrrand
ehk

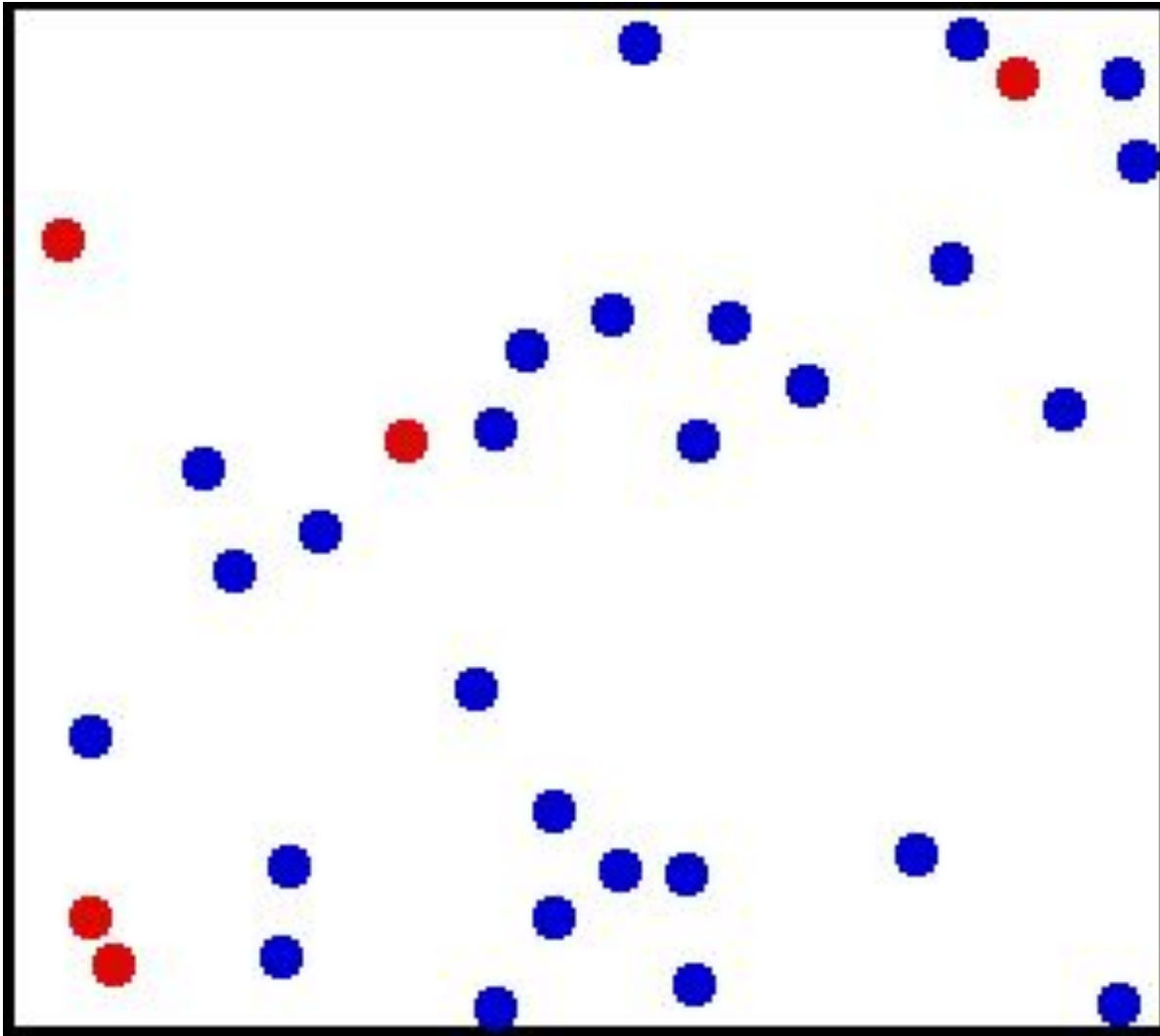
$$P V = \frac{m}{M} R T$$

Kokkuvõtvalt gaaside seadused - ideaalgaasi seadus on olekuvõrrand – seos mis näitab kuidas **gaasi rõhk on määratud tema temperatuuri, ruumala ning hulga kaudu.** Hüpoteetilist gaasi, mis neil tingimustel allub ideaalgaasi olekuvõrrandile, nimetatakse **ideaalgaasiks.** See tähendab muidugi hüpoteetilist ainet, mis koosneb punktmassidest Kõik reaalgaasid alluvad seda täpsemini olekuvõrrandile, **mida madalam on rõhk.** Seepärast nimetatakse olekuvõrrandit ka piiriliseks seaduseks, mis kehtib rangelt vaid piiritingimustel, sest rõhul langemisel on gaasiosakeste omaruumala mahu suhe gaasi mahtu väheneb.

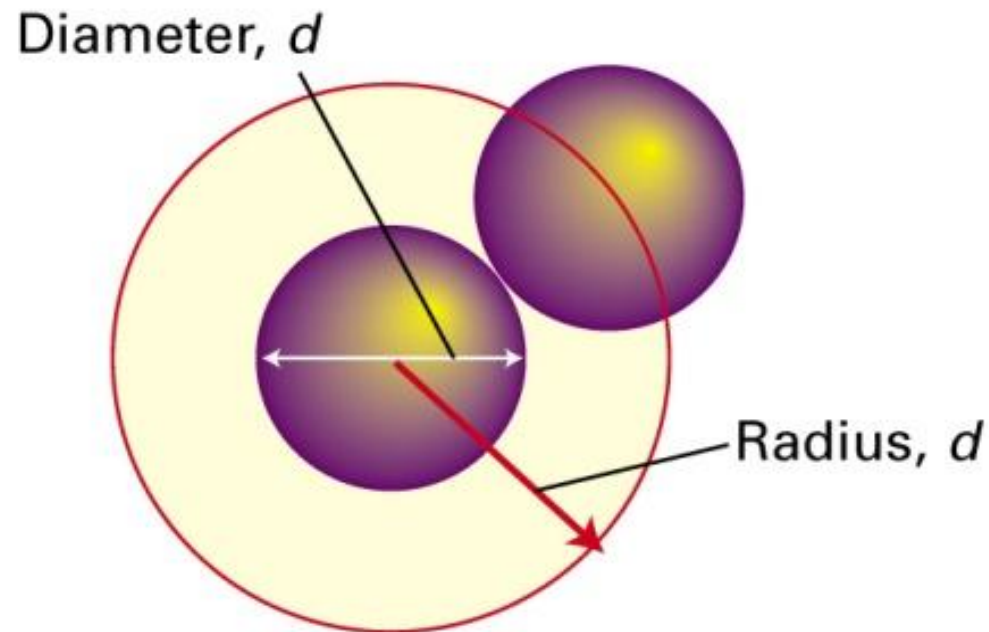
Kuid looduses on meil tegemist reaalgaasidega, gaasidega mille molekulidel on omaruumala ja molekulide vahel on vastasmõjud.

Gaas erineb ideaalsest seda enam, mida madalam on temperatuur (sest nii saavad tugevamalt esile tõusta molekulivahelised mõjud) ja mida kõrgem on rõhk.

Ideaalgaaside võrrandid annavad aga siiski praktikas rakendatava lähenduse reaalgaaside käitumisele igapäevaelus ja nn tavatehnikas rakendatavates tingimustes st. tingimustes, kus ei rakendata ülisuuri rõhke ning väga kõrgeid ja madalaid temperatuure.

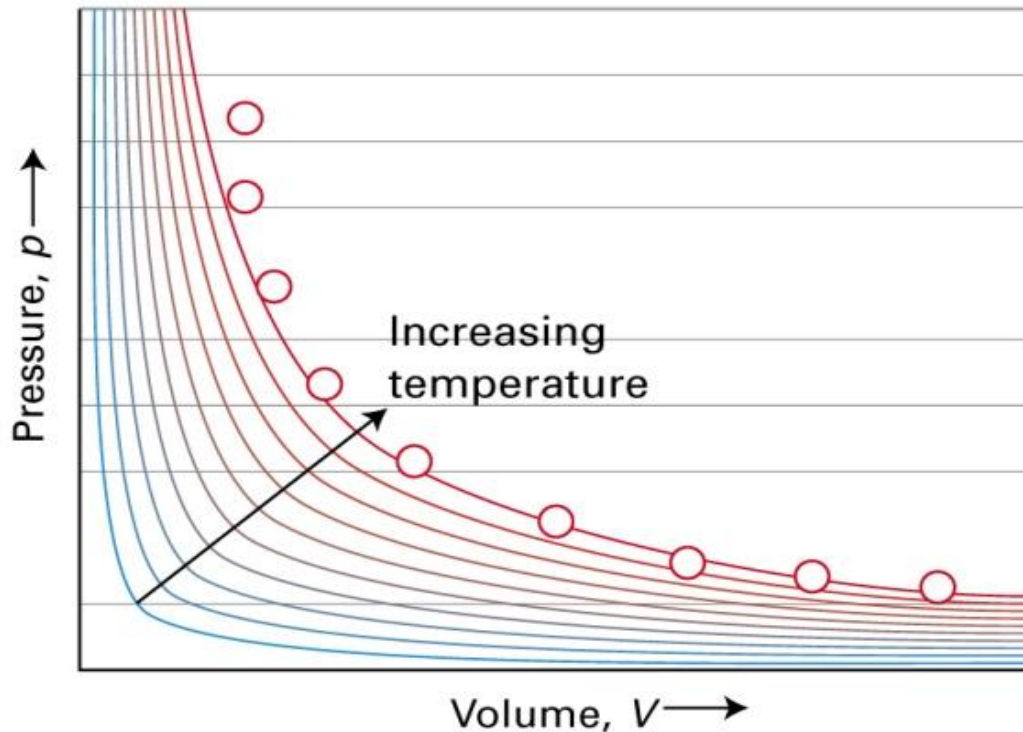


Gaasiosakeste omaruumala – πd^2



Gaasi ruumala ja rõhu vaheline seos erinevatel temperatuuridel.

Temperatuuri tõusuga ühtib seos paremini Boyle'i seadusega - kõrgemal temperatuuril on gaasiosakeste omavaheline mõju avaldub osakeste suurema kineetilise energia taustal nõrgemini – temperatuuri mõju kõrvalekaldele ideaalsete gaaside seadustest.



Gaasimolekulide omaruumalasisid.

Table 1.3

Collision cross-sections of atoms and molecules

Species	σ/nm^2
Argon, Ar	0.36
Benzene, C ₆ H ₆	0.88
Carbon dioxide, CO ₂	0.52
Chlorine, Cl ₂	0.93
Ethene, C ₂ H ₄	0.64
Helium, He	0.21
Hydrogen, H ₂	0.27
Methane, CH ₄	0.46
Nitrogen, N ₂	0.43
Oxygen, O ₂	0.40
Sulfur dioxide, SO ₂	0.58

1 nm² = 10⁻¹⁸ m².

Ja veel – eelneva selgitamiseks, meenutame, et gaasi olekuvõrrand seob gaasi koguse (n), rõhu (p), ruumala ja temperatuuri (T) gaasi olekuvõrrandisse. Meenutame veel, et universaalse gaasikonstandi väärtus on

$$R = 8,31 \text{ J/K}\times\text{mol.}$$

Seega

$$pV = m/MRT = nRT \text{ ning eelnevast}$$

$$pV : nRT = 1$$

Seega saadud jagatis on võrdne ühega seni kuni gaas käitub vastavalt ideaalgaasi mudelile. Reaalsete gaaside uurimisel ilmnevad aga suhtest 1 mitmed kõrvalekalded eelpooltoodud põhjustel.

Ja siit, märkus ideaalse gaasi ja reaalse gaaside kohta. Seega - lähtudes sellest, et ideaalgaas koosneb vaid **punktmassidest**, mis omavahel ei interakteeru peaks vastavalt kehtima juba eelpooltoodud seos:

$$pV = nRT, \text{ ning selle teisendus}$$

$$pV/nRT = 1$$

Toodud suhte erinevus 1-st näitabki seda, et tegemist on gaasiga kus osakestel on mass ja nende vahel vastastikmõju. Reaalse gaasi tarvis on toodud võrrandit püütud siluda,... vt. järgmine slide.

Reaalse gaasi tarvis on toodud võrrandit püütud siluda, silujatest tuntuim meile juba varem teatud van der Waals, kelle nime kannab ka lisakoeffitsentidega võrrand.

$$(p + n^2 \times a/V^2)(V - nb) = nRT,$$

Milles näeme hulgaliselt „parandusi“ – konstant „**a**“ kirjeldab molekulidevahelisi mõjusid ja „**b**“ molekulide ruumala.

Seega - soovid ja looduse „parandused“ on ebakindlad, haljas on aga ikka elupuu oks.

MOLEKULAARJÕUD on jõud, millega molekulid teineteist vastastikku mõjutavad.

Molekulaarjõud on elektromagnetilise olemusega – molekulidevaheline vastastikmõju oleneb jõutsentrite vahelisest kaugusest seoses:

$$F \approx (1/r^9 - 1/r^7),$$

kus esimene liige väljendab molekulidevahelise tõukejõu sõltuvust kaugusest, teine liige molekulidevahelise tõmbejõu sõltuvust kaugusest.

Molekulaarjõu mõjupiirkond ei ulatu oluliselt naabermolekulidest kaugemale. See tähendab, et iga molekul mõjutab vaid kindlat hulka teisi molekule. Molekulaarjõu tunnuseks on küllastuvus.

Võrrandist nähtub, et **tõukejõud** on **100×** väiksema ulatusega kui seda on **tõmbejõud** vastavalt

$1/r^9$ ja **$1/r^7$** – viimane asjaolu ongi põhipõhjuseks, et vedelikud “seisavad koos” (moodustub **kondenseeritud faas**, vt. 6. loeng) ja **tahkised** on **tahkised**. See on samuti põhjuseks, miks reaalsete gaaside käitumine **kaldub kõrgete rõhkude korral oluliselt kõrvale (ideaalsete) gaaside põhiseaduste järgi arvutatavast.**

Vedeliku molekulid püüavad ruumis paigutuda suuremal või vähemal määral korrapäraselt (**tõukejõud on 100× väiksema ulatusega kui seda on tõmbejõud vastavalt $1/r^9$ ja $1/r^7$ jõutsentrite vahelisest kaugusest ning gaasid jaotuvad ruumis laiali**) vastavalt oma polaarsusele – püüavad osakesed luua ajutisi tasakaaluseisundeid – moodustuvad väikesed kristallvõreolised sruktuurid – vt. eespool vee assotsiaadid $(\text{H}_2\text{O})_n$.

Seos - tõukejõud on gaasides 100× väiksema ulatusega kui seda on tõmbejõud ehk vastavalt $1/r^9$ ja $1/r^7$ jõutsentrite vahelisest kaugusest ning nii gaasid jaotuvadki ruumis laiali – on näide sellest kui ühtsed on printsiibid looduse ülesehitusel – meenutage looduse fundamentaalsetest jõududest – tugevad tuumajõud mõjuvad **1000x** väiksemale kaugusele kui nõrgad tuumajõud ja nii seisvadki aatomituumad koos ning omakorda on molekulidevahelised orientatsioonijõud ja dispersioonijõud mõjuulatused vahekorras $1/r^3$ ja $1/r^6$ molekulide vahekaugusest ehk erinevus on 1000-de kordne ja nii on loodud eeldus ainete konditsioneeritud faaside tekkeks.

VEDELIKES ON:

molekulidevahelised kaugused aines võrreldavad molekulide mõõtmetega - vedel agregaatolek;

Molekule pole võimalik tavatingimustes kokku suruda;

Vedelikel on samasugune mahupüsivus nagu tahkistel;

Vedelikes on eristatav nn. lähistruktuur- korrapärase struktuuriga molekulirühmad, näiteks vesi, jää;

Temperatuuri tõustes vedelikes molekulide soojusliikumine intensiivistub, struktuurielementide püsivus langeb ja **keemistemperatuuride lähedal muutuvad vedelikud sisestruktuurilt amorfseteks.**

Polaarsete molekulidega vedelikud,

annavad vedelikke, kus moodustuvad **assotsiaadid** (vedelikuosakeste klastrid).

Assotsieerunud vedelikud - vesi, orgaanilised happed, alkoholid jt. (st. vedelikke pole võimalik tavatingimustes kokku suruda seetõttu, kuna molekulidevahelised tõmbejõud (need kujunevad vedeliku molekulide polaarsuse tulemusel) “**suruvad**” vedeliku ise kokku – vedelikes kujuneb selle tulemusel **siserõhk**).

Seega on vedelikud ained, mis omandavad raskusjõu mõjul voolavuse.

Voolavus on vedelike omadus muuta oma väliskuju (võtta anuma kuju) see on tingitud pidevast molekulide ümberpaiknemisest soojusliikumise tagajärjel. Raskusjõu mõjul toimub molekulide suunatud liikumine.

Üldiselt on vedelike omadused:

- omandavad anuma kuju;**
- ei täida osaliselt täidetud anumad ühtlaselt;**
 - ei pruugi seguneda omavahel;**
 - on väga vähe kokkusurutavad.**
- on amorfsed ja isotroopsed s.o. ühetaoliste omadustega igas suunas.**

Gaaside ja küllastamata aurude sarnasus vihjab võimalusele, et gaasid kujutavad endast vedelike küllastamata aure, mida on võimalik muuta küllastunud auruks ja edasi veeldada.

Selleks on kaks viisi – **kokkusurumine** ja **jahutamine** s.t. luuakse tingimused selleks, et osakestevaheline külgetõmbejõud muutuks valdavaks soojusliikumise suhtes.

Ja veelkord – vedelikest -

vedelike molekulid asetsevad üksteisele palju lähemal kui gaasi molekulid ja seetõttu ei välju vedeliku molekulid oma korrapäratul soojusliikumisel. kohesioonijõudude mõjupiirkonnast

(VEELKORD - **NB!** $1/r^9$ ja $1/r^7$ jõutsentrite vahelisest kaugusest – vahe on **100×**).

Seepärast on vedelikel vedelas faasis (kondenseerunud faasis) alati kindel ruumala.

Kokkuvõte agregaatolekutest.

AGREGAATOLEK on aine olekuvorm, mille määravad molekulide soojusliikumise iseärasused. Agregaatolek sõltub välistingimustest, peamiselt rõhust ja temperatuurist. Tavaliselt eristatakse kolme agregaatolekut: gaasilist, vedelat ja tahket.

Kui molekuli **soojusliikumine keskmine kineetiline energia** $E = 3/2kT$ on palju suurem kui **molekulide vastastikmõju potentsiaalne energia** U_0 . Seetõttu **liiguvad molekulid kaootiliselt ja aine on gaasilises olekus.**

Seega, kui $U_0 \gg E$, siis saavad molekulid vaid võnkuda tasakaaluasendi ümber, kuid tasakaaluasendit muuta ei saa ja tulemuseks on aine tahke olek.

Kui $U_0 \approx E$ on tegu vedelikuga, millel on ühiseid omadusi nii gaasi kui tahkisega. Aine võib esineda kõigis kolmes agregaatolekus.

Välistingimuste muutumisel toimub agregaatolekute muutumine. Agregaatolekute muutumisel muutub molekulide paigutuse liik (kaugkorrastatus, lähikorrastatus, statistiline kaos).

Molekulide kontsentratsioon gaasis on tunduvalt väiksem kui **vedelikus**, kuid molekulide kontsentratsioon tahkises on umbes sama suur kui vedelikus.

Gaasi suur kokkusurutavus seletub molekulide hõreda paigutusega, vedeliku ja tahkise väike kokkusurutavus, aga molekulide tiheda paigutusega – s.t. molekulid suruvad tahkises kokku osakestevahelise tõmbetungid s.t. aine, tahke ja vedel, **“suruvad ennast ise kokku”**.

Järeldus eelnevast:

auru ja gaasi vahel puudub põhimõtteline erinevus ja kõiki gaase on võimalik veeldada, kui selleks kasutada vastavatest kriitilistest temperatuuridest madalamaid temperatuure – s.t. vähendada nende soojusliikumise kineetilist energiat määrani, kus molekulide käitumist hakkaks määrama nende vastastikune potentsiaalne energia
ehk

temperatuur peab olema piisavalt madal selleks, et osakeste keskmisest kineetiline energia oleks väiksem kui seda oleks vaja osakestevaheliste külgetõmbejõudude ületamiseks.

KRIITILINE TEMPERATUUR (T_k)

on temperatuur, mille korral kaob erinevus vedeliku ja sellega dünaamilises tasakaalus oleva auru füüsikaliste omaduste vahel.

Kriitilisel temperatuuril on vedeliku tihedus võrdne sellega dünaamilises tasakaalus oleva küllastunud auru tihedusega.

Kriitilisest temperatuurist kõrgemal temperatuuril ei ole võimalik gaasi veeldada, kuna vedeliku osakeste soojusliikumine on piisav selleks, et ületada molekulidevahelisi tõmbejõude ja mille toimimine osakeste vahel on eelduseks vedeliku moodustumisele.

SEEGA -

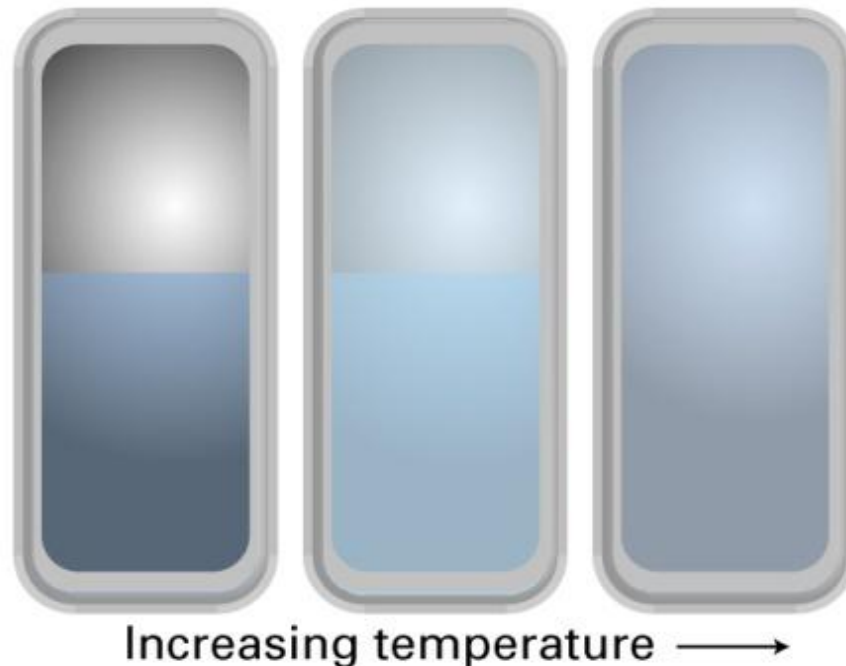
osakeste soojusliikumise energia on kriitilisest temperatuurist kõrgemal temperatuuril nii suur, et rõhu suurendamisega saavutatavast osakeste lähendamisest ja nende vastastikmõju potentsiaalse energia suurendamisest ei piisa isegi lähikorrastatuse tekitamiseks, kaugkorrastatusest rääkimata.

Süsteemi entroopia on maksimumis.

Ühe mooli aine ruumala kriitilisel temperatuuril ja rõhul nimetatakse KRIITILISEKS MOOLRUUMALAKS.

Vedeliku kuumutamisel kinnises ampullis kaob mingi temperatuuril piir gaasilise faasi vedeliku faasi vahel – tegemist on kriitilise temperatuuriga. Vee kriitilise oleku parameetrid on 373°C ja 218 atm.

NB! Kolmandas ampullis puudubki piir vedeliku ja gaasi vahel.



Järgneval slidel on viiel tulbal

1.Aine.

2.Aine kriitiline temp ($^{\circ}\text{C}$).

3. Aine kriitiline temperatuur kelvinites.

4. Aine kriitiline rõhk atmosfäärides.

5. Aine kriitiline rõhk MPa-des.

s.t. – need on rõhud ja temperatuurid millest erinevatel tingimustel (kõrgem temperatuur ja väiksem rõhk) ained ei eksisteeri vedelikena.

<u>Argon</u>	-122.4	150.8	48.1	4.870
<u>Bromine</u>	310.8	584	102	10.340
<u>Chlorine</u>	143.8	417	76.0	7.700
<u>Fluorine</u>	-128.85	144.3	51.5	5.220
<u>Helium</u>	-267.96	5.19	2.24	0.227
<u>Hydrogen</u>	-239.95	33.2	12.8	1.297
<u>Krypton</u>	-63.8	209.4	54.3	5.500
<u>Neon</u>	-228.75	44.4	27.2	2.760
<u>Nitrogen</u>	-146.9	126.2	33.5	3.390
<u>Oxygen</u>	-118.6	154.6	49.8	5.050
<u>CO2</u>	31.04	304.1	72.8	7.377
<u>Xenon</u>	16.6	289.7	57.6	5.840
<u>Lithium</u>	2,950	3,223	65.2	6.700
<u>Mercury</u>	1,476.9	1,750	1,587	172
<u>Iron</u>	8,227	8,500		
<u>Gold</u>	6,977	7,250	5000	530
<u>Aluminium</u>	7,577	7,850		
<u>Tungsten</u>	15,227	15,500		
<u>Water</u>	373.936	647.096	217.7	22.059

KÜLLASTUNUD AUR on oma vedelikuga dünaamilises tasakaalus olev aur.

Küllastunud auru rõhk antud temperatuuril ei sõltu auru ruumalast.

Küllastunud auru rõhk suureneb koos temperatuuri tõusuga ja saavutab suurima väärtuse kriitilisel temperatuuril.

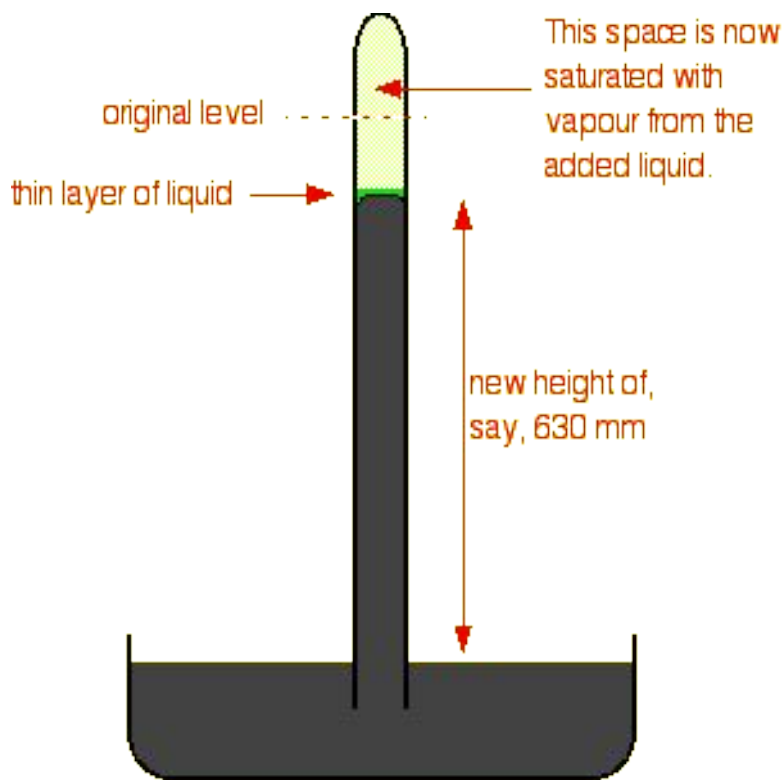
Aurustumissoojus väheneb, kui temperatuur tõuseb ja saab kriitilisel temperatuuril võrdseks nulliga.

Kinnises ruumis paikneb vedelik vedelikuna ja küllastunud auruna, tahke aine tahkisenä (näiteks jääna) ja samuti küllastunud auruna. Olekudiagramm kirjeldab rõhu sõltuvust temperatuurist aine erinevates olekutes.

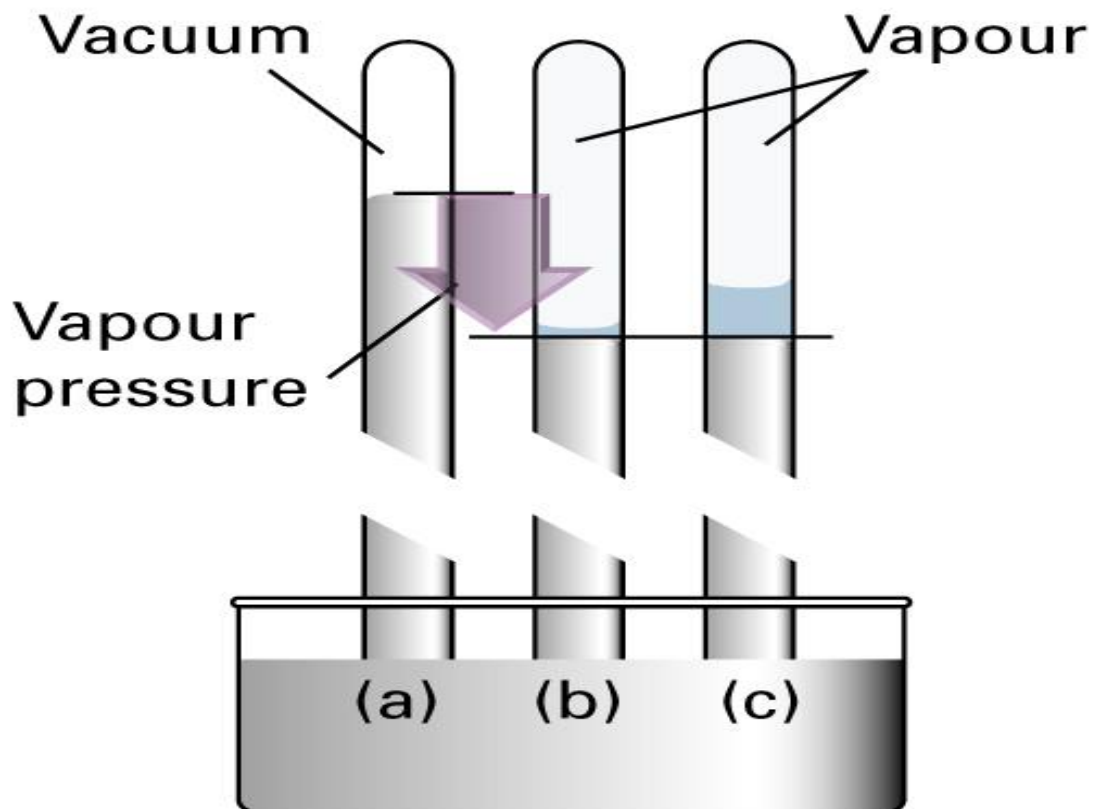
Küllastunud auru rõhk on rõhk, millel vedelik antud temperatuuril aurustub, **see tähendab - hakkab keema.**

Rõhu väärtus oleneb vedelikust ja selle temperatuurist.

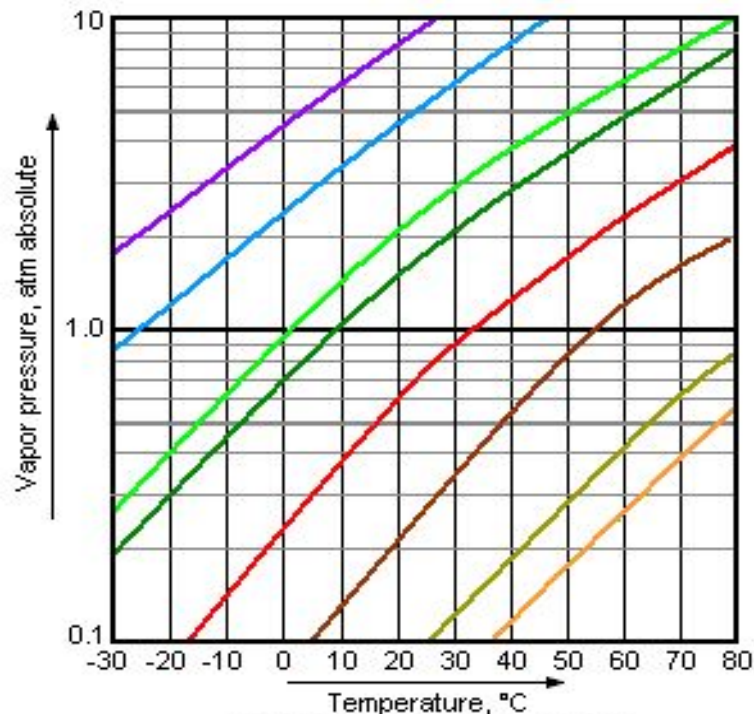
Vedelike **aururõhu** määramine elavhõbeda baromeetri abil – elavhõbeda pinnale on lisatud tilk uuritavat ainet – rõhu languse näit katsetemperatuuril vastab uuritava vedeliku aururõhule.



Küllastunud aururõhu suuruse leidmine – uuritav vedelik on õhukese kihina elavhõbedabaromeetris.
Baromeeter näitab küllastunud aururõhku antud temperatuuril – rõhk suureneb suunas **a** □ **c**



Küllastatud aururõhkude tabel – selle seos lenduva aine molekulide polaarsustega.

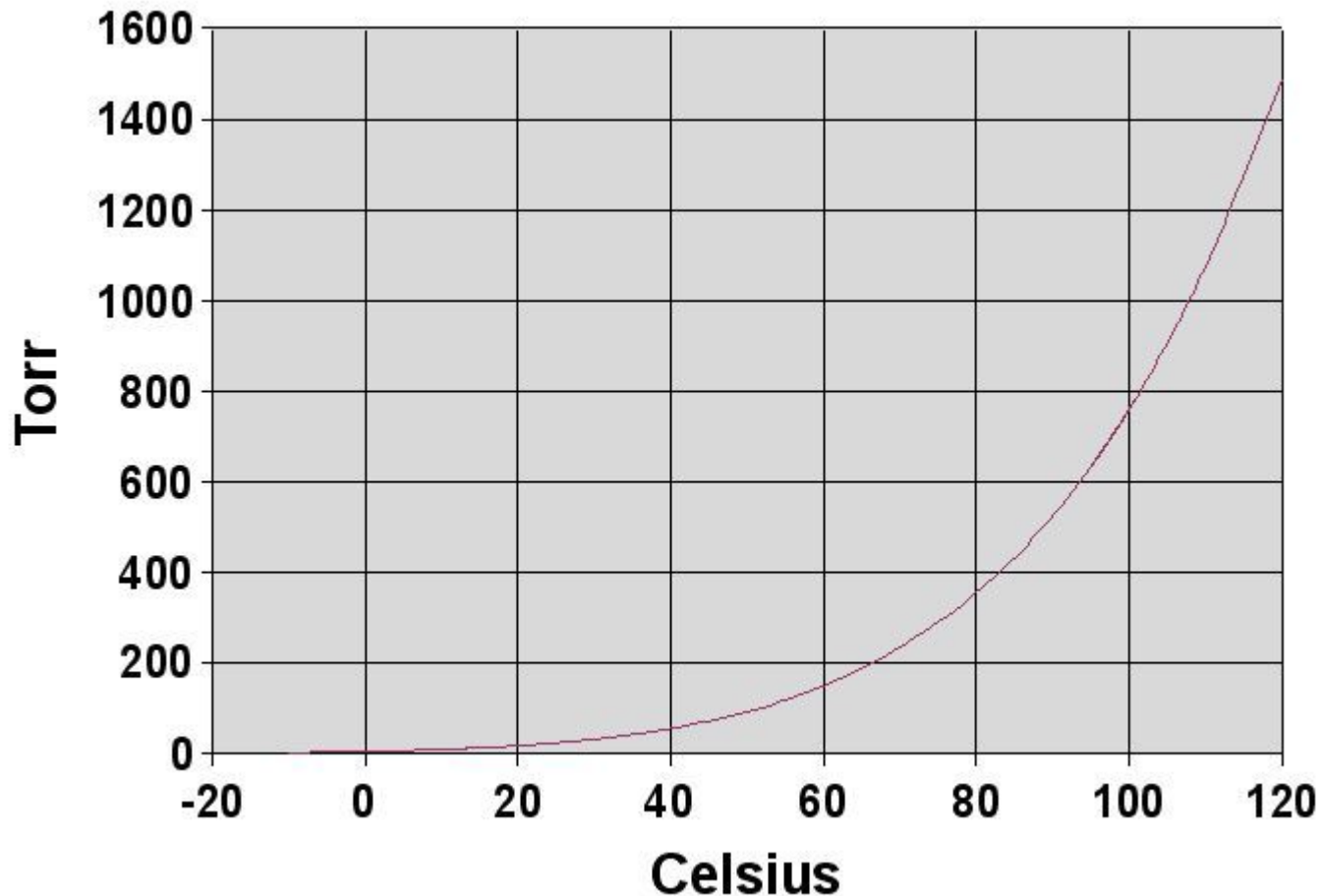


VAPOR PRESSURE CHART

Color code:

- | | |
|-----------------|----------------|
| Propane | Diethyl ether |
| Methyl chloride | Methyl acetate |
| Butane | Fluorobenzene |
| neo-Pentane | 2-Heptene |

Vee küllastatud aururõhkude graafik – aururõhu seos temperatuuriga.



Seega - temperatuuri tõustes küllastunud auru rõhk enamasti suureneb ja vastupidi.

Kui vedelik liigub-seguneb kiirelt, võib rõhk mingis süsteemiosas langeda alla küllastunud auru rõhku ja kuigi vedelik pole kuum hakkab ta keema ning vedelikus tekivad tühikud.

Tühikute teke on seotud vedeliku **rõhu** langemisega alla tema **aurumise kriitilist rõhku**. **Vedelik** aurustub ja vedelikus tekivad vedeliku auru mullid. Samuti võib madalal rõhul vedelikust eralduda temas lahustunud õhk. Õhu ja vedeliku auru mullid kaovad, kui rõhk vedelikus uuesti suureneb. Mullide tekkimine ja kadumine toimub suure **sagedusega**, kuni **1000** korda sekundis, see põhjustab vedelikus ja vedeliku piiripidadel lööke ning vibratsiooni.

Kavitatsioon (lad. keeles *cavum* – õõnsus, lohk, koobas) on nähtus, kui vedeliku (enamasti ülikiirel) voolamisel siserõhk langeb üksikutes kohtades alla nn. aurumise kriitilist rõhku. Neis kohtades tekivad tühikud – auru- või õhumullid -, mille täitumisel võib mõnes punktis tekkida omakorda **ülisuur rõhk**.

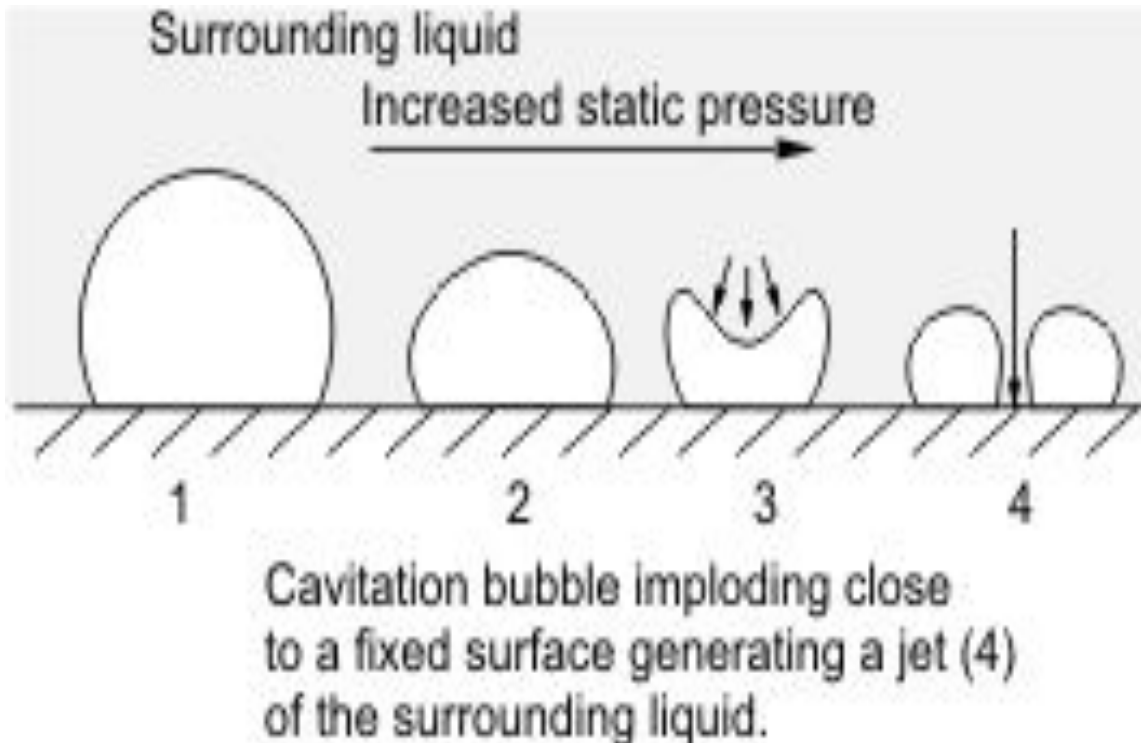
Loomulikult – mida suurem on **rõhk** ümbritsevas keskkonnas, seda väiksem on kavitatsiooni tekkimise tõenäosus ehk vedelike keemistemperatuur on seda kõrgem, mida kõrgem on rõhk. Seega kõrge rõhu all töötavates torudes ja meresügavustes liikuvate laevade vintidel on kavitatsiooni tekkimise oht väiksem.

Küll aga **metalli pinnaga** kokku puutudes tekitab kavitatsioon metalli pinnakihis pulseerivaid pingeid, mis põhjustavad **metalli väsimist ja kulumist**.

Kavitatsioonimullide kadumisel sööstab vedelik tekkinud tühikusse **kiirusega kuni 1000 m/s**. Samal ajal võib **rõhk** mulli täitva vedeliku servas tõusta kuni **100000 bar**. Kui sellise kiirusega liikuvad vedeliku osakesed põrkuvad metalli pinnaga, löövad nad sealt lahti väikeseid metalli osakesi, mis ongi kavitatsioonkulumise põhjuseks. Kavitatsiooniga kaasneb iseloomulik põrisev heli, mis hoiatab tekkinud kavitatsiooninähtuse eest (näiteks veetorude kõmisemine).

Laevanduses on taolise nähtuse tulemuseks aurumullide teke laeva kiirelt pöörleval vindil. Aurumullide lõhkemise tulemusel **hävinevad laeva vintide pinnad** ja vindi töö tekitab vees leviva heli mis on “vaenlase” poolt kergesti avastatav. Viimane on probleemiks allveelaevade (mis on ju tänapäeval ookeanis varjatult liikuvad raketiplatvormid) ehituses. **Allveelaevade vindid** on seetõttu suure diameetriga ja suure vindilabade arvuga ning töötavad **kavitatsiooni (müra) vältimiseks võimalikult madalatel pööretel.**

Kavitatsioonimullide teke ja rõhu jaotumine nendes.



Kavitatsioon laeva vindil.



Kavitatsioonist tingitud kahjustused laeva vindil.



Vene Klio klassi allveelaev dokis – tähelepanu **laeva vindile.**

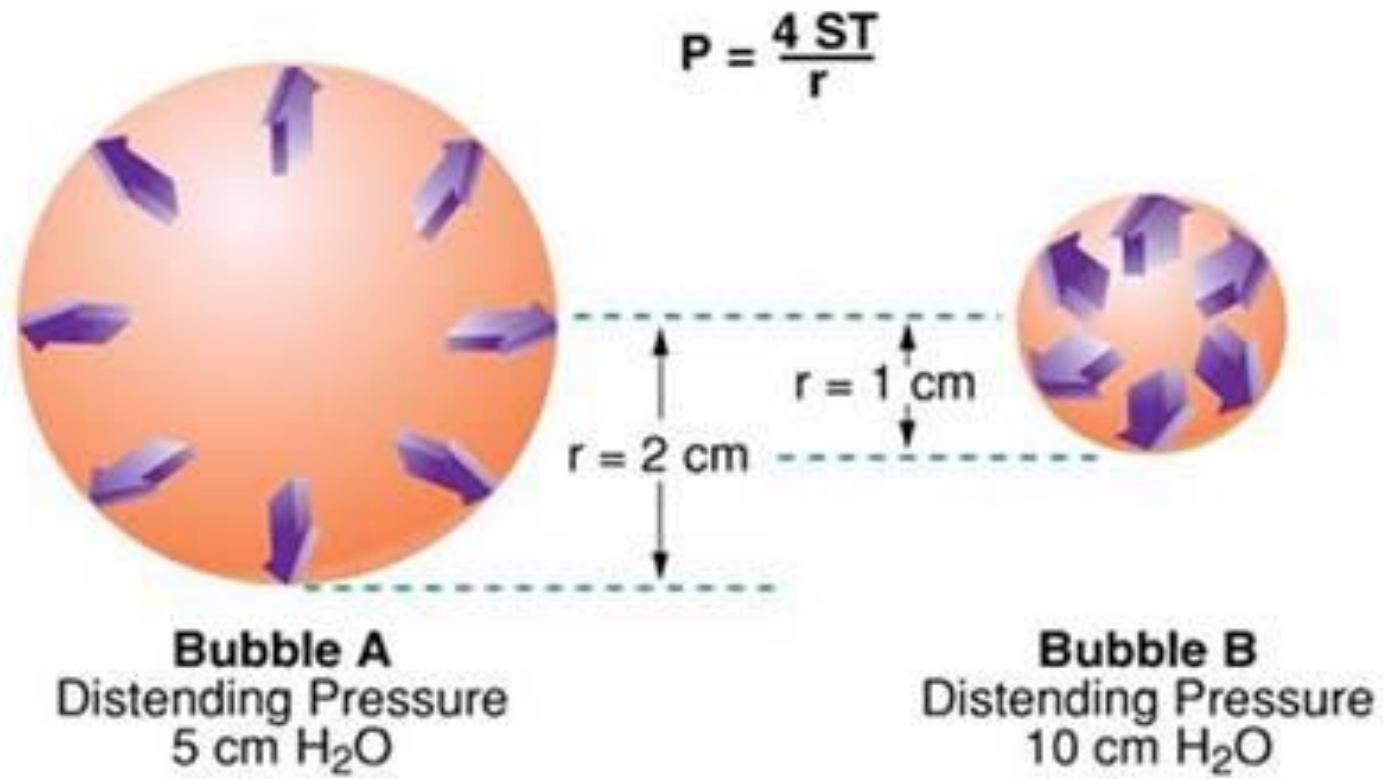


19. veebruar 2017.a.

157

Ja veel **allveelaevadest** – kuna tänased aatomallveelaevad on eelkõige sõjalised objektid – vee all liikuvad raketiplatvormid, siis on nad kavandatud liikuma varjatult. Seetõttu on laeva vaikne liikumine esmatähtis – sealhulgas ka vindil tekkida võiva kavitatsiooni vältimine suuretel koormustel. Tulenevalt **eelpooltoodust** on selge, et kavitatsioon tekkib seda kergemini, mida madalam on rõhk, sellest aga tuleneb otseselt – allveelaevad võimalikult sügavale – suurema rõhu piirkonda – seal on ka võimalik suurem kavitatsioonivaba koormus vindile, ehk suurem kiirus. Ja nii liiguvadki allveelaevad sügavustel **>500 meetrit** (rõhk **>50 kg/cm²**) ja rohkemgi ning seal vajadusel juba kiirusega **üle 35 sõlme s.t.**
ca 18 meetrit sekundis.

Gaasimulli (kavitatsioonimulli) suuruse vähenemine vastavalt rõhu (meres sügavuse) suurenemisele.



Squilla mantis – 20 cm vähilaadne (naksurkrevetlane – ***Alpheidae***) – kasutab oma saagi püüdmisel kavitasiooniefekti – tehes oma sõrgadega ülikiire klõpsu kiirendusega **10400 g (102,000 m/s²)** mis vastab 0.22 kaliibriga püstolikuuli kiirendusele, tekivad vees kavitasioonimullid – nende hetkmõju on saakloomale **1500 newtonit**. Selle tulemusel saakloomad muutuvad liikumisvõimetuks ja saavad saagiks ***S. mantisele***.



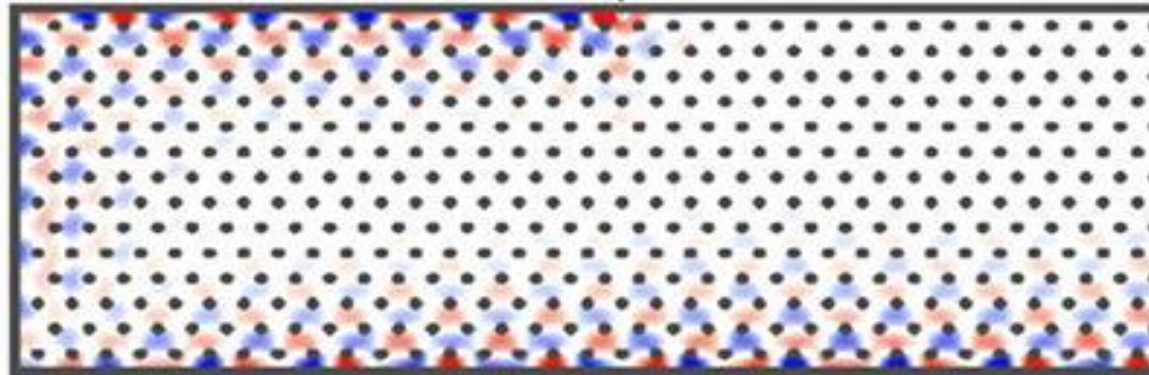
Selgituseks naksurkreveti asjus.

Kiire naksurkreveti sõrakilõps toimub mitte lihaste kiire kontraktsiooni tulemusel, vaid kreveti sõrg on eelnevalt „vinnastatud“ ning sõrapoolmed teevad liigutuse lihaste elastsus arvel sinna „vinnastamise“ käigus salvestatud energia kaudu sõrg sulgub **290 μ s** jooksul. Seejuures sõra õõnsuses olev vesi paiskub sealt välja nii kiirusti, et **kaviteerub** ehk **aurustub**, moodustades **aurumulle**. Ümbritsevasse vette sattunud mullid paisuvad ning kukuvad veearu kondenseerumisel kokku, **tekitades tugeva helilaine**.

Paljude mullide üheaegne heli uimastab saaklooma.

Naksurkrevetü sõraklõpsu energia ei ole meie tavamõistes suur – **0,2 W**, kuid igal juhul suurem kui krevetü ükski lihas suudab **290 μ s** jooksul arendada. Seega ongi ainukene võimalus oma püüki korraldada, ongi salvestada elastsesse lihastesse **klõpsuks vajalik energia ja vabastada see võimalikult lühikese ajavahemiku jooksul**. Samasugust mehhanismi, **väikese võimsusega energia salvestamist**, kasutavad paljud teisedki loomad (näit. kangurute vetruvad jalad hüppamisel), et oma söögikord kätte saada või ise pääseda ärasöömisest.

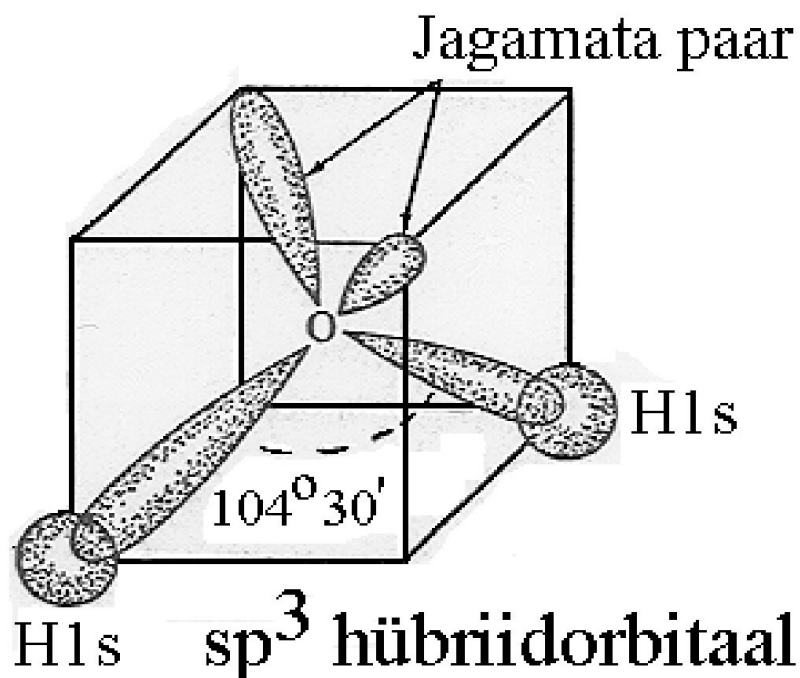
Ja veel **allveelaevadest** – allveelaevu „avastatakse“ hüdrolokatsiooni kaudu – uurides laevalt peegeldunud heli. Summutamaks allveelaevalt peegeldunud helisignaali on juba rohkem kui 70 aastat rakendatud laevade katmist poorse kummitaolise materjaliga, mis on hea heli neelaja. 2015-ndal aastal publitseerisid Singapuri uurijad materjalid uudsest materjalist mis „jätab“ endasse ringlema helisagedused 914–1029 Hz olles seega „vaiksem“ kui seni kasutatud kattedmaterjalid. Autorid on lisanud oma kirjeldusele allpoololeva joonise materjali võrgukujulisest struktuurist. Seega peaks taolise materjaliga kaetud laev olema hüdrolokatsiooni kaudu avastamatu.



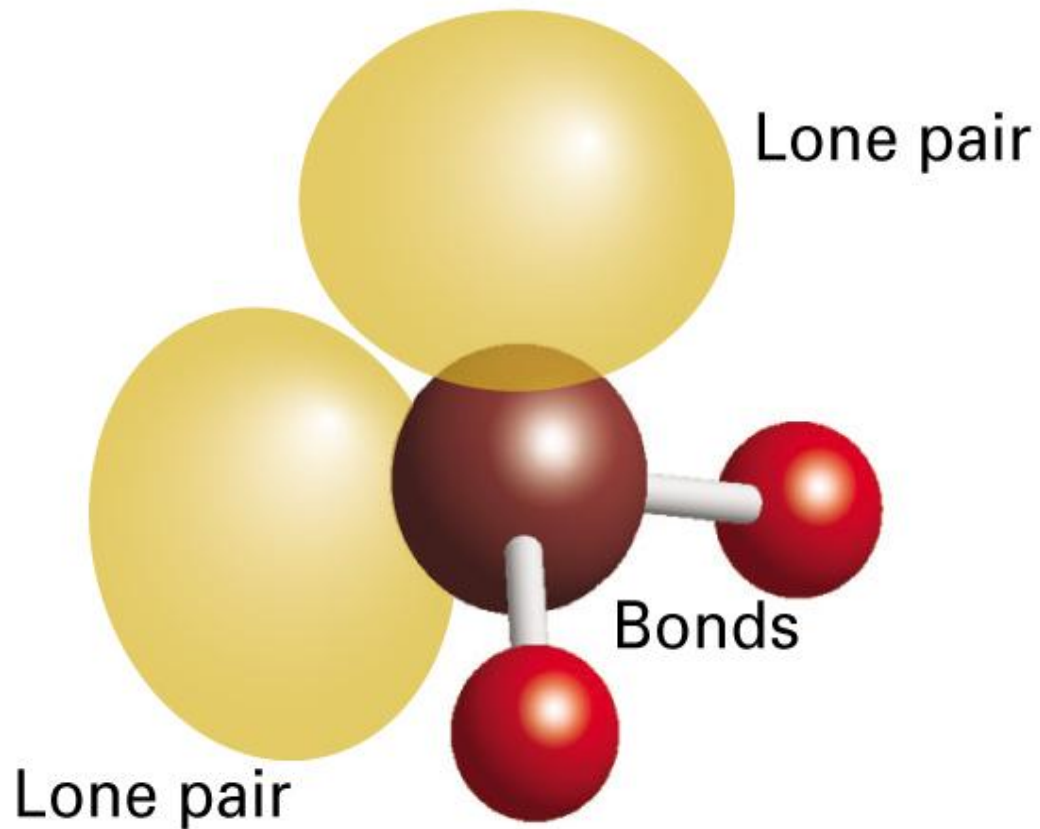
Kordame veelkord üle!

Elektronorbitaalide hübridisatsioon vee molekulis.

Ühtlasi ka vabad s-orbitaalid H-aatomil ja O-aatomil olevad kaks vaba elektrompaari – see on eelduseks ja põhjuseks miks vee molekul on polaarne ja sellest tulenevad vee eripärad, mis määratud vee molekulidevaheliste jõududega.



Vee molekul on kõver!



Sulamis- ja aurustumisentalpiad

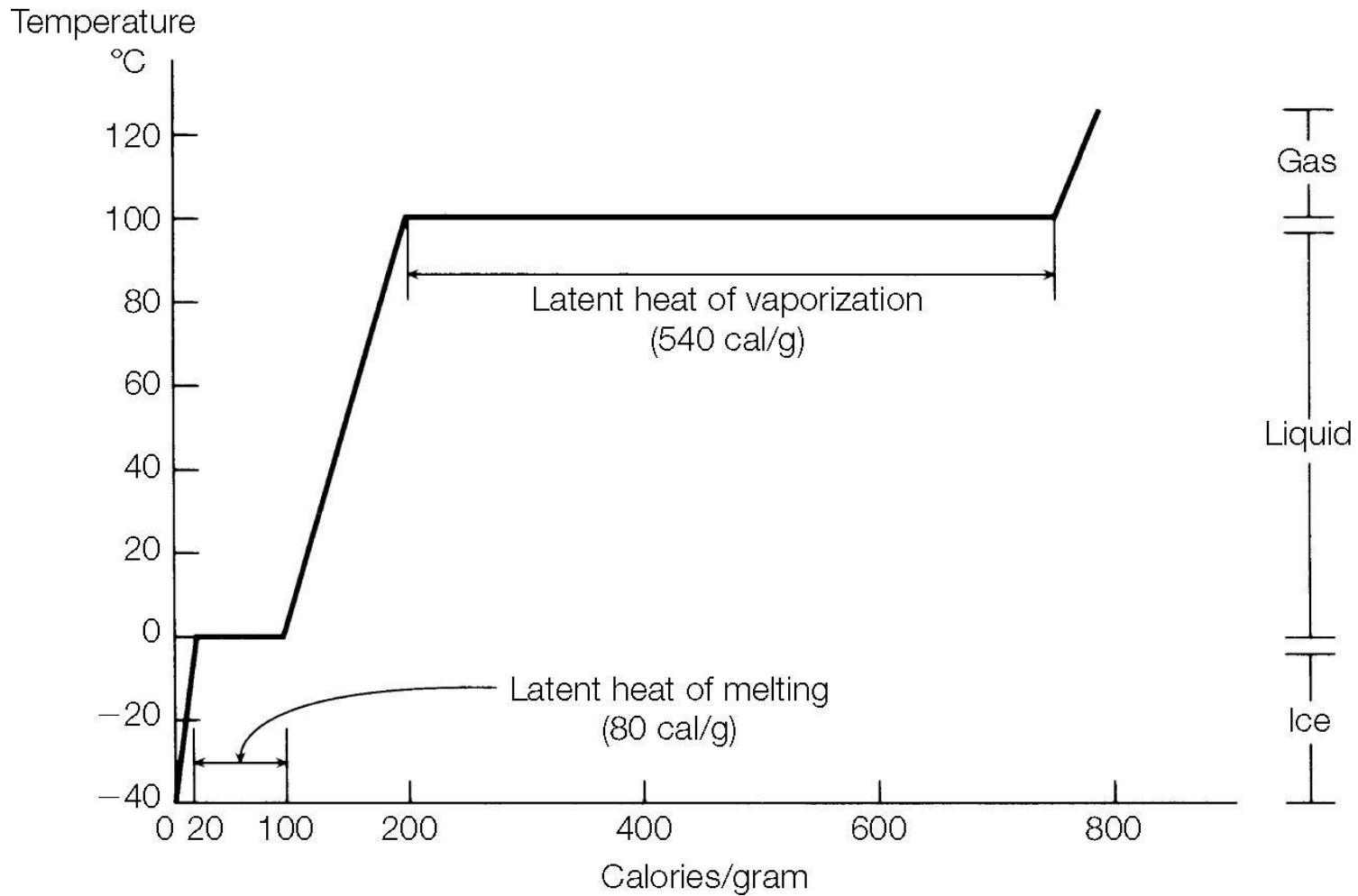
(aurustumise koguenergia) mõjutavad

soojenemiskõverate kuju. Soojenemiskõver on graafik, mis näitab objekti temperatuurimuutust, kui objekti soojendatakse konstantsel rõhul konstantse kiirusega, st. protsessi koguenergia (entalpia).

Järgneval slidel on toodud külma jää soojenemine – esialgu tõused jää temperatuur ühtlase kiirusega – vee molekulid on suletud tahkisesse ja vibreerivad temperatuuri tõustes üha kiremini kuni vibreerimine muutub piisavalt tugevaks, et üksteisest eraldada ehk **lammutada neid siduvad vesiniksidemed**. Temperatuuri tõstes kasutatatakse kogu lisatav energia molekulidevahelistemolekulidevaheliste tõmbejõudude ületamiseks.

Alles pärast jää sulamist hakkab temperatuur taas tõusma ning see jätkub kuni keemistemperatuurini. Keemistemperatuuril tekib **soojenemiskõveral taas platoon**. Sel temperatuuril on molekulide energia piisav, et vedelast faasist aurufaasi lahkuda – **kogu lisatav energia kasutataksegi auru moodustamiseks ning viimaste veel olemasolevate vesiniksidemete lammutamiseks**. Kui kogu aine on läinud üle aurufaasi, jätkub temperatuuritõus jälle ühtlases tempos.

Vedeliku soojenemiskõvera tõus on seda järsem, mida madalam on vedeliku soojusmahtuvus. Vee soojenemiskõveral on jääle ja aurule vastavad kõveraosad järsema tõusuga kui vedela vee kõveraosa tõus ning seetõttu teame, et vedela vee soojusmahtuvus on suurem kui jääl ja aurul. Vedela vee suur soojusmahtuvus on tingitud seal säilinud vesiniksidemete võrgust. Molekulid on seotud vesiniksidemetega ning nende sidemete võnkumine ja sidemete lõhkumine tarvitab rohkem energiat kui aatomitevaheliste jäikade sidemete võnkumine.



1 mool jääd 0°C \square 0°C vesi – selleks kulub energiat 6,01 kJ/mool

1 mool vett 0°C \square 100°C – selleks kulub energiat 7,51 kJ/mool

1 mool vett 100°C \square 100°C aur – selleks kulub energiat 40,7 kJ/mool

Seletus eelnenud slidel oleva graafiku kohta.

Vee soojendamisel **-40 kraadist 0 kraadini** on soojusenergia kulu ligikaudu **20 cal/g** kohta ehk **83 J/g**

0 kraadisest jääst kuni sulanud veeni 0 kraadi juurde **80 cal/g** ehk **245 J/g**

0 kraadist 100 kraadini **100 cal/g** ehk **418 J/g** kohta

100 kraadist kuni auruni **540 cal/g** ehk **2240 J/g** kohta

100 kraadist 120 kraadini ligikaudu ja vaid **10 cal/g** ehk **42 J/g** kohta

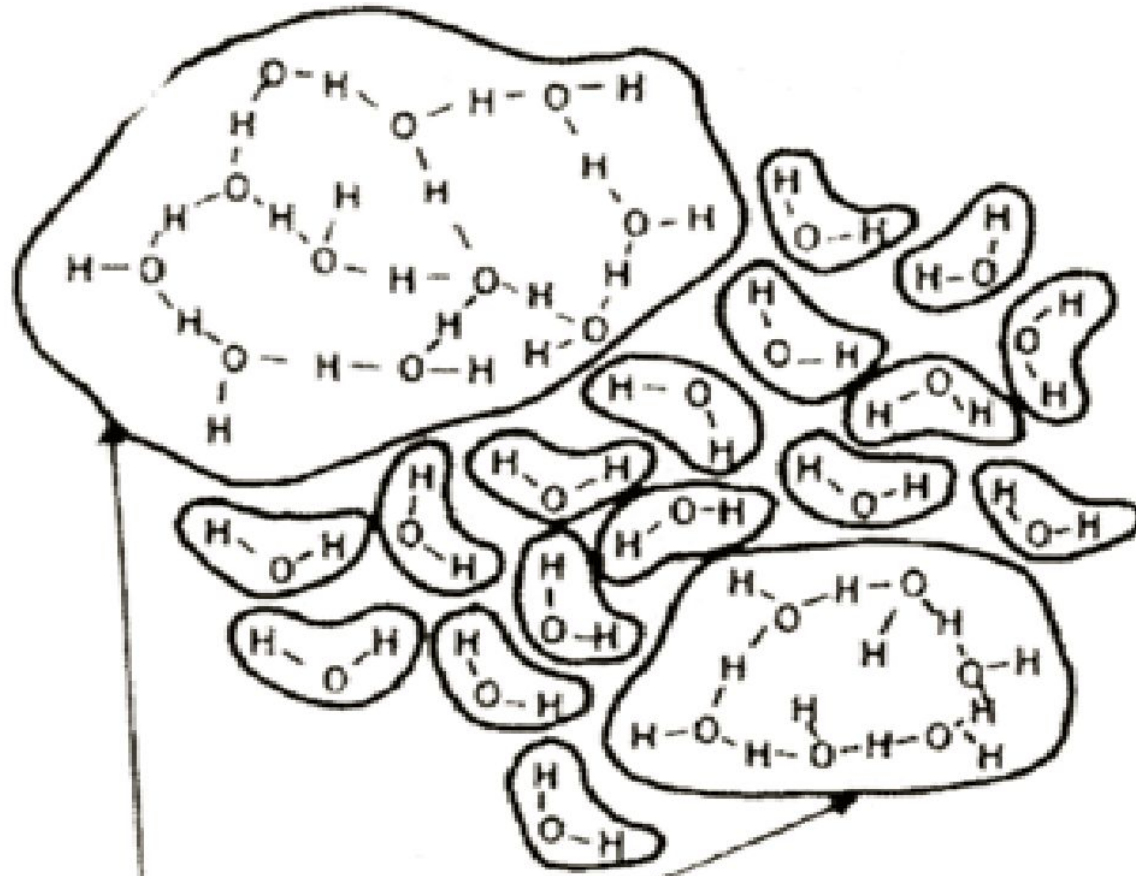
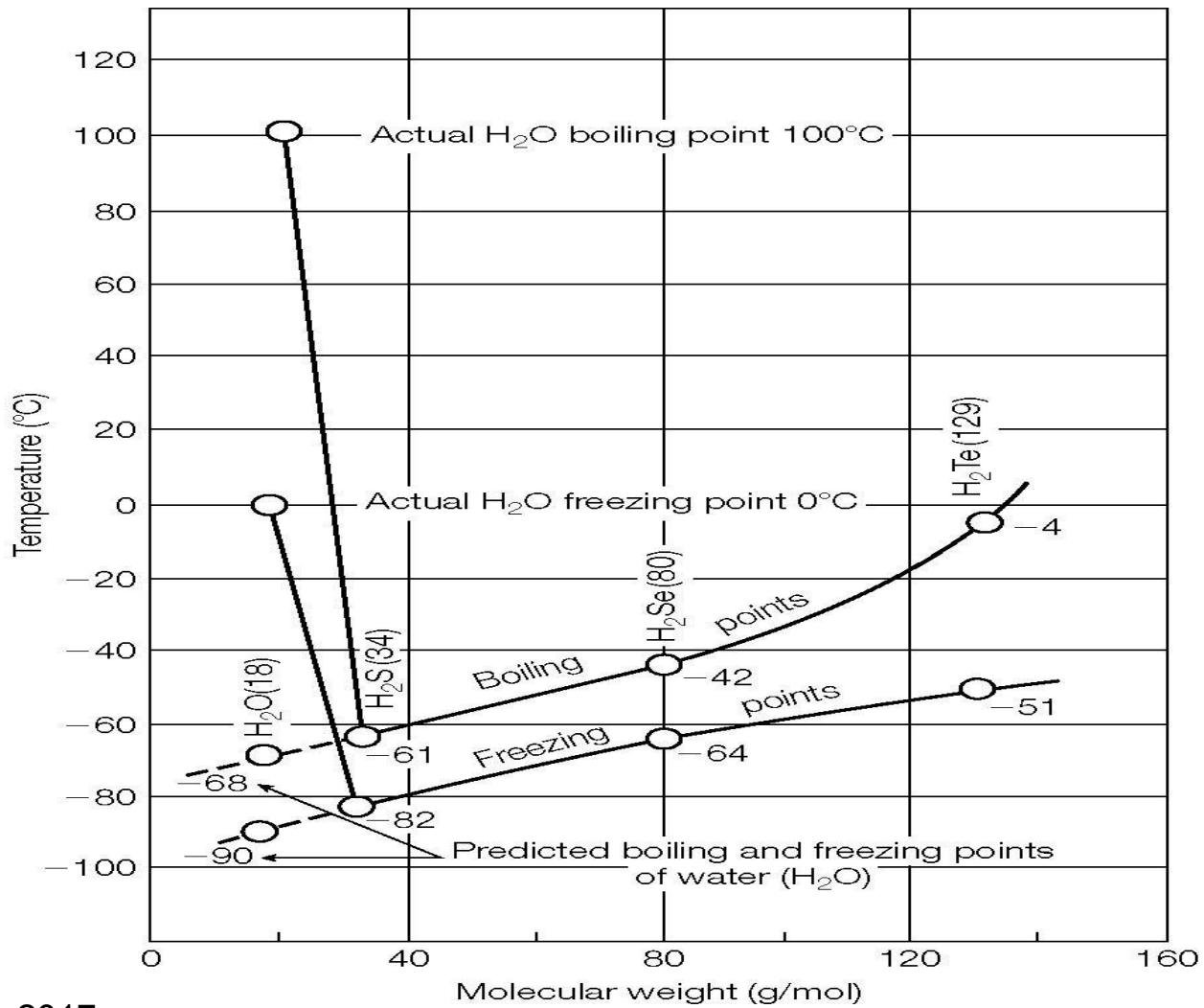
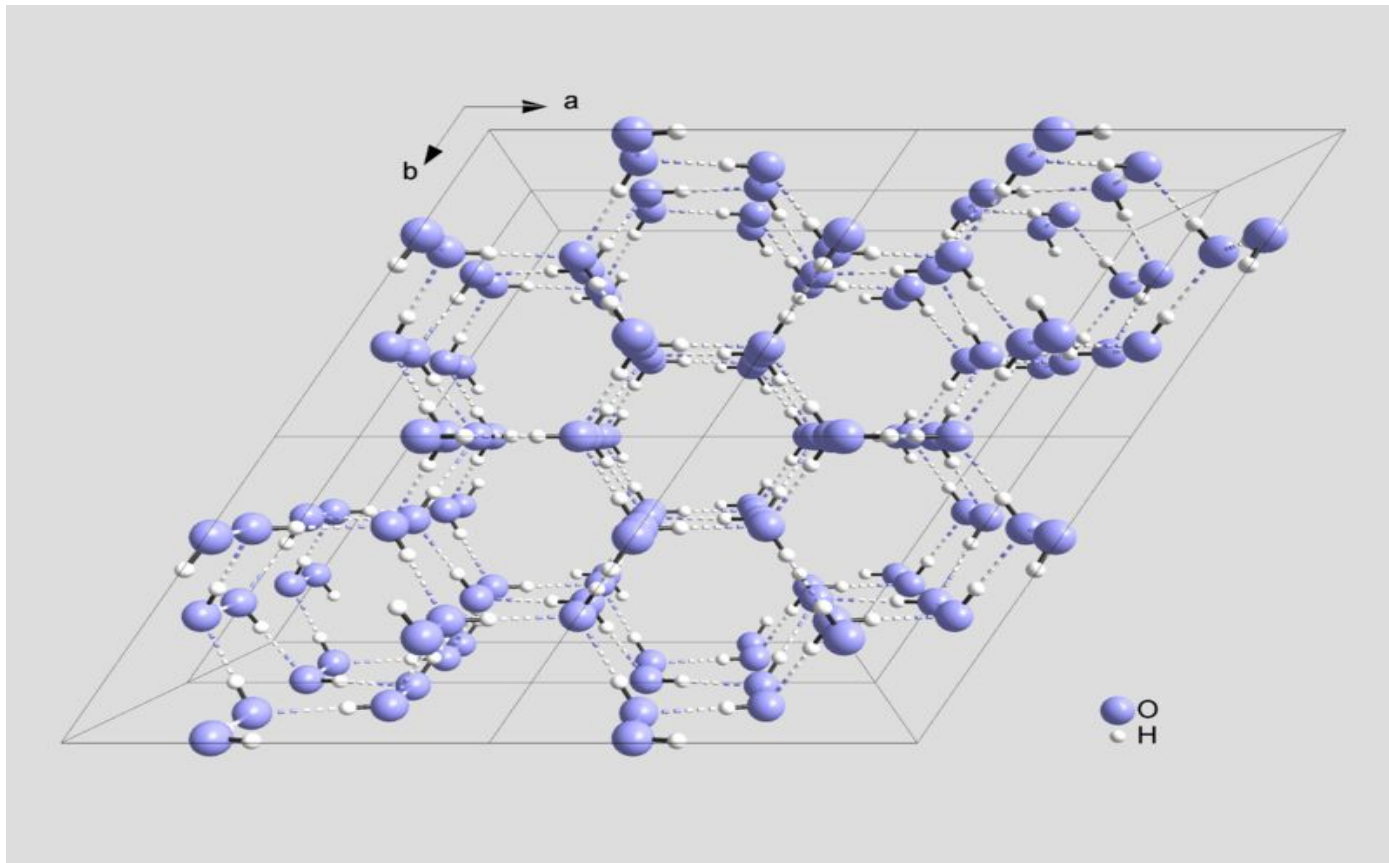


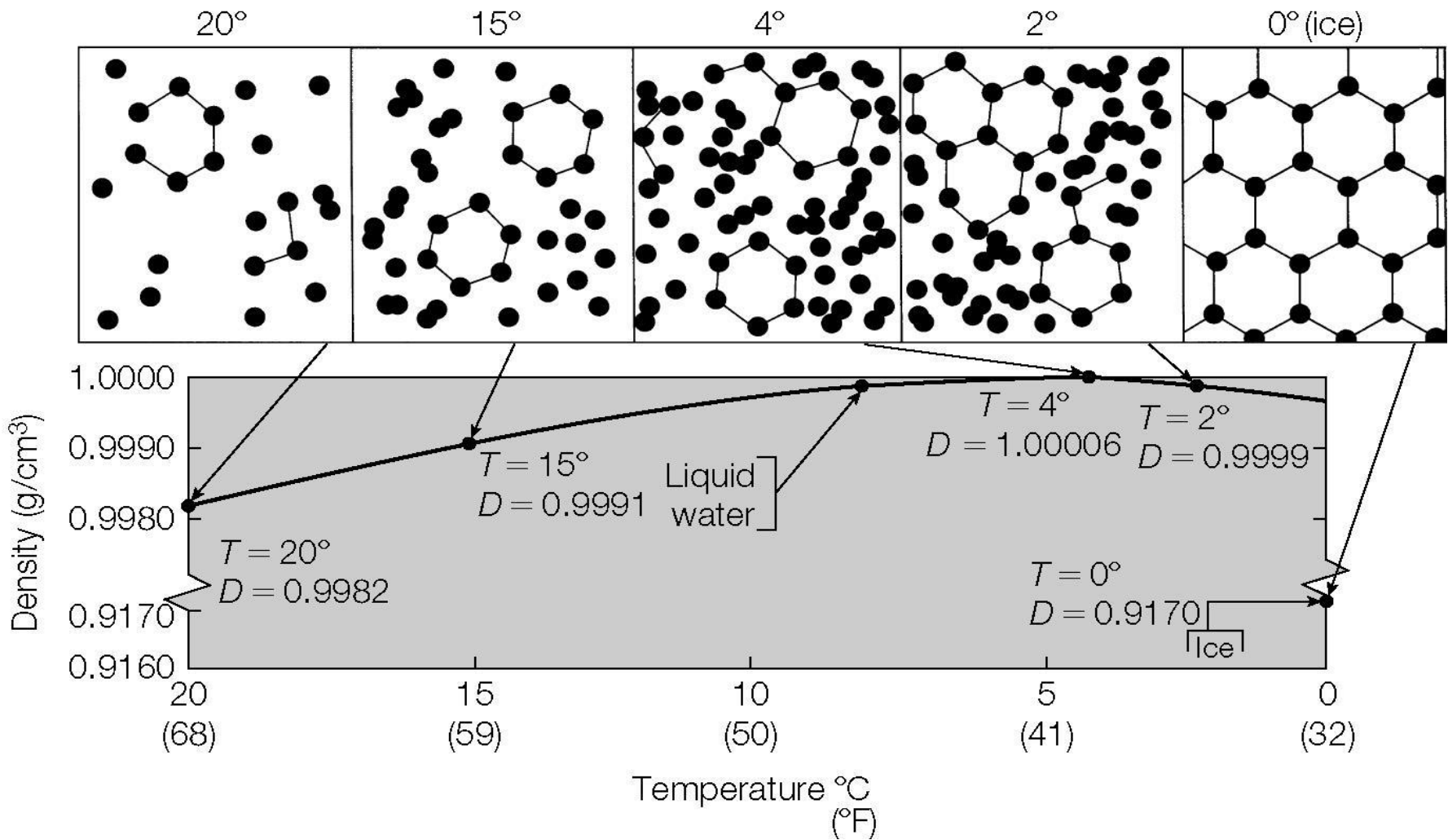
FIG
3.4

Clusters



Jää – vesiniksidemed on märgitud punktiiriga – kui temperatuur on piisavalt madal selleks, et vesiniksidemed vee molekulide vahel on püsivad, siis moodustub 4 vesiniksidet vee molekuli kohta – vee molekulid fikseeritakse nende kaudu, kaob molekulide võime pöörelda (jäa soojusmahtuvus võrreldes vedela veega on 51%) ja moodustub ažuurse struktuuriga tahkis – jää.





Vee kui aine eripärad on suuresti tingitud vesiniksidemete olemasolust vee molekulide vahel.

Vee soojusmahtuvus ($\text{Cal g}^{-1} \times \text{C}^{0-1}$) ja **vesiniksidemete tugevus** ($\Delta H = 330 \text{ Jg}^{-1}$)

(79 cal g^{-1}) on vedelikest suurem vaid **ammoniaagil - NH_3** (lämmastikul ühendis üks vaba elektronpaar!).

Kui ei oleks vesiniksidemeid, siis oleks vee keemistemperatuur -68°C ja külmumistemperatuur -90°C .

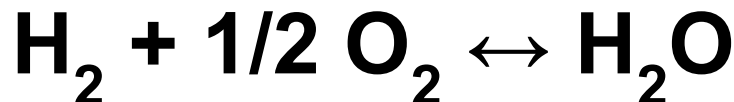
Vee tahkumissoojus on vaid 1/7 vee aurumissoojusest, sest juba 15% vesiniksidemete lagunemisel muutub jää vedelaks veeks, vee aurustamiseks tuleb aga lõhkuda kõik vesiniksidemed.

Kordame veelkord üle!

Vastavalt vesiniksidemete hulgale (kontsentratsioonile) vees, muutub ka vee soojusmahtuvus.

Jää soojusmahtuvus **2,13 J/g (0,51 cal/g)** kraadi ja grammi kohta, aurul on see näitaja **2,01 J/g (0,48 cal/g)**.

Vee keemia ja külmumistemperatuur ilma vesiniksidemeteta oleksid -68 kraadi ja -90 kraadi



Auru tekkeenergia (ΔH) on -242 kJ/mol ja vedela vee jaoks -286 kJ/mol, järelikult on vees olevate molekulivaheliste sidemete energia nende kahe suuruse vahe -44 kJ/mol.

Tihedus = Mass/Maht

Vesiniksidemete energia 5 kcal/mool e. 21 kJ/mool,
kovalentsete sidemete energia on 50...110 kcal/mool e.
200...500 J/mool.

Vee soojusmahtuvus vanades ühikutes on $1 \text{ cal c}^{-1}\text{g}^{-1}$. Jääl on see 0,51 ja aurul 0,48.

-40 kraadist 0 kraadini ligikaudu 20 cal/g kohta e. 83,5 J/g

**0 kraadist kuni sulanud veeni 0 kraadi juurde
80 cal/g e 335 J/g**

0 kraadist 100 kraadini 100 cal/g e. 420 J/g kohta

100 kraadist kuni auruni 540 cal/g e. 2250 J/g kohta

100 kraadist 120 kraadini ligikaudu 10 cal/g e 41 J/g kohta

Jää sublimatsioonienenergia on **51 kJ×mool⁻¹**.
Sellest suurusest moodustavad van der Waalsi
jõudude nõrgemad komponendid

11 kJ×mool⁻¹

Ülejäänud **40 kJ×mool⁻¹** tulevad kahe
vesiniksideme arvele ühe molekuli kohta.

NB! Vee moodustumine elementidest:



on auru faasi moodustumisel **242 kJ×mool⁻¹**

ja

286 kJ×mool⁻¹ vedela faasi moodustumisel.

Ja seega on ühe vesiniksideme **O – H ...O** energia jääs **20 kJ×mool⁻¹** ning moodustab vaid **4,3%** kovalentse sideme (**O – H**) energiast kuid see on piisav, et anda veele tema eripärad – muuta ühend, mis peaks olema gaas vedelikuks ja süsiniku kõrval üheks elusaine moodustajaks.

Vesiniksidemete energia

F – H...F 28 – 38 kJ×mool⁻¹ suurem vee vesiniksidemete energiast – üks põhjustest, miks **HF** ei saa olla vee asendajaks elusorganismides – replikatsiooniprotsess eeldab vesiniksideme lammutatavust temperatuuril mis on sobiv ensüümreakstioonidele (37⁰ C).

Jäämägi ujub vee pinnal, sest jää struktuur on heksagonaalne-ažuurne tühemikkudega kuhu ei mahu sisse vee molekulid (vt. video “Vesi”). Seega on jääs tühjad tühemikud ning jää tihedus väiksem kui vedelal veel.



H₂O molekul

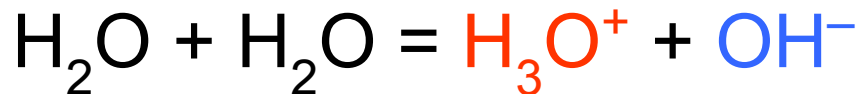
- 1) ...on polaarne molekul, (suhteline laeng hapnikul on -0,34 ja kummalgi vesinikul +0,17)

dipoolmoment $\mu = 1,84 D$

vee klastril (H₂O)₈ on suurem $\mu = 4.61 D$
laengud on enam eraldatud

- 2) H₂O moodustab vesiniksidemeid ja esineb
dimeeride (H₂O)₂, trimeeridena (H₂O)₃, stabiilsed on ka klastrid (H₂O)₂₁ ... (H₂O)₂₈₀.

- 3) H₂O allub autoprotolüüsile:



(H₃O⁺ on *hüdronium*-ioon

OH⁻ on *hüdrosüül*-ioon)

Olekudiagrammid seovad kõikide faaside (tahke, vedel, gaas) püsivuspiirid.

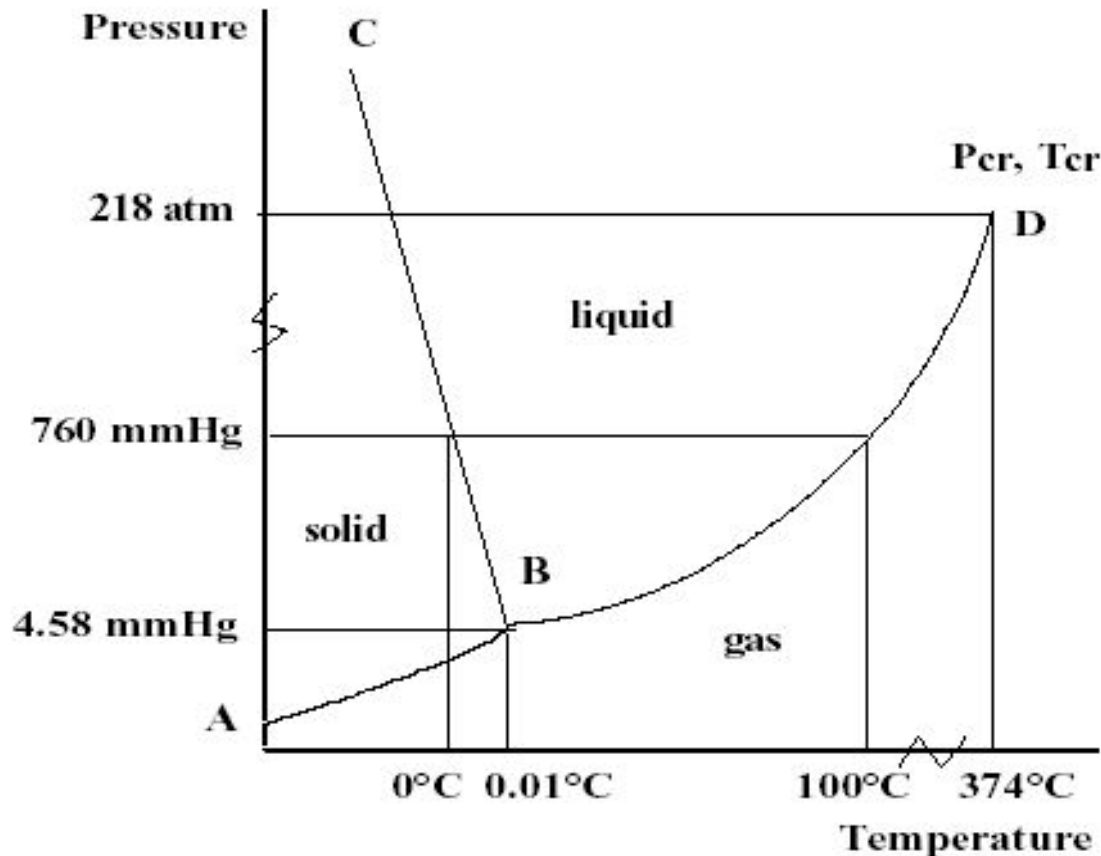
Olekudiagrammid võimaldavad määrata aine agregaatolekut erinevatel temperatuuridel ja rõhkudel, samuti keemis- ja sulamistemperatuuri erinevatel rõhkudel.

Olekudiagrammid on kolmemõõtmelised teljestikus **P-V-T**, sagedamini kasutatakse tasapinnalist **P-T** diagrammi.

Olekudiagrammides kujutavad pinnad (alad) diagrammil ühe faasi eksisteerimistingimusi muutuva rõhu ja temperatuuri tingimustes.

Kõverad diagrammil kujutavad neid **T** ja **P** tingimusi mille juures kaks või kolm erinevat faasi on omavahel **dünaamilises** tasakaalus.

Olekudiagramm.



BD - keemiskõver
tasakaalus V-G

BC - sulamiskõver
tasakaalus V-T

BA - sublimatsiooni-
kõver, tasakaalus
T-G

B – kolmikpunkt
tasakaalus T-V-G

H₂O: 0.01°C, 4.6 mm Hg
CO₂: -57°C, 5.2 atm

Kõver BD lõpeb alati kriitilises punktis T_{kr}, P_{kr}. Sellest temperatuurist kõrgemal ei saa antud aine eksisteerida vedelas olekus (olenemata rõhust). H₂O: 374.2°C ja 218.3 atm

NB!

Kuna jää struktuur on ažuurne ja väiksema tihedusega (vt. jäämägi vees) kui vesi vedelas olekus, siis on vee olekudiagrammil kõver

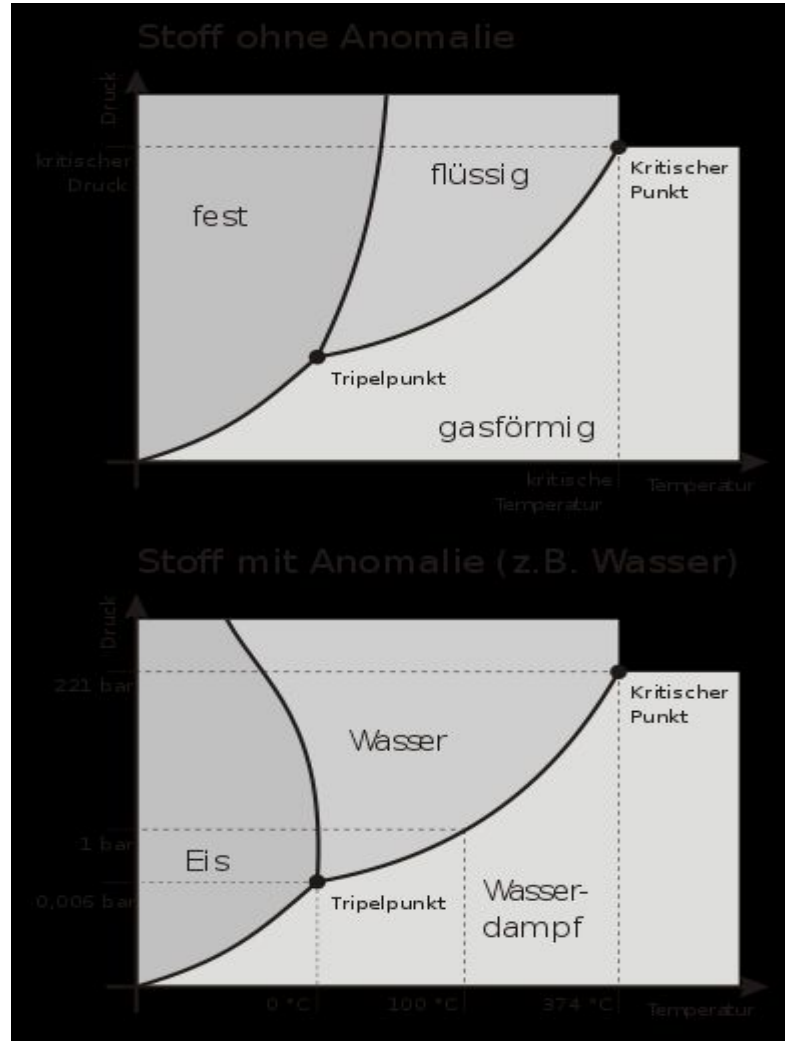
C – B

vasakule kaldu.



Vedelike kolmikpunktid

1. "normaalne" vedeli
2. vedelik anomaaliaga (vesi)

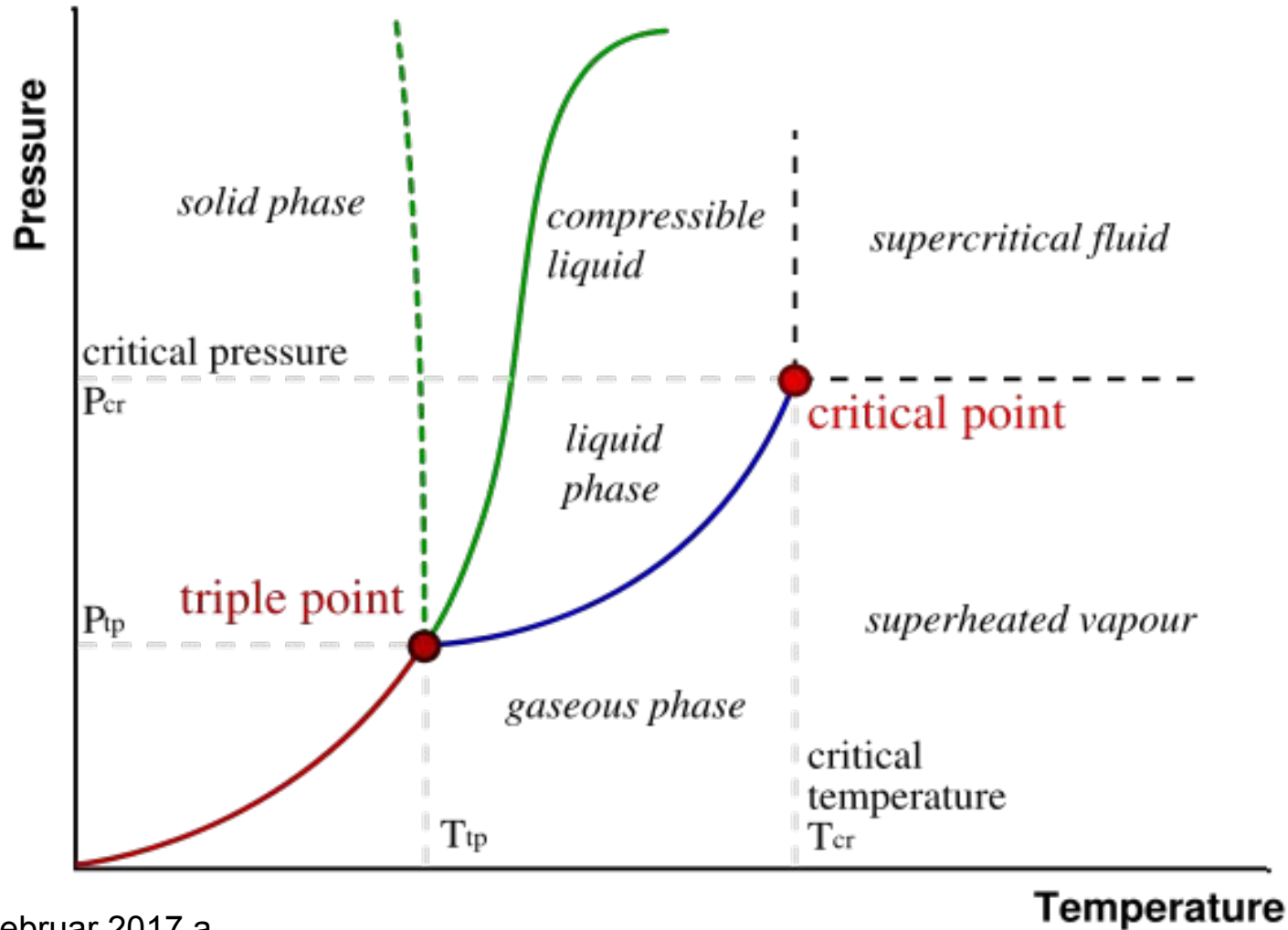


Kolmikpunktist veel. Kuna kolmikpunkt on olekudiagrammil punkt kus **kolm faase** eraldavat joont kohtuvad, siis on selle punkti parameetrid igale ainele iseloomulikud. Vee kolmikpunkti kasutatakse Kelvini temperatuuriskaala defineerimiseks: vee kolmikpunkti ja absoluutse nulltemperatuuri vahe on täpselt **273,16 K**.

Kuna **jää sulamistemperatuur** on 0,001 kraadi allpool kolmikpunkti temperatuuri, siis vastab **0°C-le 273,15 K**.

Vedelikud.

Roheline punktiirjoon kirjeldab vee käitumist, pidevjoon "normaalset" vedelikku



Olekudiagrammil asuvad üleminekupiiri tahke ja vedela faasi vahel nimetatakse sulamiskõveraks. See on **kolmikpunktist** väga järsku tõusev kõver. Kui vedelikuks on vesi, siis on sulamiskõver pisut rõhu telje poole kaldu ($dP/dT < 0$).

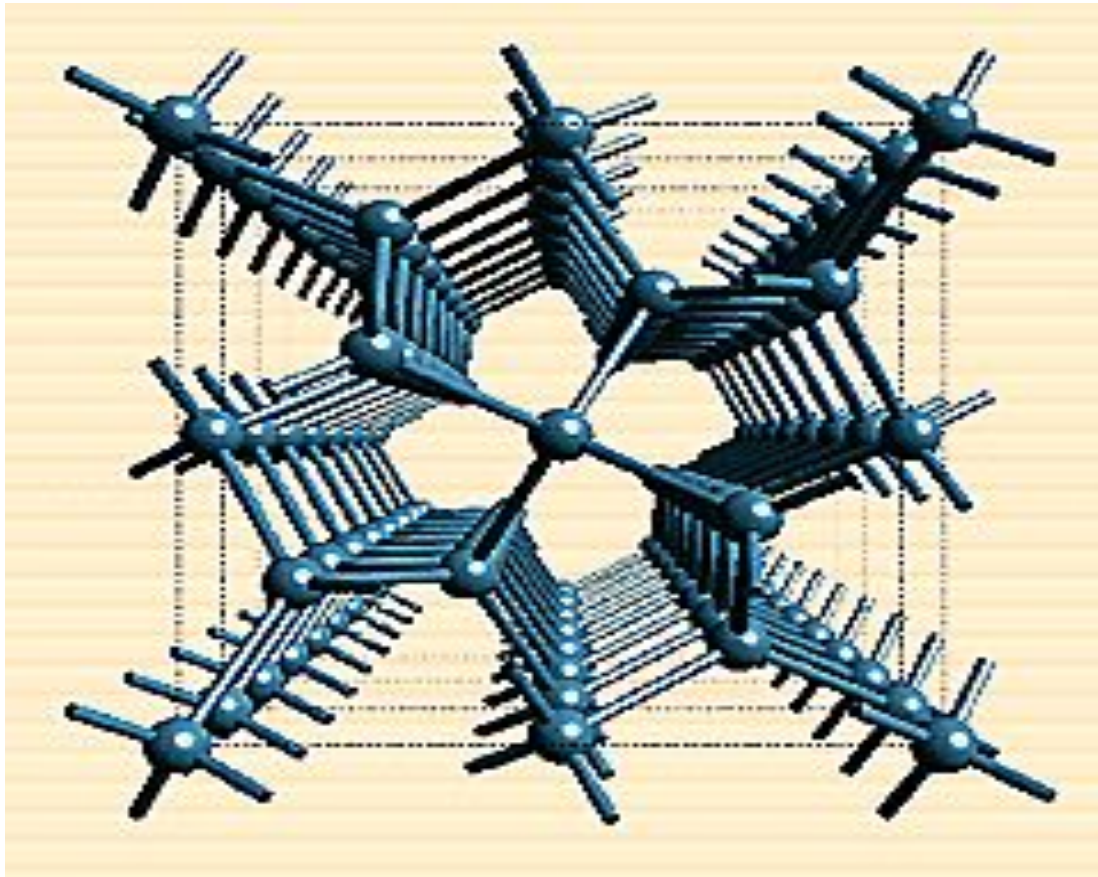
See tähendab, et kõrgema rõhu all toimub jää sulamine madalamal temperatuuril.

Näiteks rõhul 1500 baari sulab jää temperatuuril $-14,1^{\circ} \text{C}$.

Rõhul üle **2180 baari** muutub sulamiskõvera kalle rõhu telje suhtes vastassuunaliseks, nii nagu see on enamikul ainetel – kõrgemale tõustes kõver eemaldub paremale verikaalteljest. See vastab sulamistemperatuuri tõusule rõhu suurenemisel.

Rõhkudel üle **20 000 baari** kasvab jää sulamistemperatuur kuni **80 kraadini C** järgi – tähendab võib eksiteerida ka kuum jää – moodustub eelnevast erinev vesiniksidemete paigutus ja vastavalt sellele „tavajääst“ erinev struktuur.

Tetragonaalne jää (XII) – kuum jää, tekib kõrge rõhu all ja on püsiv kõrgemal temperatuuril, näha täiendavad vesiniksidemed. Vimased annavad jääle suurema tiheduse ja võime taluda kõrgemat temperatuuri.



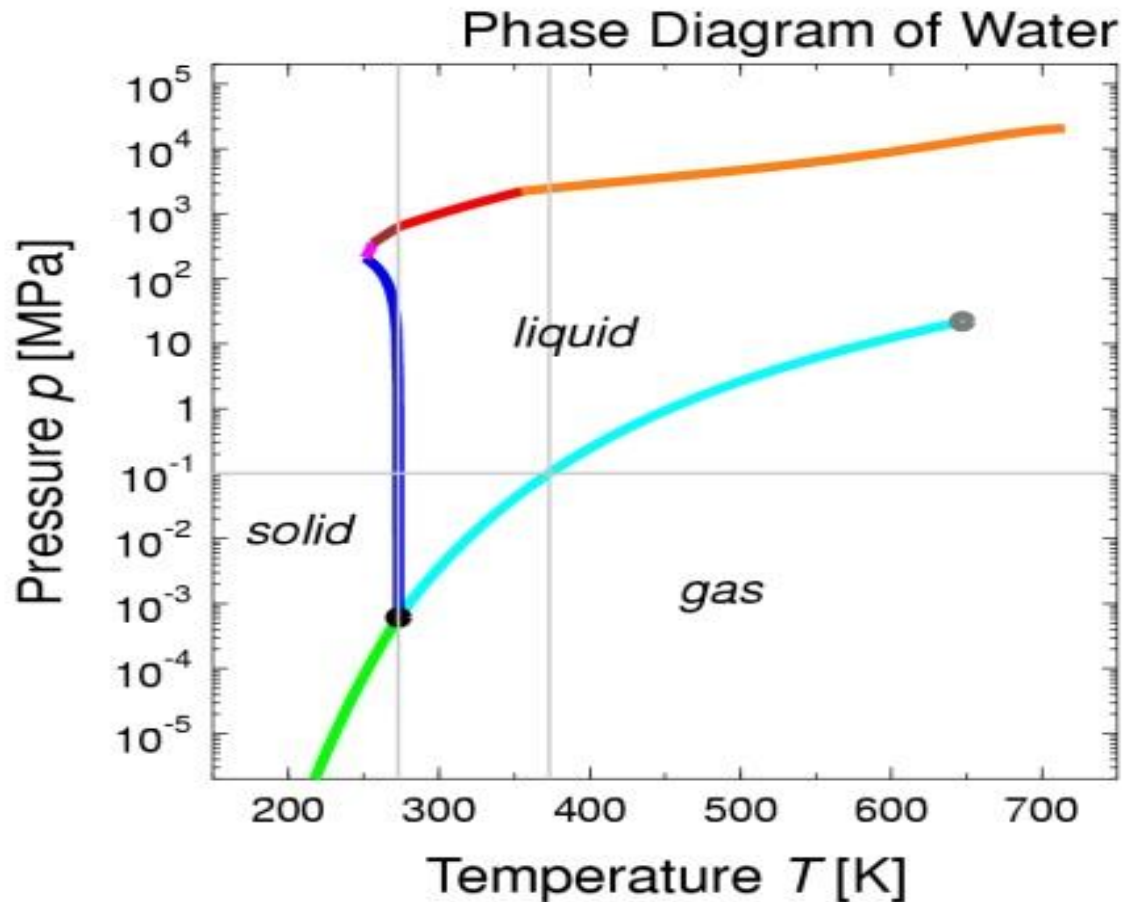
Seega -tahket ja vedelat faasi eraldav kõver on kõige järsema tõusuga ja näitab, millise rõhu ja temperatuuri korral on jää ja vedel vesi tasakaalus. Kõvera järsk tõus tähendab ka seda, et ka suur rõhumuutus põhjustab sulamistemperatuuri suhteliselt väikese muutuse.

Kõvera tõus kajastab vedeliku ja tahkise suhtelist tihedust – kui see tõus on negatiivne (nagu ta veel on), tähendab see seda, et tahkise tihedus on väiksem kui vedelal faasil ehk **jää ujub vee pinnal.**

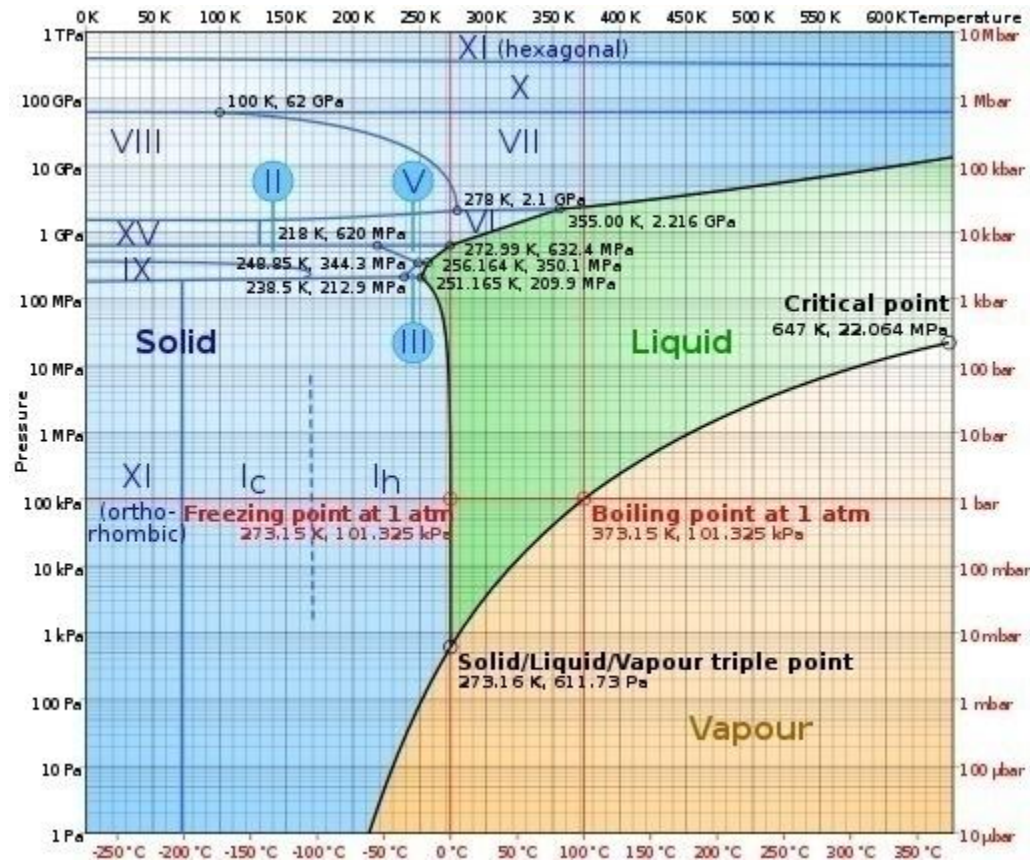
Järgnevatel slidedel on vee **olekudiagrammid kõrgematel rõhkudel** ning nendele järgnevad omakorda slided jää struktuuriga – olukorraga, kus on küllastunud kõik võimalikud vesiniksidemed.

Moodustunud ažuurne jää struktuur on kõrge rõhu tingimustes lõhutav ja seetõttu eksisteerivad ka erinevad vee tahked vormid (jääd) ka kõrgematel temperatuuridel.

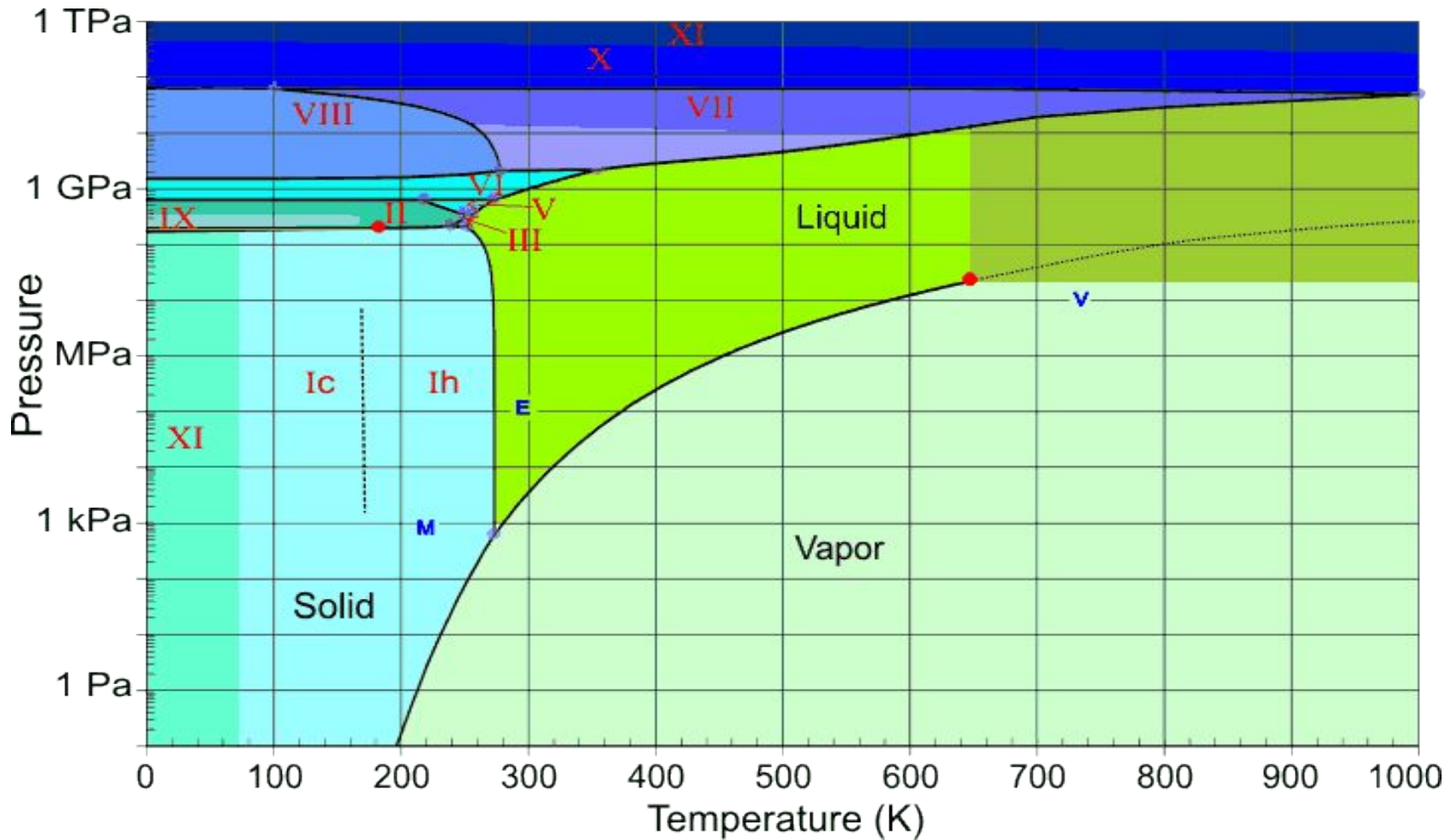
Vee olekudiagramm äärmustingimustes –pärast molekulide tugevat lähendamist teineteisele pöördub ülemine punane kõvera osa vasakule - **tekib “kuum” jää.**



Kõrgemal rõhul kaitub vesi erinevalt sellest millega meie oleme harjunud – kolmikpunktis 251 K (–22°C) and 210 MPa (2070 atm) , jää II, jää V, jää VI kolmikpunkt (218 K9 ja rõhul &620 MPa (6120 atm) jt.



Vesi – vee käitumine kõrge rõhu ja kõrge temperatuuri (vt. ka eelmise slide) tingimustes.



Sulamiskõver on lõputu –
aurustumiskõver aga lõpeb kriitilises
punktis ***Kr.***

NB! Enamiku teiste ainete korral on
sulamiskõver kallutatud vertikaalteljest
eemale –
 $dP/dT > 0.$

Kokkuvõte olekudiagrammidest.

Olekudiagramm näitab, milline faas on valitud temperatuuri ja rõhu piirkonnas stabiilne. Faase eraldavad jooned näitavad tingimusi, milles kaks faasi saavad eksisteerida dünaamilises tasakaalus.

Kolmikpunktis on üksteisega tasakaalus kolm faasi.

Aur (pole kahjuks pildil nähtav, aga on olemas) ↔ **udu-vesi** ↔ **jää**,
protsess, mis kirjeldatav vee olekudiagrammi kaudu – on
võimalik, et kõik kolm faasi on omavahelises **dünaamilises**
tasakaalus.



19. veebruar 2017.a.

200

Gaasid – vedelikud.

Temperatuur millest kõrgemal ja rõhk millest madalamal, pole gaasid veeldatavad – on vastavalt **KRIITILINE RÕHK ja KRIITILINE TEMPERATUUR**

(see on olekudiagrammil parempoolse kõvera ülemine ots – kõvera lõpp, edasi järgneb superkriitiline vedelik).

Ühe mooli aine ruumala kriitilisel temperatuuril ja rõhul nimetatakse **KRIITILISEKS MOOLRUUMALAKS.**

Vee omadusi – kordame veel!

Ühe vee molekuli hapnikuaatomi ja kahe teise vee molekuli vesinikuaatomite vahel tekib tugev elektrostaatiline vastasmõju, **mistõttu vee molekulid moodustavad ulatusliku kolmemõõtmelise võrgustiku**, kus iga vee molekul on seotud nelja lähedalasuva vee molekuliga (vt. molekulidevahelised jõud).

Pindpinevuse juurde.

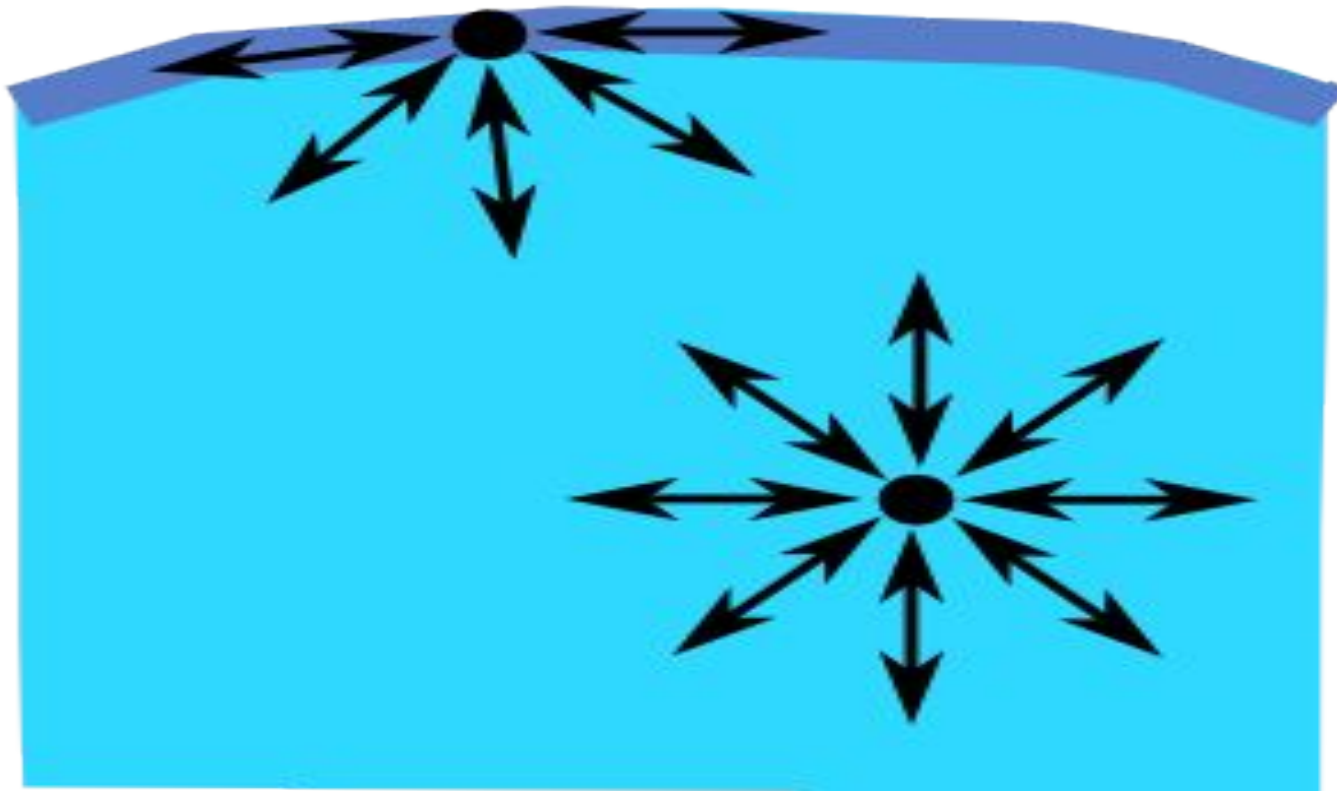
Vedelikes on molekulide vahekaugus parajasti nii suur, et **tõuke- ja tõmbejõud on tasakaalus.**

Kui mõni molekul oma liikuvuse tõttu püüab vedelikust eemalduda, siis tõmbejõudude kasvu tulemusel ta tavaliselt pöördub vedelikku tagasi.

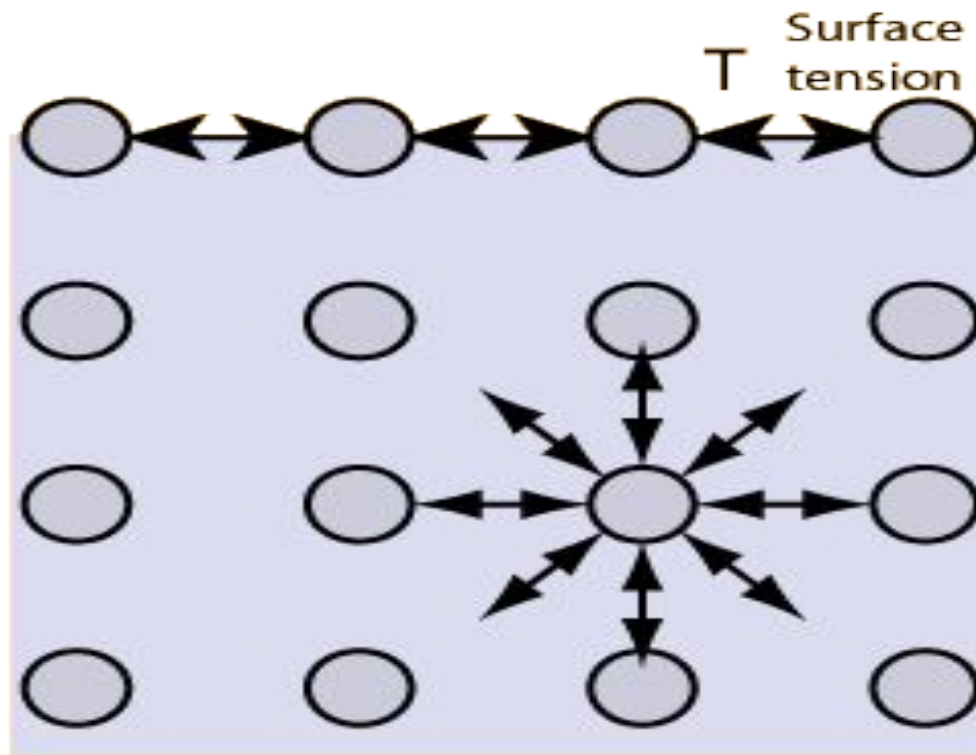
Osakese saavad vedelikust välja ainult “raskustega”, kus juures “raskused” on seda suuremad, mida suurem vedeliku molekuli polaarsus.

Seega - pindpinevus on resultantjõud, mis on suunatud vedeliku sisemusse.

Vedelike pindpinevuse tagab resultantjõud
mis suunatud piki pinnakihti ja vedeliku sisse
ehk **pindpinevus** ja **vaba pinnaenergia** on väärtuselt
võrdsed (erinevus on mõõtühikus).



Pindpinevuse tekkemehhanism.



Kui temperatuuri tõsta, siis vedeliku molekulide liikumiskiirused kasvavad, molekulid eemalduvad üksteisest, tõmbejõud nende vahel nõrgenevad - kokkuvõttes suurenevad molekulide võimalused vedelikust lahkuda. **Nii on vee viskoossus 100⁰ C juures 6× väiksem kui 0⁰ juures ehk kuum 100⁰-ne vesi voolab läbi samasuguse toru 6× kiiremini kui külm.**

Molekulide vedelikku tagasipöördumise tõenäosus sõltub sellest, kui suur on vedeliku kohal olev auru kontsentratsioonist ehk küllastuse aste.

**Vee pinnakihi molekul on otsekui vedru
otsas – eemaldumine
pinnakihist-vedelikukihist tähendab “vedru”
pinguletõmbamist.**

Lähenedamine naabermolekulile vastab “vedru”
kokkusurumisele. Vedeliku molekul püüab
võtta asendi, kus tema potentsiaalne energia
on minimaalne. Väikeste pindade puhul kus
Maa kumerus ei tule arvesse, tagab
minimaalse potentsiaalse energia tasapind.

Kui vedelikuosakesele ei mõju ükski jõud, sh. gravitatsioonijõud, siis **pinna potentsiaalne energia on minimaalne sel juhul, kui pind ise on kõigist võimalikest variantidest minimaalne, st. on kerakujuline.** Vabalt langev veetilk, kui tema kiirus on väike, võtabki kera kuju. Kui kiirus suureneb, hakkab mõjuma õhutakistus ja tilk võtab voolujoonelise kuju või suuremate langemiskiiruste puhul, puruneb väiksemateks osadeks.

Anumasse paigutatud vedelik võtab Maa raskusväljas anuma kuju, vedeliku vaba pind on aga horisontaalne. Selliselt on vaadeldava vedelikukoguse potentsiaalne energia minimaalne.

Järeldus - vedeliku pinnal on salvestunud potentsiaalne energia, seetõttu ongi vedelikul tendents minimiseerida oma pindala.

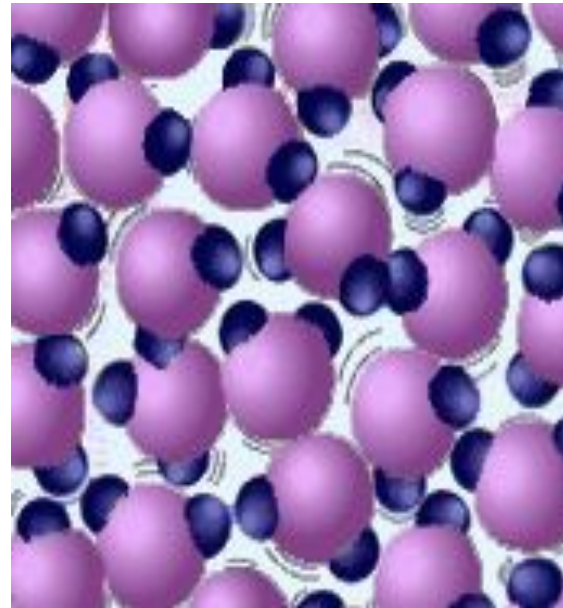
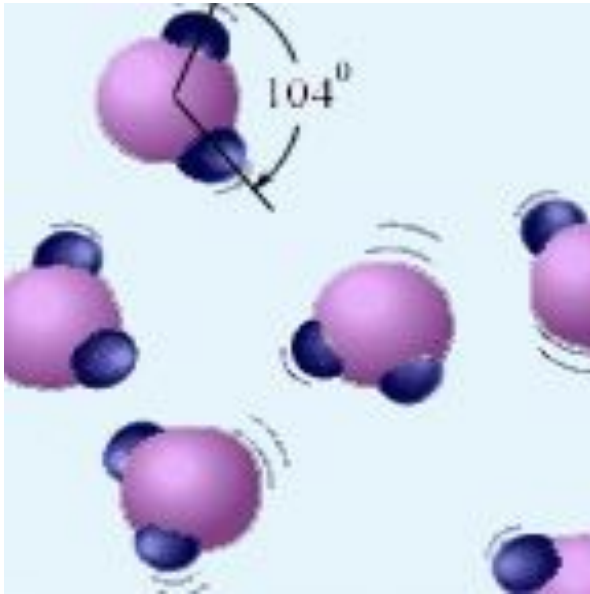
Nii ja veelkord:

vastavat jõudu, mis püüab vedeliku pinda kokku tõmmata, nimetatakse pindpinevusjõuks ja pinna energiat pindpinevusenergiaks.

Vedelik oleks nagu ümbritsetud elastse kilega, mis püüab kokku tõmbuda. Sellele kilele võib asetada kergemaid esemeid – vt. pildid.

Osa putukaid ja väiksemaid esemeid võivad kinnituda ka **veekile alla**.

Vee pinnakile moodustumine – pöörake tähelepanu assotsiaatide tekkimisele vees.

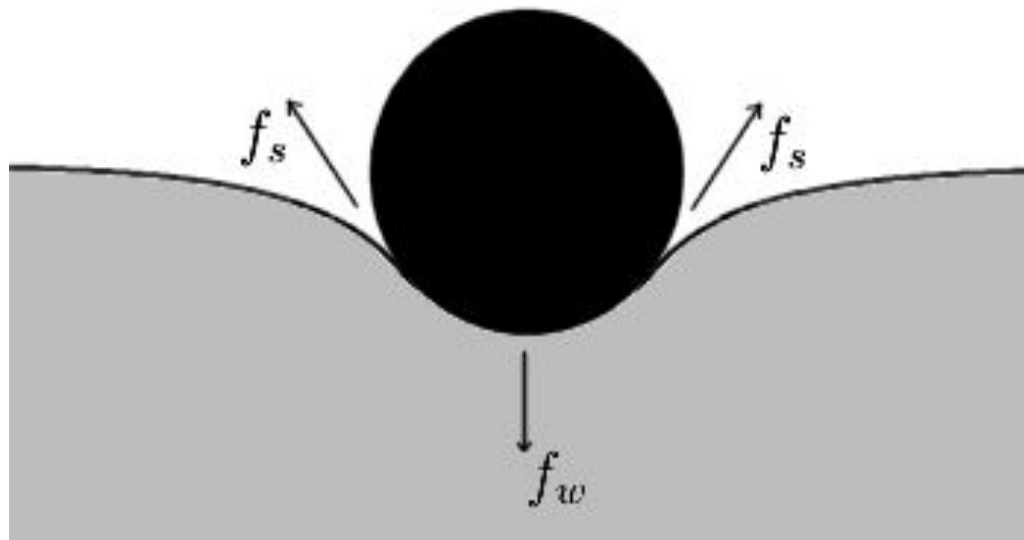




19. veebruar 2017.a.

212

Pindpinevus.



Pindpinevuse tõttu vedeliku pinnaühikul olevat energiat nimetatakse vedeliku pindpinevusteguriks.

Tööd, mida tuleb teha vedeliku pinna suurendamiseks ühiku võrra (jääval temperatuuril ja rõhul), nimetatakse vedeliku pindpinevusteguriks.

Pindpinevusteguri ühik on:

$$**J/m^2**$$

Seda teisendades saame

$$**J/m^2 = N \times m / m^2 = N/m**$$

Siit võimalus interpreteerida pindpinevustegurit kui jõudu pikkusühiku kohta.

NB! Vee pindpinevus 25⁰ juures on 72,75 N×m⁻¹

Vedelike puhul –

ei piisa molekulide **keskmisest** kineetilisest energiast molekulidevaheliste külgetõmbejõudude ületamiseks.

Molekulidevahelise tõmbetungide mõjul tekib vedelikes siserõhk, nad kokkusurutavad vaid vähesel määral, pindmiste molekulide omavahel tasakaalustamata tõmbetungide mõjul tekib **pindpinevus** ning **vabalt langev vedeliku tilk omandab kerakuju.**

Vedelikud.





19. veebruar 2017.a.

217

Tilk – tilk minimiseerib oma pinna – seega omandab kerakuju.



Pindpinevust võib vaadelda ka kui
energiahulka, mis on vajalik vedeliku pinna
suurendamiseks või vähendamiseks ühe pinnaühiku
võrra (γ , N/m) ja seega on
pindpinevus põhjustatud pinnal asuvate
molekulide energiaülejärgist, võrreldes vedeliku
sees asuvate molekulidega.

Kuna pinnakihi
molekulidele mõjuvad jõud on suunatud
vedeliku sisse, **võtab vedelikupiisk kera kuju.**

20°C juures pindpinevus: veel 72.7 N/m
atsetoonil 23.7 N/m
elavhõbedal 487 N/m

Pindpinevus.

Vastavalt energia jäävuse seadusele, peab pinnaenergia kokkutõmbumisel eralduma **soojust.**

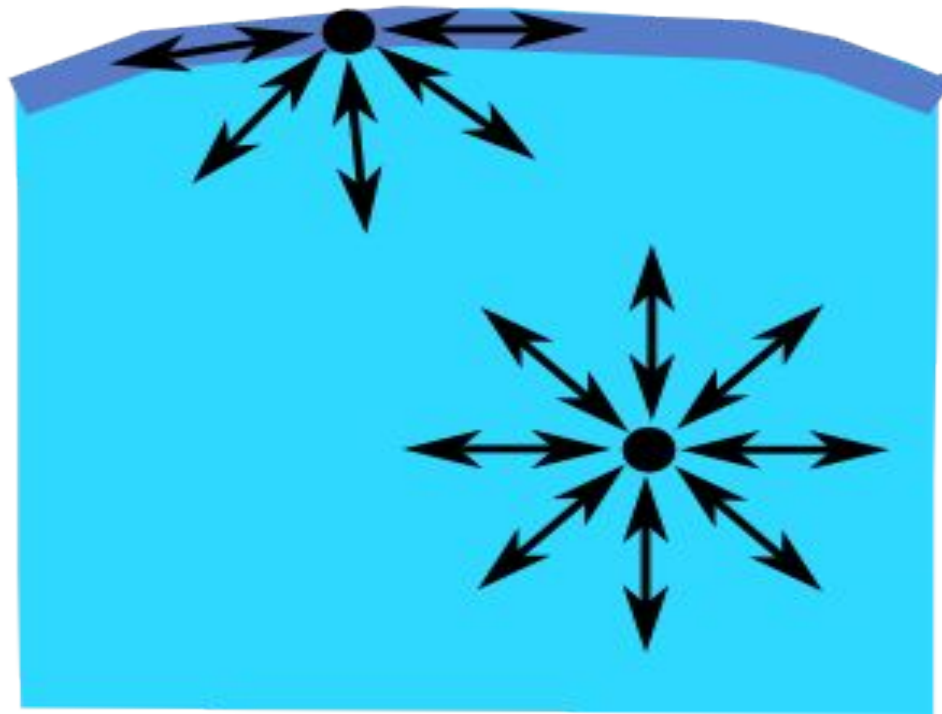
Vastavalt sellele, et iga süsteem püüdleb minimaalse energeetilise taseme poole. **Seega, ka iga vedelikutik minimiseerib oma energeetilist taset s.t. minimiseerib vaba pinda ja võtta võimaluse piires kera kuju.**

Protsessi tulemusena eraldunud energia vabaneb soojusena.

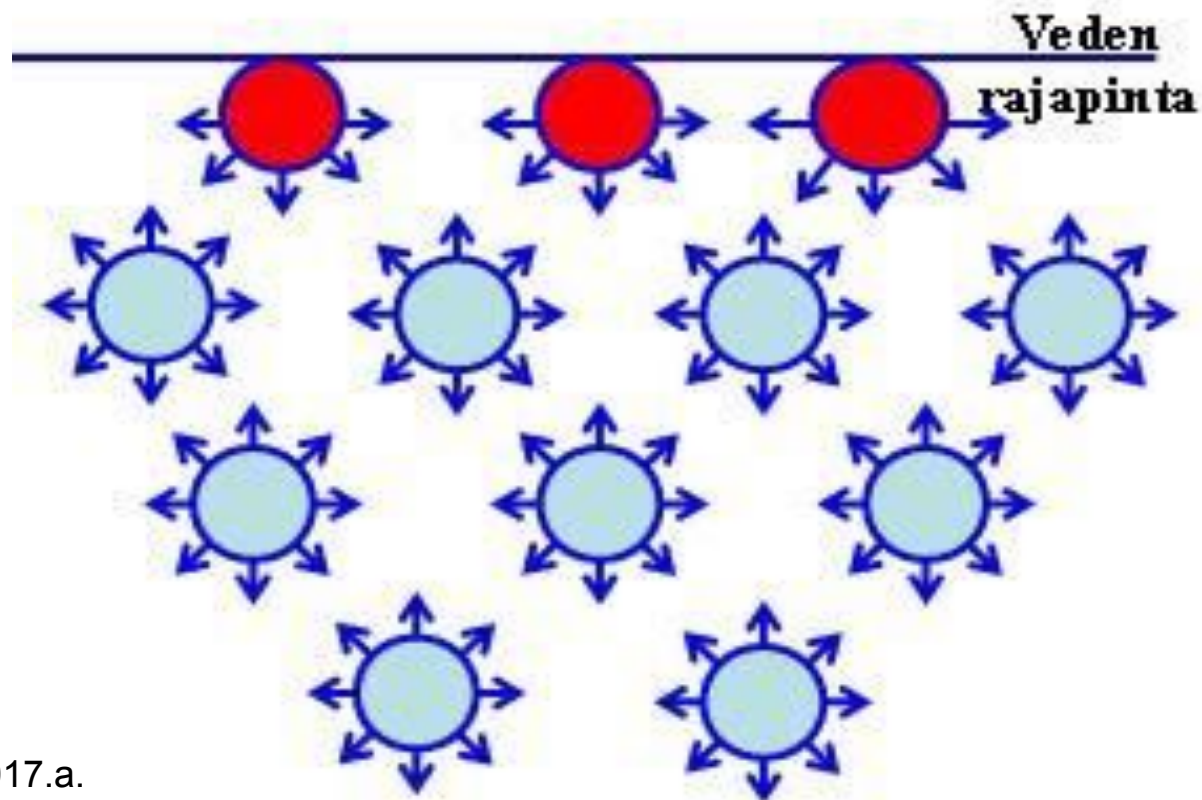
Pindpinevus ja mürgamine-mittemürgamine – kõik ühel pildil.



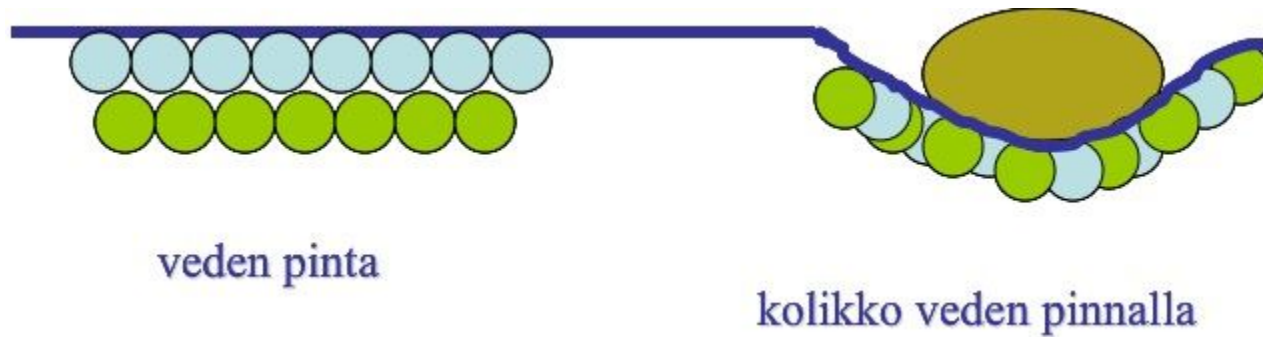
Vedeliku pinnakiht avaldab seega rõhku vedeliku sisekihtidele – see on molekulaarrõhk. Molekulaarrõhk väheneb temperatuuri tõustes.



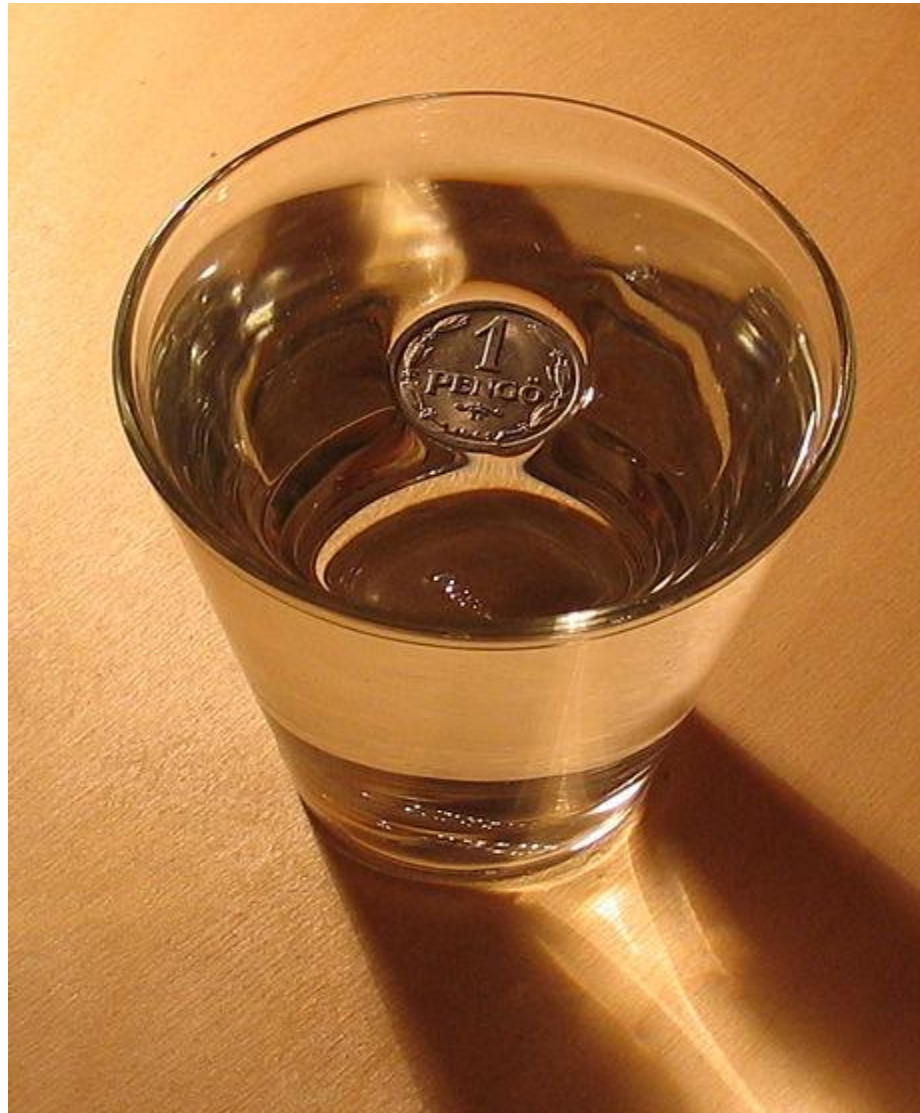
Pindpinevuse moodustumise mehhanism – pinnakihti „pingutab“ sissepoole suunatud **resultantjõud** – kompenseerimata on molekulidevahelised jõud vedeliku pinnal.



Pindpinevuse tekkemehhanism.



Pindpinevus.



19. veebruar 2017.a.

225

Pindpinevus.



Pindpinevus – tilga kuju püüdleb kera poole
– väikseima välispinnaga kuju poole.



Hommikune kaste püüdleb vähima välispinna poole – **minimiseerides oma energeetilist taset.**



Hommikune kaste piidleb maailma.



Pindpinevus hoiab koos Maailmapeegeldust veetilgas.



Lilled peegeldumas kastetilkades – hetk püütuna pindpinevuse kaudu.



Pindpinevuse on pakkinud vee meist väiksemate maailma asukate jaoks sobilikult äraveeretamiseks.



Perfectly timed is all here @ [PerfectlyTimedPics.com](https://www.perfectlytimedpics.com)

Pindpinevus.



Pindpinevus.



Näide pindpinevusest meremeestele arusaadavas vormis – tähelepanu veekuhjatisele laeva vööri ümber – vesi on nagu **kumm**, mida laev peab liikumise ajal

„venitama“.

Los-Angeles'e klassi laev, USA



Los-Angeles'e klassi laev – **tähelepanu vee
pindpinevusnähtustele.**

Milleks kulub laevamasina võimsus?



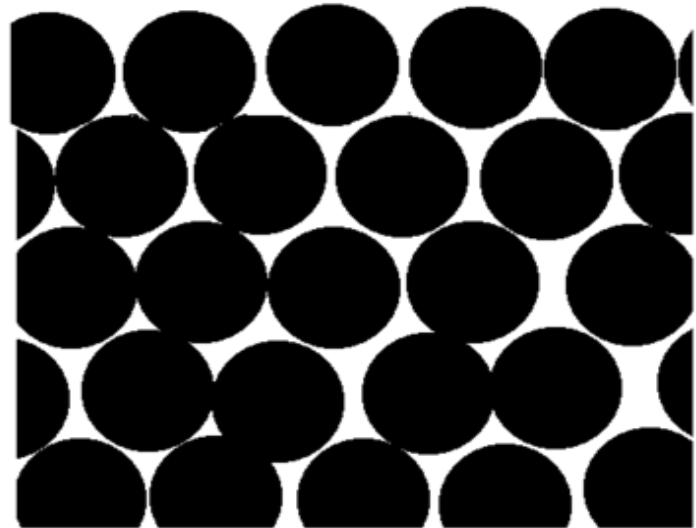
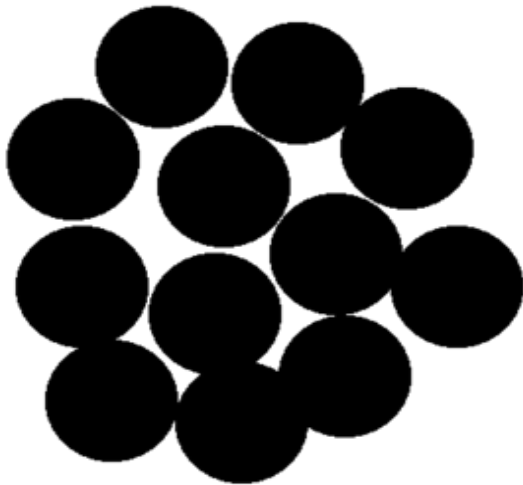
Või millele kulutab ujuja oma võimsust?



Molekulidel väikestes veepiiskades on vähem naabreid,

kui veepinnal olevatel molekulidel. Järelikult on väikestes piiskades veemolekulid nõrgemini seotud kui veekihi pinnamolekulid – järelikult on seal pindpinevus väiksem.

Kuid vee pihustamiseks on tehtud tööd ning väikeste piiskade summaarne pinnaenergia vee hulga kohta on suurenenud – seega mitte kogu töö pole konverteeritud soojuseks – töö on salvestatud pinnaenergiasse, temperatuuri muutus on väiksem.



***NB!* Jää moodustamine** aeglustab vee jahtumist. Kui laineharjalt rebib tuul lahti veepiisku ja aurumine toimub õhukeskkonnas, siis ookean-meri ei jahtu – jahtub õhk – need asjaolu raskendavad täpsete arvutuste tegemist. Ja veel soojust kulub ka veepiiskadele suurema pinnakihi moodustumisele – pinnaenergia – ka see soojushulk võetakse õhult.

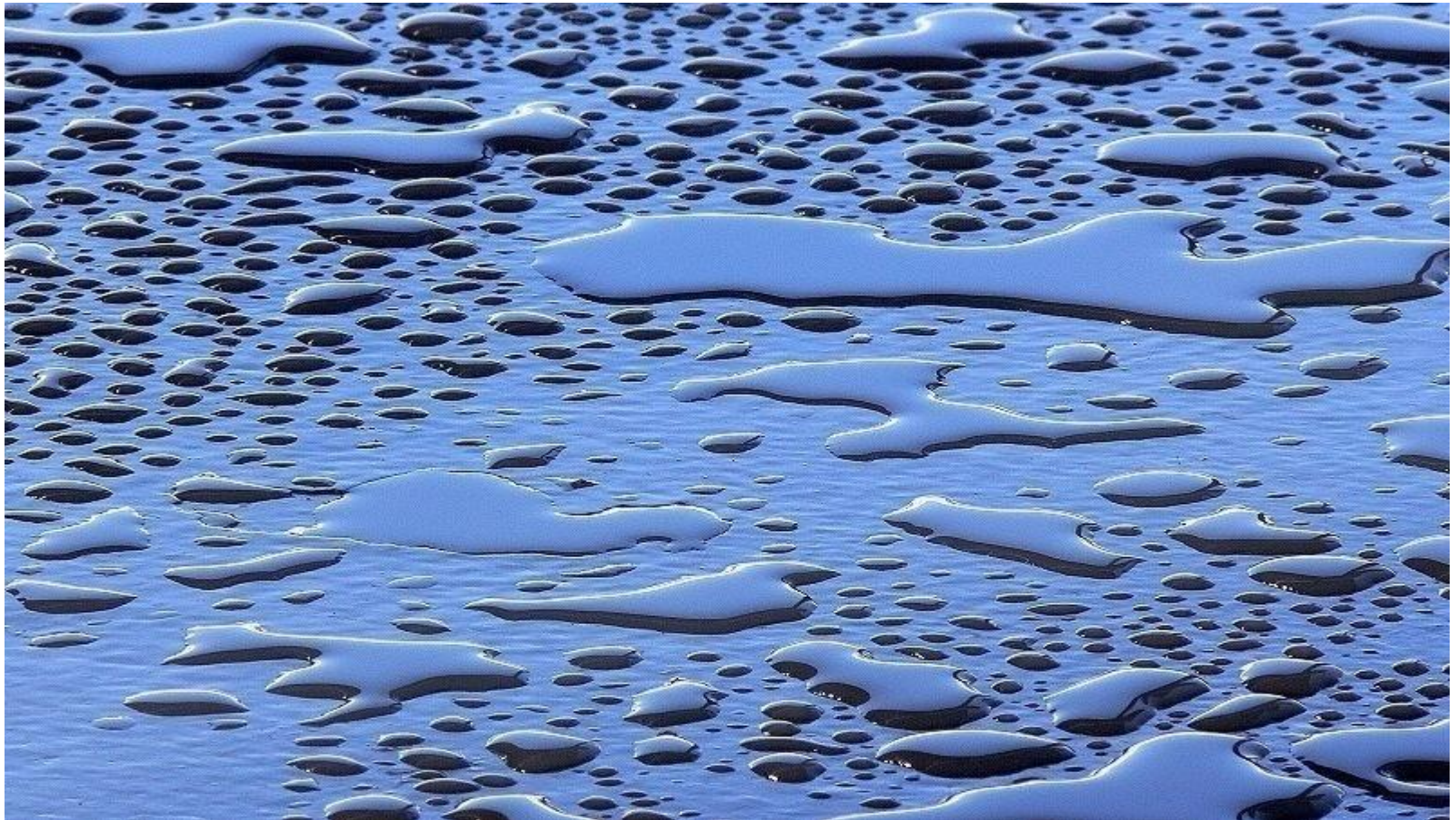
Jää moodustumise vesi struktureerub – soojus kandub jällegi vee vedelale faasile ja jää moodustumine toimub aeglasemalt.

MÄRGAMINE on vedeliku pinna kõverdumine vedeliku ja tahkise kokkupuutekoha läheduses.

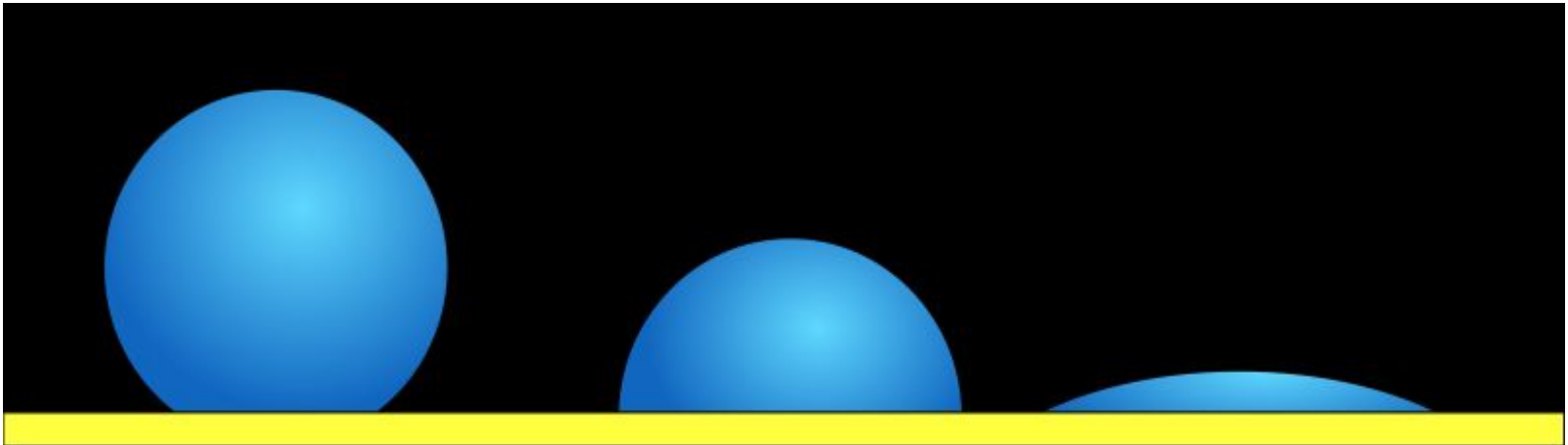
Mürgava vedeliku korral on molekulaarjõud vedeliku ja tahkise molekulide vahel suuremad kui vedeliku molekulide vahel – vedelik valgub tahkise horisontaalsel pinnal laiali või moodustab tahkise vertikaalse piirpinna lähedal nõo.

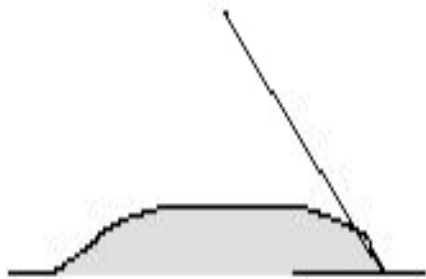
Mittemürguva vedeliku korral on molekulaarjõud vedelikus suuremad (kohesioonijõud) kui vedeliku ja tahkise molekulide vahel (adhesioonijõud) – vedelik moodustab tahkise horisontaalsel pinnal tilga või kumerdub tahkise vertikaalse pinna läheduses.

Nähtava paksusega loigukesed puhtal pinnal – tähelepanu **märgumisele** ja **pindpinevusele**.

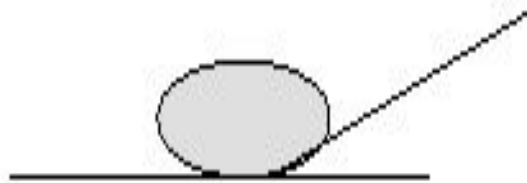


Märgumine – mida väiksem on nurk aluspinna ja vedeliku pinna vahel, seda paremini märgub aluspind – märgumine toimub ikka põhimõtte alusel – sarnane sarnases – vee puhul märguvad eelkõige polaarsed materjalid ja ei märgu vähepolaarsed (hane selga valatud vesi ei märga linnu sulgi).

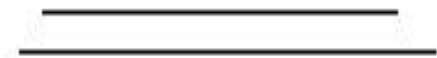




$\theta < 90^\circ$
märguv pind
hüdrofiilne



$\theta > 90^\circ$
mittemärguv pind
hüdrofoobne



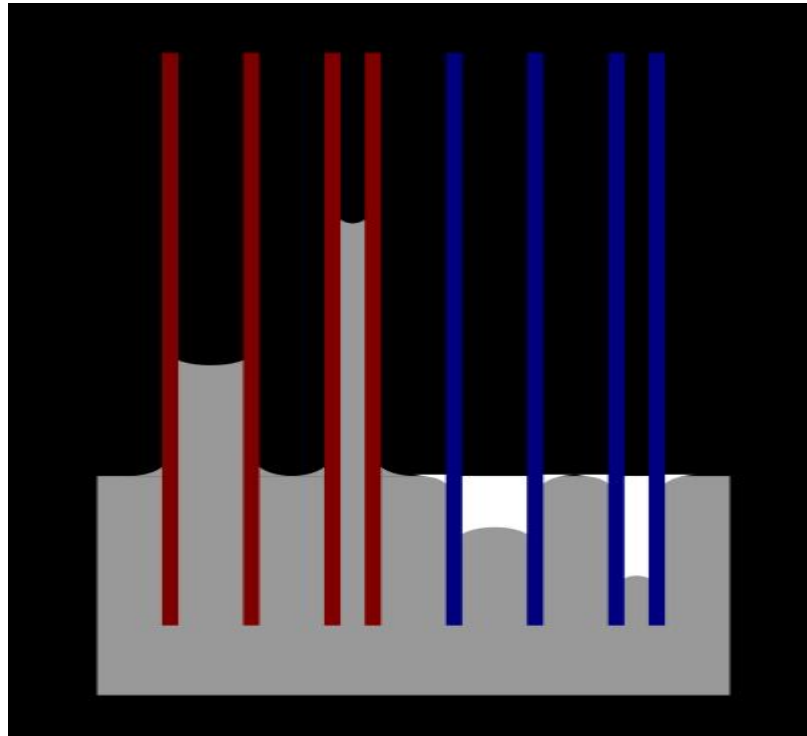
$\theta \approx 0^\circ$
täielik märgumine

Kapillaarsus ehk jõhvsus.

Mida paremini märgub kapillaari pind, seda kõrgemale tõuseb kapillaarides vedelik. Punastes kapillaarides on pindade vaheline nurk väiksem kui 90° ;

sinistes suurem kui 90°

Pinnases on kapillaarid (joonisel punased) – vesi tõuseb pinnakihti ning on taimedele kättesaadav.



Polaarne kovalentne side veemolekulis on tingitud kahest vabast elektronpaarist hapniku molekuli juures ning kindlustavad meremeestele lõputult erinevaid vaatepilte meresõidul.



Polaarne vee molekul tagab, et molekul vee pinnal on nagu vedru otsas kinni. Nii hoitakse igat veemassist lahkuda üritavat molekuli veemassis kinni – nähtus kindlustab meile imekauneid pilte lainetusest ja pindadest lainetel.



Pindpinevus on see, mis võimaldab ka nii kergetel molekulidel nagu veemolekulid, käituda vedelikuna.



Vedelikuna käituvad veemolekulid võimaldavad **valguse erinevatel lainepikkustel** nendest moodustunud vedelikku (vett) läbida erineva kiirusega – ehk luua **VIKERKAARI** meres...



...mis kõik on kordumatud mere
lõputus kaleidoskoobis.



Pindaktiivsed ained on ühendid, mille lisamisel väheneb vedeliku pindpinevus (näit. seep).

Märguvad pinnad - hüdrofiilsed pinnad (ioonvõrega mineraalid - silikaadid, sulfaadid, metallioksiidid ja hüdroksiidid).

Mittemärguvad pinnad - hüdrofoobsed pinnad (metallid, enamik molekulaarse struktuuriga orgaanilisi ühendeid).

Pindaktiivsed ained on pika süsinikuaahelaga molekulid, mille ühes otsas on aktiivne rühm, näit. happerühm (-COOH), sulfoonhappe rühm (-SO₃H).



nanodetsüülbenseensulfonaat.

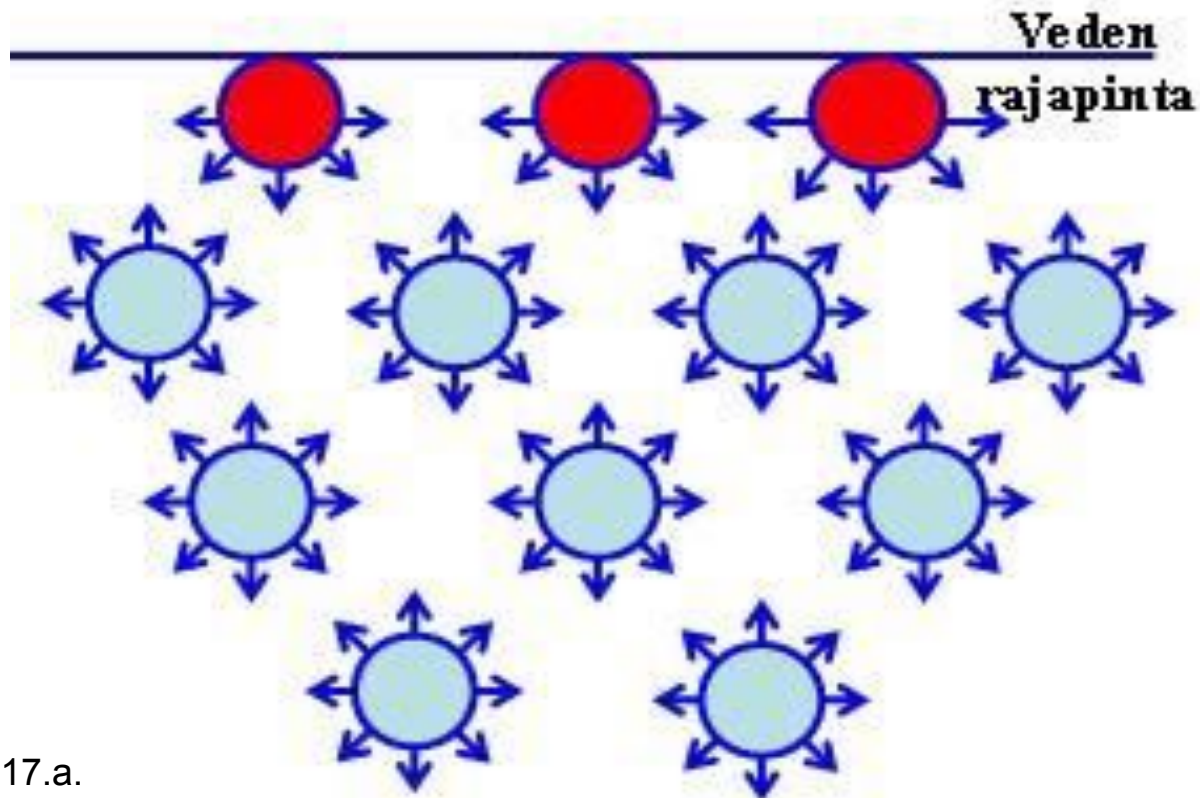
Molekuli ahela üks ots - vett tõrjuv (hüdrofoobne) - teine veelembene (hüdrofiilne) – seega pindaktiivsete ainete molekulid paigutuvad vedeliku piinale „trügides“ pindpinevust tagavate pinnamolekulide vahele. Tulemuseks on tasakaalustamata tõmbejõude vähenemine pinnal ning pindpinevuse vähenemine.

Pindaktiivsed ained alandavad pindpinevust - hüdrofiilne molekuliosa seostub vee molekulidega, nõrgenevad jõud vee molekulide vahel, seega ka pindpinevus → vee molekulid saavad tungida väiksematesse lõhedesse ja pooridesse.

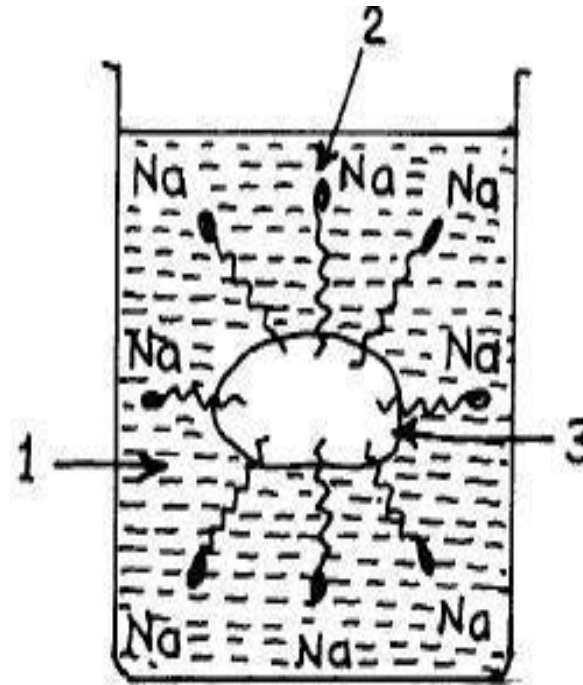
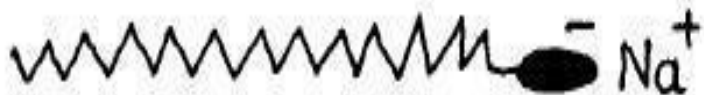
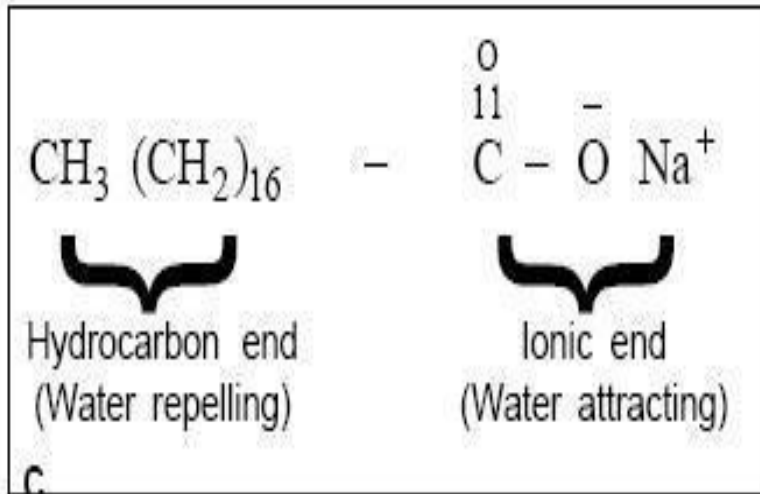
Eemaldavad mustust - hüdrofiilne ots seostub vee molekulidega, hüdrofoobne ots mustusekübekesega, nii viiakse mustus pesulahusesse.

Pindpinevuse moodustumise mehhanism – pinnakihti

„pingutab“ sissepoole suunatud **resultantjõud** – kompenseerimata on molekulidevahelised jõud vedeliku pinnal. Punasega markeeritud molekulide vahele paigutuvad osakesed vähendaksid paratamatult pinnaosakeste vahelisi tõmbejõude ning seega ka vedeliku **pindpinevust**.



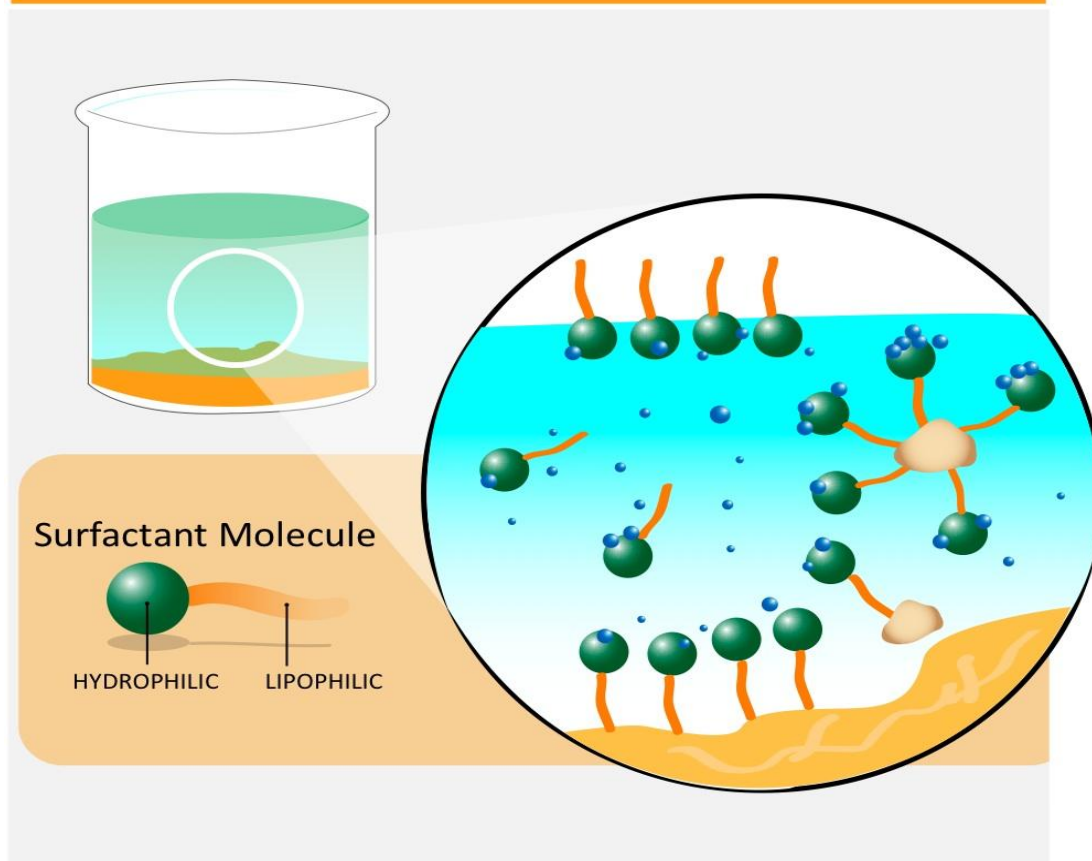
Seebid – joonisel mitsell “õli-vees”.



1. water 2. soap molecule 3. Dirt

Seepide (surfaktantide) ehk „pesemise“ toimemehhanism.

How Surfactants Work



**Seebimull – tekkimine on võimalik
pindpinevus vähenemisel.**



Alkoholil on väiksem pindpinevus kui veel – veinipisarad.



Alkoholil on väiksem pindpinevus kui **veel** –
“veinipisarad” klaasi seinal.

Vein märgab klaasi tänu alkoholi (kui vähepolaarsete molekulidega aine) lisandile klaasi paremini kui vesi – veini pindpinevus on seetõttu väiksem kui veel.

Klaasi pinnal olevast veinist lendub alkohol kergemini kui vesi.

Klaasi seinal olevas veinis väheneb alkoholi sisaldus – lahuse pindpinevus tõuseb ja klaasi seinal moodustuvad “veinipisarad”.

Pildil klaas “nutva” 13.5% Caluso Passito dessertveiniga.

Pindaktiivsed ained takistavad mustuse tagasisadenemist - tensiidi molekulid ümbritsevad kohe mustuseosakese - tekivad mitsellid. Nii takistatakse mustuseosakeste ühinemist ja tagasisadenemist.

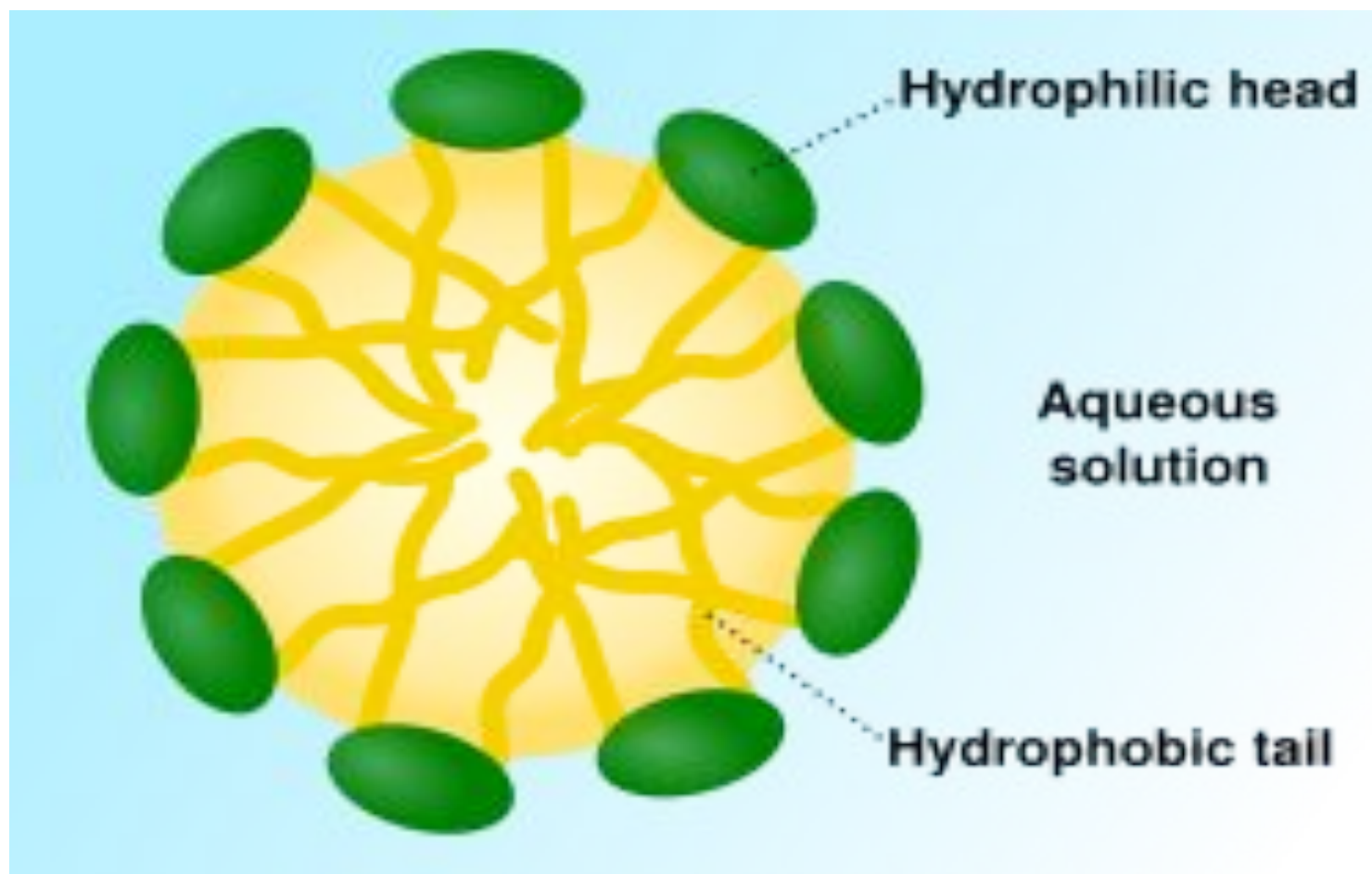
Pindaktiivsed ained toimivad keemias (ja elus) tuntud põhimõtte alusel – sarnane sarnases – vesi-vees ja õli-õlis.

NB! Sarnane sarnases.

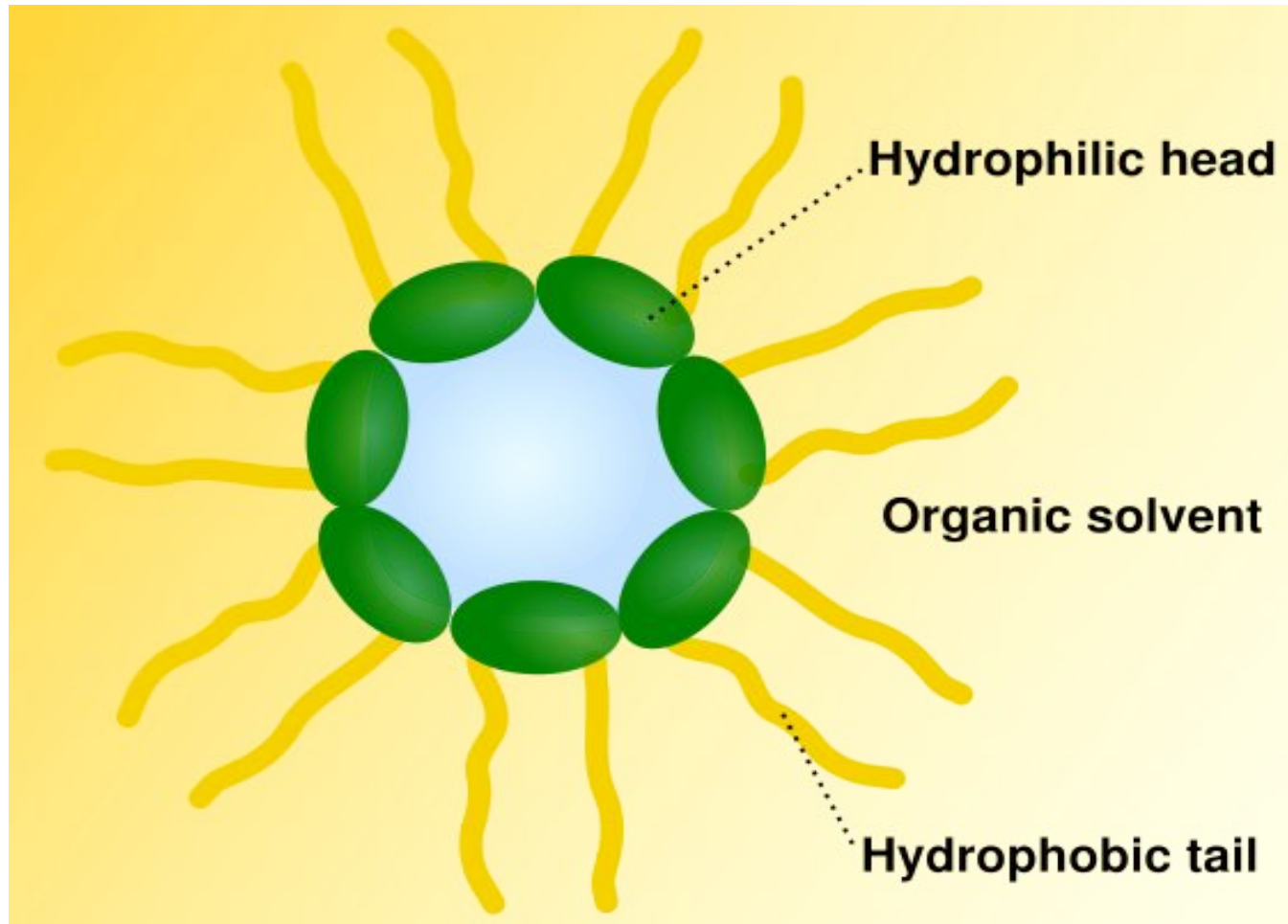
Vesi ei segune õlidega – vee pindpinevus on suur – $7,2 \times 10^9 \text{ N m}^{-1}$

Vee dielektriline konstant on 80, 20⁰C juures, null kraadi juures on dielektriline konstant veelgi kõrgem – 87, jällegi suurema vesiniksidemete arvu tõttu.

Mitsell – emulsioonis tüüp “õli-vees”.

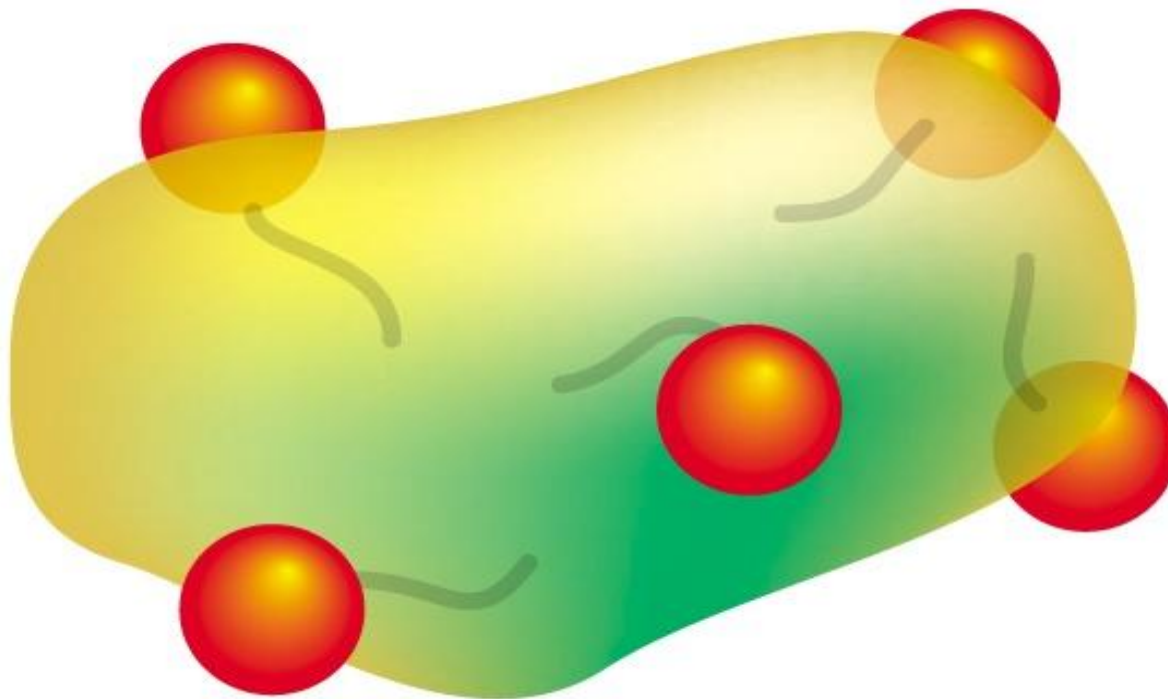


Mitsell, võrreldes eelneva on mitsell pööratud
“tagurpidi” – emulsioon “vesi-õlis”.

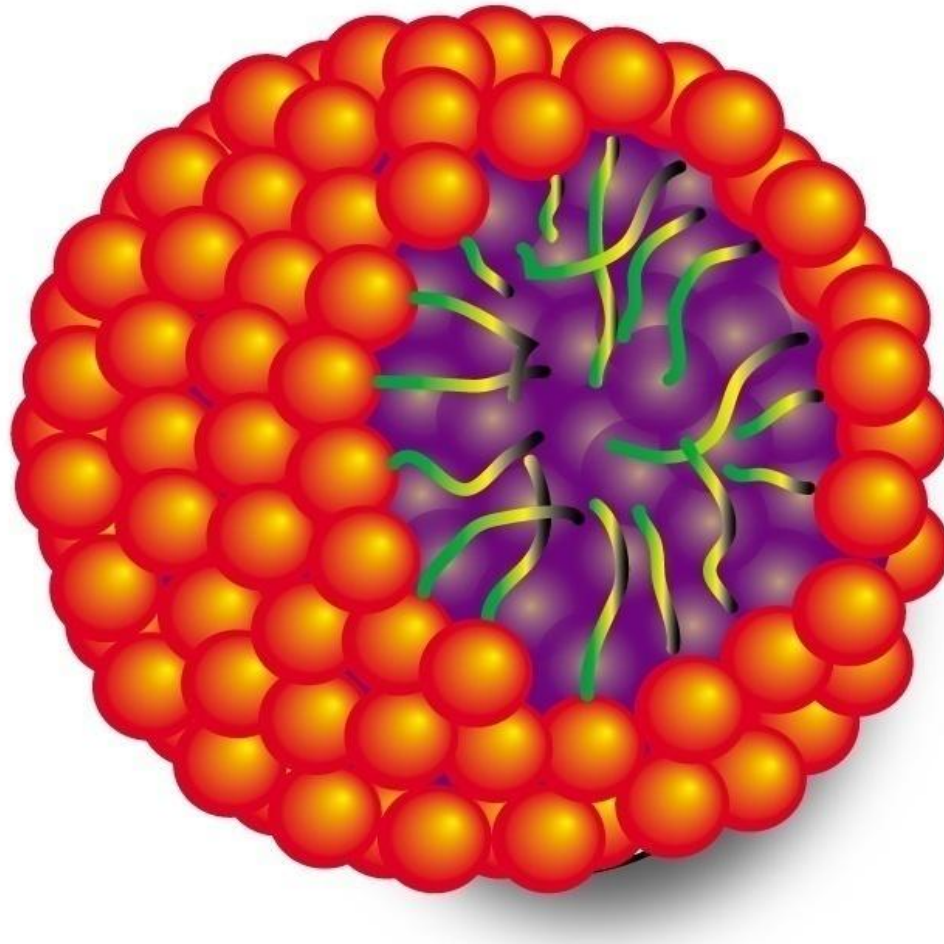


Mitsell.

Hüdrofoobne “mustus” ja detergendid paigutunud hüdrofoobsed sabadega “mustuses” ja hüdrofiilsete “peadega” välispinnale.



Sfääriline mitsell.



Liposoom, mitsell ja rakumembraani moodustumine, kõigi nende struktuuride moodustumise eelduseks **pindpinevus**.

