Materiały do wykładu



Fizyka w doświadczeniach

Krzysztof Korona

Uniwersytet Warszawski
Wydział Fizyki

2010 - 2026

Materiały do celów dydaktycznych przeznaczone dla studentów Uniwersytetu Warszawskiego,
Wykorzystanie ich w innych celach jest możliwe pod warunkiem uzyskania zgody autora.

Wykład 6. Organizacja materii

6.1 Wstęp

Termodynamika zajmuje się układami złożonymi z bardzo wielu bardzo prostych, trwałych składników. W ramach tego wykładu omówimy pewne zjawiska makroskopowe towarzyszące organizowaniu się pojedynczych elementów w większe struktury.



Rys. 6.1 Krystalizacja wody

Plan wykładu

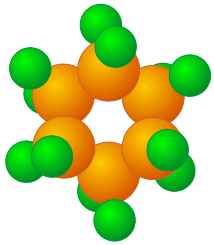
1. Wstęp
2. Struktura materii
3. Zamarzanie
4. Płyny, ruch cząsteczek
5. Napięcie powierzchniowe
6. Podsumowanie

6.2 Struktura materii

Według aktualnej wiedzy podstawowymi obiektami, z których zbudowana jest materia, są cząstki elementarne takie jak elektrony, protony i neutrony (dwa ostatnie zbudowane są z kwarków). Protony i neutrony są nukleonami, czyli tworzą jądra atomowe. Energie wiązania nukleonów liczone są w milionach eV, a temperatury reakcji jądrowych w mld K. Zatem w temperaturach panujących na Ziemi reakcje jądrowe praktycznie nie zachodzą.

Jądra przyciągają do siebie elektrony tworząc atomy. Energie wiązania wynoszą w tym przypadku od pojedynczych eV do tysięcy eV, temperatury reakcji: tysiące lub miliony K. Zatem w temperaturze pokojowej atomy są trwałe.

Atomy, wymieniając się elektronami, wiążą się w cząsteczki chemiczne. Energie wiązania między atomami liczone są w pojedynczych elektronowoltach, a temperatury reakcji wynoszą setki K.



Rys. 6.2 Cząsteczka chemiczna

Jednak to, czy reakcja zajdzie, zależy od wysokości bariery energetycznej. Na przykład, metaliczny sód reaguje z wodą bez potrzeby użycia zapałek, a stal nierdzewna wytrzymuje temperatury nawet kilkaset stopni i nie spala się.

Termodynamika zajmuje się układami złożonymi z bardzo wielu bardzo prostych, trwałych składników, które w danej temperaturze mogą się łączyć lub rozdzielać. Jeżeli reakcja chemiczna może zachodzić w danej temperaturze, to energię chemiczną μ musimy brać pod uwagę jako składową energii wewnętrznej.

Jak dużymi obiektami zajmuje się termodynamika? Tranzystor, czy cząsteczka białka składają się z około 100 tysięcy atomów, takie

obiekty są dość małe, jak na zainteresowania termodynamiki. Pęcherzyk gazu, kropla wody, płatek śniegu liczą sobie około 10^{21} atomów - to są wystarczająco duże obiekty. Aby obliczyć zachowanie grupy złożonej z kilku niezależnych atomów potrzeba potężnych komputerów. Potrafimy jednak, dobrze opisać zbiór 10^{22} cząsteczek wody resublimujących na kryształku lodu, aby stworzyć płatek śniegu.

Parowanie i skraplanie

Na poprzednich wykładach zajmowaliśmy się głównie gazami. Jest to bowiem najprostsza do opisu forma materii. Gaz składa się z cząsteczek, które praktycznie nie oddziałują. Jeżeli jednak gaz schłodzimy, to nawet słabe oddziaływania mogą dać o sobie znać.

Może to doprowadzić do skroplenia się gazu, czyli przejścia w stan ciekły. Na przykład, tlen skrapla się w temperaturze 90,2 K czyli –183^{o}C, a azot w temperaturze 77,4 K czyli –196,8^{o}C. Nawet tak niewielką różnicę temperatur możemy wykorzystać, aby odparowując ciekły azot, skroplić tlen.

Jeżeli do metalowego naczynia nalejemy ciekłego azotu, to na zewnątrz naczynia temperatura będzie minimalnie wyższa od temperatury skraplania azotu. Jednak będzie niższa od temperatury skraplania tlenu.



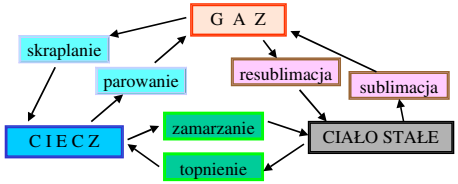
Rys. 6.3 Skraplanie tlenu azotem

Tlen będzie skraplał się na powierzchni naczynia i skapywał. Tlen możemy rozpoznać, podstawiając tlący się kawałek drewna. Zwilżone tlenem drewno rozpala się.

Przemiany fazowe (!)

W termodynamice, fazą nazywamy pewien stan organizacji materii np. gaz, ciecz, ciało stałe, ferromagnetyk, nadprzewodnik.
Pierwsze trzy z tych faz noszą też nazwę stanów skupienia.

Przemiany fazowe to przejścia od jednej fazy do drugiej.

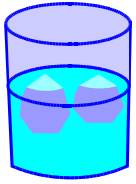


Rys. 6.4 Przejścia fazowe pomiedzy poszczególnymi stanami skupienia.

Temperaturę przejścia fazowego w ogólności nazywamy temperaturą krytyczną. Dla podstawowych przejść jest to m. in. temperatura topnienia czy temperatura wrzenia. Inne temperatury krytyczne też mają swoje nazwy. Na przykład, temperatura przejścia od stanu normalnego do antyferromagnetycznego nazywa się temperaturą Néela.

6.3 Zamarzanie

Ciekła woda składa się z silnie przyciągających się cząsteczek, mogących jednak przemieszczać się względem siebie. Zamarzanie polega na sztywnym łączeniu się cząsteczek. W przypadku cząsteczek wody sztywność tego połączenia utrudnia ciasne ułożenie się cząsteczek. W efekcie w krysztale lodu powstaje sporo pustego miejsca i jest on lżejszy (ma mniejszy ciężar właściwy) od ciekłej wody, a więc unosi się na wodzie.



Rys. 6.5 Lód pływa po wodzie

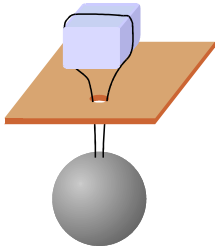
Zwiększanie objętości wody w trakcie zamarzania prowadzi do innego efektu. Poddany ciśnieniu lód obniża swoją temperaturę topnienia. Można to pokazać przy pomocy doświadczenia, w którym lód przecinany jest obciążonym drutem.

Ciecie lodu drutem (!)

Przyrządy i materiały
- kostka lodu,
- deska,
- cienki drut,
- ciężarek.

Przebieg doświadczenia

Kostkę lodu obwiązujemy drutem, na którym wieszamy ciężar kilku kG. Całość zawieszamy wykorzystując np. dziurę w desce.



Rys. 6.6 Drut wbijający się w kostkę lodu

Pod wpływem ciśnienia lód topi się, bo to zmniejsza jego objętość.
Zgniatanie lodu dostarcza ciepła potrzebnego do stopienia go.
Gdy woda wypłynie spod drutu, jej ciśnienie spada i woda zamarza.
Zamarzająca woda wydziela ciepło ułatwiając dalsze topnienie.

Ponieważ woda stopiona pod wysokim ciśnieniem ma temperaturę poniżej temperatury topnienia i natychmiast zamarza, drut przechodzi przez lód, a lód zaraz za nim odtwarza się. W efekcie drut przechodzi, a kostka pozostaje cała.

Ciepło przemian fazowych

Krystalizując, cząsteczki porządkują się tak, aby mieć jak najniższą energię. Krystalizacja prowadzi zatem do wyzwolenia energii. Aby zniszczyć to uporządkowanie trzeba dostarczyć energii. Przejście fazowe wymaga zatem dostarczenia lub odprowadzenie ciepła.
Parowanie, topnienie:
- trzeba doprowadzić ciepło Q.

Skraplanie, krzepnięcie:
- ciepło Q wydziela się.

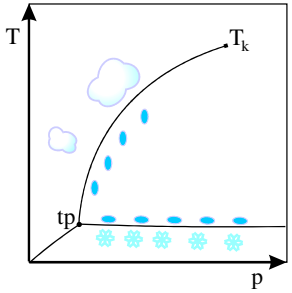
H_w - ciepło (entalpię) parowania (topnienia lub innej przemiany fazowej) liczymy jako energię na jednostkę masy m.

$$H_w = Q/m \qquad (6.1)$$

Materia sama organizuje się w różne fazy dążąc do obniżenia energii. Rośnie wtedy porządek i zmniejsza się entropia. Wydzielające się ciepło powoduje wzrost entropii na zewnątrz. Gdy energii jest dużo, porządek jest niszczony i powstają fazy o wyższej entropii (słabiej uporządkowane).

Diagram fazowy

Przemiany fazowe zależą do temperatury i od ciśnienia. Na przykład, woda poddana wysokiemu ciśnieniu topi się w niższej temperaturze, a wrze w wyższej temperaturze, niż pod ciśnieniem normalnym. Takie zależności przemian fazowych od ciśnienia, temperatury i innych parametrów przedstawiamy w postaci diagramów fazowych.



Rys. 6.7 Diagram fazowy wody.

Na diagramie fazowym wody możemy, na przykład, zauważyć, że krzywa równowagi pomiędzy lodem a wodą przesuwa się z ciśnieniem

w dół. Co uwidacznia fakt, że woda pod ciśnieniem topi się w niższej temperaturze

Punkt, gdzie spotykają się krzywa równowagi lód/ciecz, krzywa równowagi ciecz/gaz oraz krzywa równowagi lód/gaz nazywamy punktem potrójnym. W przypadku wody ma on parametry: 273,16 K; 611,73 Pa.

Fazy termodynamiczne mogą powstawać także, gdy mieszamy ze sobą różne substancje, na przykład, wytwarzając stopy metali. Dla pewnego składu, na przykład, metal A i metal B w stosunku 1:2 stop preferuje pewna strukturę. Wyobraźmy sobie, że jest to ABBABBABB. Natomiast dla skład 1:1 struktura miałaby postać ABABAB. W rzeczywistości mamy do czynienia z krystalicznymi strukturami trójwymiarowymi. Zastanówmy się jednak, co się dzieje, gdy przechodzimy od jednego składu do drugiego stopniowo dodając jeden ze składników. W pewnym momencie nastąpi zmiana struktury i to też będzie przejście fazowe.



Rys. 6.8 Łyżeczka ze stopu Wooda.

W takich przypadkach dochodzi czasem do powstania faz topiących się w obniżonej temperaturze. Takie stopy nazywamy eutektykami. Na wykładzie pokazywane było topienie w temperaturze 67^{o}C łyżeczki wykonanej ze stopu eutektycznego (stopu Wooda).

Przechłodzenie i przegrzanie

Wiemy, że do parowania i topnienia potrzebna jest energia, a więc

trzeba doprowadzić ciepło. Natomiast przy skraplaniu i krzepnięciu ciepło wydziela się - trzeba je odprowadzić. Zatem przemiany fazowe nie mogą być natychmiastowe. Czasem można doprowadzić do takiej sytuacji, że przekroczymy temperaturę przemiany, a ona nie zajdzie. Możemy wtedy otrzymać ciecz przegrzaną albo przechłodzony gaz lub ciecz.

Ciecz przegrzana, to ciecz o temperaturze wyższej od temperatury wrzenia.

Ciecz przechłodzona, to ciecz o temperaturze niższej od temperatury krzepnięcia.

Ciecz przegrzaną wykorzystuje się, na przykład, w komorach pęcherzykowych. Komora pęcherzykowa wypełniona jest przeźroczystą cieczą (wodorem, helem, itp.) znajdującą się w stanie przegrzania. Przelatujące przez przegrzaną ciecz cząstki elementarne wywołują zaburzenia i powstawanie pęcherzyków pary.

Ciepło powstające podczas krystalizacji przechłodzonej cieczy wykorzystuje się czasem do ogrzewania.

Krystalizacja przechłodzonej cieczy (!)

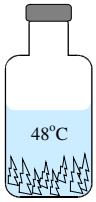
Przyrządy i materiały

- tiosiarczan sodu, $Na_2S_2O_3$ - krystalizacja z cieczy, albo
- hydrat octanu sodu, CH_3COONa - krystalizacja z roztworu.

Przebieg doświadczenia

Woreczki z cieczą łatwo ulegającą przechłodzeniu można kupić w niektórych sklepach (np. wędkarskich). Ciepło oddawane w trakcie krystalizacji może być wykorzystane do ogrzewania dłoni lub stóp.

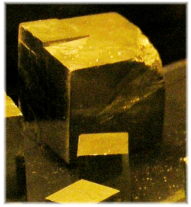
Woreczek należy ogrzać w gotującej się wodzie, aż do stopienia znajdującej się wewnątrz substancji. Następnie należy pozwolić woreczkowi przestygnąć.



Rys. 6.9 Krystalizacja przechłodzonej cieczy

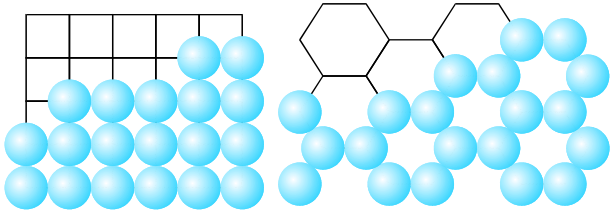
Gdy ciecz jest już chłodna inicjujemy krystalizację (zazwyczaj w woreczku jest blaszka, którą należy zgiąć). Obserwujemy, że ciecz krystalizuje jednocześnie rozgrzewając się silnie.

Krystalizacja



Rys. 6.10. Piryt – kryształ o strukturze kubicznej

Atomy tworząc ciało stałe, dążą do jak najniższej energii. Na ogół jest jedno optymalne ułożenie, przy którym energia jest minimalna. To ułożenie powtarzane jest przez kolejne atomy prowadząc do powstania bardzo regularnej struktury - kryształu.



Rys. 6.11 Płaskie kryształy: sieć czworokątna i sześciokątna

Próbując ułożyć zbiór identycznych figur płaskich na powierzchni można stwierdzić, że powierzchnię da się pokryć trójkątami, kwadratami albo sześciokątami. Natomiast w przypadku innych figur, na przykład pięciokątów, nie jest to możliwe. Zatem układy atomów na płaszczyźnie mogą tworzyć sieć sześciokątną (heksagonalną, np. grafit), sieć czworokątną lub sieć trójkątną.

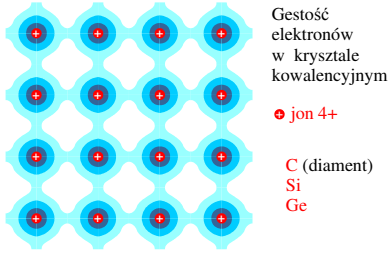
Sieć czworokątna może być: regularna (kwadratowa), prostokątna, rombowa lub skośna. Jak widać w przypadku dwuwymiarowym istnieje bardzo mała liczba możliwych sieci krystalicznych.

W przypadku trójwymiarowym istnieje siedem układów krystalograficznych. Po uwzględnieniu centrowania daje się wyróżnić 14 sieci Bravais.

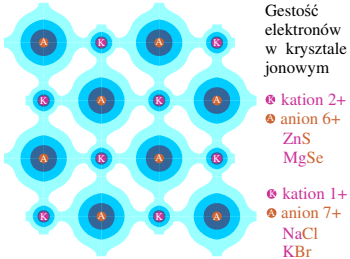
Wiązania w kryształach (!)

W kryształach wyróżniamy kilka rodzajów wiązań:

Wiązania kowalencyjne - elektrony pozostają przy swoich atomach, tworząc wiązania pomiędzy atomami, w których w równych proporcjach biorą udział elektrony z sąsiednich atomów (rys. 6.12A). Wiązania kowalencyjne są silne i dają twarde kryształy.



Rys. 6.12A Wiązania kowalencyjne - elektrony są pomiędzy atomami



Rys. 6.12B Wiązania jonowe - elektrony skupiają się koło anionów.

Wiązania jonowe (rys. 6.12B) powstają w związkach złożonych z różnych atomów, gdy jeden rodzaj atomów przekazuje swoje elektrony drugiemu (np. NaCl). Wtedy atomy, które oddały elektrony (Na) mają ładunek dodatni, a te które otrzymały elektrony są ujemnie naładowane. Dzięki temu przyciągają się tworząc kryształ. Wiązania te są słabe, a kryształy łatwo rozpuszczają się w wodzie. Przejście pomiędzy wiązaniami kowalencyjnymi, a jonowymi jest płynne. Możemy mówić o różnym stopniu jonowości wiązań.

Wiązania metaliczne - elektrony zostają uwspólnione pomiędzy wszystkimi atomami w krysztale. Metale są bardzo plastyczne.

W niektórych substancjach, np. w skrystalizowanych białkach lub gazach szlachetnych mogą też powstać inne słabe wiązania **międzycząsteczkowe:** wodorowe, dipolowe, van der Waalsa.

Inne przemiany fazowe

Najlepiej nam znane są, towarzyszące w życiu codziennym, przemiany takie jak skraplanie czy parowanie. Istnieje jednak znacznie więcej przemian fazowych. Jak na przykład przemiana ciecz - stan nadciekły

czy paramagnetyk - ferromagnetyk.

Przemiany fazowe metal - nadprzewodnik i ciecz - stan nadciekły

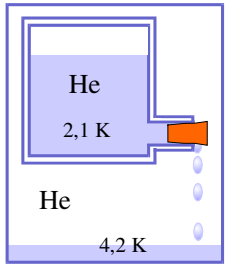
Nadciekły hel, ^4He, T_{kr} = 2,17 K.

Nadprzewodnik YBaCuO, T_{kr} około 100 K. W przypadku nadprzewodnictwa najpierw cząstki łącza się tworząc pary Coopera: dwa elektrony połączone przez oddziaływanie z fononami.

W obu przypadkach stan bardziej uporządkowany jest bardziej płynny od stanu wysokotemperaturowego.

Przejście do obu stanów polega na wykorzystaniu kwantowego efektu kondensacji bozonów (atomów helu lub par Coopera w nadprzewodniku).

W przypadku tych przemian, zamiast o temperaturze topnienia mówimy o temperaturze krytycznej.



Rys. 6.13 Nadciekły hel, T= 2,1K, potrafi przepłynąć przez najmniejszy nawet otwór.

W 2016 roku nagrodę Nobla przyznano za prace w dziedzinie topologicznych przejść fazowych i topologicznych faz materii, które występują także w nadprzewodzących warstwach i nadciekłym helu.

Przemiana fazowa paramagnetyk – ferromagnetyk

Faza ferromagnetyczna powstaje, gdy momenty magnetyczne wewnątrz materiału układają się w jednym kierunku. Po podgrzaniu, drgania atomów powodują zanik uporządkowania i przemianę w fazę paramagnetyczną. Temperaturę „topnienia" ferromagnetyka nazywamy temperaturą Curie (od nazwiska odkrywcy Piotra Curie).

Ciekłe kryształy



Rys. 6.14 Kubek zmieniający barwę pod wpływem temperatury

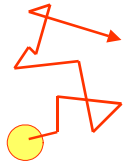
W kryształach cząsteczki nie mogą się przesuwać ani obracać, natomiast w cieczy są swobodne. W fazie ciekłokrystalicznej może się zdarzyć, że cząsteczki mogą się przesuwać względem siebie, ale nie mogą obracać, dzięki czemu wszystkie są ustawione w tym samym kierunku. Dzięki wyróżnionej osi mogą silnie oddziaływać ze światłem, które jest falą poprzeczną.

Fazy ciekłych kryształów:
N – nematyczna - tylko wyróżniony kierunek.
S – smektyczna - wyróżniony kierunek i uporządkowanie w warstwy.
D – kolumnowa – wyróżniony kierunek i uporządkowanie w kolumny.
Ciekłym kryształem może być roztwór mydła lub błona lipidowa (otaczająca komórki).

6.4 Płyny, ruch cząsteczek

W temperaturze pokojowej na każdy stopień swobody przypada energia 13 meV. Dzięki energii termicznej cząsteczki w cieczy poruszają się z dużymi prędkością np. cząsteczki wody w temperaturze pokojowej mają prędkość około 300 m/s.

Ruchy termiczne są chaotyczne. Cząsteczki poruszają się w jedną stronę, a potem z powrotem. Jednak jeśli gdzieś jest więcej cząsteczek, to stamtąd więcej będzie wypływać, a mniej wracać. Tak więc średnio ruch będzie się odbywał w kierunku od miejsca o dużej koncentracji do miejsc o mniejszej koncentracji.



Rys. 6.15 Ruch cząsteczki w cieczy

Jeżeli w cieczy rozpuszczona jest jakaś substancja, to jej cząsteczki również będą się poruszać. Przemieszczanie się substancji będzie widoczne jeśli wytworzymy gradient stężenia - to znaczy jeśli stężenie będzie zmieniało się pomiędzy jednym obszarem a drugim. Taki ruch dążący do wyrównania stężeń nazywamy dyfuzją.

Dyfuzja zachodzi dzięki ruchom termicznym i przebiega od obszarów o wysokich stężeniach w kierunku niskich stężeń. Dyfuzja opisana jest prawem Ficka:

$$j_D = -D\frac{dn}{dx} \qquad (6.2)$$

gdzie j_D - strumień cząsteczek przepływający przez jednostkowy przekrój, D - współczynnik dyfuzji, dn/dx oznacza prędkość zmian koncentracji n wzdłuż osi x (gradient n).

Dyfuzja herbaty (!)

Przyrządy i materiały

- płaskie naczynie, np. głęboki talerz,
- łyżka,
- woda,
- granulowana herbata rozpuszczalna.

Przebieg doświadczenia

Wkładamy do naczynia torebkę z herbatą i ostrożnie zalewamy wrzątkiem, tak, aby nie wytworzyć zbyt silnych zawirowań. Gdy woda uspokoi się, obserwujemy rozchodzenie się zabarwienia.



Rys. 6.16 Dyfuzja herbaty malinowej w szklance

W przypadku braku konwekcji, barwniki rozchodzą się w herbacie dzięki dyfuzji.

6.5 Napięcie powierzchniowe

Napięcie powierzchniowe jest zjawiskiem, którego często nie dostrzegany, gdyż ma istotne znaczenie jedynie w małych skalach wielkości. Natomiast dla owadów napięcie powierzchniowe jest bardzo ważnym zjawiskiem.

Model nartnika (!)

Przyrządy i materiały

- naczynie z wodą,
- styropian,
- cienki drut (0,2 - 0,4 mm).

Przebieg doświadczenia

Model nartnika wykonujemy z niewielkiego kawałka styropianu, na przykład: 5x10x20 mm^3. Trzy druciki po około 40 mm wyginamy w kształt kapelusza i przyklejamy do styropianu. Nartnika stawiamy na płaskiej powierzchni i wyrównujemy nogi tak, aby wszystkie sześć stóp idealnie przylegało do powierzchni. Stopy można lekko natłuścić. Należy unikać mydła.

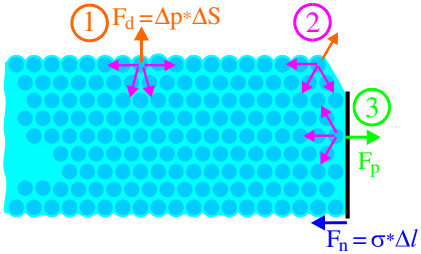
Następnie model nartnika stawiamy na powierzchni wody.



Rys. 6.17 Nartniki, po lewej - żywy, po prawej - model.

Nartnik unosi się na wodzie dzięki napięciu powierzchniowemu.

Napięcie powierzchniowe



Rys. 6.18 Siły działające w cieczy

W cieczy działają siły międzycząsteczkowe.

(1) Przy powierzchni siły działają w głąb cieczy. Równoważone są przez nadciśnienie w cieczy.

(2) Jeśli powierzchnię odkształci się, to nierównowaga sił doprowadzi do wygładzenia powierzchni.

(3) Na styku z ciałami zanurzonymi w cieczy działa siła przylegania, która częściowo przywraca równowagę.

Na styku powierzchni cieczy i ciała zanurzonego pozostanie niezrównoważona siła. Taka siła, przypadająca na jednostkę długości krawędzi, daje właśnie napięcie powierzchniowe.

Siła, F, od napięcia powierzchniowego, σ, jest proporcjonalna do długości krawędzi, na którą działa *l*.

Jednostką napięcia powierzchniowego jest N/m.

Jak przekonaliśmy się doświadczalnie na wykładzie, ta siła potrafi utrzymać na wodzie żyletkę lub monetę.

Brudas w basenie

Przyrządy i materiały

- naczynie z woda,
- pieprz,
- płyn do mycia naczyń

Przebieg doświadczenia

Posypujemy wodę pieprzem, równo po całej powierzchni. Moczymy palec w płynie do mycia naczyń i dotykamy nim powierzchnię wody. W chwili, gdy palec zanurzy się, pieprz ucieka jakby przestraszył się palca. W rzeczywistości cząsteczki pieprzu zostają odciągnięte na skutek zmniejszenia napięcia powierzchniowego.

Z tego doświadczenia jasno wynika, że siła pochodząca od napięcia powierzchniowego działa wzdłuż powierzchni.

Ważenie napięcia powierzchniowego tekturką

Przyrządy i materiały

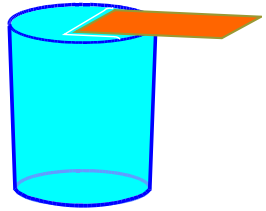
- szklanka z woda,
- tekturka,
- płyn do mycia naczyń

Przebieg doświadczenia

Szklankę napełniamy wodą po brzegi. Na brzegu szklanki kładziemy tekturkę tak, aby jak największa jej cześć wystawała poza brzeg szklanki.

Ciężar wystającej części tekturki utrzymywany jest przez napięcie powierzchniowe.

Napięcie możemy zmniejszyć przy pomocy kropli płynu do mycia naczyń.



Rys. 6.19 Szklanka z tekturką

Gdy zmniejszymy napięcie tekturka spada.

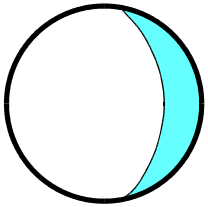
Błonka mydlana z nitką

Przygotowujemy przyrząd jak na rys. 6.20. W poprzek sztywnej ramki (np. w kształcie kółka) zawiązujemy luźno nitkę. Zanurzamy w wodzie z mydłem tak, aby na ramce powstała błonka. Nitka pływa luźno w warstwie płynu.

Gdy przebijemy błonkę z jednej strony nitki, błonka z drugiej strony skurczy się naprężając nitkę.

Błonka ściąga nitkę dążąc do zmniejszenia powierzchni.

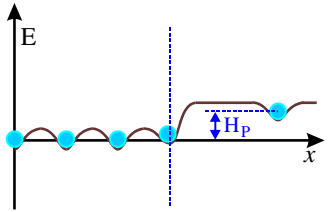
Dzieje się tak dlatego, że energia związana z napięciem powierzchniowym jest proporcjonalna do pola powierzchni. Czyli błonka zmniejsza powierzchnię dążąc do minimalizacji energii.



Rys. 6.20 Błonka mydlana na kółku z nitką.

Energia napięcia powierzchniowego

Cząsteczki wewnątrz cieczy są w polu pochodzącym od innych cząsteczek, co zmniejsza ich energie. Na powierzchni cieczy cząsteczka słabiej czuje pole, a więc ma nieco większa energię $\Delta E = \eta \cdot H_P$.



Rys. 6.21 Energia cząsteczek w cieczy

Na jednostkę powierzchni przypada *N* cząsteczek. Energia tych cząsteczek wynosi:

$$E_n = N\eta H_P \cdot S, \qquad (6.3)$$

gdzie S to powierzchnia cieczy.

Energia przypadająca na jednostkę powierzchni:

$$E = \sigma S \qquad (6.4)$$

Parametr σ to napięcie powierzchniowe. Porównując równania (6.3) i 6.4) widzimy że σ jest proporcjonalne do H_P. Porównując to z danymi tablicowymi:

woda σ = 0.072 N/m, H_p = 2260 J/g,

etanol σ = 0.022 N/m, H_p = 841 J/g,

widzimy, że rzeczywiście wartość σ koreluje się z H_P.

W przypadku objętościowym mieliśmy podobną zależność:

$$E = p \cdot V. \qquad (6.5)$$

W przypadku powierzchniowym, ciśnienie p zostało zastąpione przez napięcie σ, a objętość V przez powierzchnię *S*.

Czy zgadzają się jednostki?

Tak: $N/m \cdot m^2 = N \cdot m = J$

Napięcie powierzchniowe to siła na jednostkę długości, a więc siłę

pochodzącą od napięcia σ obliczymy jako:

$$F = \sigma l. \qquad (6.6)$$

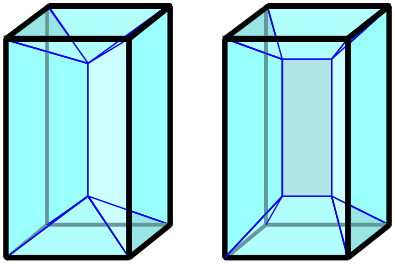
Przypomnijmy, że w przypadku ciśnienia działającego w objętości mieliśmy zależność: F = p·S.

Bańki mydlane

Energia związana z napięciem powierzchniowym jest proporcjonalna do powierzchni. Bańka przybiera kształt kuli, bo kula ma najmniejszy stosunek powierzchni do objętości.

Jednak kropla wody nie zawierająca w środku powietrza ma mniejszą powierzchnię, czyli niższą energię niż cała bańka. Pękając bańka zmniejsza swoją energię. Zatem bańka mydlana jest obiektem metastabilnym. Jednak bańki żyją wystarczająco długo, abyśmy mogli się nimi cieszyć. Bańka istnieje, ponieważ do jej rozerwania potrzeba pewnej dodatkowej energii. Istnieje zatem bariera energetyczna na rozpad.

Symetria błonki mydlanej na ramce (!)



Rys. 6.22 Błonka mydlana na prostopadłościennej ramce.

Zanurzając w wodzie z mydłem prostopadłościenną ramkę, można na niej wytworzyć błonkę. Błonka może być przez chwilę symetryczna, jak ta po lewej stronie rys. 6.22. Jednak po chwili układ się zmienia na taki, jak po prawej stronie rys. 6.22. Dlaczego symetria się obniża? Układ o najwyższej, czterokrotnej symetrii ma większą powierzchnie niż układ z rys. 6.22, jest zatem w równowadze chwiejnej. Powstanie środkowej błonki narusza równowagę, ale równocześnie prowadzi do zmniejszenia całkowitej powierzchni błonek. Oznacza to obniżenie energii układu.

Tak wiec układ łamie symetrię, dążąc do zmniejszenia powierzchni, czyli obniżenia energii.

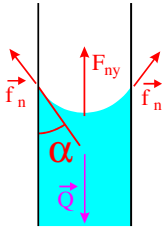
Podobny efekt łamania symetrii występuje w wielu procesach fizycznych. Na przykład ferromagnetyk może być nienamagnesowany i wtedy jego momenty magnetyczne ustawione są we wszystkich kierunkach, a więc jest pełna symetria obrotowa. Jeżeli jednak zewnętrzne pole wybierze jakiś kierunek, to domeny ustawią się w tym kierunku i symetria zostanie obniżona.

Efekt kapilarny (!)

Kapilarą nazywamy rurkę na tyle cienką, że widoczne są efekty związane z napięciem powierzchniowym wypełniającej ją cieczy. Rurki mogą być wykonane z różnych substancji, wykazujących różne siły oddziaływania z cieczą, czyli różne zwilżalnościach.

Parametrem opisującym przyciąganie cieczy przez ścianki jest kąt zwilżania α. Dla silnie zwilżanych powierzchni kąt α będzie mały. Dla powierzchni niezwilżalnych $\alpha > 90^o$.

Na rysunku 6.23 widać, że kąt zwilżania wyznacza kierunek sił, f_n, pochodzących od napięcia powierzchniowego.



Rys. 6.23 Rozkład sił w rurce z cieczą

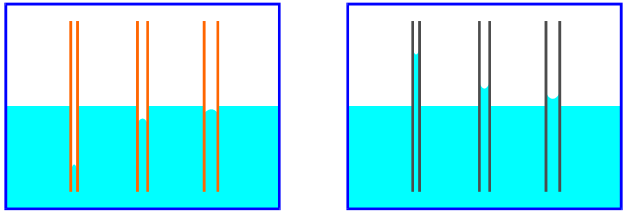
Składowe poziome f_n działające po przeciwnych stronach rurki sumują się do zera. Natomiast składowe pionowe dadzą w sumie siłę:

$$F_n = 2\pi r\sigma\cos(\alpha) \qquad (6.7)$$

Siła ta może podciągnąć do góry słup cieczy o wadze: $Q = \pi r^2 h\cdot\rho$, Gdzie ρ to ciężar właściwy cieczy, a h – wysokość na jaką zostanie podciągnięty słup cieczy:

$$h = \frac{2\sigma\cos(\alpha)}{\rho\cdot r} \qquad (6.8)$$

Widać, że im cieńsza rurka, tym wyżej zostanie podciągnięta ciecz. W kapilarach wykonanych z materiałów niezwilżalnych, ciecz jest wypychana z kapilary.



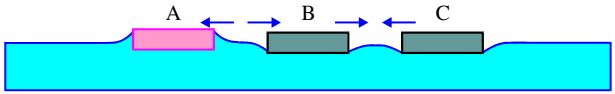
Rys. 6.24 Ciecz w kapilarach: niezwilżalnych i zwilżalnych

$\alpha < \pi/2$ (90^o)
ciecz zwilża ścianki,

$\alpha > \pi/2$ (90^o)
ciecz nie zwilża ścianek.

Oddziaływanie obiektów pływających

Ciekawym efektem wywołanym przez napięcie powierzchniowe jest oddziaływanie na odległość ciał unoszących się na powierzchni wody. Ciała te przyciągają się lub odpychają dzięki napięciu powierzchniowemu.



Rys. 6.25 Siły występujące pomiędzy obiektami pływającymi po powierzchni cieczy.

Oddziaływanie obiektów o takiej samej zwilżalności:
Ciała zbliżają się do siebie dążąc do zmniejszenia powierzchni, czyli obniżenia energii. Napięcie powierzchniowe powoduje przyciąganie.

Oddziaływanie obiektów o różnej zwilżalności:
Ponieważ powierzchnia cieczy przesuwa się w różnych kierunkach po ściankach obu ciał, więc jest rozciągana. W tej sytuacji, ciała muszą oddalić się od siebie, aby zmniejszyć rozciągnięcie powierzchni zatem napięcie powierzchniowe powoduje odpychanie.

6.6 Podsumowanie

Fazą termodynamiczną nazywamy pewien stan organizacji materii np. gaz, ciecz, ciało stałe, ferromagnetyk, nadprzewodnik. **Przemiany fazowe** to przejścia od jednej fazy do drugiej.

Materia sama się organizuje w różne fazy dążąc do **obniżenia energii.** Rozpadowi takiej struktury towarzyszy wzrost entropii.

Przejścia fazowe wymagają dostarczenia lub odprowadzenia ciepła. Przejścia fazowe nie zawsze następują od razu. Można np. otrzymać **ciecze przechłodzone lub przegrzane**.

Wiązania w kryształach mogą być metaliczne, kowalencyjne lub jonowe.

Wzajemne oddziaływanie cząsteczek wewnątrz cieczy prowadzi do ciekawych zjawisk takich jak: **napięcie powierzchniowe**, zwilżalność powierzchni i efekt kapilarny.
Siła pochodząca od napięcia powierzchniowego jest proporcjonalna do długości krawędzi. Energia napięcia powierzchniowego jest proporcjonalna do powierzchni cieczy.