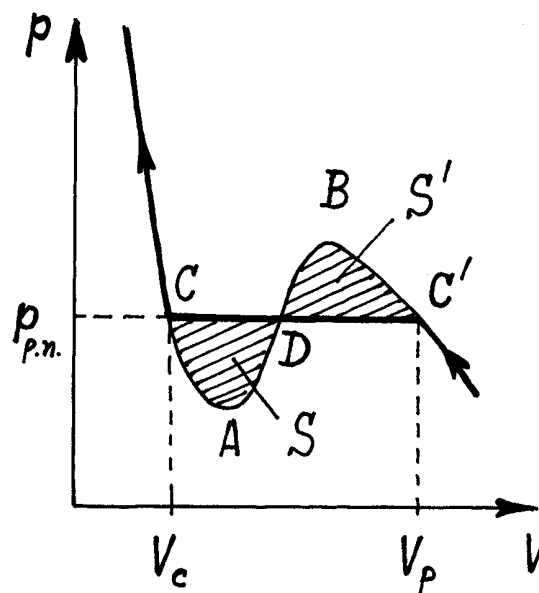


## Wykład 14

### Przejścia fazowe

Z izoterm gazu Van der Waalsa (rys.14.1) wynika, że dla  $T < T_k$  izotermy zawierają obszary w których gaz Van der Waalsa zachowuje się niefizycznie. W tych niefizycznych obszarach zwiększenie objętości gazu powodują zwiększenie jego ciśnienia. Takie gazy w przyrodzie nie istnieją i w rzeczywistym eksperymencie w punkcie  $C'$  ciśnienie gazu przestaje rosnać aż do punktu  $C$  (rys.14.1). Z doświadczeń wynika również, że w obszarze od punktu  $C'$  do punktu  $C$  w naczyniu zawierającym gaz oprócz gazu obserwują się również krople cieczy. A zatem ten obszar na izotermie Van der Waalsa odpowiada stanowi niejednorodnemu substancji: jednocześnie istnieją tu faza gazowa i faza ciekła. W termodynamice *fazą nazywamy jednorodny zespół części posiadających taki sam skład chemiczny i takie same właściwości fizyczne*.



Rys.14.1. Izoterma Van der Waalsa

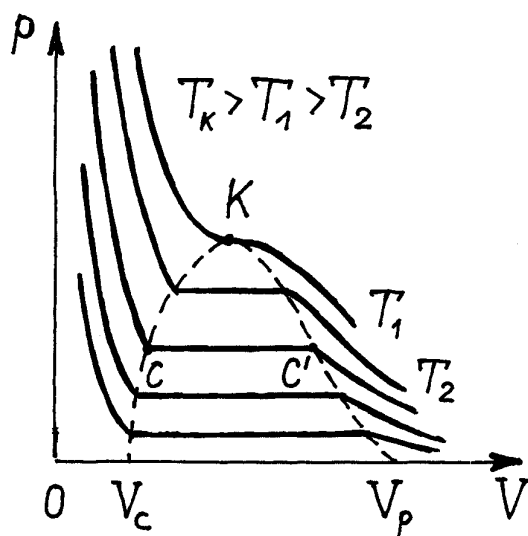
W punkcie  $C$  gaz całkowicie przechodzi w stan ciekły i dalej przy obniżaniu ciśnienia ciecz zachowuje się zgodnie z równaniem Van der Waalsa. Natomiast w punkcie  $C'$  znikają krople cieczy i pozostaje tylko faza gazowa. Przejście fazowe  $C \leftrightarrow C'$  odbywa się w stałej temperaturze (*temperatura wrzenia*) i pod stałym ciśnieniem.

Gaz, który znajduje się w stanie równowagi ze swoją cieczą w obszarze między punktami  $C$  i  $C'$  nazywamy *parą nasyconą*. Ciśnienie  $p_{p.n.}$  przy którym istnieje równowaga gazu ze swoją cieczą w określonej temperaturze nazywamy *ciśnieniem pary nasyconej*.

Z powyższych rozważań wynika, że dla tego żeby otrzymać równanie poprawnie opisujące gaz rzeczywisty, musimy rozwiązanie Van der Waalsa w obszarze niejednorodnym zastąpić odcinkiem linii poziomej (rys.14.1).

Wykażemy, że linię poziomą, którą przyjmuje się za rozwiązanie prawidłowe, musimy narysować tak, aby pola powierzchni  $S$  i  $S'$  były równe. Rozważmy cykl odwracalny izotermiczny wzdłuż krzywej  $CADBC'DC$ . Zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki dla takiego cyklu

$$T \oint dS = \oint dU + \oint p dV . \quad (14.1)$$



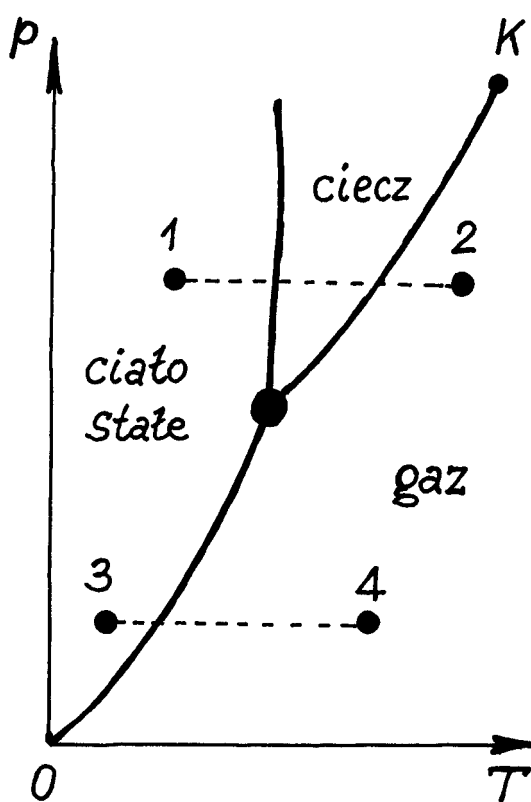
Rys.14.2. Izotermy Van der Waalsa

Ponieważ proces jest izotermiczny i odwracalnie zamknięty pierwsze dwie całki po lewej stronie równania (14.1) są równe zero, a zatem

$$\oint p dV = 0 . \quad (14.2)$$

Równość (14.2) zachodzi tylko wtedy, gdy pola powierzchni  $S$  i  $S'$  są sobie równe.

Zwiększanie temperatury powoduje, że długość linii poziomej  $C-C'$  maleje i w temperaturze  $T_k$  linia ta ściska się do punktu  $K$  (rys.14.2). Więc przy temperaturach większych od  $T_k$  stan substancji staje się jednorodny i substancja może znajdować się tylko w fazie gazowej.



Rys.14.3. Krzywa stanu substancji.

Przy temperaturach mniejszych od  $T_k$  substancja może znajdować się w fazie ciekłej, w fazie "prześciowej", gdy istnieje cieć i para nasycona, oraz w fazie gazowej (rys.14.2). Temperatura  $T_k$  nazywa się *temperaturą krytyczną*. W punkcie  $K$  wszystkie możliwe fazy substancji istnieją jednocześnie. Punkt ten nazywa się punktem *krytycznym*.

Zwykle przy przejściu z jednej fazy do drugiej konieczne jest doprowadzenie do substancji lub odprowadzenie z substancji ciepła. Ciepło to nazywamy *ciepłem przejścia fazowego*. Na przykład przy tapaniu lodu zachodzi pochłonięcie ciepła. Taka sama ilość ciepła wydziela się przy przejściu wody do fazy stałej (lodu).

Przejścia fazowe, przy których musimy doprowadzić (lub odprowadzić) ciepło do układu nazywamy *przejściami fazowymi pierwszego rodzaju*. W niektórych ciałach stałych przy przejściach fazowych od jednej struktury krystalicznej do drugiej nie zachodzi absorpcja albo emisja ciepła. Takie przejścia fazowe nazywamy *przejściami fazowymi drugiego rodzaju*. Dla przejść fazowych drugiego rodzaju gęstość substancji nie zmienia się. Natomiast tracą ciągłość krzywa zależności temperaturowej ciepła właściwego i inne charakterystyki substancji. Przykładami przejścia drugiego rodzaju są: przejście żelaza ze stanu magnetycznie uporządkowanego do stanu paramagnetycznego; przejście niektórych ciał w bardzo niskich temperaturach w stan nadprzewodnictwa itd.

Przy przejściu od jednej fazy substancji do drugiej w fazie przejściowej różne fazy istnieją jednocześnie. Równowaga różnych faz obserwuje się w skończonym obszarze temperatur. Przy tym dla każdej temperatury  $T$  istnieje swoje ciśnienie  $p$ . Krzywa  $p = f(T)$  określa warunki, w których mogą istnieć różne fazy substancji (rys.14.3).

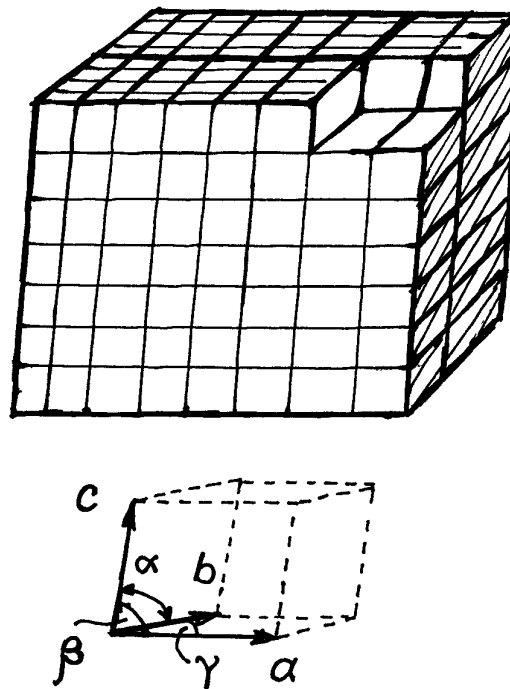
Za pomocą krzywej stanu substancji  $p = f(T)$  łatwo przepowiedzieć "los" substancji. Na przykład, jeżeli weźmiemy substancję, której stan określa punkt 1 na rys.14.3 i zaczniemy przy stałym ciśnieniu (izobarycznie) ogrzewać tą substancję, to jak widać z rys.14.3 stan substancji będzie zmieniał się wzdłuż krzywej 1 - 2: ciało stałe - ciecz - gaz. Jeżeli rozważmy punkt 3, to przy izobarycznym ogrzewaniu stan substancji zmienia się wzdłuż krzywej 3 - 4: ciało stałe - gaz. A zatem przejście fazowe wzdłuż prostej 3 - 4 omija stan ciekły. Takie przejście fazowe od stanu stałego w gazowy nazywamy *sublimacją*. Przejście fazowe ze stanu stałego w stan ciekły nazywamy *topnieniem*.

### **Ciała krystaliczne i amorficzne**

Każda substancja ciekła (z wyjątkiem helu) podczas oziębiania traci swoje własności ciekłe i przechodzi w ciało stałe. Jednakże proces przejścia ze stanu ciekłego w stan stały dla

różnych substancji jest różny. Znane są dwa procesy zestalania się cieczy. Pierwszy proces nosi nazwę *krystalizacji* i polega na tym, że w cieczy, oziębionej do określonej temperatury, pojawiają się tzw. centra krystalizacji - drobne kryształki, czyli obszary uporządkowanych i trwale związanych ze sobą cząstek. W warunkach umożliwiających swobodny wzrost, przy dalszym oziębianiu cieczy centra krystalizacji rozrastają się w kryształy, tj. w trójwymiarowe okresowe ułożenia atomów, lub grup atomów (rys.14.4).

Dla drugiego procesu zestalanie się cieczy zachodzi wskutek stosunkowo szybkiego zwiększenia lepkości cieczy przy obniżaniu temperatury. Znane są dwa rodzaje tego procesu zestalania się. W niektórych substancjach (lak, воск, смола i inne) w ogóle nie obserwuje się krystalizacji. Takie substancje nie występują w postaci krystalicznej i noszą nazwę ciał *amorficznych*.



Rys.14.4. Komórka elementarna.

Inne substancje, na przykład szkło, są zdolne do krystalizacji. Jednak wskutek szybkiego wzrostu ich lepkości przy obniżaniu temperatury (co powoduje, że ruch cząsteczek konieczny do uformowania się i wzrostu kryształu jest utrudniony) substancja została się wcześniej niż nastąpi krystalizacja. Substancje takie nazywamy *szkłopodobnymi*. Substancje szkłopodobne samorzutnie powoli przekształcają się w postać krystaliczną.

Różnica między amorficznymi, szkłopodobnymi i krystalicznymi ciałami nie ogranicza się tylko do osobliwości, które występują podczas zestalania się odpowiednich cieczy. Jedną z podstawowych cech ciał krystalicznych jest *anizotropia* ich własności fizycznych, tj. zależność własności fizycznych ciała od kierunku w tym ciele. Na przykład, jeżeli umieścimy kryształ w polu elektrycznym kondensatora i będziemy mierzyli prąd elektryczny przepływający przez kryształ przy stałej wartości napięcia na kondensatorze, to zauważymy, że przy obrocie kryształu wokół dowolnej osi wartość prądu elektrycznego zmienia się.

Mówimy, że kryształ jest anizotropowy ze względu na przewodnictwo elektryczne. Najbardziej widocznym efektem anizotropii kryształów jest ich wzrost: kryształy przy wzroście nie przyjmują postaci kuli, a mają postać symetrycznego wielościanu.

Podstawą budowy kryształów jest komórka elementarna kryształu (rys.14.4). Cały kryształ możemy "zbudować" powtarzając wielokrotnie w trzech wymiarach komórkę elementarną. Jedną z podstawowych cech ciał krystalicznych jest ich zdolność przyjmować postać symetrycznego wielościanu. Symetria formy zewnętrznej kryształów jest wyrazem osobliwości ich budowy wewnętrznej i ujawnia się w tym, że wielościan krystaliczny może pokrywać się z sobą za pomocą przekształceń symetrycznych. Do elementów symetrii wielościanów krystalicznych należą: płaszczyzna symetrii, środek symetrii, oś symetrii, oś inwersyjna. Badaniem symetrii budowy kryształów zajmuje się *krystalografia*. W zależności od istniejących w kryształach elementów symetrii wszystkie kryształy zostały podzielone na siedem układów krystalicznych.

Układ krystaliczny	Parametry komórki elementarnej
<i>Trójskośny</i>	$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma$
<i>Jednoskośny</i>	$a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
<i>Rombowy</i>	$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>Tetragonalny</i>	$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>Regularny</i>	$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>Heksagonalny</i>	$a = b \neq c$
<i>Trygonalny</i>	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$

Ciała krystaliczne, w zależności od charakteru wiązań chemicznych dzielimy na:

- kryształy jonowe;
- kryształy kowalencyjne (atomowe);
- kryształy metaliczne;
- kryształy molekularne.

W kryształach jonowych w węzłach sieci krystalicznej znajdują się jony różnych znaków. Wiązanie między jonami naładowanymi dodatnie i ujemnie zachodzi wskutek oddziaływania Coulomba. Takie wiązanie nazywamy *wiązaniem jonowym albo heteropolarnym*. Przykładem kryształu jonowego jest sól kuchenna ( $NaCl$  - chlorek sodu). Energia tego wiązania rzędu  $1000 \text{ kJ/mol}$ .

W kryształach kowalencyjnych, w odróżnieniu od kryształów jonowych, w których każdy jon oddziałuje ze wszystkimi pozostałymi jonami, wiązanie chemiczne występuje tylko między parą neutralnych atomów. Wiązanie to nosi nazwę *wiązania kowalencyjnego albo homopolarnego*. Wiązanie to powstaje wskutek wzajemnego nakrywania się powłok elektronowych atomów. Przykładami kryształów atomowych są grafit, diament, które są po prostu różnymi odmianami  $C$  (węgiel). Energia wiązania kowalencyjnego też rzędu  $1000 \text{ kJ/mol}$ . (W ostatnich latach intensywnie badają kryształy zbudowane z dużych molekuł  $C_{60}$  - fullerenów).

W kryształach metalicznych w węzłach sieci znajdują się ciężkie jony naładowane dodatnie. Elektrony swobodne, podobne cząstkom gazu chaotycznie poruszając między węzłami sieci tworzą ujemnie naładowany "klej", który kompensuje odpychanie elektrostatyczne między dodatnie naładowanymi jonami nie dając im możliwości rozlecieć się w różne strony. Energia wiązania metalicznego jest rzędu  $100 \text{ kJ/mol}$ .

W kryształach molekularnych w węzłach sieci znajdują się molekuly neutralne elektrycznie. Jednak w takich molekułach, wskutek niewielkich deformacji molekuly albo asymetrii w budowie molekuly, zachodzi przesunięcie ładunku elektrycznego ujemnego względem ładunku elektrycznego dodatniego. Molekuła taka posiada tak zwany *moment dipolowy*. Między dipolowymi momentami różnych molekuł działa siła przyciągania, która utrzymuje molekuly w stanie krystalicznym. Siły takie nazywamy *siłami Van der Waalsa*. Są one najsłabszymi ze wszystkich sił: Coulomba, kowalencyjnych, metalicznych.. Wskutek małej wartości sił Van der Waalsa kryształy molekularne istnieją w bardzo niskich temperaturach. Przykładami kryształów molekularnych są tlen ( $O_2$ ), azot ( $N_2$ ), wodór ( $H_2$ ). Energia wiązania kryształów molekularnych jest rzędu  $10 \text{ kJ/mol}$ .

## Cieczy

Cieczy zajmują położenie środkowe między ciałami stałymi i gazami. Z jednej strony ciecz, podobnie do gazu, zawsze przyjmuje kształt naczynia, w jakim znajduje się. Ciecz, tak samo jak gaz płynie. Z drugiej strony w cieczy, jak w ciele stałym główną rolę zaczynają odgrywać oddziaływania wzajemne między cząstkami. Ciecze podobnie jak ciała stałe, są mało ściśliwe i mają stosunkowo dużą gęstość. Z nowoczesnych badań mikroskopowej struktury cieczy wynika, że w cieczy każda molekula ma prawie podobne otoczenie. Mówimy, że w cieczy w rozmieszczeniu cząstek istnieje *uporządkowanie bliskiego zasięgu*. W gazie takiego uporządkowania nie ma. Jednak, w odróżnieniu od ciał krystalicznych w cieczach nie ma uporządkowania dalekiego zasięgu. Istnienie w cieczy uporządkowania bliskiego zasięgu i brak uporządkowania dalekiego zasięgu możemy wytłumaczyć w następujący sposób. W procesie topnienia ciała stałego objętość cieczy nieznacznie wzrasta. Pozwala to rozpatrywać cieć jako ciało stałe rozerwane w różnych miejscach. Z tego powodu najbliższe otoczenie każdej cząstki w cieczy jest podobne do otoczenia w ciele stałym. Natomiast uporządkowanie dalekiego zasięgu znika. Zwiększenie objętości ciała przy topnieniu a zatem powstawanie dodatkowej wolnej od cząstek przestrzeni tłumaczy też płynność cieczy. Większość cieczy ma izotropowe właściwości fizyczne. Są jednak cieczy zbudowane z długich molekuł organicznych, w których wskutek istnienia uporządkowania w rozmieszczeniu osi długich molekuł, ciecz wykazuje anizotropię właściwości fizycznych. Takie cieczy znajdują się jeszcze bliżej do kryształów i noszą nazwę *kryształów ciekłych*.

### Napięcie powierzchniowe i zwilżanie

Ciecz jak ciało stałe jest ograniczona powierzchnią. W warstwie cieczy, która znajduje się około powierzchni cieczy oddziaływanie molekuł cieczy różni się od oddziaływań molekuł znajdujących się w głębi cieczy. Na molekuly, które znajdują się w głębi cieczy działają siły ze strony wszystkich molekuł otoczenia tak, że wypadkowa siła działająca na molekulę równa zero. Molekuly w warstwie przypowierzchniowej mają w otoczeniu molekuly cieczy tylko z jednej strony, wskutek czego wypadkowa siła działająca na takie "powierzchniowe" molekuly nie jest równa zero i jest skierowana w głąb cieczy. Siła działająca na molekuly w warstwie przypowierzchniowej maleje, gdy przechodzimy w głąb cieczy. Wskutek istnienia sił powierzchniowych przemieszczenie molekuly z wewnętrznej części cieczy na powierzchnie wymaga wykonania pracy ujemnej, a zatem molekuly w warstwie przypowierzchniowej posiadają dodatkową energią potencjalną, która daje dodatkową energię do całkowitej



wewnętrznej energii cieczy. Energia potencjalna warstwy powierzchniowej jest wprost proporcjonalna do pola powierzchni otaczającej ciecz, a zatem jeżeli zwiększamy na przykład pole powierzchni cieczy o  $dS$ , to zwiększamy energię potencjalną powierzchniową o  $dU$ .  
Stosunek

$$\sigma = \frac{dU}{dS} \quad (14.3)$$

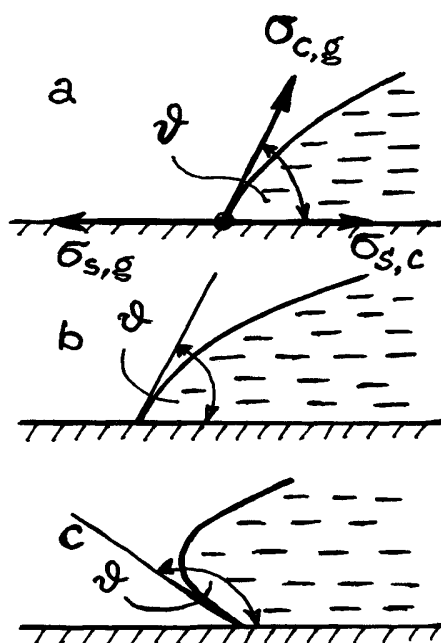
nazywamy *współczynnikiem napięcia powierzchniowego*. Współczynnik ten zależy od temperatury: ze wzrostem temperatury on maleje i jest równy zeru w temperaturze krytycznej.

Jeżeli powierzchnia cieczy jest ograniczona przez obwód zwilżania (perymetr zwilżania), to wartość  $\sigma$  jest równa sile działającej na jednostkę długości tego obwodu zwilżania. Siła ta leży w płaszczyźnie stycznej do powierzchni cieczy i jest skierowana prostopadle do obwodu zwilżania.

Stanowi równowagi układu fizycznego, jak wiemy, odpowiada minimum energii potencjalnej układu. Z tego powodu stanowi równowagi cieczy odpowiada taki stan, dla którego stosunek powierzchni do objętości jest minimalny. Ze wszystkich możliwych kształtów, tylko kula ma najmniejszą powierzchnię względem objętości, a zatem istnienie energii potencjalnej powierzchniowej cieczy powoduje, że kropli cieczy swobodnej przyjmują kształt kuli.

W przypadku, gdy ciecz znajduje się w kontakcie z ciałem stałym oraz gazem musimy uwzględnić napięcia powierzchniowe na granice wszystkich kontaktujących ciał. Rozważmy kroplę cieczy na powierzchni poziomej stołu (rys.14.5). Kropla może płynąć po powierzchni stołu. A zatem, żeby mieliśmy stan równowagowy kropli i kropla nie mogła poruszać się, suma rzutów wszystkich sił działających w każdym punkcie cieczy znajdującym się na powierzchni stołu musi być równa zeru. Oznaczmy przez  $\sigma_{s,c}$  napięcie powierzchniowe na granice ciało stałe i ciecz; przez  $\sigma_{s,g}$  napięcie powierzchniowe na granice ciało stałe i gaz, oraz przez  $\sigma_{c,g}$  napięcie powierzchniowe na granice ciecz i gaz. Oznaczmy kąt między stycznymi do powierzchni ciała stałego i powierzchni kropli jako kąt  $\vartheta$  (rys.14.5). Kąt  $\vartheta$  nazywamy *kątem zwilżania*. W stanie równowagi kropli (rys.14.5a)

$$\sigma_{s,g} = \sigma_{s,c} + \sigma_{c,g} \cdot \cos \vartheta . \quad (14.4)$$



Rys.14.5. Zwilżanie powierzchni.

Jeżeli  $\sigma_{s,g} \geq \sigma_{s,c} + \sigma_{c,g}$  warunek (14.4) może być spełniony tylko wtedy, gdy mamy znak równości. W tym przypadku  $\vartheta = 0^\circ$ , a zatem kropla po prostu rozplywa się po powierzchni stołu. Mówimy, że w tym przypadku mamy *zwilżanie doskonałe*.

Jeżeli  $\sigma_{s,c} \geq \sigma_{s,g} + \sigma_{c,g}$  warunek (14.4) może być spełniony tylko, gdy mamy znak równości. W tym przypadku  $\vartheta = 180^\circ$ , a zatem kropla całkowicie oddziela się od powierzchni stołu stykając z nim w jednym punkcie. Mówimy, że w tym przypadku mamy *niezwilżanie doskonałe*.

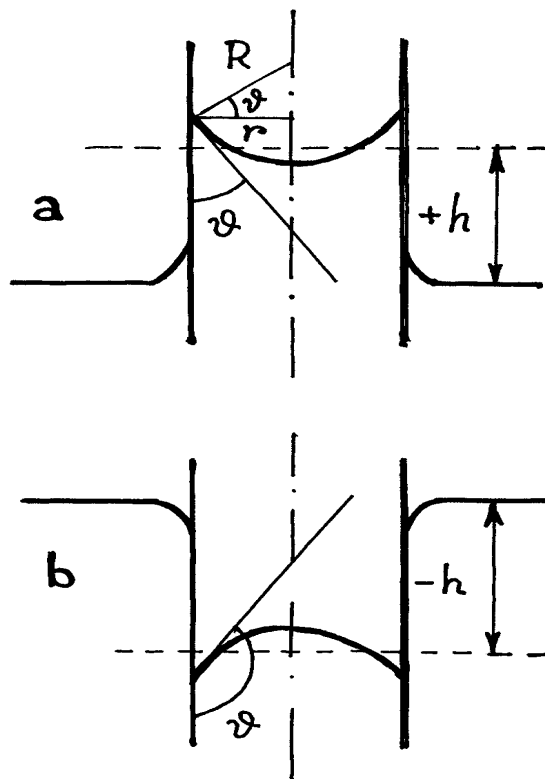
Przypadkowi  $\vartheta \leq 90^\circ$ , zgodnie z równaniem (14.4) odpowiada warunek  $\sigma_{s,g} \geq \sigma_{s,c}$ . Jeżeli kąt krajoży  $\vartheta \leq 90^\circ$ , mówimy, ciecż *zwilża* powierzchnię (rys.14.5b).

Jeżeli  $\vartheta \geq 90^\circ$ , mówimy, że ciecż *nie zwilża* powierzchnię (rys.14.5c). Zgodnie z równaniem (14.4) temu odpowiada warunek  $\sigma_{s,g} \leq \sigma_{s,c}$ .

## Zjawiska kapilarne

Dążenie powierzchni cieczy do zmniejszenia swojej powierzchni powoduje, że ciśnienie pod powierzchnią wykrzywioną jest inne niż pod powierzchnią płaską. Dodatkowe ciśnienie, które powstaje wskutek wykrzywienia powierzchni cieczy musi zależeć od natężenia powierzchniowego oraz od krzywizny powierzchni. Znajdziemy dodatkowe ciśnienie na najprostszym przykładzie powierzchni kulistej o promieniu  $R$ . Podzielimy kulę na dwie równe połowy. Wskutek istnienia sił natężenia powierzchniowego dwie połowy kuli będą przyciągały się z siłą

$$F = 2\pi R\sigma .$$



Rys.14.6. Menisk

Ta siła działa na powierzchnię o polu  $S = \pi R^2$  a zatem dodatkowe ciśnienie, związane z wykrzywieniem powierzchni wynosi

$$\Delta p = \frac{F}{S} = \frac{2\sigma}{R} . \quad (14.5)$$

Ciśnienie dodatkowe, związane z wykrzywieniem powierzchni cieczy nosi nazwę *ciśnienia kapilarnego*. Właśnie wskutek istnienia tego ciśnienia obserwujemy wielu zjawisk kapilarnych: dostarczenie wody do liści przez kapilary drzew; podnoszenie wód gruntowych na powierzchnie Ziemi, pochłanianie wody przez papier itd.

Do zjawisk kapilarnych należy też zjawisko powstawania zakrzywionej powierzchni cieczy w pobliżu ścianek naczynia, którą nazywamy *meniskiem*. Jeżeli ciecz zwilża ścianki kapilara, menisk jest wklęsły (rys.14.6a). Jeżeli ciecz nie zwilża ścianki kapilara, menisk ma wypukłą formę (rys.14.6b).

Jeżeli kapilar zanurzamy w jakiś duże naczynie, to poziom cieczy w kapilarze jest zawsze inny niż w naczynie. Związane to z tym, że dodatkowe ciśnienie powierzchniowe w kapilarze powoduje, że ciśnienie na powierzchni cieczy naczynia różni się od ciśnienia na powierzchni cieczy w kapilarze.

Różnicę  $h$  poziomów cieczy w dużym naczyniu i kapilarze obliczymy z warunku równości ciśnienia kapilarnego (14.5) i ciśnieniem hydrostatycznym

$$\frac{2\sigma}{R} = \rho gh . \quad (14.6)$$

Tu  $\rho$  jest gęstością cieczy.

Z rys.14.6a widzimy, że  $R = r/\cos\vartheta$ , a zatem ze wzoru (14.6) otrzymujemy

$$h = \frac{2\sigma}{\rho gr} \cos\vartheta . \quad (14.7)$$

Ze wzoru (14.7) wynika, że jeżeli ciecz zwilża ścianki kapilara i  $\vartheta \leq 90^\circ$  ( $\cos\vartheta \geq 0$ ), ciecz w kapilarze zajmuje wyższy poziom względem poziomu cieczy w naczyniu ( $h > 0$ ). Jeżeli ciecz nie zwilża ścianki kapilara i  $\vartheta \geq 90^\circ$  ( $\cos\vartheta \leq 0$ ), ciecz w kapilarze zajmuje niższy poziom względem poziomu cieczy w naczyniu ( $h < 0$ ).