

ratury granicznej (zwanej odpowiednio *temperaturą Curie* i *temperaturą Neela*), a ciała stałe stają się wówczas *paramagnetykami*.

### 2.4.3. Drobin jednopierwiastkowe w jonowych ciałach stałych

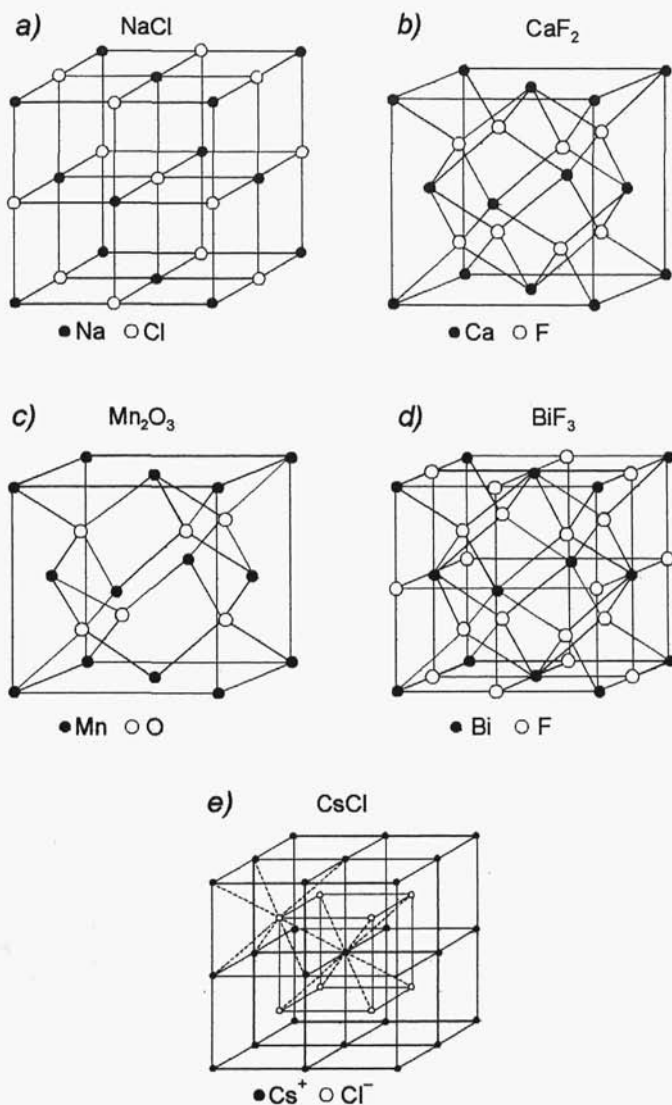
Jednopierwiastkowe drobin obdarzone ładunkiem tworzą układy makroskopowe (sole) wraz z przeciwnymi równoważącymi ich ładunek. Wiązanie między przeciwnie naładowanymi jonami, malejące z drugą potęgą odległości, jest silniejsze od dipolowego, a jednocześnie słabsze od kowalencyjnego. Temperatury topnienia typowych bezwodnych soli zawierają się z reguły w granicach 700–1500 K. Gdy są one niższe, to w układzie jest zwiększony udział wiązania kowalencyjnego w obszarze tworzących się drobin (np.  $\text{AlBr}_3$  o  $t_f = 370$  K). Wyższe, od typowych dla soli, temperatury topnienia wskazują na zwiększony udział wiązania kowalencyjnego w obrębie całej, nie wykazującej struktury drobinowej, fazy stałej (np.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $t_f = 2310$  K,  $\text{AlN}$  o  $t_f = 2500$  K).

W strukturze soli wyróżniamy podsić kationową i anionową. Ogromną większość podsić kationowych soli stanowią proste, jednordzeniowe kationy pierwiastków bloków *dsp* i *fdsp* obok niewielkiej liczby mniej elektroujemnych pierwiastków bloku *sp*. Natomiast jednopierwiastkowe podsić anionowe tworzy jedynie ok. dziesięciu bardziej elektroujemnych pierwiastków bloku *sp*, ale za to w większej różnorodności drobin jedno- i wielordzeniowych.

Najliczniejszą i najbardziej zróżnicowaną pod względem udziału rozmaitych pierwiastków grupę stanowią sole o jednopierwiastkowej podsić kationowej. Znacznie węższa jest grupa soli o jednopierwiastkowych podsićach, zarówno kationowych, jak i anionowych. Natomiast sole o jednopierwiastkowych podsićach anionowych z wielopierwiastkowymi podsićami kationowymi należą do rzadkości.

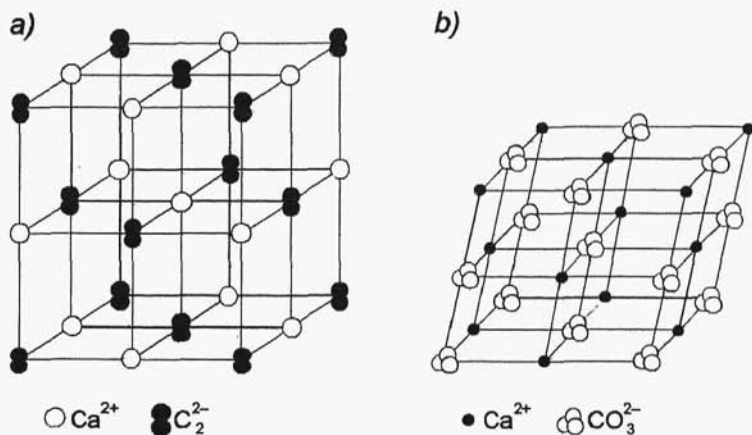
W strukturze soli z drobinami jednopierwiastkowymi dążność do możliwie najgęstszego upakowania drobin jest zakłócana działaniem międzyjonowych sił elektrostatycznych. Rozkład jonów w sieci kryształicznej soli zależy od stosunku ich ładunków i promieni.

Przy identycznych ładunkach i zbliżonych promieniach realizowana jest często struktura NaCl (rys. 75a), a przy dużym kationie i małych anionach struktura typu CsCl (rys. 75e).

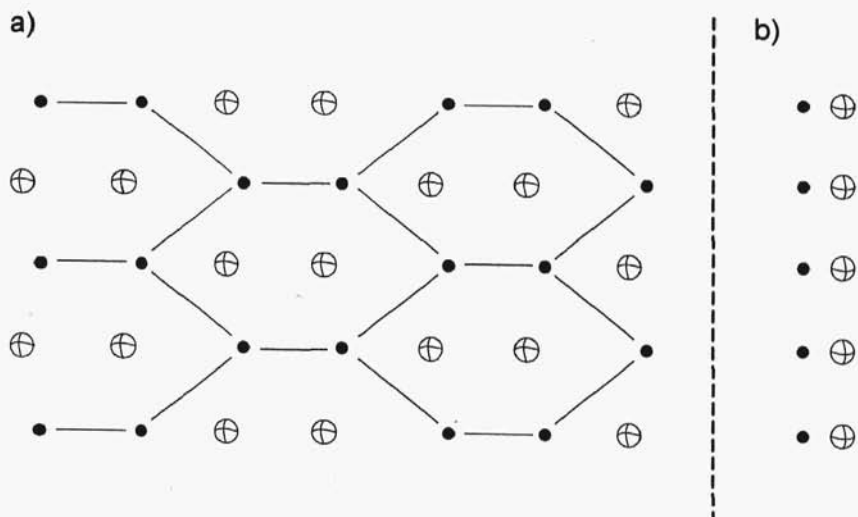


Rys. 75. Struktury sieci krystalicznych związków: a) NaCl, b) CaF<sub>2</sub>, c) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d) BiF<sub>3</sub>, e) CsCl

Przykładem struktury z przewagą anionów w stosunku 1:2 może być struktura  $\text{CaF}_2$  (rys. 75b), w stosunku 2:3 struktura  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (rys. 75c), a wreszcie w stosunku 1:3 struktura  $\text{BiF}_3$  (rys. 75d).



Rys. 76. Modyfikacja struktur typu NaCl w: a)  $\text{CaC}_2$ , b)  $\text{CaCO}_3$



Rys. 77. Warstwowe ułożenie kationów w związku zawierającym warstwową polimeryczną podsieć anionową

Zróznicowanie geometrii jonów występuje w zasadzie wyłącznie w zakresie podsięci anionowej, gdyż elementy podsięci kationowej są z reguły kuliste. Obecność różnego kształtu anionów modyfikuje symetrię jednopierwiastkowej podsięci kationowej, jak w przypadku odkształcenia sieci NaCl w  $\text{CaC}_2$  i  $\text{CaCO}_3$  (rys. 76a,b).

Polimeryczne aniony powodują tworzenie się wstęgowych i warstwowych struktur jednopierwiastkowych podsięci kationowych.

#### 2.4.4. Ciecze z drobinami jednopierwiastkowymi

Obok gazowych – chaotycznych – zbiorów drobin i uporządkowanych wewnętrznie ciał krystalicznych, w odpowiednich przedziałach temperatur i ciśnień, pojawia się stan ciekły o charakterze przejściowym między stanem gazowym i stałym. Faza ciekła istnieje w przedziale od punktu potrójnego do punktu krytycznego  $K$  (rys. 63), a w warunkach stałości ciśnienia od temperatury topnienia do temperatury wrzenia.

Przy zagęszczeniu drobin zbliżonym do zagęszczenia stanu stałego, występuje w cieczech, podobnie jak i w gazach, nieuporządkowanie wewnętrznej struktury wzrastające wraz ze zbliżaniem się do warunków krytycznych, w których zanika różnica między cieczą i gazem. Natomiast w miarę zbliżania się do warunków krzepnięcia pojawia się pewne uporządkowanie wewnętrznej struktury cieczy w postaci tzw. *ciekłych kryształów*.

Różnice w zachowaniu się cieczy w porównaniu z gazami i ciałami stałymi znajdują swój wyraz w ich właściwościach dynamicznych. Obserwując laminarny (niezakłócony) ruch cieczy w rurze stwierdzimy występowanie różnic prędkości przemieszczania się warstw cieczy, które wzrastają w miarę oddalania się od ścianek rury. Przyczyną tego zjawiska są oddziaływania międzydrobinowe, uwidaczniające się w postaci tarcia wewnętrznego między przesuwającymi się warstwami cieczy.

Siła styczna  $\tau$ , powodująca powstanie różnicy prędkości  $dv$  między dwiema warstewkami cieczy o powierzchni  $1 \text{ cm}^2$  odległymi o  $dx$ , jest wprost proporcjonalna do tej różnicy prędkości i odwrotnie proporcjonalna do odległości między warstewkami

$$\tau = \eta dv/dx$$