

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 CaC_2 i 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 τ , powodująca powstanie różnicy prędkości dv między dwiema warstewkami cieczy o powierzchni 1 cm^2 odległymi o dx , jest wprost proporcjonalna do tej różnicy prędkości i odwrotnie proporcjonalna do odległości między warstewkami

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

gdzie η – współczynnik proporcjonalności charakteryzujący daną fazę ciekłą, zwany *lepkością*, stąd

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

Lepkość cieczy jest związana z budową drobin tworzących fazę ciekłą i z siłami wzajemnych oddziaływań występującymi między nimi. W zależności od struktury drobin, ciecze różnią się znacznie od siebie pod względem temperaturowego zakresu istnienia faz ciekłych (rys. 78), lepkości itp.

Ciecze zbudowane z atomów helu i neonowców, o słabych oddziaływaniach, mają niskie temperatury wrzenia, ale i małe, kilkustopniowe, zakresy istnienia faz ciekłych o małej lepkości. Nieco wyższe temperatury wrzenia mają ciecze zbudowane z dwurdzeniowych drobin chlorowców X_2^0 , przy większych już zakresach istnienia faz ciekłych.

W cieczach molekularnych zbudowanych z elektroobojetnych drobin jednopierwiałkowych zakres istnienia fazy ciekłej jest związany z wielkością drobin, i tak np. zakres istnienia ciekłego ozonu O_3^0 jest przeszło dwukrotnie większy od zakresu istnienia ciekłego tlenu. Podobnie lepkość cieczy molekularnych wzrasta wraz ze wzrostem liczby rdzeni tworzących drobinę. Struktura drobin tworzących fazę ciekłą na ogół nie zmienia się w zakresie temperaturowym istnienia fazy ciekłej, więc cechy cieczy ulegają monotonicznym zmianom wraz ze zmianą temperatury. Jedynie drobiny siarki S_8^0 i w mniejszym stopniu selenu Se_8^0 , przebudowują się kilkakrotnie w warunkach istnienia fazy ciekłej, co uwidacznia się różnokierunkowymi zmianami lepkości przy wzroście temperatury układu, a zakres istnienia ich faz ciekłych wynosi już odpowiednio 332 i 468 K.

Polimeryczne drobiny jednopierwiałkowe tworzą układy ciekłe w wysokich temperaturach z szerokimi zakresami istnienia faz ciekłych, np. dla C i B ~ 1500 K.

Inne zupełnie właściwości mają jednopierwiałkowe ciecze metaliczne. Zakres ich istnienia jest ogólnie znacznie większy od zakresu istnienia cieczy molekularnych i wynosi ok. 2000 K (rys. 78). Jedynie dla sztywnych kationów obsadzających węzły sieci krystalicznych zakres istnienia faz ciekłych ogranicza się do kilkuset kelwinów. Dzieje się tak wówczas, gdy węzły sieci są obsadzone przez rdzenie atomowe lub układy z jednoelektronowym wypełnieniem stanów d

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1166	1692	1358	1300	14	35	32	2,6
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
785	440	1807	940	236	332	67	3,5
	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	488	2373	1889	subl.	468	66	4,2
	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	444	1924	2038	1004	540	71	4,8
	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	395	1154	1412	1336	708	35	9,4

K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
702	632	1290	1627	1463	792	718	1215	1375	1279	1484
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
649	611	1816	2525	2274	1995	2705	1590	1761	1587	1250
		Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
		1732	2967	2421	2270	2447	1973	1720	2054	1746

Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
676	911	2536	2627	2581	2047	1559	714	775	1953	1767	1150	1221	1334	402	369
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk					
650	440	2150	3037	2187	2612	3262	2591	1435							

Rys. 78. Zakresy istnienia faz ciekłych związków jednopierwIAstkowych ($T_p - T_i$)

LiF
833
LiCl
768

NaF	MgF ₂	AlF ₃
692	991	subl.
NaCl	MaCl ₂	AlCl ₃
661	704	subl.

KF	CaF ₂	ScF ₃		CrF ₂	MnF ₂	FeF ₂	CoF ₂	NiF ₂	CuF
817	1082	55		926	784	700	613	subl.	208
KCl	CaCl ₂	ScCl ₂	TiCl ₂	CrCl ₂	MnCl ₂	FeCl ₂	CoCl ₂	NiCl ₂	CuCl
641	1282	8	subl.	487	581	335	313	subl.	762

RbF	SrF ₂	YF ₃
664	1010	
RbCl	SrCl ₂	YCl ₃
633	1167	761

CsF	BaF ₂	LaF ₃	CeF ₃	PrF ₃	NdF ₃	PmF ₃	SmF ₃	EuF ₃	GdF ₃	TbF ₃	DyF ₃	HoF ₃	ErF ₃	TmF ₃	YbF ₃
628	970	840	750	930	923	1190	1025	1004	1048	1073	853	782	1084	1072	1038
CsCl	BaCl ₂	LaCl ₃	CeCl ₃	PrCl ₃	NdCl ₃	PmCl ₃	SmCl ₃	EuCl ₃	GdCl ₃	TbCl ₃	DyCl ₃	HoCl ₃	ErCl ₃	TmCl ₃	YbCl ₃
855	600	1073	1103	1082	1098	883	rozkł.	rozkł.	rozkł.	rozkł.	rozkł.	rozkł.	rozkł.	rozkł.	rozkł.

 Rys. 79. Zakresy istnienia faz ciekłych soli ($T_m - T_l$)

lub f , np. w fazie metalicznego manganu z Mn^{2+} (d^5) w węzłach i zakresem istnienia fazy ciekłej 718 K lub w metalicznym europie z Eu^{2+} (f^7) i zakresem cieczonej 775 K. Ciecze metaliczne są cieczami ruchliwymi o małej lepkości.

Jednopierwiastkowe drobiny obdarzone ładunkiem mogą tworzyć wraz z przeciwjonami ciecze o budowie jonowej, powstające przez stopienie się jonowych ciał stałych w temperaturze rzędu 1000 K. Wysoka temperatura istnienia tych układów jest główną przyczyną ich ograniczonej lepkości, która zależy również w znacznym stopniu od wielkości przeciwjonu kationowego, gdyż kation jest na ogół jednordzeniowy. Zakresy istnienia ciekłych soli są mniejsze niż ciekłych metali; związane są one ze stopniem wykształcenia się więzi jonowej (rys. 79). Przy wzroście udziału wiązania kowalencyjnego temperatury topnienia i wrzenia układów maleją, a z nimi i zakresy istnienia faz ciekłych.

Wyzwolenie się jonów z więzi jonowej, unieruchamiającej składniki soli w fazie stałej, nadaje solom stopionym przewodnictwo drugiego rodzaju, którego, z nielicznymi wyjątkami, nie wykazują sole w fazie stałej.

Wysokie temperatury powstawania soli stopionych powodują często rozkład wielu złożonych anionów jeszcze przed osiągnięciem temperatury topnienia. Spośród soli stopionych znaczną trwałość wykazują głównie układy jednordzeniowych kationów z jednordzeniowymi anionami.