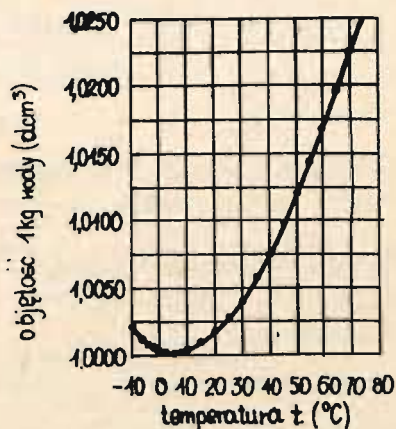


1.4. Fizyczne właściwości wody.

Woda pod względem wielu właściwości fizycznych różni się od innych cieczyw. Posiada ona pewne osobliwości, których nie można wyjaśnić dokładnie w oparciu o sumaryczny wzór H_2O . Anomalne właściwości wody związane są ze specyficzną budową jej cząsteczek oraz tworzeniem się ugrupowań tych cząsteczek. W cząsteczce wody trzy jądra atomów tworzą trójkąt równoramienny z dwoma protonami w podstawie i tlenem w wierzchołku. Budowa powłoki elektronowej cząsteczki wody jest taka, że w lodzie każda cząsteczka jest związana za pomocą czterech wiązań wodorowych z najbliższymi cząsteczkami sąsiednimi. Tendencja każdej cząsteczki wody do tworzenia wiązań wodorowych z czterema najbliższymi cząsteczkami występuje również w fazie ciekłej i przejawia się w charakterystycznym dla lodu uporządkowaniu najbliższej sobie leżących cząsteczek. W tworzeniu takiej struktury pozostaje wiele wolnej przestrzeni tak, że gdy lód się topi, a więc struktura ta ulega rozpadowi, gęstość znacznie wzrasta. Temperatura topnienia lodu jest znacznie wyższa od temperatur topnienia cząsteczek o podobnych rozmiarach, lecz bez takich wiązań. Dzieje się tak, ponieważ strukturę lodu spajają stosunkowo silne wiązania wodorowe, a nie siły Van der Waalsa. Podczas topnienia lodu jedynie niewielki ułamek, / około 10 % / wiązań wodorowych ulega rozerwaniu tak, że ciekła woda składa się z zespołów, w których w znacznym stopniu pozostała trójwymiarowa struktura lodu. Gdy podnosimy temperaturę jakiejś substancji, wtedy zazwyczaj wraz ze wzrostem ruchów termicznych wzrastają średnie odległości między cząsteczkami, a gęstość maleje.

W ciekłej wodzie jednak tuż powyżej jej temperatury topnienia efekt ten zostaje skompensowany przez wzrost gęstości spowodowany dalszym rozpadem struktury, związanej z wiązaniami wodorowymi. Przy 4°C gęstość wody osiąga maksimum / minimum objętości, rys. 8.1. /, przy wyższej temperaturze bierze górę efekt ruchów cieplnych. Niezwykłe zmiany gęstości, występujące w oziębionej i zamarzającej wodzie, posiadają oczywiste i daleko sięgające konsekwencje geologiczne i biologiczne.

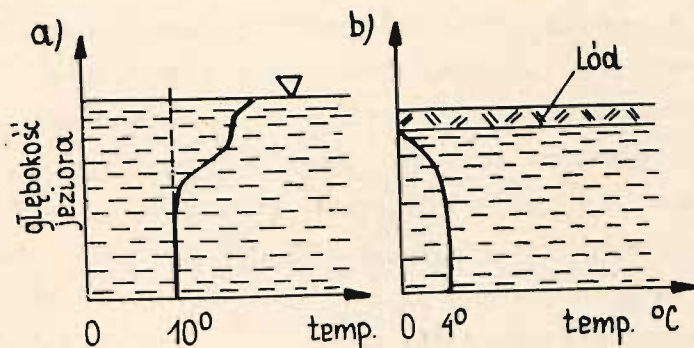


Rys.8.1. Zależność objętości 1 kg wody od temperatury.

Gdyby lód nie pływał po wodzie, wypełniłby szybko naturalne zbiorniki wody z wyjątkiem płytkiej stopionej warstwy na powierzchni. Dzięki temu, że lód pływa po wodzie i w ten sposób ją izoluje, na Ziemi istnieje przeważnie ciekłe środowisko wodne, w którym jak wiadomo powstało życie.

W wodach płytkich i jeziorach woda ulega często wymieszaniu i znajduje się pod wpływem dobowych zmian temperatury.

W głębokich jeziorach natomiast wytwarza się pewien typowy rozkład temperatur, różny w okresie letnim i zimowym /rys.9.1./



Rys.9.1. Rozkład temperatury w głębokich jeziorach
/ Polska / w okresie :
a- letnim b- zimowym.

W okresie lata temperatura wody w pobliżu dna wynosi około 10°C / nieco więcej niż średnia temperatura w Polsce /, natomiast powyżej zalegają warstwy wody o wyższej temperaturze. W okresie zimy na powierzchni wody tworzy się powłoka lodowa, pod która temperatura wody wynosi 0°C a w okolicach dna - - około 4°C . Dwa razy do roku, mianowicie na wiosnę i na jesieni następuje przemieszczanie wód w jeziorze i wówczas temperatura w całej masie wody jest wyrównana.

Pośród pokrewnych związków takich jak : H_2Te , H_2Se , H_2S woda wyróżnia się także wartością molowego ciepła parowania, pojemnością cieplną, napięciem powierzchniowym, stałą dielektryczną, lepkością i wielu innymi parametrami fizycznymi i chemicznymi.

2. Zjawiska transportu.

Kinetyczno - molekularna teoria budowy ciał pozwala zrozumieć i ująć ilościowo wiele zjawisk występujących przy bezpośrednim styku dwu ciał różniących się albo stanem fizycznym, np. temperatura, prędkością ruchu, albo składem chemicznym. Tłumaczy ona zjawisko takie jak, dyfuzję molekuł, zjawisko tarcia wewnętrznego / lepkości /, przewodnictwa cieplnego, przewodnictwa elektryczności i inne. Nadajemy tym zjawiskom ogólną nazwę zjawisk transportu.

2.1. Równanie transportu.

Jeśli rozpatrywany układ dąży do jakiegoś stanu stacjonarnego, to w zjawisku tym mamy zawsze do czynienia z przeniesieniem / transportem / materii, energii, pędu lub ładunku elektrycznego w skali makroskopowej.

Zjawiska te opisujemy w pierwszym przybliżeniu za pomocą równania, opisującego rozchodzenie się / propagację / pewnej wielkości fizycznej, która może być skalarem lub wektorem :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = k^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \quad (1.2.)$$

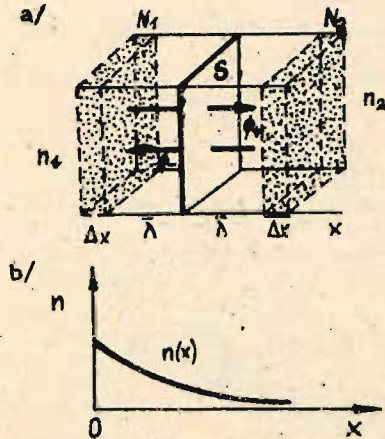
gdzie : k - stała charakteryzująca daną sytuację fizyczną. Stała k jest powiązana z właściwościami mikroskopowymi rozpatrywanego układu statycznego, z tzw. współczynnikami transportu, tzn. z nośnikami materii, energii, pędu lub z nośnikami ładunku elektrycznego - elektronami.

We wszystkich procesach transportu odróżniamy przepływ molekuł oraz przepływ związanych z nimi wielkości, takich jak masa, pęd, energia, ładunek.

W przypadku przepływu gazu przez element płaszczyzny prostopadłej do kierunku przepływu strumień molekuł Φ_N / stosunek

liczbę ΔN przenikających przez nią molekuł do pola elementu S w czasie Δt / wyniesie / rws.1.2. /:

$$\dot{\Phi}_N = \frac{\Delta N}{S \cdot \Delta t}$$



Rys.1.2. a/ - strumień molekuł przenikających przez powierzchnię S ,
 b/ - wykres gęstości.

Liczbe molekuł znajdujących się w każdym prostopadłościanie / zakropkowanym / można wyznaczyć mnożąc lokalną gęstość molekuł n przez objętość prostopadłościanu $\Delta V = S \cdot \Delta x$.

Dla całkowicie chaotycznego charakteru ruchu cieplnego można założyć, że w kierunku każdej z sześciu ścian prostopadłościanu porusza się taka sama liczba molekuł, czyli jedna szóstka wszystkich molekuł. Liczba molekuł ΔN przemieszczająca się poprzez powierzchnię S wyniesie :

$$\Delta N = \frac{1}{6} N = \frac{1}{6} \cdot n \Delta V = \frac{1}{6} \cdot n \cdot S \cdot \Delta x$$

Do elementu S położonego w odległości $\bar{\lambda} / \bar{\lambda}$ - średnia droga swobodna molekuły / od dwu cieniutkich prostopadłościanów / zakropkowanych / położonych z obu jego stron docierają dwa strumienie molekuł.

Pierwszy z nich dodatni / lewy prostopadłościan /, uwarunkowany gęstością n_1

$$\Phi_+ = \frac{1}{6} \frac{n_1 \cdot S \cdot \Delta x}{S \cdot \Delta t} = \frac{1}{6} n_1 \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

Drugi strumień, o kierunku przeciwnym do poprzedniego kierunku / ujemny / związany z gęstością n_2 molekuł w prawym prostopadłościanie

$$\Phi_- = \frac{1}{6} n_2 \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

Za stosunek $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ możemy podstawić średnią prędkość molekuł \bar{v} , stąd wypadkowy strumień w kierunku osi x - ów jest różnica obu strumieni

$$\Phi_N = \Phi_+ - \Phi_- = \frac{1}{6} n_1 \cdot \bar{v} - \frac{1}{6} n_2 \cdot \bar{v} = \frac{1}{6} (n_1 - n_2) \bar{v}$$

Jeśli znana jest zależność gęstości molekuł od współrzędnej x , a mianowicie $n = n(x)$, to $\frac{dn}{dx} = \text{grad} n$, a spadek gęstości na jakimś odcinku będzie równy iloczynowi gradientu i długości tego odcinka. Spadek gęstości między odległymi od siebie o $2\bar{\lambda}$ prostopadłościanami wyniesie

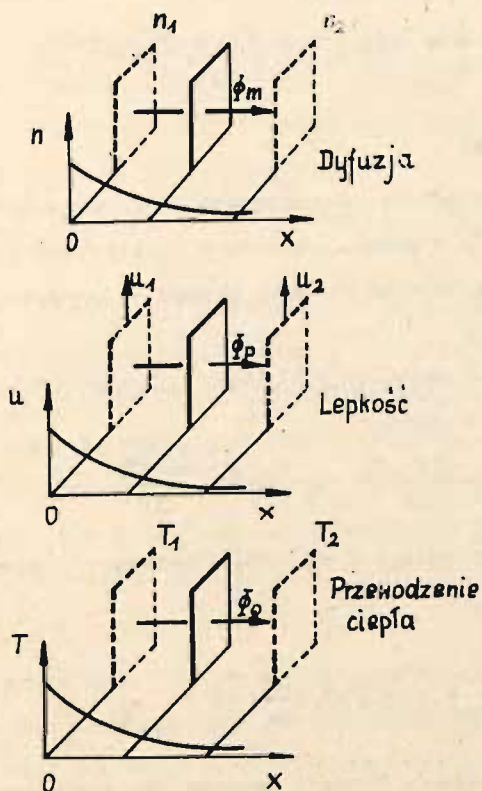
$$n_2 - n_1 = 2\bar{\lambda} \cdot \frac{dn}{dx}$$

Ostatecznie wzór na strumień molekuł będzie miał postać :

$$\Phi_N = -\frac{1}{6} \cdot 2\bar{\lambda} \cdot \frac{\Delta n}{\Delta x} \cdot \bar{v} = -\frac{1}{3} \bar{v} \cdot \bar{\lambda} \cdot \frac{\Delta n}{\Delta x} \quad (2.2.)$$

gdź przy małych odległościach $\frac{dn}{dx} \approx \frac{\Delta n}{\Delta x}$, a znak minus związany jest z tym, że przepływ był rozpatrywany w kierunku dodatnim osi x -ów. Tak więc, aby przepływ był dodatni, gęstość musi maleć ze wzrostem x , a gradient jest wtedy ujemny.

Każda z molekuł przenikających przez powierzchnię S będzie przenosiła ze sobą również swoją masę / dyfuzja / , energię / przewodzenie / i pęd / lepkość / / rys.2.2. /.



Rys.2.2. Transport masy / dyfuzja / , pędu / lepkości / i energii / przewodzenie ciepła /.

Jeżeli stan i skład molekuł po obu stronach będzie taki sam, to średnio liczba molekuł przenikających z prawej strony na lewą i z lewej na prawą powierzchni S będzie taka sama. Podobnie całkowita masa, energia i pęd przenoszone przez powierzchnię S , będą średnio takie same.

Jeżeli molekuły noszą ze sobą jakąś wielkość fizyczną φ , np. masę, ładunek elektryczny czy też energię, to strumień wielkości φ możemy zdefiniować jako iloczyn strumienia molekuł i tej wielkości φ .

$$\Phi_{\varphi} = \frac{\Delta \varphi}{S \cdot \Delta t} = \Phi_N \cdot \varphi = - \frac{1}{3} \bar{v} \cdot \bar{\lambda} \cdot \frac{\Delta(n \cdot \varphi)}{\Delta x} \quad (3.2.)$$

2.2. Dyfuzja.

Dyfuzja polega na przenoszeniu / transporcie / materii / molekuł / w kierunku obszaru o mniejszej koncentracji n , a więc polegająca na dążeniu układu do wyrównywania się koncentracji.

Korzystając z wzoru (3.2.) można obliczyć transport masy / dyfuzję / z wzoru :

$$\Phi_m = \frac{\Delta m}{S \cdot \Delta t} = - \frac{1}{3} \bar{v} \cdot \bar{\lambda} \cdot \frac{\Delta(n \cdot m_0)}{\Delta x}$$

gdzie: iloczyn $(n \cdot m_0)$ / m_0 - masa molekuł / jest gęstością gazu ρ .

Stąd:

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = - \frac{1}{3} \bar{v} \cdot \bar{\lambda} \cdot \frac{\Delta \rho}{\Delta x} \cdot S \quad (4.2.)$$

Obserwacja procesu dyfuzji prowadzi do empirycznego wzoru / prawa Ficka /, a mianowicie:

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = - D \cdot \frac{\Delta \rho}{\Delta x} \cdot S = - D \cdot S \cdot \text{grad} \quad (5.2.)$$

Szybkość transportu masy jest więc wprost proporcjonalna do gradientu gęstości, tzn. spadku $\Delta \rho$ gęstości na drodze Δx i do powierzchni S , przez którą dyfundują molekuły.

Stała D nosi nazwę współczynnika dyfuzji. Zależy on od rodzaju mieszających się ciał, od temperatury i od ciśnienia w przypadku dyfuzji gazów. Znak minus oznacza, że przenoszenie masy odbywa się w przeciwnym kierunku aniżeli wzrost gęstości.

Jeżeli stężenie roztworu jest w różnych miejscach różne, to dzięki dyfuzji skład roztworu będzie się z upływem czasu wyrównywał. Wielkościami fizycznymi, od których może zależeć czas wyrównywania się składu roztworu na drodze dyfuzji są :

- współczynnik dyfuzji D danego ośrodka
- rozmiar tego obszaru ośrodka, w którym stężenie ma różne wartości.

Jeśli założyć, że w chwili początkowej pewna ilość substancji rozpuszczonej była skoncentrowana w niewielkim obszarze rozpuszczalnika, to dzięki dyfuzji ta skoncentrowana substancja będzie się z upływem czasu rozprzestrzeniać po całej objętości rozpuszczalnika. Oznaczając przez L rząd wielkości liniowych, na która zdąży rozprzestrzenić się substancja dyfundująca w czasie t , otrzymamy zależność :

$$L \sim \sqrt{Dt}$$

Tak więc, w ciągu czasu t substancja dyfundująca rozprzestrzenia się na odległość proporcjonalna do \sqrt{t} .

W gazach dyfuzja przebiega znacznie szybciej niż w cieczach. O ile w gazach współczynnik dyfuzji $D = 0,08 - 0,8 \text{ [cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$ / w temperaturze 0°C i pod normalnym ciśnieniem / to dla cieczy w tych samych warunkach wynosi on $(0,2 \div 4) \cdot 10^{-3} \text{ [cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$. W ciałach stałych dyfuzja bardzo wolno i silnie zależy od temperatury, np. dla dyfuzji złota w ołowiu w temperaturze pokojowej współczynnik dyfuzji wynosi $4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$, natomiast w temperaturze 300°C równa się już $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}$.

W cieczy lub gazie proces mieszania może także nastąpić pod działaniem sił pola ciężkości. Jeśli na powierzchnię cieczy o większej gęstości nalejemy ciecz o mniejszej gęstości, to obydwie ciecze będą mieszać się ze sobą na drodze dyfuzji.

Jeśli jednak nalejemy cieczy o większej gęstości na powierzchnię cieczy o mniejszej gęstości, to strugi cieczy nalewanej będą płynęły w dół, a strugi cieczy o mniejszej gęstości - w górę

np. wodą nalana na alkohol /. Tak więc, pod działaniem pola sił ciężkości może nastąpić wyrównywanie się składu ośrodka w wyniku jego ruchu. Zjawisko to nazywa się konwekcją.

Warto zaznaczyć, że konwekcja powoduje znacznie szybsze wyrównywanie się stężeń niż dyfuzja.

Dyfuzja może powstawać również pod wpływem gradientu temperatury. W nierównomiernie ogrzanej mieszaninie pojawiają się strumienie dyfuzji nawet wówczas, gdy mieszanina jest jednorodna pod względem składu.

Zjawisko powstawania strumienia dyfuzji pod działaniem gradientu temperatury $\frac{dT}{dx}$ nosi nazwę termodyfuzji.

Jest ono szczególnie istotne w przypadku gazów, może jednak także występować w mieszaninach ciekłych. Termodyfuzja przebiega według prawa

$$\frac{dm}{dt} = D_T \cdot \frac{S}{T} \cdot \frac{dT}{dx}$$

gdzie : T - temperatura substancji

S - powierzchnia przenikania

D_T - współczynnik termodyfuzji.

W przeciwieństwie do współczynnika dyfuzji D, który jest zawsze dodatni, znak współczynnika termodyfuzji jest już ze swej natury nieokreślony i zależy od wielu czynników, między innymi w istotny sposób od stężenia mieszaniny.

Dzięki termodyfuzji, w pierwotnie jednorodnej / pod względem swego składu / mieszaninie gazowej stężenie w różnie ogrzanych jej obszarach staje się różne. Te różnice stężeń wywołują z kolei zwykłą dyfuzję, która ma charakter procesu przeciwnego w stosunku do procesu termodyfuzji, tzn. procesu dążącego do zmniejszenia gradientu stężenia, powstającego w wyniku termodyfuzji.

W warunkach stacjonarnych, gdy np. w gazie utrzymuje się stały gradient temperatury, obydwa te przeciwstawne procesy doprowadzają w końcu do ustalenia się pewnego stanu równowagi, w którym obydwa strumienie kompensują się wzajemnie.

W stanie tym skład gazu od strony wyższej temperatury będzie się w sposób określony różnił od składu gazu będącego w niższej temperaturze.

W większości przypadków gaz o mniejszej masie cząsteczkowej zbiera się do strony, gdzie jest wyższa temperatura.

Reguła ta nie ma jednak ogólnego charakteru, gdyż masa cząstek nie jest jedynym czynnikiem warunkującym kierunek termodyfuzji.

2.2.1. Dyfuzja gazów.

Z porównania wzorów (4.2.) i (5.2.) widać, że teoretyczna zależność współczynnika dyfuzji od średniej prędkości i drogi swobodnej molekuły / gazu / ma postać :

$$D = \frac{1}{3} \bar{\lambda} \cdot \bar{v} \quad (6.2.)$$

Średnia droga swobodna molekuły gazu $\bar{\lambda}$ może być obliczona z wzoru :

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{4\pi \sqrt{2} \cdot r^2 \cdot n} \quad (7.2.)$$

gdzie : \bar{r} - promień molekuły gazu

n - ilość molekuł gazu w jednostce objętości