

BUDOWA MAKROSKOPOWYCH UKŁADÓW ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH

A. Wykład

3.1. Drobiną jako element budowy układu makroskopowego

Procesy zachodzące w skali elementarnej składają się w rezultacie na wynik procesu makroskopowego — dającego się zaobserwować gołym okiem. Łatwo wykazać, że liczba drobin występujących w każdym układzie makroskopowym jest bardzo wielka. Na przykład w 58 g chlorku sodowego znajduje się ok. $6 \cdot 10^{23}$ kationów sodowych i tyleż anionów chlorkowych.

Chemicy z reguły mają do czynienia z wielkimi zbiorami drobin, a tylko niekiedy z pojedynczymi drobinami. W związku z tym wyłoniła się konieczność przyjęcia pewnej umownej liczby po to, aby zamiast operowania pojedynczymi drobinami móc operować ich pewnymi określonymi zbiorami, np. liczbą 10^{20} drobin. Aby bezpośrednio z ciężaru drobinowego wynikał w gramach ciężar przyjętej za jednostkę liczby drobin, zdefiniowano tę liczbę w następujący sposób: chemiczna miara liczby drobin (i cząstek), zwana molem, jest równa liczbie atomów zawartych w 12 gramach czystego izotopu węgla ^{12}C i wynosi ok. $6,023 \cdot 10^{23}$.

Jeżeli masa jednego atomu węgla wynosi 12 jednostek węglowych, to masa 12 gramów izotopu węgla ^{12}C , w których jest zawarty 1 mol atomów, jest równa masie 12 moli jednostek węglowych. Mol jednostek węglowych ma więc masę 1 grama. Stąd masa 1 mola np. helu będzie wynosić 4 g, bo właśnie 4 mole jednostek węglowych ważą ściśle tyle, ile waży jeden mol atomów o ciężarze atomowym równym 4.

Dzięki temu, że omawiana jednostka jest zdefiniowana przez masę zbioru atomów, w celu odmierzenia mola drobin czy cząsteczek wystarczy odważyć taką liczbę gramów tych drobin (czy cząsteczek), jaka wyraża ich ciężar drobinowy (czy cząsteczkowy) w jednostkach węglowych. Aby odmierzyć np. 1 mol żelaza, należy odważyć tyle gramów żelaza, ile jednostek węglowych wynosi ciężar atomu żelaza, a więc 55,9 g; 1 mol wody stanowi 18,016 g wody, gdyż ciężar cząsteczkowy wody w jednostkach węglowych wynosi 18,016. Widzimy zatem, że mol odmierzamy zawsze z pewną tylko dokładnością, taką, z jaką są oznaczane ciężary atomowe pierwiastków i z taką, na jaką pozwala nam zastosowana do ważenia waga.

Z punktu widzenia chemii interesuje nas przeliczenie wielkości liczbowych opisujących zjawisko zachodzące w skali elementarnej między pojedynczymi drobinami na skalę makroskopową, w której zachodzi ono między molami drobin. Jeśli np. wydzielaniu się jednego atomu srebra na katodzie w czasie elektrolizy towarzyszy pobranie z elektrody jednego elektronu, to wydzieleniu się mola atomów srebra na katodzie będzie towarzyszyć pobranie mola elektronów. Łatwo obliczyć, że ładunek elektryczny jednego mola elektronów wynosi 96 549 C, a energia jednego mola elektronowoltów wynosi 23,05 kcal.

Odpowiednio duże zbiory drobin tworzą układy makroskopowe. W zależności od rozmieszczenia w przestrzeni drobin względem siebie oraz ich uporządkowania, rozróżniamy trzy podstawowe typy układów makroskopowych — trzy stany skupienia materii:

— *stan gazowy*, charakteryzujący się największym nieuporządkowaniem, największym rozproszeniem drobin oraz największą swobodą poruszania się w przestrzeni tworzących go elementów;

— *stan ciekły*, charakteryzujący się również znacznym nieuporządkowaniem drobin, ale znacznym ich skupieniem i mniejszą swobodą poruszania się względem siebie;

— *stan krystaliczny*, z reguły stan podobnie znacznego skupienia i najwyższego stopnia uporządkowania, w którym tworzące go drobiny są prawie pozbawione możliwości zmiany położenia.

Zbiór drobin może wystąpić w jednym z wymienionych stanów w zależności od stosunku sił skupiających, wynikających z wzajemnego oddziaływania między drobinami, do sił rozpraszających, będących skutkiem ruchu termicznego drobin. Rozpatrzmy bliżej obydwa czynniki.

Siły wzajemnego oddziaływania między drobinami mają charakter sił elektrostatycznych i zależą w pierwszym rzędzie od charakteru drobin wchodzących w skład układu makroskopowego. Wyróżniamy w zasadzie trzy przypadki: 1) tworzenie układu makroskopowego przez drobiny naładowane różnoimiennie, 2) tworzenie układu makroskopowego przez drobiny dipolowe i 3) tworzenie układu makroskopowego przez drobiny pozbawione trwałego momentu dipolowego.

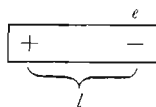
Jeżeli przez z_1 i z_2 oznaczymy liczby ładunków elementarnych, którymi są obdarzone dwa przyciągające się jony, a przez e — wartość ładunku elementarnego, to siła wzajemnego przyciągania między dwoma jonami będzie równa:

$$P_{j-j} = \frac{z_1 z_2 e^2}{\epsilon r^2}$$

gdzie: ϵ jest stałą dielektryczną charakteryzującą wpływ ośrodka na siłę elektrostatycznego przyciągania (dla próżni $\epsilon = 1$), r — odległością między jonami. Stwierdzamy więc, że siły oddziaływania międzyjonowego są siłami stosunkowo dość dalekiego zasięgu, albowiem maleją z drugą potęgą odległości.

Omawiając rozkład ładunków w drobinach heterordzeniowych zwróciliśmy uwagę na fakt, iż mają one budowę dipolową, tj. mają biegun ujemny związany z reguły z położeniem pierwiastka o większej elektroujemności oraz biegun dodatni umiejscowiony w okolicy rdzenia o mniejszej elektroujemności. Okazuje się, że dipolowość jest cechą powszechną, gdyż już w rdzeniu atomowym ładunki ujemne i dodatnie są rozdzielone. W takiej sytuacji jedynie wysoka symetria układu, przy której środek ciężkości wszystkich ładunków ujemnych pokrywałby się ze środkiem ciężkości wszystkich ładunków dodatnich, może spowo-

dować to, iż moment dipolowy drobiny byłby równy zeru. W rezultacie każdą drobinę można przedstawić, z punktu widzenia jej dipolowości, w postaci prostego modelu — dwóch ładunków e w pewnej odległości l :



Bieguny wypadkowego dipola przedstawiają środek ciężkości ładunków dodatnich i ujemnych. Moment dipolowy $\mu = el$ jest równy zeru, gdy l jest równe zeru.

Dipole oddziałują z jonami, przy czym są przyciągane zarówno przez jony dodatnie jak i jony ujemne, odwracając się jedynie przeciwnym biegunem:



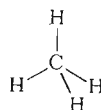
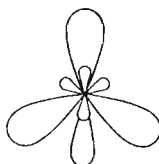
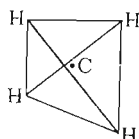
Z punktu widzenia budowy makroskopowego układu związku chemicznego, ten rodzaj oddziaływania będzie dla nas nieco mniej istotny, gdyż układ makroskopowy nie może być zbudowany z drobin jednego znaku oraz drobin dipolowych, miałby bowiem ogromny niezerównoważony nabój elektryczny. W przypadku więc, gdy obok jonów występują dipole, w układzie makroskopowym muszą pojawić się jony przeciwnych znaków i wówczas o siłach wzajemnego oddziaływania decyduje przede wszystkim oddziaływanie między jonami.

Układ natomiast może być zbudowany z elektrycznie obojętnych drobin obdarzonych momentem dipolowym. Drobiny dipolowe przyciągają się, gdyż na skutek oddziaływania ich pól elektrycznych orientują się względem siebie przeciwnymi biegunami. Siła wzajemnego oddziaływania między dipolami o momentach μ_1 i μ_2 wyraża się wzorem:

$$P_{d-d} = \frac{\mu_1 \mu_2}{\epsilon r^4}$$

Siły dipolowe są siłami krótszego zasięgu od sił jonowych — są one odwrotnie proporcjonalne do czwartej potęgi odległości.

Układ makroskopowy może być także utworzony przez drobinę pozbawioną momentu dipolowego, o szczególnie symetrycznej budowie, w których wypadkowe położenie ładunków ujemnych pokrywa się z wypadkowym położeniem ładunków dodatnich. Drobiny tego rodzaju oddziałują również na siebie, ale jedynie wówczas, gdy dzieląca je odległość jest bardzo mała. Zbliżenie do siebie dwóch drobin niedipolowych, np. dwóch drobin metanu CH_4 , może spowodować przesunięcie się ładunków i powstanie tzw. *indukowanego momentu dipolowego*. Metan jest drobiną zbudowaną w sposób symetryczny. Centrum koordynacji stanowi rdzeń węgla otoczony czterema dubletami elektronowymi w sferze walencyjnej, z których każdy wiąże jeden proton:



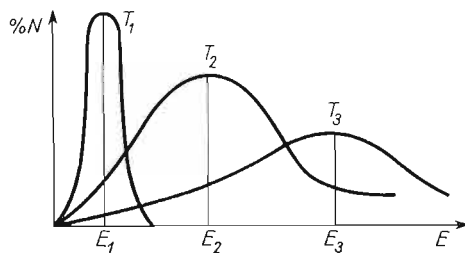
Srodek ładunków ujemnych przypada na rdzeń węgla, podobnie jak wypadkowe położenie ładunków dodatnich pochodzących z rdzenia węgla oraz z czterech rdzeni wodoru. Z chwilą, gdy takie drobiny zbliżą się do siebie, wówczas siły odpychające między protonami należącymi do różnych drobin wzrosną, co może doprowadzić do zmiany ich pozycji. Jakakolwiek najmniejsza zmiana położenia protonów powoduje przesunięcie środka ciężkości ładunków dodatnich, a więc powstanie indukowanego momentu dipolowego. Wielkość indukowanego momentu dipolowego jest zależna od polaryzowalności drobin, która wyraża się w sposób identyczny jak polaryzowalność atomu czy rdzenia atomowego, o czym wzmiankowano w § 1.9. Siła wzajemnego oddziaływania między dipolem indukowanym a dipolem indukowanym wyraża się wzorem:

$$P_{d1-d1} = A \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\epsilon r^6}$$

gdzie: α — polaryzowalność, a A — stała.

Drobiny tworzące układ makroskopowy oddziałują zatem na siebie siłami, które w odróżnieniu od sił wiązań wewnątrzdrobinowych będziemy nazywać siłami zewnątrzdrobinowymi. Działanie tych sił powoduje skupianie się drobin.

Wiele faktów doświadczalnych przemawia za tym, że drobiny są obdarzone bezładnym ruchem, na który składa się ich ruch postępowy, obrotowy oraz drgający (rdzenie tworzące drobinę drgają względem siebie). Energie tych trzech rodzajów ruchu, tj. energia ruchu postępowego, energia ruchu obrotowego oraz energia ruchu drgającego, składają się w określonych udziałach na całkowitą energię ruchu drobin. Miara przeciętnej energii ruchu drobin tworzących dany układ makroskopowy jest temperatura mierzona od tzw. zera bezwzględnego, tj. od temperatury określającej największy ich bezruch ($-273,15^\circ\text{C}$). Mimo, że przeciętna energia ruchu drobin w danym stanie skupienia i w danej temperaturze jest ściśle określona, to poszczególne drobiny danego układu makroskopowego są obdarzone różnymi energiami ruchu.



Rys. 3.1. Rozkład prędkości ruchu postępowego drobin gazowego tlenu (%N — procent drobin, E — szybkość ruchu postępowego)

Na rysunku 3.1 przedstawiono dla trzech różnych temperatur rozkład prędkości ruchu postępowego drobin tlenu, tworzących układ gazowy. Łatwo zauważyć, iż szybkość ruchu postępowego drobin waha się w danej temperaturze w dość szerokich granicach. Największa jednak liczba drobin (największy procent liczby drobin) ma prędkości zawarte w pewnym „średnim przedziale”. Coraz mniejszy procent drobin porusza się z prędkościami coraz mniejszymi oraz coraz większymi od „średniego przedziału”. Analogicznym do rozkładu ruchu postępowego jest rozkład ruchu obrotowego i drgającego, jak i wynikający z nich

oraz z masy poruszających się drobin — rozkład całkowitej energii kinetycznej drobin w gazowym zbiorze makroskopowym. Jeśli zbiór drobin jest wystarczająco duży, to wówczas przeciętna prędkość ruchu drobin w określonej temperaturze jest niezmienna.

Pojęcie układu makroskopowego wiąże się dość ściśle z możliwością statystycznego traktowania zbioru drobin i niezmiennością cech makroskopowych wynikających ze zmiennych cech mikroelementów, z których powstaje układ makro. Za makroskopowy uważamy więc układ zbudowany z co najmniej takiej liczby drobin, przy której zmienne cechy indywidualne mikroskładników nie powodują zmienności cech makroukładu.

Wyrażeniem matematycznym, które ujmuje liczbę cząsteczek n_i mających energię E_i w danej temperaturze T , jest *równanie Boltzmanna*:

$$n_i = n_T e^{-E_i/kT}$$

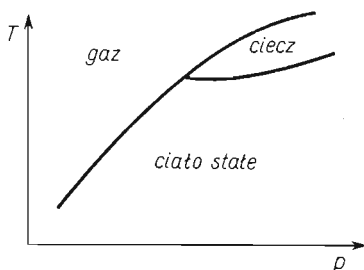
gdzie: n_T — ogólna liczba cząsteczek w fazie gazowej, k — *stała Boltzmanna*:

$$k = \frac{R}{N} = 1,381 \cdot 10^{-16} \text{ erg}/(\text{drobina} \cdot \text{deg}) = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J}/(\text{drobina} \cdot \text{deg})$$

Z równania łatwo można obliczyć ułamek cząsteczek, które mają energię E_i :

$$\frac{n_i}{n_T} = e^{-E_i/kT}$$

Ruch postępowy drobin działa w kierunku powstania stanu najmniejszego skupienia i najmniejszego uporządkowania. Siły wzajemnego oddziaływania natomiast powodują skupienie się drobin i z reguły daleko idące ograniczenie swobody ruchu postępowego. W wyższych temperaturach energia ruchu przeważa nad przyciąganiem i drobiny tworzą układy gazowe. W niższych natomiast temperaturach siły rozpraszające wynikające z energii ruchu mogą zmaleć do tego stopnia, że zaczną przeważać siły wzajemnego przyciągania



Rys. 3.2. Zakres istnienia stanów: gazowego, ciekłego i stałego

między drobinami, na skutek czego tworzą one układ stały. Wymienione tutaj dwa stany makroskopowych zbiorów drobin: gazowy i stały, mogą istnieć w odpowiednich temperaturach zarówno pod niskimi jak i wyższymi ciśnieniami, przy czym w zakresie niskich ciśnień są one jedynymi typami makroskopowych układów drobin. W warunkach wyższych ciśnień pojawia się w pewnym zakresie temperatur jeszcze jeden stan skupienia — stan ciekły (rys. 3.2), który nie jest już tak ogólnym typem makrozbioru drobin jak stan stały lub gazowy.

Zastanówmy się pokrótce nad podstawowymi cechami wymienionych tu trzech podstawowych stanów skupienia makroskopowych zbiorów drobin. Dzięki przewadze (w odpowiednio wysokich temperaturach) sił rozpraszających wynikających z energii ruchu nad

siłami skupiającymi, które są skutkiem przyciągania się drobin, powstaje układ gazowy. Charakteryzuje się on największym nieuporządkowaniem (całkowitą przypadkowością budowy), a jego najistotniejsze cechy wynikają przede wszystkim z energii kinetycznej drobin.

W odpowiednio niskich temperaturach, w całym zakresie ciśnień, siły wzajemnego oddziaływania mogą na tyle przeważać nad energią ruchu, że nastąpi tak duże ograniczenie swobody przemieszczania się drobin, iż zajmą one względem siebie pewne praktycznie stałe położenia. •Elektrostatyczny charakter sił międzydrobinowych spowoduje określone uporządkowanie się elementów podstawowych, przy którym wystąpi najpełniejsze zrównoważenie pól elektrycznych wynikających z istnienia ładunków lub przeciwnie naładowanych biegunów w drobinach. Stan stały jest zatem stanem największego uporządkowania, które stanowi najistotniejszą jego cechę ogólną. Modele teoretyczne, którymi posługujemy się przy opisie ciała stałego, zaniedbują w zasadzie ruch postępowy drobin i są związane przede wszystkim z siłami oddziaływania i powstającym uporządkowaniem budowy.

Pod odpowiednio wysokimi ciśnieniami może utworzyć się trzeci stan skupienia, w którym dochodzi do zetknięcia się wszystkich drobin w warunkach istnienia energii kinetycznej na takim poziomie, że zostaje zachowany ruch postępowy umożliwiający przemieszczanie się drobin w bezpośrednim kontakcie z sobą. Równomierne zrównoważenie pól elektrycznych drobin zostaje tu uzyskane nie dzięki symetrii wzajemnego rozmieszczenia, ale dzięki ruchom drobin, które mogą się ustawiać względem siebie odpowiednimi biegunami, równoważąc w ten sposób pola elektryczne. Stan ciekły jest w zasadzie stanem nieuporządkowanym, podobnie jak stan gazowy. W odróżnieniu jednak od stanu gazowego, drobinę znajdują się tutaj pod bezpośrednim działaniem sił wzajemnego przyciągania. Teoretyczny model stanu ciekłego jest dużo bardziej skomplikowany, występuje tu bowiem konieczność uwzględnienia tych czynników, które pomijamy przy opisie fazy gazowej (oddziaływanie między drobinami), jak i tych czynników, które pomijamy przy opisie stanu stałego (energia ruchu postępowego drobin). Model musi więc uwzględniać zarówno czynniki kinetyczne jak i parametry związane z wzajemnym rozmieszczeniem drobin.

Budowa układu makroskopowego zależy — jak to stwierdziliśmy — z jednej strony od energii ruchu, a z drugiej — od oddziaływania między podstawowymi elementami tworzącymi układ. Rozpatrzmy to zagadnienie w zwykłych warunkach, to znaczy w warunkach ciśnienia atmosferycznego i temperatur panujących na powierzchni skorupy ziemskiej.

Stwierdzamy, że w układach makroskopowych zbudowanych z symetrycznych drobin elektroodpornych — nie mających stałego momentu dipolowego, a zatem oddziałujących na siebie jedynie siłami krótkiego zasięgu, występującymi między dipolami indukowanymi — siły rozpraszające przeważają z reguły nad siłami wzajemnego oddziaływania i drobinę tworzą na ogół układy gazowe. Jedynie w bardzo niskich temperaturach mogą one utworzyć układy skondensowane, ciekłe lub stałe. W zbiorach drobin elektroodpornych obdarzonych znacznie większym trwałym momentem dipolowym, takich jak drobinę wody, alkoholu metylowego czy eteru etylowego, w zwykłych warunkach temperatury, siły wiążące typu dipol-dipol przeważają nad rozpraszającymi siłami wynikającymi z ruchu. Dzięki temu w zwykłych temperaturach zbiory takich drobin są przeważnie cieczami, a niekiedy i ciałami stałymi. Silniejsze i o znacznie dalszym zasięgu są siły oddziaływania typu jon-jon, występujące między drobinami o przeciwnych ładunkach. Makroskopowe układy takich

drobin są w zwykłych temperaturach zawsze ciałami stałymi, jak np. chlorek sodowy, siarczan sodowy czy siarczan wapniowy.

Omówione tu siły zewnątrzdrobinowe nie wyczerpują jednak wszystkich przypadków sił występujących w układach makroskopowych. Znamy bowiem takie układy makroskopowe, jak np. diament, których podstawowymi elementami budowy są rdzenie atomowe powiązane z sobą wiązaniami wewnątrzdrobinowymi typu σ od razu w układ makroskopowy. Układ taki należy traktować jako ogromnych rozmiarów drobinę. Pominęto tu również znaczenie tzw. wiązania protonowego oraz wiązania swobodnymi elektronami (wiązania metalicznego), co omówimy w dalszych paragrafach.

Po tych rozważaniach wstępnych przejdźmy do szczegółowszego omówienia fizycznie i chemicznie jednorodnych układów makroskopowych, tj. układów związków chemicznych w jednym określonym stanie skupienia.

3.2. Stan gazowy materii

Jak to już powiedziano, w zwykłych temperaturach i pod zwykłymi ciśnieniami jedynie drobin elektroodjętne i o małej dipolowości, takie jak: Ar^0 , N_2^0 , CO_2^0 , CO^0 , C_2H_6^0 itp., oddziałują na siebie tak słabo, że mogą tworzyć układy gazowe. W odpowiednio wysokiej temperaturze każdy układ można jednak przeprowadzić w stan gazowy, zawsze bowiem można przekroczyć temperaturę, powyżej której siły rozpraszające przeważają nad wpływem sił wzajemnego oddziaływania.

W przypadku drobin elektroodjętnych, obdarzonych znacznie większymi momentami dipolowymi, następuje w wyższych temperaturach jakby „wyzwolenie” z więzi dipolowej i przejście tych drobin w stan gazowy, na ogół bez większej zmiany budowy drobin. W takim przypadku podstawowym elementem budowy fazy gazowej jest ta sama drobina, która stanowi zarazem jedyny składnik fazy ciekłej (czy stałej).

Nieco bardziej skomplikowana jest sprawa budowy fazy gazowej powstałej z układu drobin obdarzonych ładunkiem elektrycznym czy też z drobin związanych wiązaniem metalicznym. Takie układy gazowe są stosunkowo mało zbadane ze względu na trudności eksperymentalne związane z wysoką temperaturą, w której powstają. Metale w stanie gazowym są na ogół zbudowane z pojedynczych elektroodjętnych atomów lub małych drobin homordzeniowych (np. Ge_1 , Ge_2 , Ge_3 , ...), będących podstawowymi elementami budowy gazu. Jednak w takich układach, zwłaszcza pod działaniem czynników zewnętrznych, łatwo powstają jony i swobodne elektrony. Najtrudniej jest przeprowadzić w stan gazowy układy zbudowane z przeciwnie naładowanych drobin. Są one w stanie gazowym powiązane z sobą siłami zewnątrzdrobinowymi (jonowymi) w zespoły elektroodjętne, składające się z możliwie najmniejszej liczby przeciwnie naładowanych jonów (cząsteczki związków chemicznych). W takich układach również łatwo powstają ugrupowania lub pojedyncze drobin obdarzone ładunkiem elektrycznym.

Za cząsteczkę fazy gazowej będziemy uważali drobinę i każde ugrupowanie drobin, poruszające się w przestrzeni własnym, niezależnym ruchem. Liczba cząsteczek danej fazy gazowej jest liczbą wszystkich, niezależnie od siebie poruszających się elementów tej fazy. Stan gazowy materii jest więc stanem, którego cechy wynikają głównie z dużej swobody poruszania się cząsteczek, tj. z faktu, że energia ruchu znacznie przewyższa energię

wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami. Upraszczając sprawę uważamy, że siły wzajemnego oddziaływania w porównaniu z siłami ruchu są tak małe, że można je pominąć. Podobnie wielkość cząsteczek tworzących układ gazowy, w porównaniu z dzielącymi je odległościami, jest tak znikoma, że cząsteczki gazu można traktować jako „punkty materialne” (tj. jako ciała nie mające wymiarów, a tylko masę).

Dla układów gazowych, w stosunku do których można bez obawy popełnienia większych błędów poczynić powyższe uproszczenia, wyprowadzono zależność wiążącą z sobą wielkości określające stan układów, a więc ciśnienie p , temperaturę bezwzględną T i objętość v , w której znajduje się N cząsteczek gazu.

Ciśnienie p , będące wynikiem bombardowania przez poruszające się cząsteczki gazu ścian naczynia, w którym gaz jest zawarty, wyraża się jako siłę działającą na jednostkę powierzchni. Jednostką ciśnienia w układzie CGS jest dyna na cm^2 . Ciśnienie można również wyrażać w innych jednostkach, np. w milimetrach słupa rtęci lub atmosferach. Ciśnienie wywierane na ściany naczynia przez bombardujące cząsteczki jest wprost proporcjonalne do ich energii kinetycznej, a więc do ich temperatury bezwzględnej T , zatem:

$$p \sim T \quad (\text{przy stałych } v \text{ i } N)$$

Im mniejsza jest objętość v danej masy gazu, tym większa jest liczba cząsteczek bombardujących w jednostce czasu ścianki naczynia, tym większe jest więc ciśnienie. Ciśnienie jest zatem odwrotnie proporcjonalne do objętości:

$$p \sim \frac{1}{v} \quad (\text{przy stałych } T \text{ i } N)$$

Liczba cząsteczek N , zawartych w danym układzie, również wpływa na ciśnienie. Im ich jest więcej, tym ciśnienie jest większe, zatem:

$$p \sim N \quad (\text{przy stałych } T \text{ i } v)$$

Masa cząsteczek nie wpływa na ciśnienie, gdyż w danej temperaturze przeciętna energia kinetyczna różnych cząsteczek jest taka sama. Cząsteczki o większej masie poruszają się w danej temperaturze średnio odpowiednio wolniej, a o masie mniejszej — odpowiednio szybciej. W rezultacie działania różnych cząsteczek na ścianki naczynia jest takie samo. Ostatecznie otrzymujemy zależność:

$$p \sim \frac{NT}{v}$$

Wyrażając liczbę cząsteczek N w molach, możemy napisać:

$$p \sim \frac{nT}{v}$$

gdzie n — liczba moli. Stąd, wprowadzając współczynnik proporcjonalności R , otrzymujemy:

$$p = R \frac{nT}{v}$$

A zatem *równanie stanu gazu doskonałego* (tj. fikcyjnego układu gazowego, którego poszczególne elementy są traktowane jako punkty materialne nie mające objętości i nie od-

działające wzajemnie na siebie) wyraża się następująco:

$$pv = nRT$$

gdzie: R — współczynnik proporcjonalności, noszący nazwę *stałej gazowej*. Wartość liczbową tej stałej (w różnych jednostkach) oblicza się z wzoru:

$$R = \frac{pv}{nT}$$

Jeśli np. p wyrazimy w atmosferach, v — w litrach, to $R = 0,08206$ litroatmosfer na mol i na stopień. Odpowiada to ok. 2 kaloriom na mol i na stopień.

Jak z tego wynika, określenie trzech parametrów stanu wyznacza już parametr czwarty, który oblicza się z równania. Na przykład w określonej temperaturze, pod określonym ciśnieniem i w określonej objętości musi znajdować się zawsze jednakowa liczba cząsteczek każdego gazu. W temperaturze 273,15°K (0°C), pod ciśnieniem 1 atm i w objętości 22,4151 litra znajduje się 1 mol, tj. $6,023 \cdot 10^{23}$ cząsteczek gazu.

Jak powiedziano, podana zależność ma zastosowanie tylko dla takich układów gazowych, dla których można praktycznie pominąć objętość wchodzących w ich skład cząsteczek i siły oddziałujące między nimi, tzn. przede wszystkim w przypadku układów znajdujących się pod niskimi ciśnieniami, ponieważ średnie odległości między cząsteczkami są wówczas duże, a więc siły przyciągania są niewielkie i wielkość cząsteczek w porównaniu z dzielącymi je odległościami jest znikoma.

Równanie stanu gazów doskonałych odzwierciedla zatem ściśle zachowanie się gazów rzeczywistych dopiero w granicy, gdy $p \rightarrow 0$. Dla gazów rzeczywistych słuszna jest więc zależność:

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pv) = nRT \quad \text{gdy } T = \text{const}$$

Dla układów znajdujących się w warunkach bardziej zbliżonych do warunków krytycznych (ciśnienia i temperatury) pominięcie wpływu sił oddziaływania i objętości drobin prowadzi do dużych błędów. Dla takich układów zamiast podanego wyżej równania stanu gazów doskonałych należy stosować jedno z równań gazów rzeczywistych, z których historycznie pierwszym jest *równanie Van der Waalsa*:

$$\left(p + \frac{n^2a}{v^2}\right)(v - nb) = nRT$$

gdzie a i b są stałymi charakterystycznymi dla danej substancji, wyznaczanymi doświadczalnie. Wyrażenie a/v^2 jest poprawką na ciśnienie, uwzględniającą siły wzajemnego oddziaływania, zmniejszające się wraz z kwadratem zajmowanej przez gaz objętości v (szósta potęga odległości), wyrażenie nb natomiast jest poprawką na objętość układu gazowego uwzględniającą objętość własną cząsteczek.

Gazu doskonałego, w odróżnieniu od gazów rzeczywistych, nie można skroplić ani przez obniżanie temperatury, ani przez zwiększanie ciśnienia, gdyż nie występują w nim siły oddziaływań międzycząsteczkowych. Równanie stanu gazów doskonałych nie uwzględnia więc zjawiska skraplania. Na podstawie równania gazów rzeczywistych Van der Waalsa można natomiast przewidzieć warunki przekształcania się fazy gazowej w ciekłą. Zagadnienie to zostanie przedyskutowane szczegółowiej w § 3.4.

Równanie Van der Waalsa, mimo że znacznie lepiej od równania gazów doskonałych odzwierciedla zachowanie się gazów rzeczywistych, nie umożliwia zbyt precyzyjnego określania poszczególnych parametrów stanu. Okazuje się, że rzeczywistość jest bardziej skomplikowana i nie można jej odwzorować dokładnie tak stosunkowo prostym równaniem. W związku z tym proponowano inne, bardziej złożone zależności, dające większe możliwości ścisłego przewidywania zachowania się gazów. Przykładowo przytoczymy tu tzw. *wirialne równanie stanu*, w którym różnica między zachowaniem się gazu doskonałego i rzeczywistego jest ujęta szeregiem pozwalającym na prowadzenie obliczeń z dowolną właściwie dokładnością. Dla jednego mola gazu równanie wirialne ma postać:

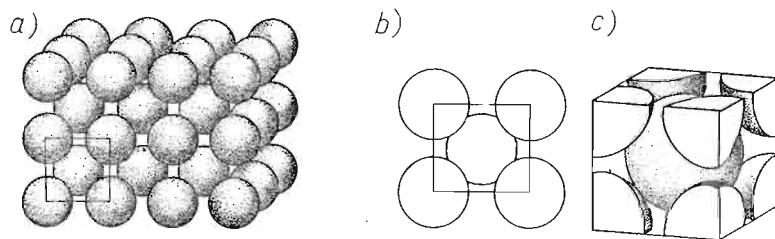
$$pV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \right)$$

Równanie to przyjęło się szerzej dzięki temu, że kolejne współczynniki wirialne B , C itd., mimo iż wyznaczane doświadczalnie, mają określony sens fizyczny związany z oddziaływaniem międzycząsteczkowym, wyrażanym metodami mechaniki statystycznej, co wykracza już jednak poza ramy naszych rozważań.

3.3. Stan krystaliczny materii

✓ Krystaliczne ciało stałe może powstać bezpośrednio z fazy gazowej. Z fazy ciekłej powstaje natomiast tylko wtedy, gdy lepkość cieczy w temperaturach zbliżonych do temperatury krzepnięcia nie jest zbyt duża, tak że drobin mają znaczną swobodę ruchu postępowego. Dzięki temu ciało stałe ma budowę uporządkowaną. Przy przejściu w stan stały olbrzymia większość drobin traci zdolność do przemieszczania się, pozostając jedynie w ruchu drgającym i obrotowym.

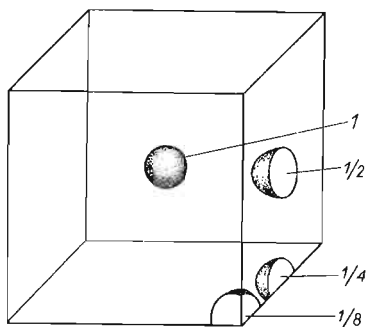
Stan stały ma, podobnie jak gazowy, głębsze ujęcie teoretyczne. Teoria ciała stałego wywodzi się z teorii tzw. doskonałej sieci krystalicznej, to znaczy kryształu idealnie uporządkowanego, w którym nie występują żadne defekty. Idealna sieć krystaliczna, podobnie jak pojęcie gazu doskonałego, jest abstrakcją i rzeczywiste właściwości ciał stałych mogą się jedynie zbliżać do właściwości kryształu idealnego.



Rys. 3.3. Zasada wyboru komórki elementarnej CsCl

✓ Budowę ciał stałych określa się drogą badań rentgenowskich, które umożliwiają oznaczenie odległości między rdzeniami oraz symetrii ich rozmieszczenia. Sieć krystaliczną opisujemy przez podanie komórki elementarnej, będącej tym najmniejszym elementem strukturalnym, którego powtórzenie w przestrzeni odtwarza strukturę danej sieci krystalicznej. Na rysunku 3.3 przedstawiono zasadę wyboru komórki elementarnej na przykła-

dzie kryształu chlorku ceszowego CsCl. Z przedstawionej na rys. 3.3a sieci krystalicznej wybieramy najmniejszy element, przez którego powtórzenie odtworzymy strukturę kryształu (rys. 3.3b). Do obranej komórki elementarnej należą często jedynie części rdzeni atomowych. W komórce elementarnej chlorku ceszowego znajdziemy jeden cały rdzeń cesu oraz 8 fragmentów anionów chlorkowych, które złożone razem dadzą jeden anion chlorkowy (rys. 3.3c). Taki sposób przedstawienia komórki elementarnej jest jednak mało przejrzysty, zwłaszcza wtedy, gdy składa się ona z większej liczby rdzeni. Dlatego w komórkach



Rys. 3.4. Udział różnie rozmieszczonych rdzeni w równoległościenniej komórce elementarnej

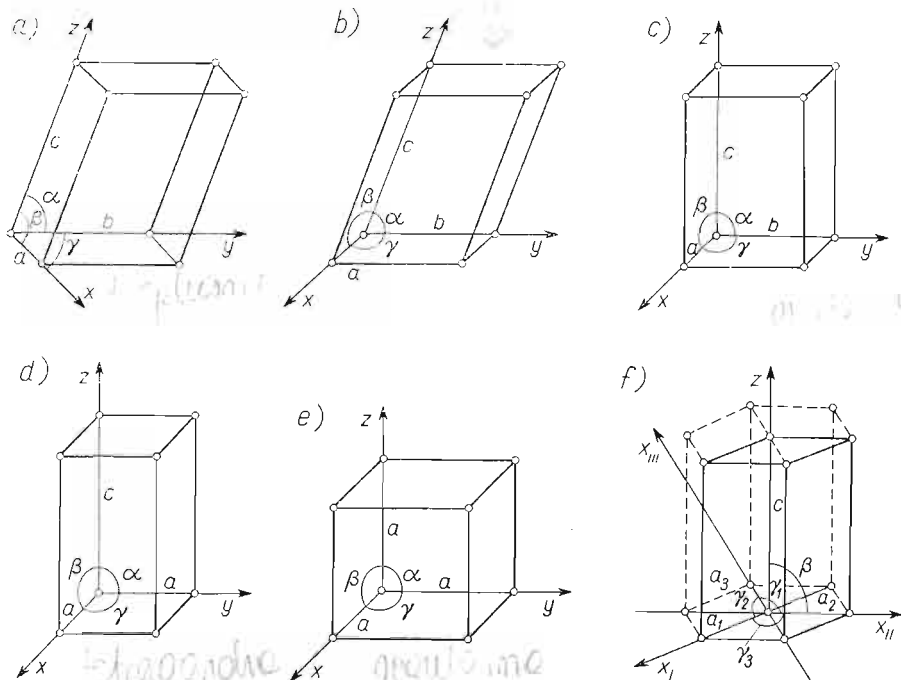
elementarnych oznaczamy jedynie położenie środków ciężkości rdzeni atomowych lub ich fragmentów pamiętając, że jeśli rdzeń atomowy znajduje się wewnątrz komórki elementarnej, to należy do niej w całości; jeśli znajduje się na jej ścianie, to wówczas należy do niej w połowie, jeśli na krawędzi, to w przypadku komórki równoległościenniej należy do niej w jednej czwartej części, a jeśli w narożu takiej komórki, to należy do niej w jednej ósmej części całego rdzenia (rys. 3.4).

Struktury ciał stałych z punktu widzenia ogólnej charakterystyki komórek elementarnych można podzielić na sześć zasadniczych typów (tzw. *układów krystalograficznych*). Na rysunku 3.5 podano zasadnicze typy komórek elementarnych, które zostały sklasyfikowane według długości ich krawędzi oraz kątów między krawędziami, uwzględniając najmniejszą liczbę rdzeni atomowych wyznaczających typ komórki. Jeśli krawędzie schodzące się z sobą oznaczmy odpowiednio symbolami a , b , c i jeśli kąt leżący naprzeciwko krawędzi a oznaczmy przez α , kąt leżący naprzeciwko krawędzi b przez β i wreszcie kąt leżący naprzeciwko krawędzi c przez γ , to wówczas podstawowe komórki elementarne sześciu układów krystalograficznych można scharakteryzować w następujący sposób:

układ trójskośny	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
układ jednoskośny	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
układ rombowy	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
układ tetragonalny	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
układ regularny	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
układ heksagonalny	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Spśród sześciu wymienionych tu typów komórek elementarnych, pięć komórek stanowią równoległościany, szosta natomiast ma charakter odmienny i jest przedstawiona w układzie trzech osi współrzędnych położonych na jednej płaszczyźnie oraz czwartej osi prostopadłej do nich.

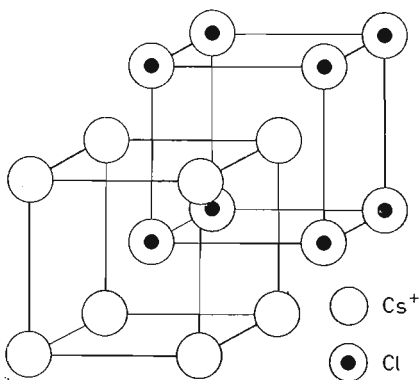
Strukturę ciała stałego można jednak również ujmować inaczej — jako kombinację prostych sieci zbudowanych z jednakowych rdzeni. Wracając do struktury chlorku ceso-



Rys. 3.5. Typy komórek elementarnych w sześciu układach krystalograficznych: a) trójskośna, b) jednoskośna, c) rombowa, d) tetragonalna, e) regularna, f) heksagonalna

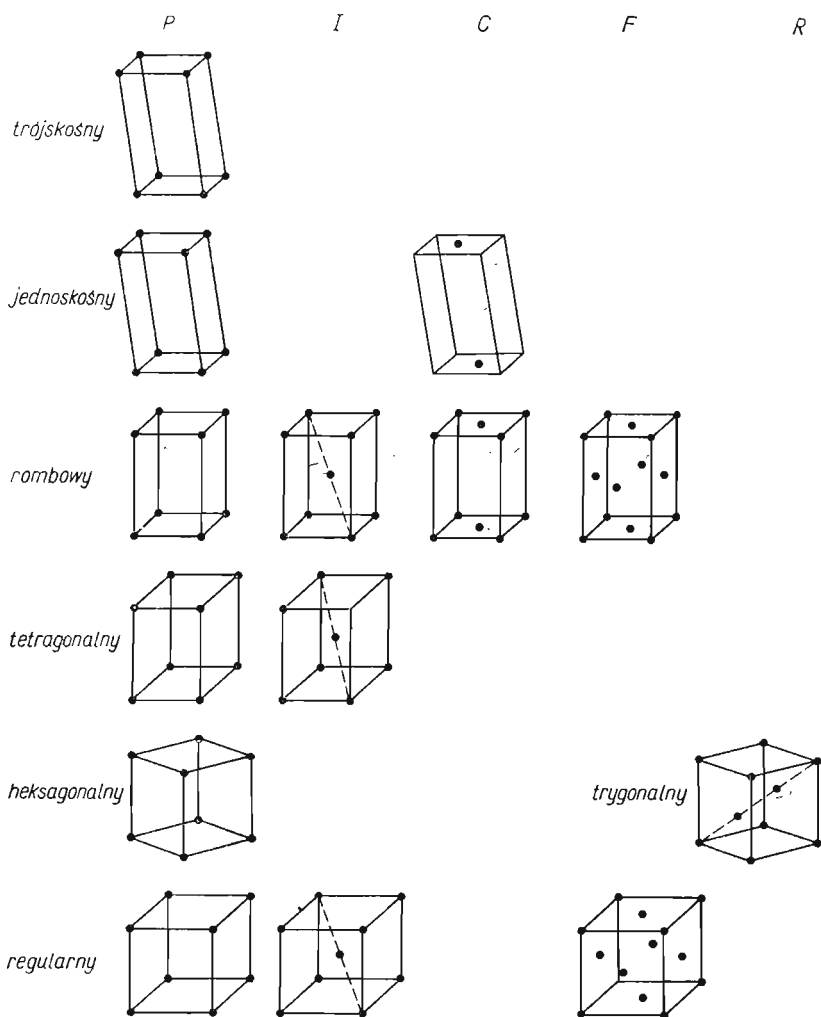
wego można wykazać, że jest ona zbudowana z dwóch podstawowych sieci homordzeniowych. Jedną z nich to sieć anionów chlorkowych. Najmniejszym elementem będzie tu sieć elementarna o kształcie sześcianu, a więc należąca do układu regularnego. Za pomocą identycznej sieci elementarnej można by przedstawić również rozmieszczenie rdzeni cezu.

Rys. 3.6. Przesunięcie sieci Cs^+ i Cl^- w chlorku cesowym



Cała struktura może być w tej sytuacji przedstawiona jako sieć anionów chlorkowych, w którą została wbudowana niezależnie druga sieć (w tym przypadku identyczna) — kationów cesowych. Obydwie sieci są przesunięte względem siebie (rys. 3.6). [Rozważając budowę sieci krystalicznej w podany wyżej sposób można wykazać, że każdy układ krystaliczny może być przedstawiony przez kombinację zaledwie czternastu podstawowych sieci,

tw. sieci Bravais'go.) Zestawiono je na rys. 3.7, podając równocześnie układ krystalograficzny, do którego dany typ sieci należy, oraz oznaczenie literowe sieci z punktu widzenia rozmieszczenia rdzeni w narożach, na ścianach oraz wewnątrz sieci elementarnej. Obok sieci prymitywnych, które są zbudowane jedynie z rdzeni położonych w narożach (*P*), wyróżniamy sieci wewnętrznie centrowane (*I*), zawierające rdzeń w środku sieci, sieci płasko



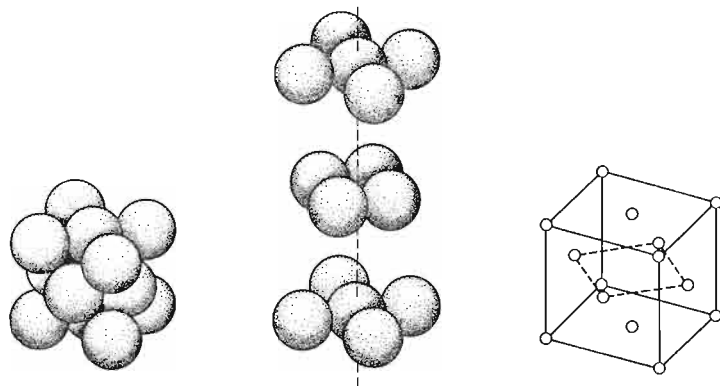
Rys. 3.7. Czternaście sieci Bravais'go

centrowane z dwoma rdzeniami na dwóch przeciwległych ścianach (*C*), sieci trójzewnętrznie centrowane — z rdzeniami umieszczonymi na środku każdej ze ścian (*F*) oraz sieć romboedryczną (*R*).

Struktura ciała stałego w znacznym stopniu zależy od charakteru wiązań między drobinami. Ciała stałe tworzą się nie tylko dzięki siłom zewnątrzdrobinowym typu oddziaływań między dipolami indukowanymi, oddziaływań między dipolami czy oddziaływań między jonami. W wyjątkowych przypadkach ciało stałe może być powiązane siłami

wewnątrzatomowymi wiązań chemicznych typu σ , jak to ma miejsce np. w diamencie. Inną możliwość pojawia się, gdy łączą się z sobą rdzenie pierwiastków nie wykazujących większej elektroujemności; wówczas wiązanie atomowe, któremu ciało stałe mogłoby zawdzięczać swoje istnienie, ulega delokalizacji. W rezultacie wiążące elektrony walencyjne nie należą do konkretnych par czy nieco większych zespołów rdzeni, a są wspólne dla wszystkich rdzeni w kryształach.

Omówimy najpierw kryształy, w których występują siły typu zewnątrzdrobinowego, a więc kryształy zbudowane z elektroobojętnych drobin dipolowych, tzw. *kryształy molekularne*, a następnie *kryształy jonowe*.



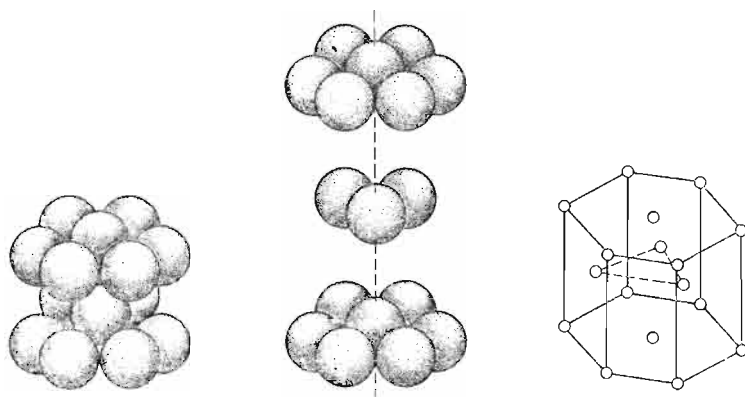
Rys. 3.8. Najgęściej upakowana sieć regularna

Jeżeli podstawowym elementem struktury ciała stałego są elektroobojętne drobiny, to wówczas w stanie stałym z reguły dochodzi do najściślejszego upakowania ich w przestrzeni. Jeśli temperatura, w której powstaje faza stała, nie jest zbyt niska, to można założyć, że drobiny wykonują nie tylko ruch drgający, ale również swobodny ruch obrotowy (wokół środka ciężkości i dowolnych osi obrotu). W takim przypadku elektroobojętna drobina będąca elementem budowy ciała stałego może być, niezależnie od swego kryształu, rozpatrywana jako kula. Można wówczas uzasadnić, iż istnieją dwa odmienne pod względem symetrii typy upakowania kul w przestrzeni. Jeden z nich, reprezentowany przez regularną sieć Bravais'go typu F , zawiera sześć kul, których środki ciężkości wyznaczają wierzchołki ośmiościanu foremnego, a osiem następnych jest rozmieszczonych w narożach sześciangu (rys. 3.8). Drugi typ najgęstszego upakowania jest reprezentowany przez sieć heksagonalną (rys. 3.9).

Struktury ciał stałych związków homodrobinowych, zbudowanych z elektroobojętnych drobin, należą z reguły do jednego z dwóch omówionych wyżej typów. Na przykład kryształy gazów szlachetnych, metan, jak i związki o bardziej złożonych drobinach i zachowanym swobodnym ruchu obrotowym, wykazują strukturę najgęstszego upakowania heksagonalnego lub najgęstszego upakowania regularnego.

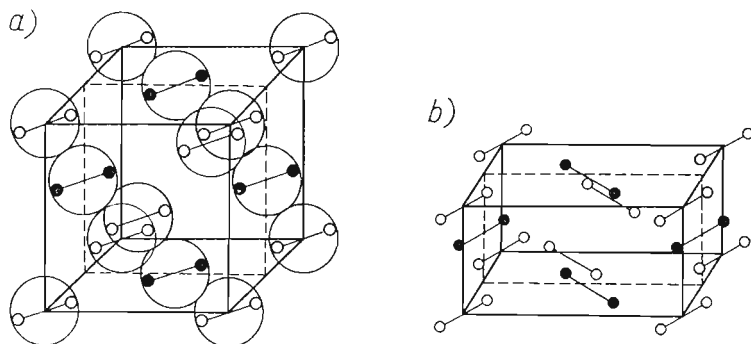
Z chwilą, gdy obrót drobin w odpowiednio niskiej temperaturze zostanie w jakimś kierunku zahamowany działaniem sił zewnątrzdrobinowych sieci krystalicznej, wówczas struktura zależy w znacznym stopniu od kształtu drobin. Drobiny w pełni symetryczne — takie jak atomy gazów szlachetnych czy metan — mogą być krystalograficznie traktowane

jako kule i obniżanie temperatury nie wpływa na zmianę sieci krystalicznej. Drobiny o niższej symetrii natomiast, takie jak Cl_2 , J_2 czy też C_6H_6 , uzyskują kształt kulisty dopiero dzięki ruchowi obrotowemu i tylko w wyższych temperaturach tworzą kryształy o większej symetrii. W przypadku ograniczenia ruchu obrotowego natomiast drobin y omawianego typu tworzą struktury odpowiadające odkształconym sieciom typowym dla wyż-



Rys. 3.9. Najgęściej upakowana sieć heksagonalna

szych temperatur, na ogół jednak bez zmiany charakteru rozmieszczenia rdzeni względem siebie. Na przykład sieć krystaliczna jodu J_2 w wyższych temperaturach (rys. 3.10a) jest siecią regularną najgęstszego upakowania (regularna sieć typu F). Po obniżeniu temperatury, na skutek zaniku swobodnego ruchu obrotowego, kształt drobin y powoduje, iż kryształ zmienia swoją symetrię na skutek skrócenia się krawędzi komórki elementarnej



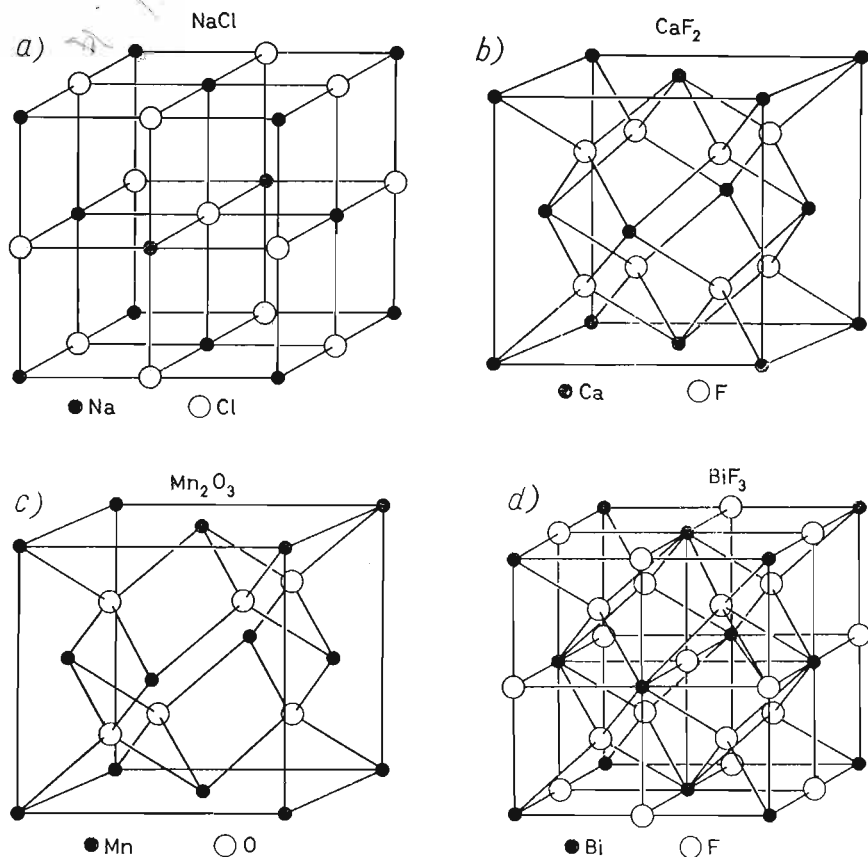
Rys. 3.10. Odmiany krystaliczne jodu występujące w dwóch różnych temperaturach: a) sieć regularna typu F , b) sieć rombowa typu F

w kierunku dwóch osi współrzędnych (rys. 3.10b). Nie zmienia się jednak rozmieszczenie drobin y względem siebie, dzięki czemu przechodzimy jak gdyby od regularnej sieci Bravais'go typu F do sieci rombowej tego samego typu.

Często się zdarza, że ciało stałe, zwłaszcza gdy jest zbudowane z bardziej złożonych, cięższych drobin y, jak np. benzen C_6H_6 , składa się z elementów pozbawionych swobodnego ruchu obrotowego nawet w nieco wyższych temperaturach. Mamy wówczas do czynienia

z jedną tylko odmianą krystaliczną najgęstszego upakowania — odkształconą odpowiednio do symetrii tworzących je drobin. Najgęstsze upakowanie w przypadku benzenu będzie upakowaniem rombowym sieci Bravais'go typu F .

W kryształach molekularnych, zbudowanych z elektrycznie obojętnych drobin, siły wiążące ciało stałe nie są duże, a zasięg ich jest również niewielki. Maleją one bowiem w przypadku drobin dipolowych proporcjonalnie do r^4 (r — odległość), a w przypadku drobin symetrycznych — pozbawionych momentu dipolowego — proporcjonalnie do r^6 . Stąd też w kryształach tych, zwłaszcza w kryształach niedipolowych, pojawiają się tzw. *defekty sieci*. Często w miejscu przewidywanym stwierdzamy brak drobin, co



Rys. 3.11. Przykłady budowy kryształów jonowych: a) typu AB, b) typu AB₂, c) typu A₂B₃, d) typu AB₃

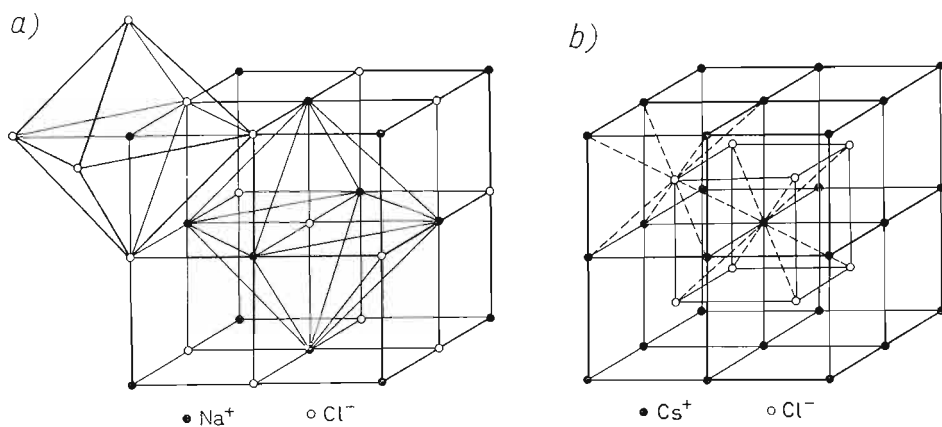
powoduje zapadnięcie się jak gdyby całego otoczenia pustego węzła sieci. Czasem może się zdarzyć, iż drobiną czy kilka drobin zajmą inne położenia, co również odbija się na ich najbliższym otoczeniu. Nieco bardziej uporządkowane, ze względu na działanie sił elektrostatycznych dalszego zasięgu, będą kryształy zbudowane z drobin dipolowych.

Słabe siły oddziaływania i brak silniejszych porządkujących sił elektrostatycznych powodują, iż kryształy molekularne są dość miękkie i pod działaniem sił zewnętrznych dość łatwo odkształcalne. Ich wytrzymałość na rozerwanie jest mała, gdyż siły wiążące są słabe.

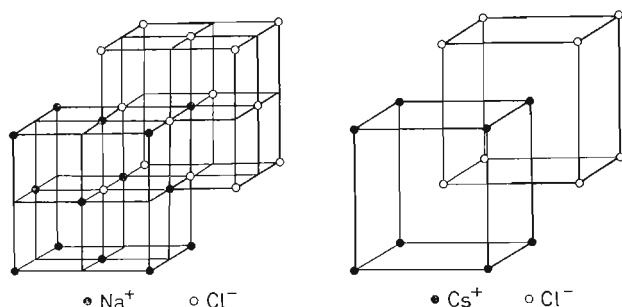
Inny zupełnie typ — z chemicznego punktu widzenia — będą przedstawiać sobą *kryształy*

jonowe zbudowane z przeciwnie naładowanych jonów. Pojawienie się ładunku narzuca dodatkowe warunki związane z symetrycznym rozmieszczeniem w ciele stałym drobin ujemnych względem drobin dodatnich. Wyróżnimy tu kilka podstawowych typów, a mianowicie: AB, AB₂, A₂B₃, AB₃. Do kryształów jonowych typu AB zaliczamy wszystkie kryształy zbudowane z jonów o przeciwnych znakach i identycznych ładunkach. Będą to więc np. kryształy Na⁺Cl⁻, Ca²⁺SO₄²⁻, Al³⁺PO₄³⁻ itd. Do kryształów jonowych typu AB₂ (A₂B) zaliczamy kryształy: Cd²⁺(J⁻)₂, (K⁺)₂S²⁻, Ca²⁺(NO₃⁻)₂, (Na⁺)₂SO₄²⁻ itp. Do kryształów jonowych typu A₂B₃ (A₃B₂) należą np. kryształy (Ca²⁺)₃(PO₄³⁻)₂ czy (Cr³⁺)₂(SO₄²⁻)₃. I wreszcie do kryształów jonowych typu AB₃ (A₃B) należą np. kryształy Cr³⁺(Cl⁻)₃ czy (K⁺)₃PO₄³⁻. Przykłady struktur kryształów jonowych wymienionych typów zestawiono na rys. 3.11.

W naszych rozważaniach ograniczymy się jedynie do najprostszego przypadku kryształów jonowych o składzie drobinowym AB. Z punktu widzenia otoczenia wybranego jonu określonego znaku przez jony obdarzone przeciwnym ładunkiem omówimy przykładowo



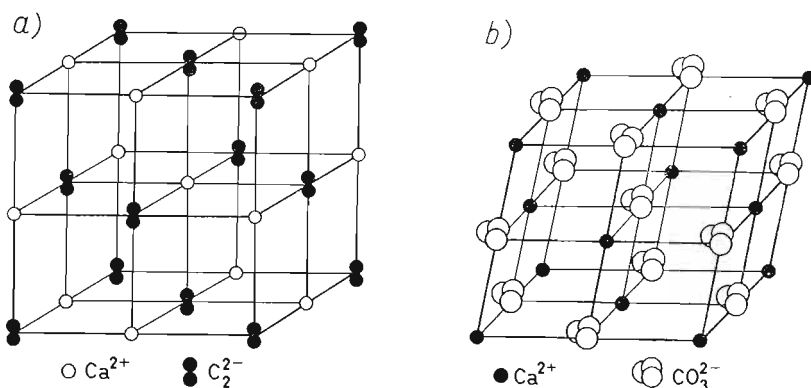
Rys. 3.12. Otoczenie koordynacyjne jonu w kryształach typu AB: a) NaCl i b) CsCl



Rys. 3.13. Przesunięcie regularnych sieci Bravais'go w: a) NaCl, b) CsCl

tylko dwa typy strukturalne: typ chlorku sodowego i typ chlorku cezowego. W chlorku cezowym wybrany jon jest otoczony ośmioma jonami przeciwnego znaku w układzie heksaedrycznym (rys. 3.12b). Warto tu zwrócić uwagę, że obydwie struktury są zbudowane z różnych regularnych sieci Bravais'go, przy identycznym ich przesunięciu względem siebie w chlorku sodowym i chlorku cezowym (rys. 3.13).

Podobnie jak to miało miejsce w przypadku kryształów molekularnych tak i tu, na symetrię sieci będzie miał wpływ również i kształt jonów (oczywiście tylko wtedy, gdy jony mają budowę złożoną). Rozpatrzmy to na przykładzie sieci typu chlorku sodowego, która uległa odkształceniu pod wpływem jednego z jonów o kształcie odbiegającym od kulistego. Zestawmy sieci NaCl (obydwa jony o kształcie kulistym) z sieciami węgliku wapnia CaC_2 (jeden z jonów o kształcie obrotowej elipsy) oraz ze strukturą węglanu wapniowego, w którym jeden jon ma kształt trójkątny. Stwierdzimy, że od regularnej komórki elementarnej chlorku sodowego przejdziemy do rombowej komórki elementarnej węgliku wapnia, a wreszcie do romboedrycznej komórki elementarnej węglanu wapniowego, przy zachowaniu charakteru rozmieszczenia jonów względem siebie. Oktaedryczne otoczenie każdego z jonów sześcioma jonami przeciwnego znaku ulega jedynie odkształceniu przy zachowaniu nie zmienionej liczby koordynacyjnej równej 6 (rys. 3.14).



Rys. 3.14. Odkształcenie elementarnej komórki NaCl w kryształach a) CaC_2 i b) CaCO_3

Siły wzajemnego oddziaływania między jonami w sieci krystalicznej jak i wynikająca z nich *energia sieci* (tj. praca potrzebna do przesunięcia wszystkich jej składników na odległości nieskończenie wielkie) zależą nie tylko od ładunków jonów, ale i od ich wzajemnego rozmieszczenia w sieci — od typu komórki elementarnej. Rozpatrzmy to zagadnienie na przykładzie stałego chlorku sodowego. Załóżmy, że w środku komórki elementarnej znajduje się kation sodowy (rys. 3.15). Siły wzajemnego oddziaływania między dwoma jonami wchodzącymi w skład tej sieci, obdarzonymi identycznymi lecz przeciwnymi ładunkami q , wyrażają się — zgodnie z prawem oddziaływania elektrostatycznego w próżni — następującym wzorem:

$$F = \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

Wiadomo, że energia (potencjalna) wyrażana pracą, jaką trzeba wykonać, aby rozsunąć ładunki na nieskończenie wielką odległość, może być ujęta zależnością:

$$E = \frac{q_1 q_2}{r}$$

Założmy, że gdy ładunki są różnoimienne, wówczas energii przypiszemy znak ujemny, a gdy ładunki są jednoimienne — znak dodatni.

Ujmijmy wzór na energię potencjalną dwóch ładunków w inny sposób, wprowadzając potencjał elektrostatyczny ε wytworzony przez ładunek q_2 w punkcie położenia ładunku q_1 , tj. w odległości r od ładunku q_2 :

$$\varepsilon = \frac{q_2}{r}$$

Wówczas:

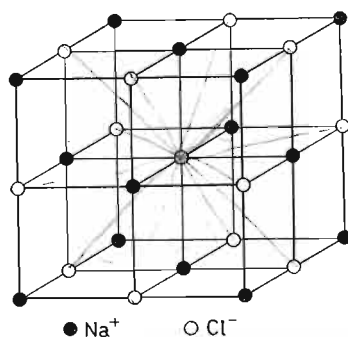
$$E = q_1 \varepsilon$$

Jeżeli na ładunek q_1 oddziałuje większa liczba ładunków, to potencjał w punkcie q_1 wyrazi się wzorem:

$$\varepsilon = \frac{q_2}{r_2} + \frac{q_3}{r_3} + \dots + \frac{q_n}{r_n}$$

Rozpatrując kryształ chlorku sodowego stwierdzimy, że na centralny kation sodowy oddziałuje z odległości r sześć anionów chlorkowych rozmieszczonych na środkach ścian

Rys. 3.15. Komórka elementarna chlorku sodowego



rozpatrywanej komórki elementarnej. Każdy z tych anionów obdarzonych jednym elementarnym ładunkiem ujemnym wytworzy w punkcie położenia centralnego kationu sodowego potencjał o wartości: $-e/r$ pochodzący od sześciu anionów chlorkowych. Potencjał będzie równy:

$$\varepsilon_{\text{Cl}^-(r)} = -\frac{6e}{r}$$

W nieco dalszej odległości, na środkach krawędzi komórki elementarnej, znajduje się 12 kationów sodowych. Opierając się na twierdzeniu Pitagorasa łatwo można wykazać, że odległość tych kationów sodowych od centralnego kationu sodowego wynosi $r\sqrt{2}$ i stąd potencjał wywierany przez 12 kationów sodowych wyrazi się zależnością:

$$\varepsilon_{\text{Na}^+(r\sqrt{2})} = +\frac{12e}{r\sqrt{2}}$$

Jeszcze dalej, w odległości $r\sqrt{3}$, znajduje się osiem anionów chlorkowych w narożach komórki elementarnej. Wytwarzają one w punkcie położenia centralnego kationu sodowego potencjał:

$$\varepsilon_{\text{Cl}^-(r\sqrt{3})} = -\frac{8e}{r\sqrt{3}}$$

Można następnie w ten sposób rozpatrzeć kolejną grupę jonów położonych w tej samej odległości od centrum koordynacji, które należą już do sąsiednich komórek elementarnych. W miarę jednak oddalania od rozpatrywanego jonu, oddziaływanie innych jonów dość szybko maleje i można ograniczyć się jedynie do trzech pierwszych warstw jonów:

$$\varepsilon = -\frac{6e}{r} + \frac{12e}{r\sqrt{2}} - \frac{8e}{r\sqrt{3}} + \dots$$

Jeśli jednak komórka elementarna typu chlorku sodowego jest utworzona przez jony o wyższych ładunkach, to wówczas ładunki elementarne (pojedyncze w przypadku chlorku sodowego) muszą być pomnożone przez liczbę z , określającą ładunek jonu w jednostkach elementarnych. Ogólnie więc, potencjał wywierany przez otoczenie na rozpatrywany kation centralny w przypadku sieci typu chlorku sodowego wyrazi się wzorem:

$$E = q\varepsilon = -\frac{6z_{(-)}e^2}{r} + \frac{12z_{(+)}e}{r\sqrt{2}} - \frac{8z_{(-)}e}{r\sqrt{3}} + \dots$$

Z wartości potencjału wynika energia potencjalna rozpatrywanego kationu:

$$E = \frac{z_{(+)}z_{(-)}e^2}{r} \left[-6 + \frac{12z_{(+)}}{z_{(-)}\sqrt{2}} - \frac{8}{\sqrt{3}} + \dots \right]$$

Wielkość w nawiasie kwadratowym, zależna jedynie od charakteru komórki elementarnej a niezależna od odległości między rdzeniami w sieci, jest stała dla danego typu sieci oraz danego typu jonów (obdarzonych jednym, dwoma itd. ładunkami elementarnymi) i nosi nazwę stałej Madelunga \mathfrak{M} .

Dla chlorku sodowego, ze względu na równoważność pozycji anionów i kationów, energia anionu jest identyczna z energią kationu. Dla uzyskania energii sieci wystarczy w takim przypadku pomnożyć wartość energii kationu przez liczbę drobin zawartych w molu. W przypadku jednak, gdy rozmieszczenie anionów i kationów nie jest równocenne, przyjmujemy średnią wartość energii anionów i kationów. Energia mola związku w stanie stałym (ΔH_{kryst}) wynosi wówczas:

$$\Delta H_{\text{kryst}} = \frac{1}{2}(E_{(+)} + E_{(-)})N$$

gdzie N — liczba drobin w molu.

W ściślejszych rozważaniach należy uwzględnić jeszcze energię E_c wynikającą z oddziaływań między zewnętrznymi elektronami drobin, najczęściej w postaci:

$$E_c = \frac{B}{r^n}$$

Pełny wzór na energię jednego mola związku w stanie stałym (ΔH_{kryst}) wyrazi się więc zależnością:

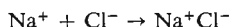
$$\Delta H_{\text{kryst}} = -\frac{z_{(+)}z_{(-)}e^2}{r} \mathfrak{M}N + \frac{B}{r^n}$$

Równanie to pozwala na przewidywanie energii sieci w zależności od parametru strukturalnego \mathfrak{M} — stałej Madelunga. Poniżej przedstawiono wartości stałych Madelunga dla

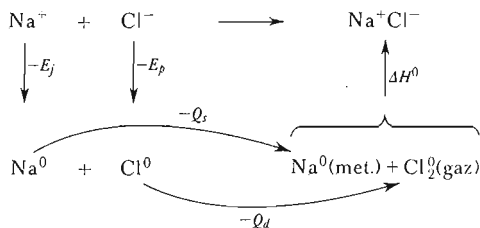
kilku typów kryształów:

typ	\mathfrak{M}
NaCl	1,74756
CsCl	1,76267
ZnS (blendy)	1,63805

Najwygodniej jednak jest wyznaczać energię sieci krystalicznej w inny sposób, opierając się na zasadzie zachowania energii. Z zasady tej wynika, że bilans energetyczny określonego procesu jest niezależny od drogi, którą ten proces prowadzimy. Energią sieci będzie energia, która wydzieli się wtedy, kiedy elementy składowe samej sieci z odległości nieskończenie wielkich zbliżamy do siebie tak, aby utworzyły ciało stałe. W rozpatrywanym przypadku chlorku sodowego energią sieci będzie energia, która wydzieli się w procesie:



Przemiana taka oczywiście nie jest możliwa do zrealizowania praktycznego, można natomiast przeprowadzić ją pewnymi etapami. A mianowicie: najpierw z kationów sodowych i anionów chlorkowych można tworzyć atomy sodu i atomy chloru. Energia takich procesów jest możliwa do eksperymentalnego wyznaczenia, przejściu od kationu sodowego do atomu sodu będzie towarzyszył efekt energetyczny odwrotny (z przeciwnym znakiem) do pierwszej energii jonizacji ($-E_j$), a przejściu od anionu chlorkowego do atomu chloru będzie towarzyszył efekt energetyczny równy powinowactwu elektronowemu chloru z przeciwnym znakiem ($-E_p$). Z tak otrzymanych wolnych atomów można przejść do ich układów — metalicznego sodu i gazowego chloru o cząsteczkach dwurdzeniowych (Cl_2). Efekty energetyczne towarzyszące tym przemianom są dostępne również bezpośrednim pomiarom i odpowiadają ciepłu sublimacji metalicznego sodu z przeciwnym znakiem ($-Q_s$) i energii dysocjacji dwurdzeniowych drobin chloru, również z przeciwnym znakiem ($-Q_d$). Wreszcie, działając gazowym chlorem na metaliczny sól, można otrzymać chlorek sodowy w stanie stałym. Efekt energetyczny tego przejścia może być również zmierzony jako ciepło reakcji chemicznej ΔH^0 . W rezultacie więc przeszliśmy od niezależnych kationów sodowych i anionów chlorkowych do chlorku sodowego, a suma efektów energetycznych wszystkich rozpatrzonych tu etapów będzie równa — zgodnie z prawem zachowania energii — energii sieci krystalicznej chlorku sodowego, jak to wynika z poniższego schematu:

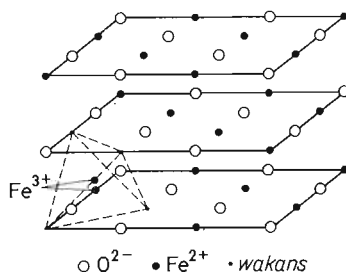


Przedstawiona przemiana cykliczna nosi nazwę *cyklu Borna-Habera* i jest podstawą obliczania energii sieci krystalicznej za pomocą dostępnych danych doświadczalnych.

Struktury ciał stałych wykazują odstępstwa od idealnego (przewidywanego teorią) rozmieszczenia drobin względem siebie. Te tak zwane *defekty sieci krystalicznej* pojawiają się w mniejszej lub większej liczbie przede wszystkim w zależności od typu wiązania w sieci krystalicznej i od sposobu otrzymania ciała stałego. Jeśli pominąć obce wtrącenia, tj.

obsadzenia węzłów sieci jakościowo innymi drobinami niż drobiny rozpatrywanego związku chemicznego, do najważniejszych typów defektów należą luki — nieobsadzone węzły oraz występowanie w okolicy węzła nie jednej a dwóch drobin, wynikające z umieszczenia drobiny między węzłami sieci idealnej. Defekt obejmuje nie tylko daną pozycję węzłową, ale rozciąga się na całe otoczenie. Luka np. powoduje przesunięcie położenia otaczających ją drobin, zapadnięcie się sieci, drobina między węzłami natomiast — odkształcenia sieci w przeciwnym kierunku. Liczba defektów w kryształach molekularnych, zbudowanych z elektrycznie nienaładowanych elementów, jest większa niż w kryształach jonowych, w których występuje dodatkowy czynnik porządkujący w postaci sił elektrostatycznych stosunkowo dalekiego zasięgu. Ale i w kryształach jonowych defekty nie są czymś wyjątkowym. Szczególnie wyraźnie występują one w sieciach, w których skład wchodzi

Rys. 3.16. Sieć krystaliczna związku pierwiastka przejściowego z regularnymi „defektami” sieci (FeO)



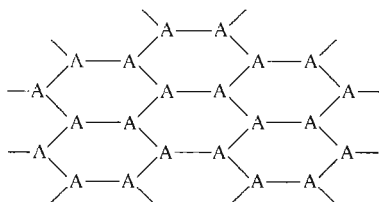
kationy pierwiastków przejściowych o łatwo deformujących się powłokach walencyjnych. Liczba tych defektów jest czasem tak duża, że prowadzi nawet do odchyłeń stechiometrycznych. W wielu związkach pierwiastków przejściowych, a szczególnie w ich tlenkach, defekty w postaci wolnych węzłów (luk) są w pewien sposób uporządkowane i stają się istotnym czynnikiem strukturalnym (rys. 3.16). Stąd związki pierwiastków przejściowych wykazują poważne odstępstwa stechiometryczne. Wzór tlenku żelazowego np., ujmowany popularnie jako FeO, nigdy nie ma takiego właśnie składu. Struktura wykazuje znaczną liczbę pustych węzłów, które miały być obsadzone anionami tlenkowymi. Związek ma w rezultacie skład zmienny w pewnych granicach i prawidłowy jego wzór może być przedstawiony w postaci $Fe_{0,86-0,94}O$. Cały kryształ jednak jest elektroobojętny ze względu na to, że część węzłów jest obsadzona trójładunkowymi jonami żelaza. Zdolność pierwiastków przejściowych do tworzenia drobin-kationów o różnych ładunkach sprzyja tworzeniu tego rodzaju astechiometrycznych połączeń. Innymi przykładami tego typu związków mogą być: $YS_{0,8-1,0}$, $TiO_{0,7-1,25}$, $VO_{0,9-1,20}$.

Typ wiązania w ciałach stałych wpływa również w sposób zasadniczy na ich właściwości. Kryształy jonowe np. są mniej podatne na odkształcenia z tego względu, że przesunięcie płaszczyzn sieciowych pod wpływem działania sił zewnętrznych łatwo może doprowadzić do ustawienia naprzeciw siebie ładunków jednoimiennych, których wzajemne odpychanie prowadzi do pęknięcia kryształu. Zjawisko to w znacznie mniejszym stopniu występuje w kryształach molekularnych, które odkształcają się łatwiej. Z drugiej strony, kryształy jonowe są twardsze od kryształów molekularnych, siły jonowe bowiem są siłami dalszego zasięgu i są znacznie większe od sił dipolowych. Najmniejszą twardość mają kryształy molekularne o wiązaniach typu dipol indukowany–dipol indukowany. Z innych cech można wymienić tu pewną zdolność kryształów jonowych do przenoszenia ładunków elektrycznych przy

wyzyskaniu bogatych energetycznie jonów, które mają zdolność do przemieszczania się w sieci krystalicznej. Kryształy molekularne są oczywiście całkowicie pozbawione tej właściwości, gdyż nie mają nośników ładunku.

Ciało stałe może powstać nie tylko na skutek oddziaływań zewnątrzdrobinowych typu dipol indukowany–dipol indukowany, dipol–dipol, czy wreszcie jon–jon. W szczególnych przypadkach rdzenie atomowe tworzące ciało stałe mogą być powiązane siłami wewnątrzdrobinowymi — wiązaniem kowalentnym typu σ . Zastanówmy się nad układami, które mogą mieć taką budowę.

Zgodnie z naszymi uprzednimi rozważaniami stwierdzimy, iż w przypadku, gdy w drobinie na jeden rdzeń przypada siedem elektronów, układ symetryczny zawiera dwa rdzenie otoczone czternastoma elektronami o jednej parze wiążącej $|\bar{A}-\bar{A}|$. Jeżeli na jeden rdzeń pierwiastka przypada sześć elektronów, które mogą być przez ten rdzeń utrzymane, to wówczas powstaje albo układ dwurdzeniowy z dwunastoma elektronami i wiązaniem podwójnym σ i π , albo też łańcuch z wiązaniami pojedynczymi: $|\bar{A}-\bar{A}|$; $\bar{A}-\bar{A}-\bar{A}-\bar{A}-\bar{A}...$ Przy pięciu elektronach przypadających na jeden rdzeń może powstać drobina dwurdzeniowa z dziesięcioma elektronami i wiązaniem potrójnym. Drugą odmianą mogłaby być drobina płaska, w której każdy rdzeń z trzema sąsiednimi jest związany wiązaniem pojedynczym:



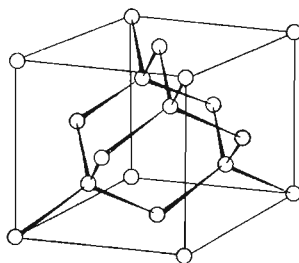
Łatwo można wywnioskować, że w strukturze przestrzennej każdy rdzeń musi być powiązany z czterema sąsiadami, co może nastąpić wówczas, gdy na jeden rdzeń przypadają cztery elektrony. Tak zwane czyste wiązanie atomowe powstaje między rdzeniami tego samego pierwiastka o znacznej elektroujemności. Ze względu na elektroobojętność układów makroskopowych, pierwiastkami mogącymi tworzyć substancje proste w postaci ciała stałego, w którym jedynym wiązaniem jest wiązanie atomowe, mogą być jedynie pierwiastki o czterododatnim ładunku rdzenia i o silnej elektroujemności, a więc pierwiastki głównej rodziny czwartej układu okresowego, a przede wszystkim węgiel, jako najbardziej elektroujemny. I istotnie, jedna z odmian alotropowych węgla — diamant — ma właśnie taką strukturę. Komórka elementarna diamentu jest przedstawiona na rys. 3.17. Jak widać, każdy rdzeń węgla jest połączony z czterema sąsiadami wiązaniami σ .

Tego rodzaju czyste wiązanie atomowe, zarówno w prostych drobinach jak i w ciele stałym, może istnieć pod warunkiem silnego oddziaływania na elektrony walencyjne rdzeni atomowych, a więc może wystąpić jedynie między rdzeniami silnie elektroujemnymi. Zastanówmy się nad tym, jak powinno przekształcać się wiązanie atomowe w makroskopowym układzie ciała stałego typu diamentu wówczas, gdy w miejsce węgla będziemy podstawiać inny pierwiastek tej samej grupy, a więc: krzem, german, cynę itd. Wolny krzem krystalizuje w podobnym układzie do diamentu, inne są tylko odległości międzyrdzeniowe, wiązanie atomowe jest jednak znacznie słabsze. Już pod wpływem stosunkowo nieznacznej energii dostarczonej z zewnątrz elektrony mogą przejść na wyższy poziom energetyczny

i wyzwolić się spod sił wiążących je z poszczególnymi rdzeniami i rozpocząć samodzielny ruch w obszarze całego kryształu. Jeszcze łatwiej wyzwala się elektrony germanu, a elektrony wolnej cyny są już tak słabo związane z konkretnymi rdzeniami, że mogą być traktowane jako wspólne dla wszystkich rdzeni kryształu.

W związku z uwspólnianiem się elektronów, ciało stałe nabywa szczególnych cech, właściwych metalom, a przede wszystkim zyskuje możliwość przenoszenia prądu elektrycz-

Rys. 3.17. Komórka elementarna diamentu



nego nośnikami elektronowymi. Sam mechanizm wiązania nie ulega przy tym zbyt istotnej zmianie. W dalszym ciągu dodatnie rdzenie obsadzające węzły sieci krystalicznej są związane przez ujemne elektrony znajdujące się między nimi, z tą jednak różnicą, że w przypadku diamentu elektrony wiążące należą do konkretnych rdzeni, w przypadku germanu mogą zostać częściowo, a w przypadku cyny praktycznie całkowicie wyzwolone i należą do wszystkich rdzeni kryształu. Powiadamy, że wiązanie atomowe przekształciło się w metaliczne, polegające na tym, iż rdzenie dodatnie są związane nie parami elektronów, a swego rodzaju gazem elektronowym, wspólnym dla całego kryształu.

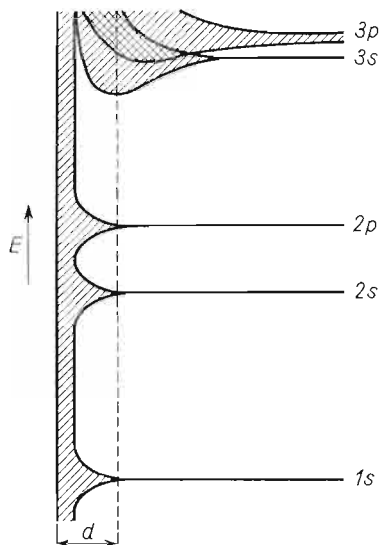
Okazuje się, że tego rodzaju wiązanie jest charakterystyczne dla substancji prostych utworzonych przez pierwiastki mające małą elektroujemność *sp*, a więc przez pierwiastki główne grup: pierwszej, drugiej i trzeciej, jak i niżej położone w układzie okresowym pierwiastki grup: czwartej, piątej i szóstej, oraz pierwiastki przejściowe i wewnątrzprzejściowe.

Ten szczególny typ wiązania, występujący podobnie jak wiązanie jonowe i dipolowe właściwie tylko w układach makroskopowych, omówimy bardziej szczegółowo na podstawie tzw. *modelu pasmowego budowy metalu*. Nawiązując do naszych uprzednich rozważań nad budową drobin homordzeniowych stwierdzimy, że przy zbliżaniu rdzeni powłoki walencyjne zostają uwspólnione i rozszczepione na odpowiednio większą liczbę dozwolonych stanów energetycznych. Przypomnijmy schemat powstawania drobiny wodoru. Dwie identyczne podpowłoki *1s* dwóch rdzeni wodoru przy zbliżeniu ich do siebie na odległość drobinową uległy rozszczepieniu na dwa różne orbitale σ_b i σ_a , które mogły być obsadzone elektronami. Analogicznie — przy zbliżaniu wielkiej liczby rdzeni tworzących metaliczne ciało stałe powłoki walencyjne ulegają rozszczepieniu, tworząc wielką liczbę wspólnych dla całego kryształu stanów kwantowych w postaci tzw. *pas*m.

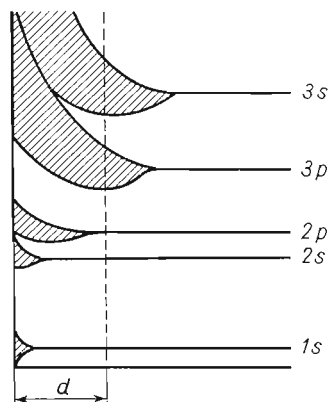
Elektrony gazu elektronowego w metalu nie mogą mieć dowolnej energii, a jedynie energie odpowiadające rozszczepionym w pasmie orbitalom (rys. 3.18). W strukturze pasmowej wyróżniamy *pasmo podstawowe* obsadzone elektronami oraz wyższe — powstałe z rozszczepienia dalszych podpowłok — wolne *pasmo przewodnictwa*. W typowym metalu pasmo podstawowe zachodzi na pasmo przewodnictwa, dzięki czemu przeniesienie elektronu z pasma podstawowego do pasma przewodnictwa jest łatwe. Zakłada się, że elektron

w pasmie podstawowym pobierając energię przyłożonego pola elektrycznego przechodzi do pasma przewodnictwa i bierze tym samym udział w przenoszeniu ładunków. Przewodnictwo bowiem polega na nadaniu elektronom pewnego przyspieszenia w określonym kierunku, co powoduje zwiększenie ich energii.

W substancjach prostych, które leżą na pograniczu między typowymi metalami a typowymi niemetalami, a więc np. w krzemie, germanie, pasmo podstawowe nie zachodzi na pasmo przewodnictwa i jest oddzielone odeń przerwą energetyczną, która nosi nazwę



Rys. 3.18. Powstawanie pasm energetycznych metalu



Rys. 3.19. Model pasmowy półprzewodnika

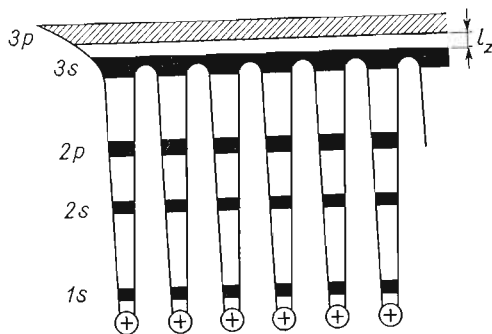
pasma zabronionego. Elektrony znajdujące się w pasmie podstawowym nie mogą być przyspieszone, gdyż takie pasmo jest na ogół całkowicie wypełnione, skutkiem czego brak jest wolnych podpoziomów energetycznych, które mogłyby być obsadzone przez przyspieszone elektrony, zmieniające swoje stany energetyczne. Z drugiej strony, różnice energetyczne między elektronami w danym pasmie powstałym z rozszczepienia jednej podpowłoki są niewielkie (stan energetyczny elektronu jest bowiem opisywany dwiema pierwszymi liczbami kwantowymi wyznaczającymi podpowłokę), co jest dodatkową przyczyną nieutrzymywania się elektronu po przyspieszeniu w ramach pasma podstawowego. Jeżeli pasmo zabronione nie jest zbyt szerokie i nie przekracza dwóch elektronowoltów, to wówczas bariera tego rodzaju jest możliwa do pokonania. Pod wpływem pobranej energii, chociażby kwantu energii promienistej, elektron z pasma podstawowego może przejść do pasma przewodnictwa, przy czym takiemu przejściu towarzyszy powstanie dwóch nośników ładunku: jednego w postaci elektronu w pasmie przewodzenia i drugiego w postaci dziury w pasmie podstawowym. Dziura taka może przesuwając się na skutek przeskoków elektronowych, które obsadzając wolny stan energetyczny generują nową dziurę. W odróżnieniu jednak od nośnika elektronowego (ujemnego) dziura jest nośnikiem ładunku dodatniego (rys. 3.19).

Jeśli jednak pasmo zabronione będzie szersze od dwóch elektronowoltów, to szanse

przejścia elektronów do pasma przewodnictwa są praktycznie znikome i ciało stałe nie ma zdolności do przenoszenia ładunków. Taka sytuacja występuje np. w diamencie.

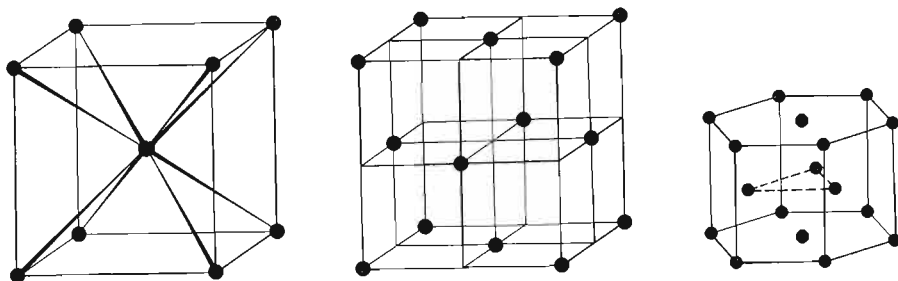
Na skutek rozszczępienia walencyjnych poziomów energetycznych energie stanów dozwolonych są bliższe energii elektronu znajdującego się na granicy układu rdzeń–elektrony. Stąd też energia wyjścia elektronu z sieci metalicznej jest znacznie mniejsza niż energia jonizacji atomów. Obliczono np., że energia jonizacji atomu miedzi wynosi 7,7 eV, podczas gdy energia wyjścia elektronu z miedzi metalicznej wynosi jedynie 4,3 eV, a prace wyjścia elektronów z innych metali są jeszcze mniejsze. Elektrony gazu elektronowego znajdują się więc w swego rodzaju pudle energetycznym, którego krawędź odpowiada pracy wyjścia elektronu.

Na rysunku 3.20 przedstawiono fragment struktury metalicznej w przekroju poprowadzonym przez węzły sieci obsadzone rdzeniami atomowymi. Elektrony rdzeniowe znajdują



Rys. 3.20. Model pasmowy struktury ciała stałego

się w swoich nie zmienionych stanach, jedynie elektrony walencyjne obsadzają stany wytworzonych pasm. W zależności od szerokości pasma zabronionego l_z ciało stałe zachowuje się jak metal (gdy nie ma pasma zabronionego), jak półprzewodnik lub jak izolator (gdy szerokość pasma przekracza 2 eV). Ważną wielkością jest tu również praca wyjścia elektronu. Jej niewielka wartość w przypadku metali jest źródłem wielu efektów, a w szczegól-



Rys. 3.21. Komórki elementarne metali

ności termicznej emisji elektronów, przebiegającej na skutek zwiększenia ich energii pod wpływem wzrostu temperatury (żarzące się włókno wolframowe jest źródłem elektronów w lampach radiowych) lub też pod wpływem absorpcji kwantów promieniowania elektromagnetycznego już w zakresie widzialnym (fotoemisja elektronów z metalicznego potasu w komórkach fotoelektrycznych).

W wyniku naszych rozważań nad wiązaniem metalicznym dochodzimy do wniosku, iż metaliczne ciało stałe — z punktu widzenia jego struktury krystalicznej — powinno mieć budowę stosunkowo prostą, wynikającą z faktu, iż rdzenie atomowe można traktować jak kule, a wiązanie metaliczne jest pozbawione kierunkowości. I istotnie, typowe metale tworzą sieci krystaliczne dające się ująć trzema zaledwie komórkami elementarnymi: regularną komórką wewnątrznie centrowaną oraz komórkami regularną i heksagonalną największego upakowania (rys. 3.21).

Metaliczny typ wiązania nadaje stanowi stałemu pewne określone cechy fizyczne. Obok przewodnictwa elektronowego, wynikającego z obecności w strukturze gazu elektronowego, metale mają ciekawe cechy mechaniczne dzięki „elastyczności” wiązania. Gaz elektronowy zapewnia wystarczające do istnienia ciała stałego siły nawet w przypadku znacznego odkształcenia, a często i zniszczenia sieci krystalicznej, dzięki czemu metale są kowalne i ciągliwe.

Wiązanie metaliczne nie ogranicza się jedynie do stanu stałego. Może ono występować również w stanie ciekłym, np. w metalicznej rtęci.

3.4. Stan ciekły materii

Układy drobin, które w zwykłych temperaturach i ciśnieniach mogą utworzyć fazę ciekłą, składają się z elementów, między którymi występują wyraźne, ale nie za duże siły wzajemnego oddziaływania. Będą to z reguły drobiny obdarzone znaczniejszym momentem dipolowym, jak np. woda, albo też drobin y zbudowane z większej liczby rdzeni atomowych, które mimo braku stałego momentu dipolowego ulegają łatwo deformacji powodującej powstanie znacznych momentów dipolowych indukowanych, jak np. benzen. Rozpatrując jednak ten problem w szerszym zakresie ciśnień i temperatur dojdziemy do wniosku, że układy ciekłe mogą być tworzone przez najróżniejsze drobin y, przy czym ich właściwości będą w znacznym stopniu zależeć od budowy drobin. Celowym jest wyróżnienie tu cieczy klasycznych, które mają wiele cech idealnego stanu ciekłego. Wyróżnimy tu trzy podstawowe grupy cieczy:

1. Ciecze zbudowane z niedipolowych małych cząsteczek kulistych (Ar , CH_4 itp.), między którymi występują siły typu dipol indukowany–dipol indukowany, malejące z szóstą potęgą odległości.

2. Ciecze zbudowane z drobin homordzeniowych niekulistych (H_2 , N_2), bardzo zbliżone do poprzedniej grupy układów ciekłych. I w tym przypadku za powstanie stanu skupionego — ciekłego są odpowiedzialne siły typu dipol indukowany–dipol indukowany, których właściwości dodatkowe są warunkowane skutkami mniej symetrycznego charakteru budowy drobin.

3. Ciecze zbudowane z dodatnio naładowanych drobin jednordzeniowych pierwiastków mało elektroujemnych, w których czynnikiem wiążącym są wspólne dla całego układu elektrony (wiązanie metaliczne). Należą do nich ciekłe metale, takie jak rtęć, sód i inne.

Teoretyczne ujęcie cieczy klasycznych, acz przekracza możliwości studiującego na poziomie pierwszego roku, jest stosunkowo proste. Komplikuje się ono bardziej wówczas, gdy w układzie należy uwzględnić inne, mniej typowe dla stanu ciekłego czynniki. Do cieczy tego rodzaju należą tzw. *ciecze polarne*. Wyróżnimy tu:

- 1) ciecze zbudowane z cząsteczek mających stały moment dipolowy, jak np. HBr ;
- 2) ciecze zbudowane z przeciwnie naładowanych jonów, których przykładem mogą być stopione sole.

Odrębną podgrupę stanowią ciecze, w których następuje łączenie się drobin, lub też ciecze zbudowane z drobin wielkocząsteczkowych. Są to:

- 1) ciecze zasocjowane, w których cząsteczki łączą się z sobą np. wiązaniem protonowym, jak to ma miejsce w wodzie.
- 2) ciecze zbudowane z tzw. wielkich cząstek, wyróżniające się szczególnie dużą lepkością.

Charakter drobin tworzących fazę ciekłą ma zasadniczy wpływ na właściwości powstałego układu. Przeprowadźmy może krótkie porównanie dwóch zasadniczo różnych, ale prostych układów ciekłych, jakie może tworzyć argon i metaliczny sód. Stwierdzamy tu szereg bardzo istotnych różnic. Już sam zakres istnienia pod ciśnieniem jednej atmosfery ciekłego argonu wynosi zaledwie 3°K , podczas gdy zakres istnienia ciekłego sodu pod tym samym ciśnieniem wynosi 782°K . Jest to związane z faktem, że siły wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami argonu są małe i mają charakter sił przyciągających (dipol indukowany–dipol indukowany), na skutek czego faza ciekła powstaje w bardzo niskich temperaturach, w których już te słabe siły powodują przy niewielkim dalszym obniżeniu energii ruchu całkowite unieruchomienie drobin. W przypadku sodu, obok sił wiązania metalicznego występują między dodatnio naładowanymi kationami kulombowskie siły odpychające o znacznym zasięgu, umożliwiające zachowanie ruchu w stanie skupionym w dużo większym zakresie temperatur. Siły te są również odpowiedzialne za znacznie mniejszą ściśliwość ciekłego sodu w stosunku do ściśliwości ciekłego argonu. W związku z różnicą ściśliwości omawianych faz występuje znaczna różnica w szybkości dźwięku przenoszonego przez obydwie ciecze ($\text{Na} - 2500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{Ar} - 874 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).

Jak widzimy, fakt występowania kulombowskich sił dalekiego zasięgu w jednej cieczy i brak tego rodzaju oddziaływania w drugiej, powoduje występowanie zasadniczych odmienności w różnych właściwościach fizycznych.

Druga grupa właściwości, które będą odróżniały w sposób zasadniczy wymienione dwie ciecze, będzie obejmować cechy związane z występowaniem lub niewystępowaniem tzw. *gazu elektronowego* w strukturze. Należy tu przede wszystkim wymienić znaczne przewodnictwo pierwszego rodzaju ciekłego sodu i brak przewodnictwa ciekłego argonu. Znacznie większe siły wiązania metalicznego typu elektron–jon w porównaniu z siłami typu dipol indukowany–dipol indukowany, które występują w ciekłym argonie, powodują, iż temperatura wrzenia ciekłego sodu wynosi 1150°K , podczas gdy temperatura wrzenia argonu jedynie $87,5^\circ\text{K}$. Z występowaniem gazu elektronowego jest również związana nieprzezroczystość sodu dla promieniowania zakresu widzialnego, w odróżnieniu od przezroczystego ciekłego argonu.

Obydwie te klasyczne ciecze wykazują jednak szereg podobieństw, przede wszystkim w zakresie tych cech, które w mniejszym stopniu są związane z występującymi tu różnicami w zakresie sił wzajemnego oddziaływania między elementami struktury fazy ciekłej. W obydwu przypadkach występuje nieznaczne zwiększenie objętości cieczy w procesie topnienia w stosunku do ciała stałego. Ciepła sublimacji i parowania różnią się nieznacznie zarówno w przypadku sodu jak i argonu, przy znacznie niższych wartościach ciepła top-

nienia. Różnice w lepkości w pobliżu tzw. *punktu potrójnego*, tj. w pobliżu punktu, w którym mogą współistnieć fazy: ciekła, stała i gazowa, są również nieznaczne.

Podobnie można przeprowadzić porównania innych układów ciekłych, w których występują takie zjawiska, jak np. asocjacja cząsteczek, warunkujące specyficzne cechy danego typu układów.

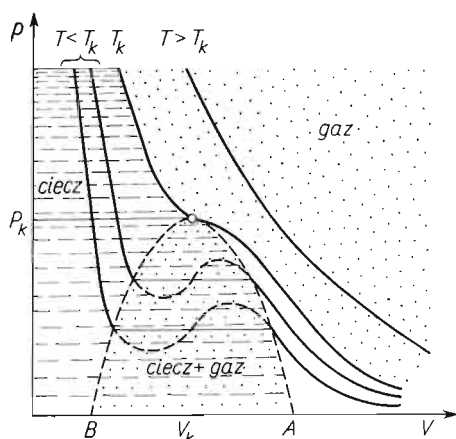
Jedną z ważniejszych właściwości cieczy zbudowanych z silnie polarnych cząsteczek (o dużym momencie dipolowym) jest ich znaczna stała dielektryczna, powodująca daleko idące osłabienie wiązań jonowych, a co za tym idzie — rozpuszczanie substancji jonowych w postaci niezależnych od siebie jonów.

Zależności między parametrami charakteryzującymi stan ciekły, takimi jak ciśnienie, objętość, liczba cząsteczek, temperatura bezwzględna, gęstość i inne, mogą być ujęte ogólnymi równaniami stanu, zbliżonymi w zasadzie do równań stanu gazów. Szczegółowsze omówienie jednak tych zależności wykracza poza ramy tego podręcznika.

Istotnym będzie wskazanie na fakt, że równanie stanu gazów doskonałych, w wyniku pominięcia wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami, nie przewiduje zmiany stanu w wyniku sprężania gazu w odpowiednio niskiej temperaturze. Uwzględnienie sił wzajemnego oddziaływania jak i poprawki na objętość drobin prowadzi do omówionego uprzednio równania gazów rzeczywistych Van der Waalsa. Równanie to ma pewne znaczenie dla teorii stanu ciekłego. Rozwiązując je względem objętości, dochodzimy do zależności trzeciego stopnia i dla jednego mola ($n = 1$) mamy:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \left(\frac{a}{p}\right)V - \frac{ab}{p} = 0$$

Na podstawie tego równania można obliczyć tzw. *izotermy*, tj. krzywe dla stałych określonych temperatur, obrazujące zależność funkcjonalną między objętością a ciśnieniem (rys. 3.22). Rozpoczynając od niskich ciśnień i dużych objętości stwierdzamy, że zmniejsz-



Rys. 3.22. Izotermy Van der Waalsa

szanie objętości powoduje wzrost ciśnienia, przy czym mniej więcej spełniana jest zależność $pV = \text{const}$. W tym zakresie spełniane jest w pewnym przybliżeniu równanie stanu gazów doskonałych, a układ, z którym mamy do czynienia, jest gazem. W momencie przekroczenia granicy obszaru ciecz–gaz zależność komplikuje się, a dalszy ciąg krzywej nie odpowiada przebiegowi doświadczenia. Następuje bowiem wykroplenie pewnej ilości gazu

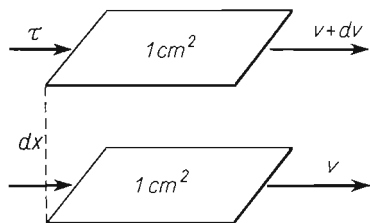
i utworzenie zawiesiny cieczy w fazie gazowej. Dalsze zmniejszanie objętości nie powoduje w rzeczywistości zmian ciśnienia, zgodnych z nakreśloną krzywą. Następująca zmiana objętości odbywa się kosztem zbliżenia do siebie powstałych kropelek cieczy, nie powodując wzrostu ciśnienia wykraplającego się gazu. Dopiero w momencie, gdy objętość zmaleje na tyle, że wykroplony gaz utworzy jednolitą fazę ciekłą, dalsze zmniejszenie objętości powoduje gwałtowny wzrost ciśnienia. Na rysunku 3.22 przedstawiono izotermy dwutlenku węgla i oznaczono zakresy istnienia fazy ciekłej, gazowej oraz mieszaniny obydwu faz. Łatwo można zauważyć, że powyżej pewnych temperatur układu gazowego nie można skroplić przez zmniejszenie objętości. Graniczną izotermą w tym względzie jest izoterma poprowadzona dla temperatury $30,98^{\circ}\text{C}$, nosząca nazwę *izotermy krytycznej* (T_k). Jest ona związana z temperaturą krytyczną, która może być interpretowana jako temperatura, w której średnia energia ruchu drobin jest na tyle duża, że przeważa nad siłami wzajemnego oddziaływania nawet wtedy, gdy drobiny bezpośrednio kontaktują z sobą (maksimum wartości sił wzajemnego przyciągania ze względu na minimum odległości między drobinami).

Osobliwym jest punkt przegięcia tej izotermy, styczny do krzywej zakresu istnienia mieszaniny cieczy i gazu. Punkt ten nazywamy *punktem krytycznym*. Jest on określony temperaturą krytyczną, ciśnieniem krytycznym i wynikającą stąd krytyczną objętością. W punkcie krytycznym zanikają różnice między fazą ciekłą a gazową. Można mówić tu o jeszcze jednym „krytycznym” stanie skupienia, występującym jedynie w szczególnych warunkach ciśnienia, temperatury i objętości.

Struktura wewnętrzna cieczy (jak i gazu) będzie zależała od „odległości” stanu od warunków krytycznych. W pobliżu stanu krytycznego struktura cieczy będzie bardzo zbliżona do struktury gazów, wykazując chaotyczność rozmieszczenia drobin. W miarę oddalania się od warunków krytycznych i zbliżania się do punktu potrójnego (rys. 3.2) struktura cieczy będzie się upodobniała do struktury ciała stałego. W niskich temperaturach i w warunkach niewysokich ciśnień w cieczach powstają uporządkowane agregaty drobin, zwane *ciekłymi kryształami*. W związku z tym zmieniają się też właściwości cieczy, uzależnione od charakteru jej wewnętrznej budowy. Pod względem optycznym cieczy w pobliżu warunków krytycznych są podobne do gazów, wykazując całkowitą anizotropowość, w pobliżu natomiast punktu potrójnego pojawiają się pewne właściwości w stosunku do przechodzącego przez ciecz promieniowania, wynikające z istnienia obszarów uporządkowanych wewnątrz cieczy.

Analogie i różnice w zakresie właściwości cieczy w porównaniu z właściwościami gazów i ciał stałych obejmują jednak nie tylko cechy strukturalne, ale również i cechy dynamiczne. W odróżnieniu od fazy gazowej, drobinę cieczy poruszają się jedynie w polu sił wzajemnego oddziaływania. Rozpatrując powolny ruch cieczy w rurze stwierdzimy, że różnice w prędkości przesuwania się cieczy są zależne od odległości rozpatrywanego elementu cieczy od ścianek rury. Przyczyną tych różnic jest tworzenie się przy ściankach warstwy nieruchomej oraz tarcie wewnętrzne występujące między przesuwanymi się warstwami. W odróżnieniu od gazów, w których siły tarcia wewnętrznego są minimalne, i od ciał stałych, w których osiągają wartości bardzo duże — uniemożliwiające przesuwanie się drobin względem siebie — tarcie wewnętrzne w cieczach może przybierać najróżniejsze wartości. Dzięki temu obok cieczy o małym tarcu wewnętrznym — ruchliwych — istnieją ciecze lepkie. Cechę tę można ująć w sposób ilościowy na podstawie następujących rozważań.

Rozpatrzmy dwie warstwy cieczy o powierzchni 1 cm^2 (rys. 3.23), położone w bardzo małej odległości od siebie dx . Siła styczna τ , która spowoduje wystąpienie różnicy prędkości dv między rozpatrywanymi warstewkami, będzie wprost proporcjonalna do różnicy prędkości i odwrotnie proporcjonalna do odległości między warstwami. Wprowadzając



Rys. 3.23. Schemat przemieszczania się warstw cieczy

współczynnik proporcjonalności η charakteryzujący wpływ struktury cieczy na wartości siły τ powodującej przyrost szybkości warstwy, możemy napisać:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx}$$

a stąd:

$$\eta = \tau \frac{dx}{dv}$$

Współczynnik proporcjonalności, charakteryzujący ilościowo lepkość cieczy, nazywamy *współczynnikiem lepkości dynamicznej* lub krótko *lepkością dynamiczną*. Za jednostkę lepkości przyjęto *puaz*, określany jako siła, która powoduje wystąpienie różnicy prędkości 1 cm/s między dwiema warstwami cieczy o powierzchni 1 cm^2 odległymi o 1 cm :

$$1 \text{ P} = \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \cdot \frac{\text{cm}}{\text{cm/s}} = \frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{s}}$$

Obok cieczy o mniejszej lepkości znamy również układy, w których lepkość przybiera wartości tak duże, że następuje unieruchomienie drobin i układ przypomina zewnętrze ciało stałe. W miarę obniżania temperatury lepkość wielu cieczy wzrasta mniej więcej o 2% na stopień. W pewnych przypadkach przed osiągnięciem temperatury krzepnięcia (temperatury równowagi przejścia ze stanu ciekłego w stan krystaliczny) tarcie wewnętrzne wzrasta tak dalece, że wszelkie przemieszczanie się drobin względem siebie praktycznie zanika. Powstaje stopniowo „ciało stałe”, które nawet po ochłodzeniu poniżej temperatury krzepnięcia nie może uzyskać budowy krystalicznej. Wynika to stąd, że drobinny tworzące fazę ciekłą w miarę obniżania temperatury i szybkiego wzrostu lepkości stopniowo wytracają zdolność do poruszania się ruchem postępowym, stanowią wciąż nieuporządkowaną fazę ciekłą. W chwili osiągnięcia temperatury przemiany fazy ciekłej w stałą, tarcie wewnętrzne jest już zbyt duże, aby mogło nastąpić uporządkowanie drobin cieczy (przejście w stan krystaliczny). Ciecze o bardzo dużej lepkości krystalizują jednak, ale po bardzo długim okresie czasu. Taki stan stały materii o wewnętrznej nieuporządkowanej strukturze nazywamy *stanem szklistym*.

B. Metody eksperymentalne

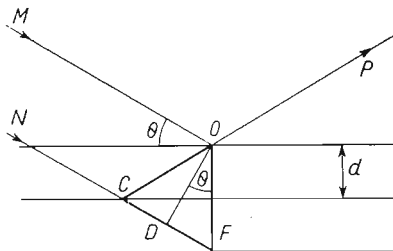
3.5. Rentgenografia strukturalna

Dzięki temu, że odległości między atomami w ciele stałym są tego samego rzędu co długość fal promieni Roentgena, możemy wykorzystać kryształ jako przestrzenną siatkę interferencyjną dla tych promieni. Z powstałego obrazu prążków interferencyjnych, z ich rozmieszczenia i odległości między nimi można określić położenie poszczególnych atomów w kryształach.

Wiązka promieni rentgenowskich padająca pod pewnym kątem na kryształ zostaje częściowo odbita od pierwszej płaszczyzny sieciowej, częściowo wnika głębiej i odbija się od dalszych płaszczyzn. Jedne więc promienie przebywają drogę krótszą, inne dłuższą. Promienie odbite od różnych płaszczyzn mogą nakładać się na siebie (interferować). W zależności od różnicy dróg przebytych przez interferujące fale może nastąpić ich wzmocnienie lub wygaszenie.

Schemat interferencji promieni Roentgena po odbiciu od płaszczyzn kryształu przedstawiono na rys. 3.24. Rozpatrzmy dwa promienie M i N padające pod kątem θ na płaszc-

Rys. 3.24. Schemat interferencji promieni Roentgena na kryształach



czynę kryształ. Promień M został odbity od pierwszej płaszczyzny, promień N wniknął głębiej i w punkcie C odbił się od drugiej płaszczyzny. Poczynając od punktu O oba promienie nakładają się na siebie dając w wyniku promień OP . Obliczmy różnicę dróg interferujących promieni.

Gdy promień M znajduje się w punkcie O , to promień N powinien wówczas znaleźć się w punkcie D , a ponieważ nastąpiło odbicie, znajdzie się on w odległości CD od punktu C , ale na kierunku CO . Różnica dróg będzie zatem równa $CO - CD$, przy czym CO jest równe CF , gdyż trójkąt COF jest równoramienny. Różnica dróg jest więc równa $CF - CD = DF$; DF jest równe $2d \sin \theta$, gdzie d jest odległością między płaszczyznami sieciowymi.

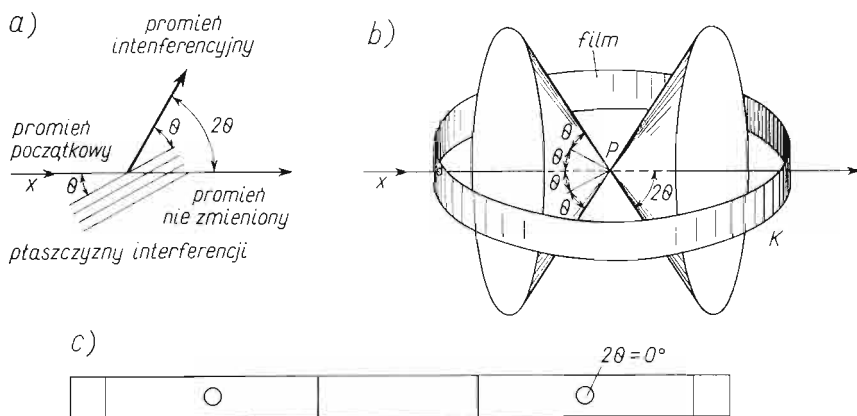
Fale wzmacniają się, gdy różnica dróg jest całkowitą wielokrotnością długości fali λ , tj. gdy:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (3.1)$$

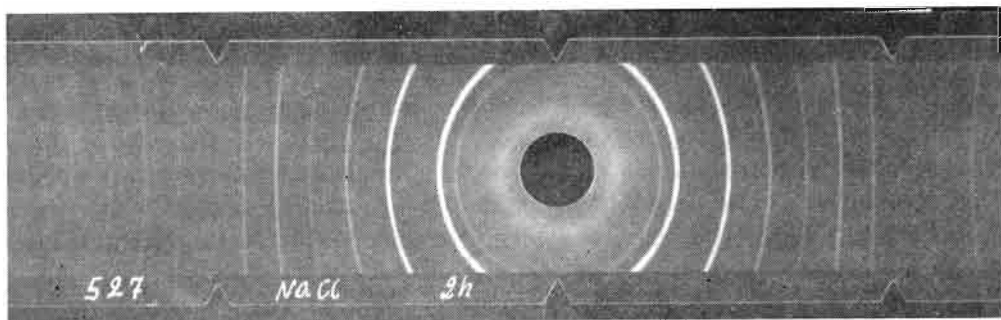
gdzie n jest liczbą całkowitą. Równanie to, znane pod nazwą *równania Braggów*, pozwala na obliczenie odległości między płaszczyznami sieci krystalicznej, a następnie między poszczególnymi atomami.

Na rysunku 3.25b przedstawiono schemat urządzenia do określania kątów θ wzmocnionych refleksów interferencyjnych, z których można obliczyć odległości międzyrdzeniowe

w kryształach. Próbkę P , umieszczoną centralnie w kamerze, stanowią drobno sproszkowane kryształy. Dzięki znacznej ich liczbie i przypadkowemu ułożeniu padające z lampy rentgenowskiej promieniowanie X natrafia na różnorodnie skierowane płaszczyzny sieciowe, a więc i na takie, które są zorientowane względem padającego promieniowania pod kątem θ . Wzmocnione refleksy są rejestrowane na kliszy fotograficznej K w postaci prążków inter-



Rys. 3.25. Zasada działania aparatu rentgenowskiego do oznaczania struktury: a) schemat interferencji, b) schemat kamery, c) schemat zdjęcia dyfrakcyjnego



Rys. 3.26. Zdjęcie interferencji promieni Roentgena na kryształach NaCl

ferencyjnych. Otrzymane zdjęcie (rys. 3.25c i 3.26) pozwala na identyfikację kryształów na podstawie wzajemnego rozmieszczenia prążków interferencyjnych oraz na obliczenie odległości sieciowych.

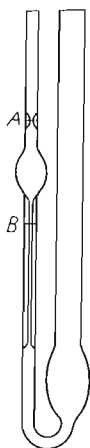
3.6. Metody pomiaru lepkości cieczy

Metody pomiaru lepkości cieczy można podzielić na trzy zasadnicze grupy.

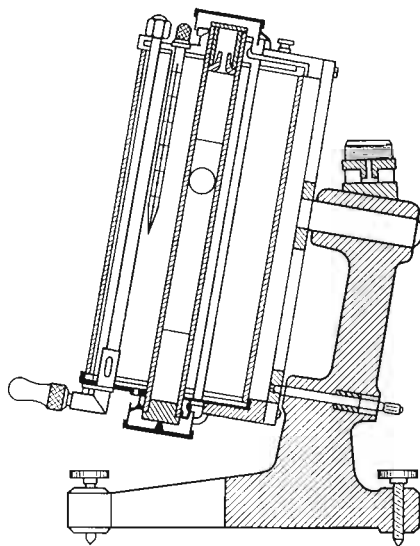
1. Metody pomiaru lepkości na podstawie pomiaru szybkości przepływu danej cieczy pod określonym ciśnieniem przez rurkę kapilarną. Jeden z przyrządów służących do tego rodzaju pomiarów (wiskozymetr Ostwalda) przedstawiono na rys. 3.27. Pomiar lepkości polega na zassaniu danej cieczy powyżej kreski A w lewym ramieniu aparatu i następnie

na zmierzeniu czasu, w którym ciecz spłynie do kreski *B*. Mierzymy zatem czas przepływu przez rurkę kapilarną jednostki cieczy zawartej w przestrzeni *A* – *B*, czyli mierzymy szybkość przepływu cieczy przez rurkę kapilarną.

Mierząc prędkość przepływu wody, a następnie prędkość przepływu badanej cieczy,



Rys. 3.27. Wiskozymetr Ostwalda



Rys. 3.28. Wiskozymetr Höpplera

można określić lepkość względną (lepkość roztworu względem czystego rozpuszczalnika czy lepkość jakiejś cieczy względem wody). Z wzoru:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1 \varrho_1}{t_2 \varrho_2} \quad (3.2)$$

(gdzie: ϱ — ciężar właściwy, t — czas wypływu) wynika, że wstawiając 1 na lepkość substancji „2”, np. wody ($\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 1$), względem której porównujemy lepkość badanej próbki, otrzymujemy:

$$\eta_{\text{wzgl}} = \frac{t_1 \varrho_1}{t_{\text{H}_2\text{O}} \varrho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.3)$$

Znając lepkość substancji „2” w puazach, można obliczyć lepkość bezwzględną badanej substancji z wzoru (3.2):

$$\eta_1 = \eta_2 \frac{t_1 \varrho_1}{t_2 \varrho_2}$$

Przy ustaleniu temperatury z dokładnością do $\pm 0,02^\circ\text{C}$ i przy czasach przepływu ponad 100 sekund (dobranie odpowiedniej średnicy kapilary do danej cieczy), można osiągnąć dokładność 0,1%.

2. Metody pomiaru lepkości na zasadzie prędkości opadania kulki w badanym ośrodku, oparte na zależności wynikającej z prawa Stokesa:

$$\eta = \frac{2g(\varrho_k - \varrho)r^2}{9v} \quad (3.4)$$

gdzie: ϱ — ciężar właściwy cieczy, ϱ_k — ciężar właściwy kulki, r — promień kulki, v — prędkość opadania kulki, g — przyspieszenie ziemskie.

Metody te nadają się jednak tylko do cieczy o lepkości większej niż 1 puaz.

Praktycznie w pomiarach porównawczych do obliczania lepkości stosuje się wzór:

$$\eta = K(\varrho_k - \varrho)t \quad (3.5)$$

gdzie K jest „stałą kulki”, t — czasem opadania kulki. Pewną modyfikacją wiskozymetru kulkowego o bardzo dużej rozpiętości oznaczalnych lepkości (od 0,01 cP do 10 000 P) jest wiskozymetr Höpplera (rys. 3.28). Lepkość oblicza się tu z prędkości opadania kulki w środkowej rurze. Do płaszcza zewnętrznego dopływa woda z ultratermostatu, co umożliwia pomiar w dowolnie obranej temperaturze.

Aparat zawdzięcza swój wielki zakres szeregowi kulek różniących się ciężarem właściwym oraz średnicą (dopasowaniem do rury, w której opadają). Cała część pomiarowa obraca się na osi, tak że po jednorazowym napełnieniu aparatu można kilkakrotnie zmierzyć czas opadania kulki przez przekręcanie wiskozymetru.

3. Mechaniczne metody pomiaru lepkości oparte na zdolności cieczy do przenoszenia ruchu. Przykładowo omówimy wiskozymetr Hatschek–Coutte’a. Aparat składa się z dwóch koncentrycznych cylindrów. Zewnętrzny cylinder jest wprowadzany w ruch za pomocą napędu elektrycznego albo sprężyny, przy czym istnieje możliwość pewnej regulacji liczby obrotów na minutę. Drugi cylinder jest połączony z elastycznym drucikiem. Ze skręcenia drutu sędzimy o lepkości badanej substancji. Wiskozymetr Hatschek–Coutte’a ma zakres od 1 do 100 P, wymaga dość dużych ilości cieczy do badania (200–300 ml).

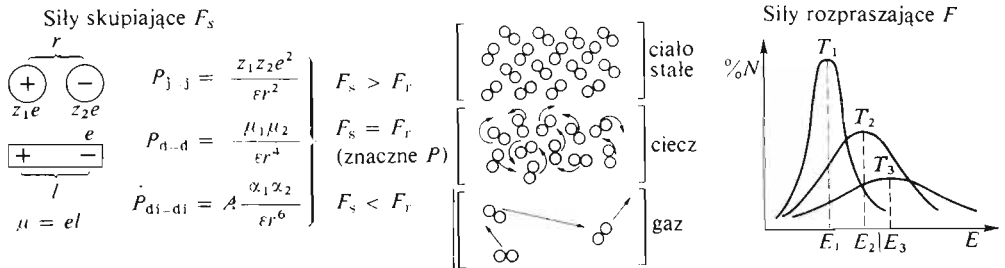
C. Repetytorium

3.7. Przegląd syntetyczny

mol: liczba równa liczbie rdzeni węgla w 12 g izotopu węgla ^{12}C
równa ok. $6,023 \cdot 10^{23}$

Mol substancji odmierzymy na ogół wagowo z dokładnością, na którą pozwala stosowana waga [g-mol, kg-mol, tona-mol]

1 mol j.w.m.	= 1 g
1 mol e	= 96 549 C
1 mol eV	= 23,05 kcal



Stan gazowy

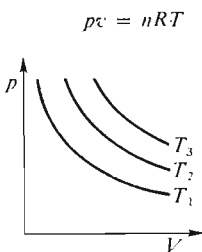
$$pv = nRT; \left(p + \frac{n^2 a}{v^2}\right) (v - nb) = nRT; \quad R = \frac{pv}{nT}$$

$R = 0,082 \text{ l} \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{deg})$ gdy $p = 1$, $T = 273$, $n = 1$, wtedy $v = \frac{nRT}{p} = 22,41$ przy $T = \text{const}$

i $p = \text{const}$ v jest miarą liczby moli n przy $T = \text{const}$ p jest miarą stężenia $p = \frac{n}{v} RT$; $n/v = c$

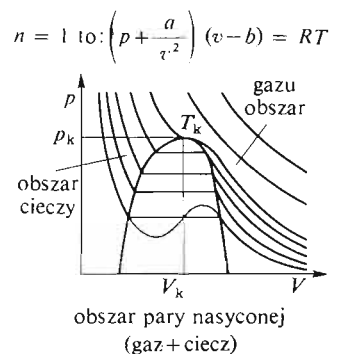
gdy $v \rightarrow \infty$ lub $p \rightarrow 0$ zachowanie gazu dąży do zachowania gazu doskonałego $pv = nRT$, wówczas $\frac{n^2 a}{v^2} \rightarrow 0$ i udział $nb \rightarrow 0$ albo $f(p, v, n, T) \rightarrow 1$

Stan ciekły



Gaz doskonały w żadnych warunkach p , v i T nie tworzy cieczy ani ciała stałego

Skroplenie gazu rzeczywistego — albo zwiększając oddziaływanie F_s przez zwiększenie p (zmniejszenie v lub zwiększenie n), albo zmniejszając sily rozpraszające F_r przez zmniejszenie temperatury. Skroplenie gazu przez zwiększenie ciśnienia jest możliwe tylko w warunkach $T < T_k$



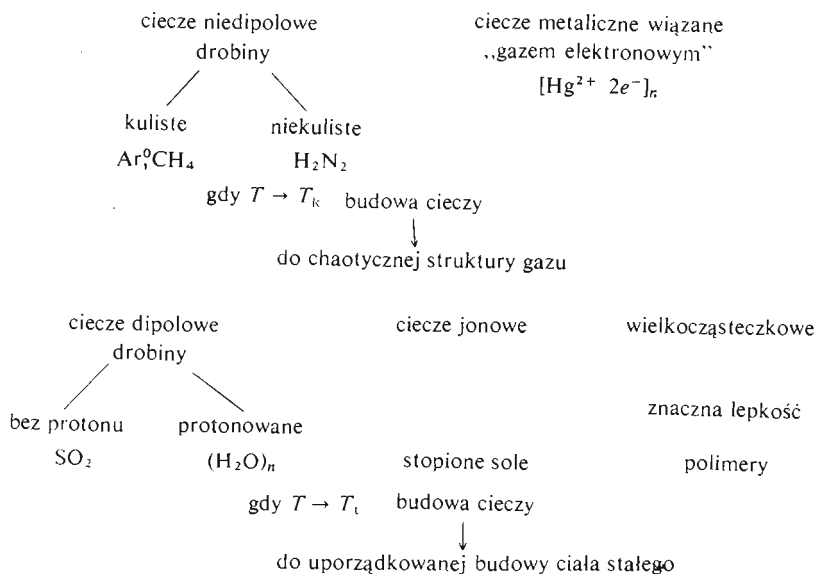
Lepkość

$$\eta = \tau \frac{dx}{dv}$$

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx}$$

gazy: prawie niemierzalnie mała
ciecze: różne mieralne wartości
ciała stałe: prawie niemierzalnie duża

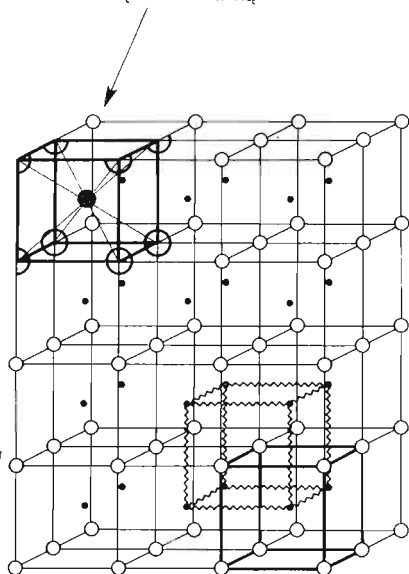
$$1 \text{ puaz} = \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \cdot \frac{\text{cm}}{\text{cm/s}} = \frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{s}}$$



Stan stały

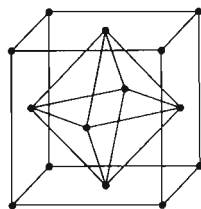
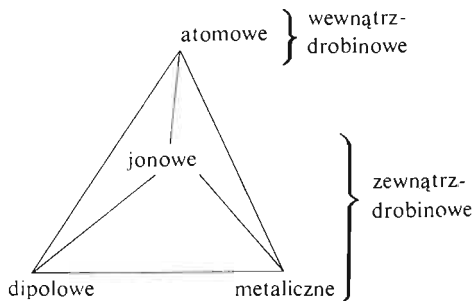
doskonała sieć krystaliczna nie ma defektów i może być ujęta:

a) komórką elementarną

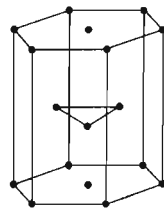


	P reg.	I	C	F	R	
						$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetr.						$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
romb.						$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
jednosk.						$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$
trójsk.						$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
heksag.						
tryg.						$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

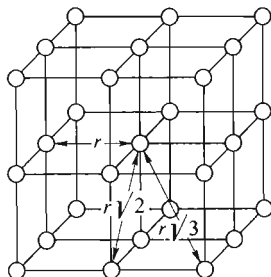
b) przestrzennymi, prostymi sieciami Bravais'go



regularne



heksagonalne



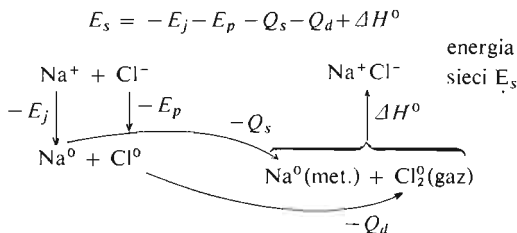
wpływ budowy sieci na oddziaływanie między tworzącymi ją elementami

• + ○ -

$$\epsilon = -\frac{6e}{r} + \frac{12e}{r\sqrt{2}} - \frac{8e}{r\sqrt{3}} + \frac{6e}{2r} + \dots$$

$$E = q\epsilon = \frac{z_{(+)}z_{(-)}e^2}{r} \left[-6 + \frac{12z_{(+)}}{z_{(-)}\sqrt{2}} - \frac{8}{\sqrt{3}} + \frac{6z_{(+)}}{z_{(-)} \cdot 2r} \right]$$

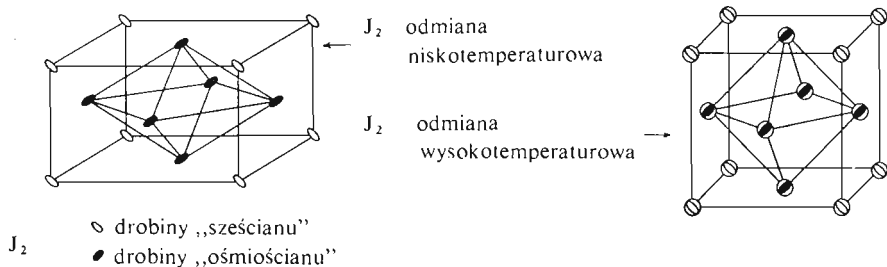
stała Madelunga



cykl Borna-Habera

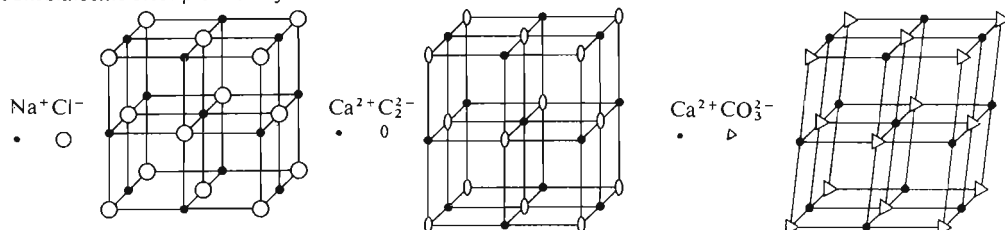
Ciało stałe o wiązaniu dipolowym

Słabe siły oddziaływania odwrotnie proporcjonalne do r^4 (r^6). Niska temperatura topnienia. Twardość niezbyt duża zależna od wartości μ . Kryształy nieco podatne do odkształceń. Brak nośników ładunku powoduje znaczną oporność. Liczne defekty sieci. Szczególnie uprzywilejowane sieci najgęstsze upakowania regularna i heksagonalna. W niskich temperaturach odkształcenie sieci najgęstsze upakowania



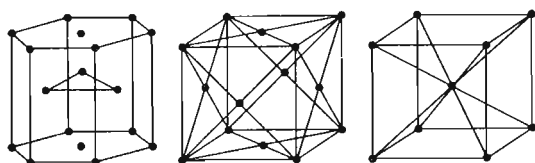
Ciała stałe o wiązaniu jonowym

Średnie siły oddziaływania malejące proporcjonalnie do $1/r^2$, średnio wysokie temperatury topnienia ($\pm 1000^\circ\text{K}$). Znaczna twardość, minimalna podatność do odkształceń. Nośniki ładunku w ogromnej większości unieruchomione. Przewodnictwo jonowe małe. Mało defektów sieci. Duża różnorodność struktur wynikająca z kombinacji prostych sieci Bravais'go. Kształt drobin wpływa na strukturę powodując odkształcenie sieci pierwotnej.

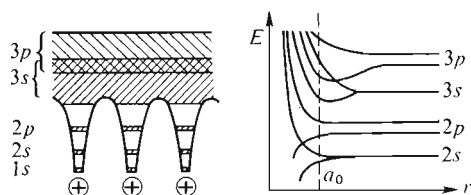


Ciała stałe o wiązaniu metalicznym

Typowe komórki elementarne metali:



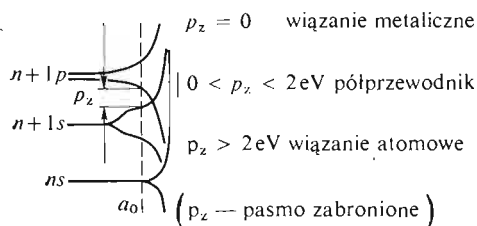
Stany elektronów w metalach



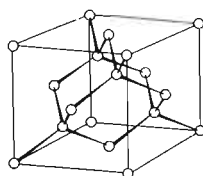
Ruchliwość elementów wiążących — elektronów — powoduje dużą podatność do odkształceń, stąd i znaczna liczba defektów, twardość niewielka, ale wytrzymałość na rozerwanie znaczna. Siły wiążące na ogół niewielkie i temperatury topnienia średniowysokie (niekiedy niskie np. Hg, Ga, Cs). Znaczne przewodnictwo elektryczne (I rodzaju) i ciepłe.

Ciała stałe o wiązaniu atomowym

i półprzewodnikowym



Bardzo silne wiązanie, bardzo wysoka temperatura topnienia, bardzo duża oporność, bardzo duża twardość, kruche.



Cechy pośrednie między metalami a ciałami stałymi o wiązaniu atomowym. Cechy półprzewodników wykazuje np. german

3.8. Pytania

- 3.1. 1. Zdefiniuj pojęcie mola.
2. W jaki sposób odmierzamy mol substancji?
3. Jaki ładunek ma mol elektronów i jakiej energii odpowiada mol elektronowoltów?
4. Jak zmieniają się siły wzajemnego oddziaływania między drobinami wraz ze wzrostem odległości?
5. Czy zwiększenie liczby drobin w jednostce objętości powoduje wzrost sił wzajemnego oddziaływania między nimi?

6. Czy drobiny zawarte w danym układzie są pod względem energetycznym identyczne?
 7. Jaka wielkość odpowiada przeciętnej energii kinetycznej w układzie?
 8. Jakie warunki (wymiarowe) musi spełniać układ, aby mógł być uważany za makroskopowy?
 9. Omów rozkład energii kinetycznej drobin w fazie gazowej w określonej temperaturze.
 10. Jakie czynniki decydują o stanie skupienia zbioru drobin?
- 3.2.
1. Jakiego typu drobiny tworzą w zwykłych warunkach układy gazowe?
 2. Do jakich układów rzeczywistych stosuje się równanie stanu gazów doskonałych? Podaj równania stanu gazów doskonałych oraz rzeczywistych.
 3. Jaki wymiar ma stała gazowa R ?
 4. Jaką objętość w warunkach normalnych zajmuje mol gazu doskonałego?
 5. Jakie założenia pozwalają stosować równanie gazów doskonałych do gazów rzeczywistych?
- 3.3.
1. Co to jest doskonała sieć krystaliczna?
 2. Przedstaw strukturę chlorku cezowego za pomocą komórek elementarnych oraz za pomocą prostych sieci Bravais'go.
 3. Podaj charakterystykę sześciu podstawowych układów krystalograficznych.
 4. Jakiego typu wiązania mogą występować w ciałach stałych?
 5. Czy drobiny tworzące ciało stałe znajdują się w stanie spoczynku?
 6. Narysuj typowe upakowania drobin w kryształach zbudowanych z drobin obojętnych i pozbawionych trwałego momentu dipolowego.
 7. Narysuj jak zmienia się sieć krystaliczna pod wpływem wzrostu temperatury w kryształach zbudowanych z drobin o podłużnym kształcie.
 8. Jakie cechy fizyczne charakteryzują kryształy molekularne?
 9. Podaj główne typy strukturalne kryształów jonowych AB.
 10. Czym różni się sieć chlorku sodowego od sieci węgliku wapnia?
 11. Wyprowadź wzór na stałą Madelunga dla chlorku cezowego.
 12. Co to jest energia sieci krystalicznej?
 13. Przedstaw sposób obliczenia energii sieci na podstawie cyklu Borna-Habera dla azotku magnezu.
 14. Co jest powodem istnienia tzw. związków astechiometrycznych?
 15. Scharakteryzuj cechy fizyczne kryształów jonowych.
 16. Jakie warunki muszą być spełnione, aby mogło powstać ciało stałe o wiązaniu atomowym?
 17. Narysuj komórkę elementarną diamentu.
 18. Jak zmienia się wiązanie atomowe w przypadku zmniejszania się elektroujemności pierwiastka?
 19. Jakie cechy fizyczne mają kryształy o wiązaniu metalicznym?
 20. Przedstaw rozszczepienie się podpowłok elektronowych w miarę zbliżania rdzeni pierwiastków metalicznych.
 21. Przedstaw pasmowy model struktury metali.
 22. W jaki sposób interpretujemy w modelu pasmowym istnienie metali (przewodników), półprzewodników oraz nieprzewodzących ciał stałych?
 23. Podaj mechanizmy przenoszenia ładunków w półprzewodnikach.
 24. Czym się różni praca wyjścia od energii jonizacji?
 25. Podaj typowe sieci metali.
- 3.4.
1. Porównaj zakresy istnienia gazów, ciał stałych i cieczy.
 2. Wymień podstawowe grupy cieczy.
 3. Jak wpływają cechy drobin tworzących fazę ciekłą na właściwości fizyczne układu?
 4. Jakie cieczce odznaczają się znaczną stałą dielektryczną?
 5. W jaki sposób na podstawie równania Van der Waalsa można przewidywać zakres istnienia fazy ciekłej?
 6. Omów pojęcie warunków krytycznych.
 7. W jaki sposób wiąże się struktura wewnętrzna cieczy z odległością układu od warunków krytycznych?
 8. W jaki sposób ujmujemy ilościowo lepkość cieczy?
 9. W jakich warunkach powstają szkliste ciała stałe?

