

Mgr Andrzej ŁUSAKOWSKI

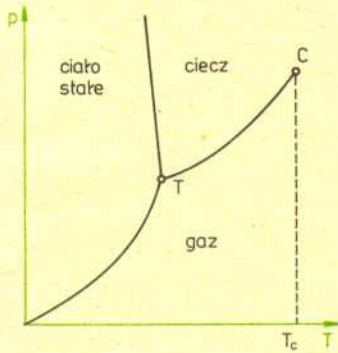
Rzecz będzie o zjawiskach zwilżania, które każdy z nas zna z codziennego doświadczenia. Zjawiska te decydują o skuteczności działania mydła, proszków do prania i różnych detergentów. Są one intensywnie badane, gdyż odgrywają między innymi dużą rolę przy wmywaniu ropy z szybów naftowych. Są również interesujące z teoretycznego punktu widzenia.

Zanim przejdę do właściwego tematu, powinienem podać kilka faktów i definicji z dziedziny zjawisk krytycznych. Artykuł M. Napiórkowskiego na temat zjawisk krytycznych w *Delcie* 8/1983 dotyczył głównie magnetyków, my zajmiemy się układami ciecz-gaz i mieszaninami podwójnymi. Rozpatrzmy na początek typowy diagram fazowy np. dla wody (rys. 1). Będziemy zajmować się zjawiskami zachodzącymi przy temperaturach i ciśnieniach odpowiadających okolicom punktu *C*. Punkt ten nazywany jest punktem krytycznym, a odpowiadająca mu temperatura — temperaturą krytyczną. Istnienie punktu krytycznego ma ciekawe konsekwencje, jeżeli chodzi o przejścia fazowe gaz-ciecz. W życiu codziennym bardzo często obserwujemy taką przemianę, a mianowicie skraplanie pary wodnej. Dokonuje się to jednak jedynie poprzez zmianę temperatury, przy ustalonym (atmosferycznym) ciśnieniu. Ta droga odpowiada linii kropkowanej na wykresie fazowym (rys. 2). W momencie przecięcia linii współistnienia faz (linia *TC*) następuje skokowa zmiana gęstości wody od gęstości pary do gęstości cieczy. Dzięki istnieniu punktu krytycznego możemy, sterując odpowiednio ciśnieniem i temperaturą, przeprowadzić wodę od stanu gazowego do stanu ciekłego poruszając się po drodze reprezentowanej przez linię przerywaną na rysunku 2. Wówczas gęstość wody będzie zmieniała się w sposób ciągły i nie ma metody na określenie tego, w którym miejscu przestajemy mieć do czynienia z gazem, a zaczynamy z cieczą. Takiego eksperymentu, niestety, nie da się wykonać w domu. Ale wyobraźmy sobie, że mamy dostęp do odpowiednich urządzeń i możemy przeprowadzić to i inne doświadczenia. Zamknijmy zatem w szklanej ampule wodę w taki sposób, aby ciecz nie zajmowała całej objętości naczynia, a jedynie jego część. Wówczas pozostała część zapełni para i otrzymamy układ, w którym współistnieją dwie fazy — ciekła i gazowa. Oznaczmy to, że na diagramie fazowym znajdujemy się gdzieś na linii *TC*. Zaczniemy teraz podgrzewać ampulę. Ponieważ jest ona zamknięta, więc będziemy posuwać się cały czas po linii współistnienia faz. W niskich temperaturach obie fazy — ciekła i gazowa będą przezroczyste. Dzięki istnieniu menisku pomiędzy nimi łatwo można obserwować rozdzielającą je granicę. W temperaturze bliskiej T_c menisk nagle zniknie, a w miejsce przezroczystej cieczy i gazu pojawi się jednorodny, mętny ośrodek. Przy dalszym podgrzewaniu, powyżej T_c , substancja wewnątrz ampuly stanie się znów przezroczysta, jednak będzie to już jedna faza. Opisane zjawisko nosi nazwę opalescencji krytycznej.

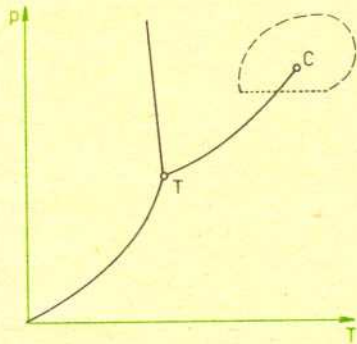
Powróćmy jednak w opisanym eksperymencie znowu do temperatury poniżej krytycznej. Tym razem przystąpmy do pomiarów różnicy gęstości $\Delta\rho$ i napięcia powierzchniowego σ_{cg} pomiędzy cieczą a gazem, w zależności od temperatury. W temperaturach bliskich T_c

$$\Delta\rho \sim (T_c - T)^\beta, \quad \text{a} \quad \sigma_{cg} \sim (T_c - T)^\mu,$$

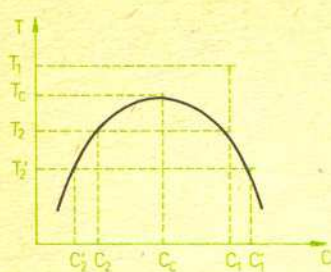
gdzie β i μ są tzw. wykładnikami krytycznymi. Okazuje się, że wykładniki krytyczne praktycznie nie zależą od substancji użytej w doświadczeniu. Obojętne, czy nasz eksperyment przeprowadzamy z CO_2 , czy z H_2O , czy z jakąkolwiek substancją mającą punkt krytyczny na swoim wykresie fazowym, to $\beta \approx 0,33$, a $\mu \approx 1,3$. Stało się to podstawą dla sformułowania hipotezy uniwersalności, która jest jednym z najważniejszych założeń współczesnej teorii zjawisk krytycznych.



Rys. 1



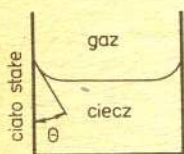
Rys. 2. Dla wody $T_c = 374^\circ\text{C}$, $p_c = 217$ atm.



Rys. 3

Przejdź teraz do opisu zjawisk w mieszaninach podwójnych. Są to mieszaniny dwóch cieczy, które w wysokich temperaturach doskonale mieszają się ze sobą stanowiąc jedną fazę, a poniżej pewnej temperatury rozdzielają się na dwie fazy różniące się stężeniem jednego ze składników. Przykładem może być mieszanina metanolu i cykloheksanu. Obok przedstawiony jest typowy diagram fazowy dla mieszanin podwójnych (rys. 3). Na osi poziomej jest zaznaczone stężenie jednego ze składników, a na pionowej temperatura. C_c i T_c nazywane są stężeniem krytycznym i temperaturą krytyczną. Sens tego diagramu jest następujący. Przygotujemy mieszaninę substancji A i B w temperaturze T_1 . Niech stężenie substancji A będzie równe C_1 . Przy obniżaniu temperatury począwszy od temperatury T_2 zaobserwujemy powstawanie nowej fazy. Na początku objętość nowej fazy będzie bardzo mała, a stężenie składnika A będzie w niej wynosiło C_2 . W miarę dalszego obniżania temperatury objętość nowej fazy będzie rosła, a stężenie substancji A w każdej z faz możemy odczytać za pomocą konstrukcji pokazanej na rysunku 3. Na przykład w temperaturze T_2' stężenia będą odpowiednio równe C_1' i C_2' .

Najciekawszy wynik eksperymentu otrzymamy wówczas, gdy początkowe stężenie mieszaniny będzie równe stężeniu krytycznemu. Wówczas po pierwsze, przy dochodzeniu z temperaturą do T_c zaobserwujemy opalescencję krytyczną, oczywiście pod warunkiem, że początkowo nasza mieszanina była przezroczysta. Po drugie, w odróżnieniu od poprzednio rozpatrywanego przykładu, objętości faz będą porównywalne od samego początku. Można to udowodnić przyjmując, że krzywa na wykresie jest w przybliżeniu parabolą (rys. 3). Zjawisko separacji mieszaniny podwójnej na dwie fazy można wyjaśnić jakościowo w następujący sposób. Cząsteczki wchodzące w skład mieszaniny oddziałują ze sobą różnymi siłami w zależności od tego, czy będzie to para cząsteczek typu A , typu B , czy też para AB . Dla wielu substancji okazuje się, że przyciąganie pomiędzy cząsteczkami tego samego rodzaju jest większe niż między cząsteczkami różnych typów. Mieszanina takich cząsteczek dąży do rozdzielenia się na dwie fazy. Separacji tej przeszkadzają jednak ruchy cieplne. Dlatego w wysokich temperaturach mieszanina podwójna pozostaje jednorodna. Wraz z obniżaniem temperatury dochodzimy do momentu, w którym oddziaływania międzycząsteczkowe „przewyciężają” chaos ruchu cieplnego i rozpoczyna się separacja na dwie fazy. W jednej z nich jest więcej cząsteczek typu A , a w drugiej typu B . Powróćmy do eksperymentu. Przygotujemy mieszaninę podwójną o stężeniu krytycznym i przeprowadźmy pomiary różnicy stężeń ΔC i międzyfazowego napięcia powierzchniowego σ w zależności od temperatury w obszarze dwufazowym. I tu znowu czeka nas niespodzianka. Okazuje się bowiem, że $\Delta C \sim (T_c - T)^\beta$, a $\sigma \sim (T_c - T)^\mu$. Wykładniki krytyczne β i μ nie dość, że będą prawie takie same dla wszystkich mieszanin podwójnych, to ponadto nie będą się różniły od poprzednich wykładników krytycznych dla układu ciecz-gaz. Znowu daje o sobie znać hipoteza uniwersalności.

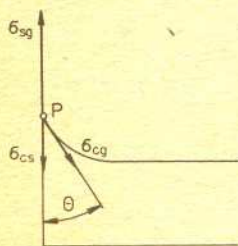


Rys. 4

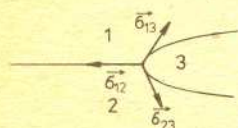
Przejdźmy teraz do zjawiska zwilżania. Myślę, że znane jest Czytelnikowi pojęcie kąta zwilżania. Jego definicję przypomina rysunek 4. Związek kąta zwilżania θ z napięciami powierzchniowymi między cieczą a gazem σ_{cg} , cieczą a ciałem stałym σ_{cs} i gazem a ciałem stałym σ_{sg} zwany jest prawem Thomasa-Younga i jest niczym innym jak prawem równowagi sił działających na cząsteczki ośrodka w punkcie P , w którym stykają się trzy fazy (rys. 5). Równanie równowagi sił w kierunku równoległym do ściany naczynia ma postać

$$(*) \quad \sigma_{sg} = \sigma_{cs} + \sigma_{cg} \cos \theta,$$

a stąd $\cos \theta = (\sigma_{sg} - \sigma_{cs}) / \sigma_{cg}$. Jeżeli jedną z faz jest ciało stałe, to związek ten jest stosunkowo prosty, w ogólnym przypadku, np. dla trzech nie mieszających się cieczy należałoby rozwiązać równanie wektorowe $\sigma_{12} + \sigma_{13} + \sigma_{23} = 0$ (rys. 6). Jeżeli $\sigma_{sg} - \sigma_{cs} = \sigma_{cg}$, to $\theta = 0$. Oznacza to, że między ścianką naczynia a fazą gazową wchodzi bardzo cienka (z naszego, tj. makroskopowego punktu widzenia) warstewka cieczy. W tym przypadku mówimy, że mamy do czynienia z doskonałym zwilżaniem fazy stałej przez ciecz.



Rys. 5

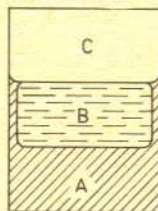


Rys. 6

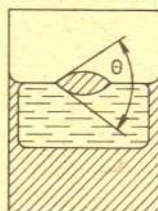
Teraz mogę już przystąpić do opisu odkrycia, którego dokonał John W. Cahn w 1977 roku. Otóż zauważył on, że jeżeli zamknięte w naczyniu dwie fazy mają punkt krytyczny — może to być na przykład ciekły i gazowy dwutlenek węgla — to zawsze istnieje temperatura niższa od T_c , w której zachodzi doskonałe zwilżanie ścianek naczynia przez jedną z faz. Dokonajmy za Cahnem analizy wzoru (*) dla temperatur bliskich temperaturze krytycznej. Wiemy już, że dla tych temperatur



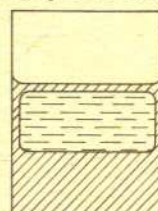
$\sigma_{cg} \sim (T_c - T)^\mu$. Intuicyjnie wydaje się, że $\sigma_{sg} - \sigma_{sc}$ musi być związane z jakąś wielkością charakteryzującą różnicę pomiędzy fazą ciekłą i gazową. Narzucającą się wielkością jest tu różnica gęstości i Cahn przyjął, że $\sigma_{sg} - \sigma_{sc} \sim \Delta \rho$, co z kolei, jak już wiemy, jest proporcjonalne do $(T_c - T)^\beta$. Zatem w okolicach temperatury krytycznej cos θ zachowuje się jak $(T_c - T)^{\beta - \mu}$. Ponieważ $\mu > \beta$, wielkość ta dąży do nieskończoności, gdy T dąży do T_c , a stąd już wyciągamy wniosek, że bez względu na współczynnik proporcjonalności zawsze istnieje temperatura, w której kąt θ staje się równy zero i następuje doskonale zwilżanie. Temperatura ta została nazwana temperaturą zwilżania i zwykle oznacza się ją przez T_w . Powyższa analiza stosuje się nie tylko do układów ciecz-gaz, ale również do mieszanin podwójnych. Jedyną różnicą polega na zastąpieniu $\Delta \rho$ przez ΔC — różnicę stężeń jednego ze składników. Opisane zjawisko nosi nazwę zwilżania krytycznego. Jego istnienie zostało potwierdzone doświadczalnie przez Mike'a Moldovera i Johna Cahna w następującym eksperymencie. Moldover i Cahn zamknęli w naczyniu mieszaninę metanolu i cykloheksanu w temperaturze odpowiadającej istnieniu dwu faz — fazy A bogatej w metanol i fazy B bogatej w cykloheksan (rys. 7a). Faza A jako cięższa zajęła dolną część naczynia, a górną wypełniła mieszanina par metanolu i cykloheksanu — faza C. Następnie na powierzchni fazy B została umieszczona kropla fazy A (rys. 7b) i cały układ zaczęto podgrzewać mierząc jednocześnie zależność zaznaczonego na rysunku kąta od temperatury. Kąt ten zmniejszał się wraz ze wzrostem temperatury i w pewnym momencie Moldover i Cahn zaobserwowali, że kropla znikła, a na jej miejscu pojawiła się cienka warstwa fazy A, która oddzieliła fazę B od fazy gazowej (rys. 7c).



Rys. 7a

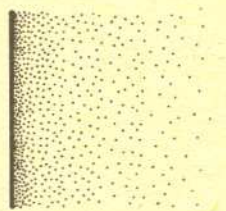


Rys. 7b

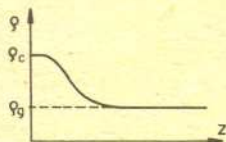


Rys. 7c

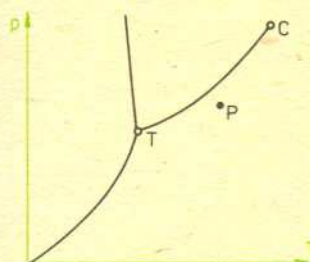
Praca Cahna dała początek całej serii publikacji poświęconych zjawisku zwilżania. W większości tych prac analizę rozpoczyna się od sytuacji, którą obrazuje rysunek 8. Na rysunku tym przedstawiony jest gaz w obecności ściany. Cząsteczki gazu oddziałują zarówno ze sobą, jak i ze ścianą. Ze względu na przyciąganie cząsteczek gazu przez ścianę gęstość gazu w pobliżu ściany będzie większa niż w dużych od niej odległościach. Przykładowy wykres gęstości przedstawia rysunek 9; z jest tutaj odległością od ściany, a ρ_c i ρ_g są odpowiednio gęstościami cieczy i gazu. Zastanówmy się, co będzie się działo w tym układzie, jeżeli znajdziemy się w punkcie P diagramu fazowego (rys. 10). Punkt ten znajduje się w obszarze odpowiadającym fazie gazowej, ale bardzo blisko linii współistnienia faz. Gdybyśmy nieco zwiększyli ciśnienie lub zmniejszyli temperaturę, to rozpocząłby się proces powstawania nowej fazy — cieczy. Kondensacja gazu jest możliwa dzięki istnieniu sił przyciągania między cząsteczkami. Dla układu o ciśnieniu i temperaturze odpowiadającym punktowi P są one jednak zbyt małe, aby „pokonać” ruchy cieplne i układ pozostaje w fazie gazowej. W pobliżu ściany należy uwzględnić dodatkowy czynnik, a mianowicie wspomniane wcześniej oddziaływania między ścianą a cząsteczkami ośrodka. Ta dodatkowa siła może w pewnych warunkach spowodować kondensację gazu w bezpośrednim sąsiedztwie ściany, czyli zwilżanie jej przez ciecz (rys. 9). Autorzy wielu prac zastanawiają się nad opisem takiego zjawiska, a więc badają na przykład wpływ sił międzycząsteczkowych na temperaturę, w której powstaje warstwa cieczy na ścianie, czy też obliczają grubość tej warstwy w zależności od temperatury. Istnienie ściany może również przyspieszyć proces separacji w mieszaninach podwójnych. Można to zrozumieć dodając do tego, co napisałem wcześniej o tym zjawisku, fakt, że ściana w różny sposób oddziałuje na poszczególne składniki mieszaniny. Ciekawym przykładem jest tutaj ciekła mieszanina izotopów He^3 i He^4 . Otóż jeżeli stężenie He^4 przewyższy pewną wartość, która zależy od temperatury, to cała ciecz przejdzie w stan nadciekły. Doświadczalnie stwierdzono istnienie cienkiej warstwy nadciekłej w pobliżu ścianek naczynia, podczas gdy ciecz jako całość była w fazie normalnej. Oznacza to zwilżanie ścianek naczynia przez fazę bogatą w He^4 . Na tym przykładzie zakończę omawianie zjawiska zwilżania. Należy ono do tych zjawisk, w których bardzo ważną rolę odgrywają różne efekty brzegowe, czyli to, co się dzieje na granicach międzyfazowych. Badanie takich zjawisk stanowi obecnie jeden z najszybciej rozwijających się kierunków fizyki.



Rys. 8



Rys. 9



Rys. 10