

Struktura cieczy

Henryk DROZDOWSKI

Użycie słowa „struktura” w stosunku do cieczy może się wydawać dziwne, gdyż pojęcie to kojarzy się z pewną trwałością kształtu. Czyż płynność nie jest wyrazem braku struktury? Jeszcze do niedawna zakładano, że struktura cieczy charakteryzuje się całkowitym brakiem uporządkowania. W budowie swojej ciecz miała być w pełni analogiczna do silnie zgęszczonego gazu. Współczesna fizyka przytacza argumenty, że tak nie jest i ciecze mają chwilową, wewnętrzną architekturę cząsteczkową. Odkrycie uporządkowania bliskiego zasięgu znacznie ułatwiło zrozumienie wielu strukturalnych właściwości stanu ciekłego. Wyjaśnimy, o co chodzi.

Istnienie trzech stanów skupienia materii tłumaczy się fizycznie wzajemną zależnością między termiczną energią kinetyczną cząsteczek a potencjalną energią ich wzajemnych oddziaływań. W niskich temperaturach, w których energia kinetyczna jest nieduża, materia istnieje w stanie stałym, w formie krystalicznej powstałej pod wpływem energii potencjalnej cząsteczek. Energia termiczna powoduje jedynie drobne perturbacje w sieci krystalicznej, nie naruszając jednakże wzajemnego, dalekozasięgowego uporządkowania cząsteczek.

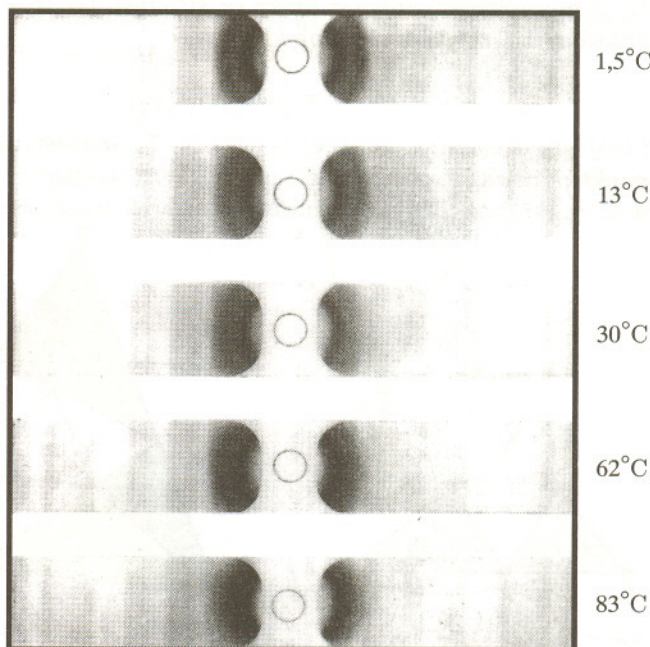
Dlatego też charakterystyczna dla stanu stałego jest anizotropia struktury. Z drugiej strony, w wysokich temperaturach duża wartość energii termicznej powoduje zniszczenie regularnych wiązań krystalicznych i substancja przechodzi w stan gazowy, w którym energia potencjalna wzajemnych oddziaływań cząsteczek jest zaniedbywalna.

Chaotyczna natura ruchów termicznych powoduje zniszczenie wzajemnego uporządkowania cząsteczek, które spotykają się jedynie w czasie przypadkowych zderzeń. Stan ciekły znajduje się między tymi dwoma granicznymi stanami materii i niezbędne w jego przypadku jest uwzględnienie zarówno energii termicznej ruchu cząsteczek, jak i energii potencjalnej ich wzajemnych oddziaływań. Każda cząsteczka cieczy, oprócz wykonywania beładnych ruchów termicznych, stale oddziałuje z wieloma sąsiadami i dlatego też istotna jest korelacja między jej położeniem a położeniem sąsiadów. Korelacja tego typu nosi nazwę uporządkowania bliskiego zasięgu.

Do badań struktury cieczy najczęściej wykorzystuje się promienie Röntgena. W pomiarze stosuje się monochromatyczną, równoległą wiązkę takich promieni, którą kieruje się na ciecz mierząc intensywność promieniowania rozproszonego pod różnymi kątami. Promienie rentgenowskie rozpraszane są przez elektrony, a więc otrzymane na rentgenogramie obraz dyfrakcyjny (rys. 1) jest odbiciem rozkładu gęstości elektronowej wokół cząsteczki cieczy.

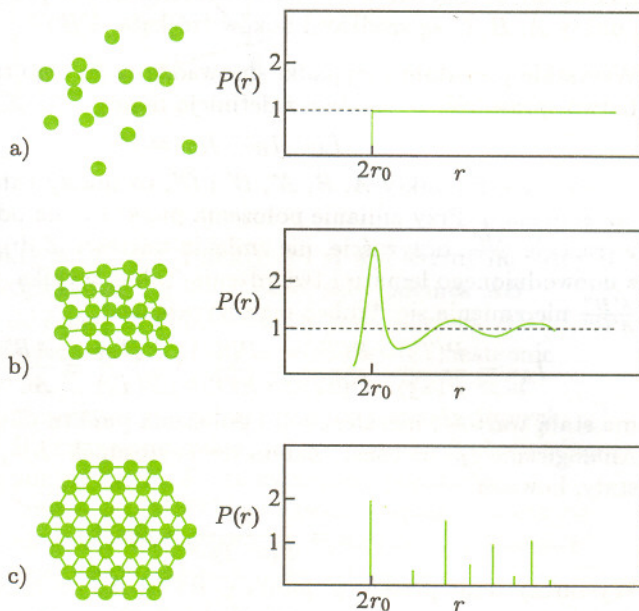
Monochromatyczne promieniowanie – promieniowanie o jednakowej długości fali lub długościach fali mieszczących się w bardzo wąskim zakresie.

Monochromatyczne promieniowanie rentgenowskie uzyskuje się poprzez wybranie za pomocą kolimatora promieniowania rentgenowskiego odbitego od kryształu pod określonym kątem. Kryształ jest tu odpowiednikiem siatki dyfrakcyjnej używanej dla światła.



Rys. 1. Rentgenogram wody w różnych temperaturach.

Funkcja rozkładu radialnego określa prawdopodobieństwo, że w danej odległości r od środka rozważanej cząsteczki znajduje się środek innej cząsteczki.

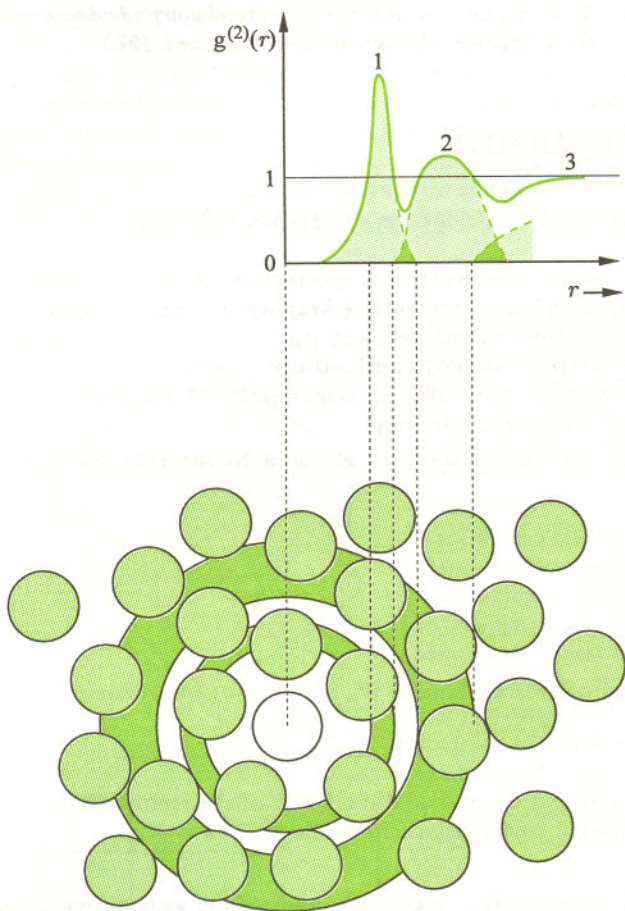


Rys. 2. Szkice położenia atomów i funkcje rozkładu radialnego dla a) gazu, b) cieczy jednoatomowej i c) ciała krystalicznego.

Do dalszego opracowania tych obrazów dyfrakcyjnych stosuje się radialne funkcje rozkładu. Dla kryształu

(rys. 2c) uzyskuje się widmo liniowe odległości międzycząsteczkowych, podczas gdy dla gazu (rys. 2a) prawdopodobieństwo znalezienia cząsteczek w określonej odległości od siebie jest stałe, począwszy od pewnej odległości związanej z ich rozmiarami – rys. 2b.

Poglądowy przykład geometrycznej konstrukcji funkcji radialnej w przestrzeni dwuwymiarowej, dla cieczy składającej się z jednego rodzaju atomów, pokazano na poniższym rysunku.



Rys. 3.

Bezpośrednim dowodem istnienia uporządkowania bliskiego zasięgu w cieczach jest obecność wyraźnie widocznych pików, przynajmniej pierwszego i drugiego, w funkcji rozkładu radialnego, które odpowiadają tzw. sferom koordynacyjnym.

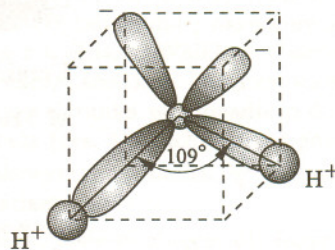
Sfera koordynacyjna – powłoka wyznaczona przez cząsteczki znajdujące się w tej samej odległości od wybranej cząstki centralnej; liczbę takich cząsteczek nazywamy liczbą koordynacyjną danej sfery.

Strukturę cieczy charakteryzują trzy parametry: minimalna odległość między cząsteczkami, promienie sfer koordynacyjnych i liczby koordynacyjne.

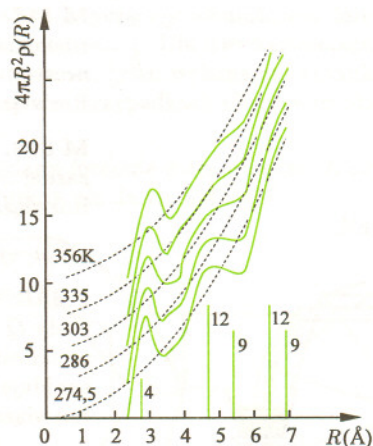
Obecnie istnieją dwa podstawowe modele struktury cieczy. W pierwszym z nich uważa się, że w cieczy występują obszary „kryształopodobne” zawierające uporządkowane zespoły cząsteczek oraz obszary

„gazopodobne”, w których cząsteczki są rozproszone chaotycznie. Każda cząsteczka spędza część czasu uwięziona w obszarach kryształopodobnych, część zaś – wyzwolona w obszarach gazopodobnych. W drugim modelu (zdefektowanego kryształu) przyjmuje się, że topnienie kryształu polega na wytworzeniu coraz większej liczby defektów sieci przestrzennej. Ze wzrostem temperatury rośnie liczba pustych węzłów (luk) w sieci i przy pewnej gęstości tych luk (w określonej temperaturze) struktura załamuje się, co prowadzi do wystąpienia płynięcia substancji, czyli powstania fazy ciekłej.

Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego oraz dyfrakcja neutronów dały dowód na istnienie lokalnego uporządkowania kryształopodobnego w każdej cieczy. Oznacza to, że część cząsteczek jest związana w postaci submikroskopowych kryształitów. Liczba i rozmiar tych kryształitów rośnie w miarę zbliżania się do temperatury topnienia, czyli im bliżej, w skali temperatur, ciecz i kryształ sąsiadują ze sobą. W wodzie widać bezpośrednio wpływ obecności takich kryształitów dzięki temu, że lód jest lżejszy od wody. Anomalia ta jest związana z ażurową budową lodu. Cząsteczki wody w fazie stałej mają w swym najbliższym otoczeniu cztery sąsiednie, rozmieszczone jak wierzchołki czworościanu foremnego, ze względu na rozmieszczenie ładunku w samej cząsteczce wody (rys. 4).



Rys. 4. Model cząsteczki wody.



Rys. 5. Porównanie (zmodyfikowanej czynnikiem $4\pi R^2$) funkcji rozkładu radialnego wody w różnych temperaturach (linie ciągłe) z funkcją rozkładu radialnego lodu (słupki; przy słupkach wyznaczających kolejne sfery koordynacyjne lodu podano odpowiadające im liczby koordynacyjne).

Występujące w wodzie krystality powinny mieć strukturę zbliżoną do struktury lodu. Rentgenowska funkcja rozkładu radialnego (rys. 5) ukazuje wzrost lodopodobnego uporządkowania wody w miarę zbliżania się do temperatury topnienia.

Pozwala to wyjaśnić anomalny współczynnik rozszerzalności cieplnej wody w zakresie temperatur od 0 do 4 stopni Celsjusza. W tym przedziale temperatur wzrost gęstości wody (w miarę wzrostu temperatury) związany ze zmniejszaniem się liczby i wielkości azurowych krystalitów przeważa nad „normalnym” zmniejszaniem się tej gęstości (powodowanym wzrostem odległości międzycząsteczkowych na skutek rosnącej energii termicznej cząsteczek).

Taki obraz cieczy możemy sobie wytworzyć na podstawie dostępnych danych doświadczalnych. Nie jest on wolny od luk i braków, stąd jest jeszcze ciągle uzupełniany i doskonalony nowymi wynikami badań.

Literatura

1. J. Hirschfelder, C.F. Curtis, R.B. Byrd, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York 1967.
2. F. Franks, *Woda*, WNT, Warszawa 1988.
3. H.N.V. Temperley, J.S. Rushbrooke, *Physics of Simple Liquids*, North Holland, Amsterdam 1968.
4. A. Januszajtis, J. Kalinowski, *Molekularna budowa ciał*, Wyd. Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1975.

Postępy Astronomii

Kwartalnik Polskiego Towarzystwa Astronomicznego DLA WSZYSTKICH ZAINTERESOWANYCH ASTRONOMIA

W nim znajdziecie m.in.: artykuły z rozmaitych dziedzin astronomii pisane przez wybitnych specjalistów, kolorowe zdjęcia różnych obiektów Wszechświata wykonane Teleskopem Kosmicznym, miniplakaty, prezentację krajowych i zagranicznych ośrodków astronomicznych, problemy astronomii w szkole, różnorodności astronomiczne, felietony itp.

W INTERNECIE szukajcie nas na stronie: <http://postepy.camk.edu.pl>

Informacja i prenumerata: mgr Barbara Gertner, Centrum Astronomiczne UMK, ul. Gagarina 11, 87-100 Toruń
e-mail: basia@astri.uni.torun.pl lub aw@astri.uni.torun.pl

Prenumerata: 24 zł/rok. Wpłaty na konto: Polskie Towarzystwo Astronomiczne, Bank Gdański S.A. O/Toruń, Nr 10401514-6347-132



Zadania

Krzysztof OLESZKIEWICZ

M 816. Dla liczby rzeczywistej a określmy funkcję $W_a : (2, \infty) \rightarrow (2, \infty)$ wzorem

$$W_a(x) = \left(\frac{x + \sqrt{x^2 - 4}}{2} \right)^a + \left(\frac{x - \sqrt{x^2 - 4}}{2} \right)^a.$$

Udowodnić, że dla każdego $x \in (2, \infty)$ mamy $W_a(W_b(x)) = W_{ab}(x)$ i zastosować tę własność do wyznaczenia rozwiązań rzeczywistych równania $x^3 - 3x = 3$.

Rozwiązanie na str. 15

M 817. Dla liczby naturalnej n funkcja W_n określona w poprzednim zadaniu wyznacza wielomian (wartości wielomianu na nieskończonym zbiorze $(2, \infty)$ określają go na całej prostej). Udowodnić, że współczynniki wielomianów W_n są liczbami całkowitymi.

Rozwiązanie na str. 16

M 818. Udowodnić, że jeśli wielomian P spełnia równanie $P(x^2 - 2) = P(x)^2 - 2$ dla każdej liczby rzeczywistej x , to jest jednym z wielomianów $-1, 2, W_1, W_2, W_3, \dots$

Rozwiązanie na str. 16

Redaguje Jarosław KULPA

F 457. Wiadro o masie $m = 0,5$ kg stoi na wadze. Do wiadra wlewa się strumień wody $Q = 0,5$ kg/s z wysokości $h = 2$ m, przy czym wiadro jest na tyle szerokie, że zaniedbujemy zmiany wysokości w wiadrze. Obliczyć wskazanie wagi, gdy w wiadrze znajduje się dokładnie $m = 0,5$ kg wody.

Rozwiązanie na str. 12

F 458. Obliczyć górne ograniczenie na promień mgławicy, z której mógł się uformować Układ Słoneczny. Wyrazić ten promień w latach świetlnych (1 rok świetlny = $9,46 \cdot 10^{15}$ m). Przyjąć, że masa mgławicy była porównywalna z masą Układu Słonecznego $M = 2 \cdot 10^{30}$ kg, oraz że temperatura gazu była mniejsza niż $T = 3$ K. Masa cząsteczki wodoru jest równa $m = 3,34 \cdot 10^{-27}$ kg.

Rozwiązanie na str. 12

