

Stany skupienia materii

Przemiany fazowe

Ciecze i ich właściwości

W **cieczach** siły oddziaływań międzycząsteczkowych są znacznie większe niż w gazach i niewiele mniejsze niż w ciałach stałych.

Powoduje to, że cząsteczki w cieczech stykają się, ale jednocześnie przemieszczają się dość swobodnie względem siebie. Z tego powodu ciecze nie mają własnego kształtu (ich kształt zależy od kształtu naczynia, w którym się znajdują). Występujące w cieczech oddziaływania międzyatomowe i międzycząsteczkowe są na tyle duże, że powodują **zjawiska napięcia powierzchniowego i lepkości.**

Ciecze i ich właściwości

Ciecze stanowią stan pośredni między gazami a ciałami stałymi.

Ciecze charakteryzują się:

- napięciem powierzchniowym na granicy σ faz oraz
- lepkością η .

Lepkość cieczy jest właściwością dynamiczną, tzn. uwidacznia się tylko podczas ruchu cieczy.

Ciecze i ich właściwości



Przykłady występowania napięcia powierzchniowego na granicy faz ciec, ciało stałe i gaz (powietrze).



Napięcie powierzchniowe

Napięciem powierzchniowym nazywa się pracę potrzebną do utworzenia (w procesie izotermicznym - $T=\text{const.}$ i izochorycznym – $V=\text{const.}$) jednostkowego pola powierzchni rozdziału dwóch faz (np. cieczy i jej pary nasyconej).

Praca dw potrzebna do zmiany pola powierzchni określonej ilości cieczy, o wartość ds jest proporcjonalna do ds .

$$dw = \sigma ds$$

Stała proporcjonalności σ nosi nazwę napięcia powierzchniowego. Jednostką napięcia powierzchniowego jest Joul/m² lub Newton/m

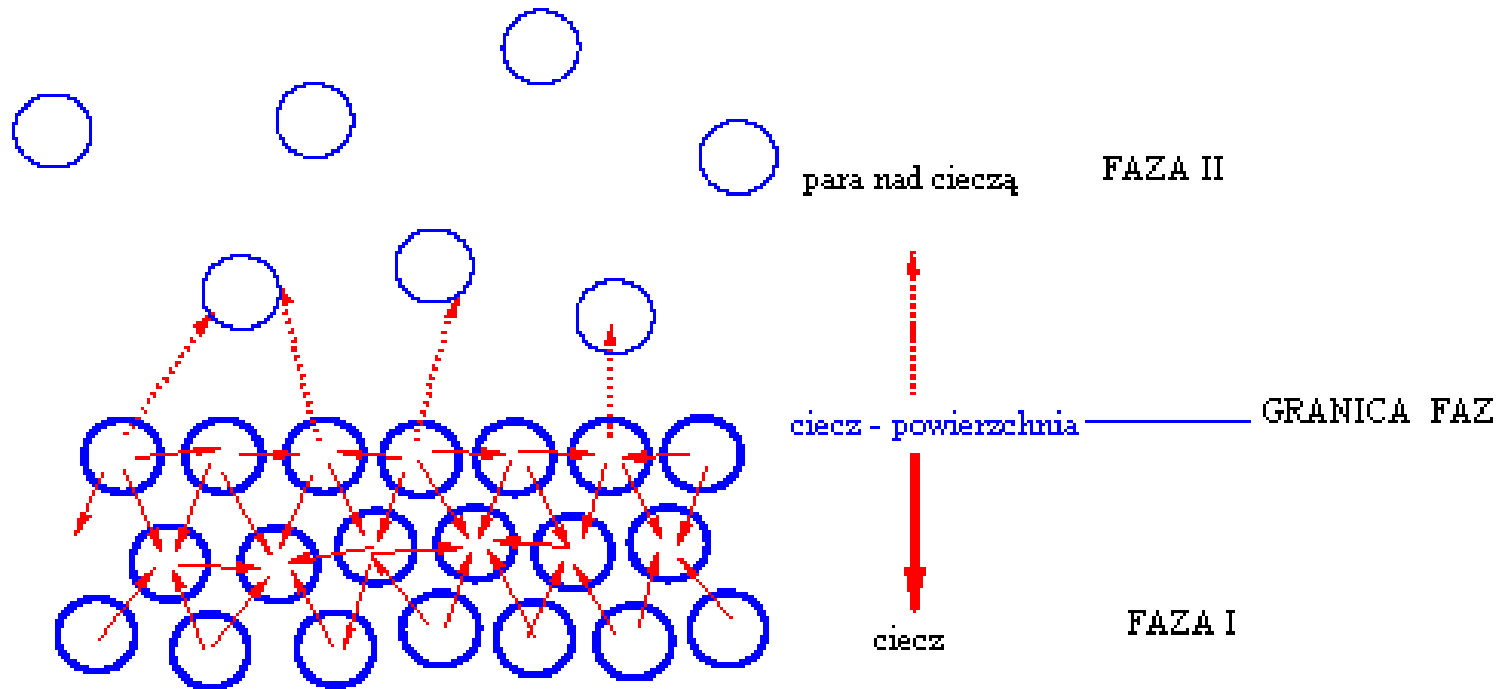
Napięcie powierzchniowe

Napięcie powierzchniowe ma wymiar energii na jednostkę powierzchni, czyli Joule na m² [J/m²] lub Newton na m [N/m].

Przy stałym ciśnieniu i w stałej temperaturze praca związana z utworzeniem dodatkowej powierzchni jest równa zmianie energii swobodnej układu

$$dw = \sigma ds$$

Napięcie powierzchniowe



Dlaczego zwiększanie powierzchni cieczy wymaga nakładu pracy (energii)?

Sytuacja energetyczna cząsteczek na powierzchni cieczy (granica faz ciecz-gaz) znacznie różni się od sytuacji energetycznej cząsteczek we wnętrzu fazy ciekłej.

Napięcie powierzchniowe

Zjawiska kapilarne

Zjawiska kapilarne

w znaczeniu ogólnym — zjawiska powierzchniowe występujące na granicy stykających się cieczy i ciał stałych,

w znaczeniu węższym — zjawiska spowodowane występowaniem napięcia powierzchniowego.

Do najbardziej rozpowszechnionych zjawisk kapilarnych należy: **podnoszenie się lub obniżanie poziomu cieczy w wąskich rurkach (kapilarach), tzw. wznoszenie lub podciąganie kapilarne.**

Napięcie powierzchniowe

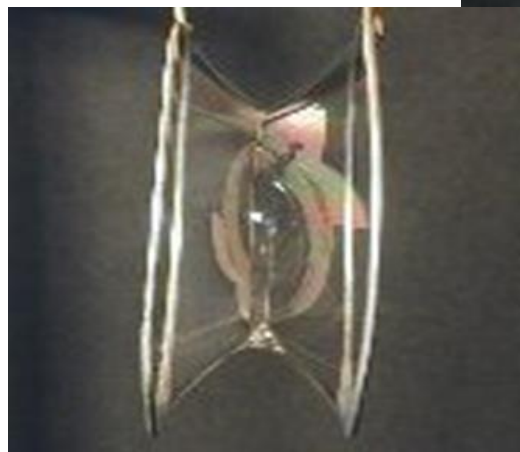
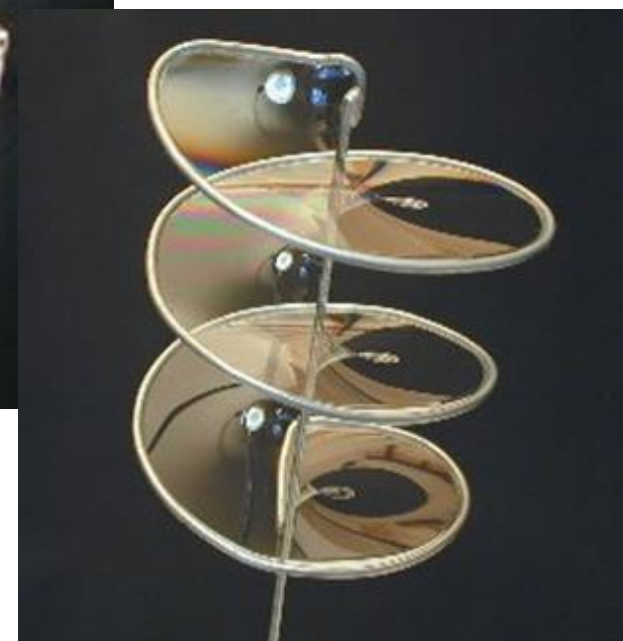
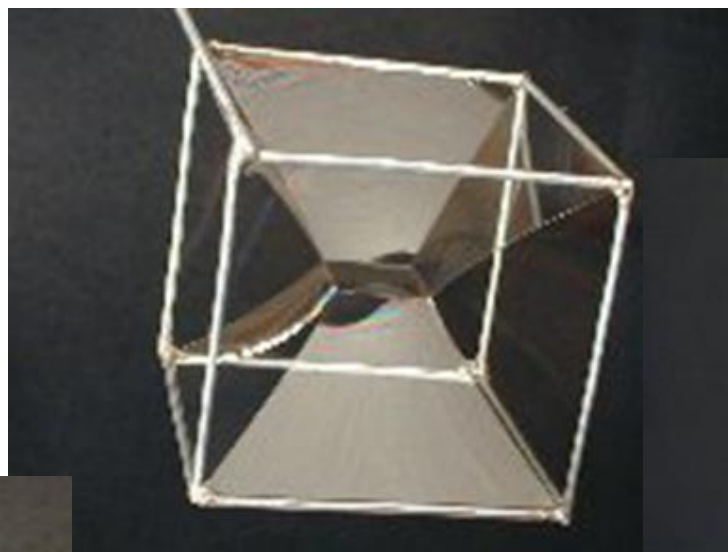
Zjawiska kapilarne



Piana, jako skutek zmniejszenia napięcia powierzchniowego wody.

Napięcie powierzchniowe

Piany



Przykłady powstawania cienkich warstw piany, jako skutek zmniejszenia napięcia powierzchniowego wody.

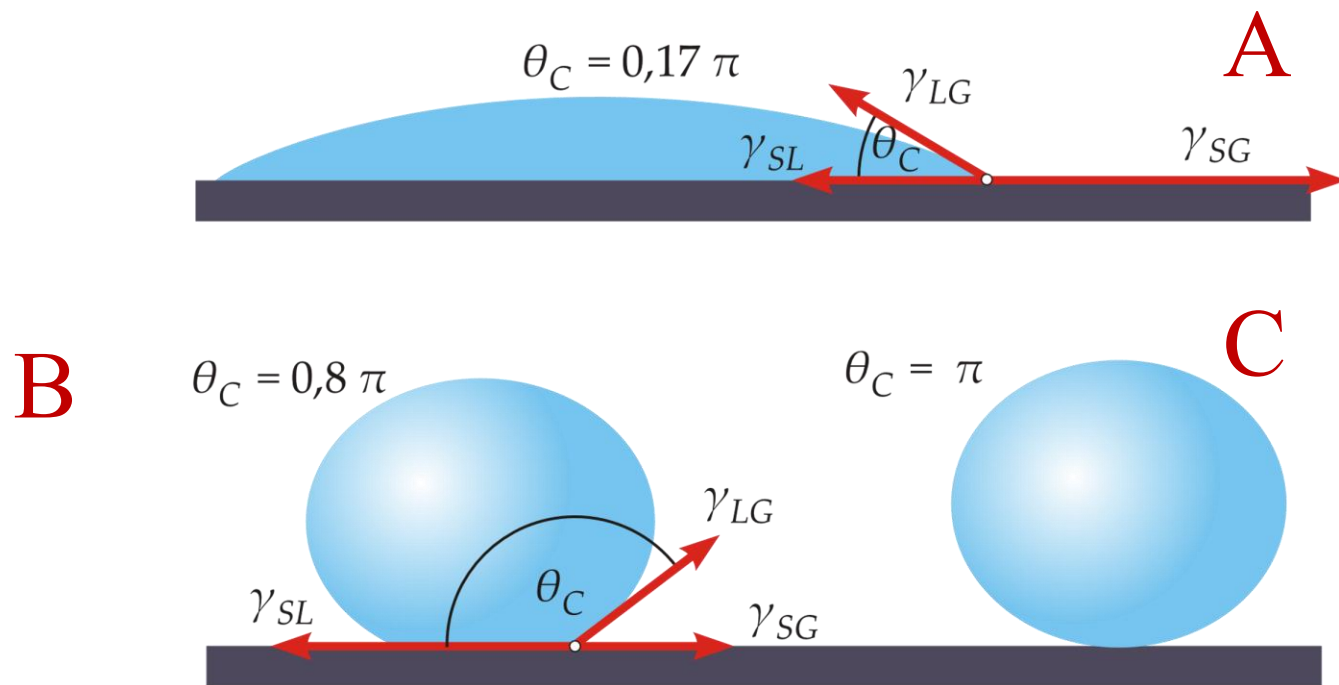
Napięcie powierzchniowe



Owady nartnika dużego utrzymują się na powierzchni wody dzięki równoważeniu ich siły ciężkości siłami napięcia powierzchniowego na granicy powierzchnia nóg owada-woda.

By Markus Gayda, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=198901>

Zwilżanie i kąt zwilżania



Na rysunku pokazano powierzchnię ciał stałych z naniesionymi kroplami cieczy. Przypadek A – dobre zwilżanie powierzchni przez ciecz. Przypadek B - słabe zwilżanie powierzchni ciała stałego przez ciecz. Przypadek C – ciecz nie zwilża powierzchni ciała stałego.

Kąt θ_C nazywa się kątem zwilżania

Napięcie powierzchniowe

Zakrzywienie powierzchni

W efekcie działania napięcia powierzchniowego pole powierzchni cieczy dąży do minimalnej wartości, co prowadzi do zakrzywienia powierzchni i powstania takich kształtów, jak:

- pęcherzyki gazu w cieczy,
- krople cieczy swobodnie opadającej w fazie gazowej.

Ciśnienie po stronie wklęsłej granicy fazy p_{wew} jest zawsze większe niż po stronie wypukłej p_{zew} . Zależność tę opisuje równanie;

$$p_{wew} = p_{zew} + 2 \sigma / r$$

gdzie: r - promień krzywizny menisku, σ - napięcie powierzchniowe

Napięcie powierzchniowe

Napięcie powierzchniowe można zmniejszyć na granicy faz poprzez dodanie do nich substancji powierzchniowo czynnych – surfaktantów (mydła, substancje emulgujące, detergenty).

Cząsteczka surfaktantu zbudowana jest z dwóch części – grupy o niskim powinowactwie do rozpuszczalnika, nazywanej grupą liofobową i grupy o silnym powinowactwie do rozpuszczalnika nazywanej grupą liofilową.

Cząsteczki te gromadzą się na granicy faz i każda z części miesza się z odrębną fazą, powodując zmniejszenie różnicy pomiędzy nimi, czego skutkiem jest zmniejszenie napięcia powierzchniowego.

Napięcie powierzchniowe

Zakrzywienie powierzchni

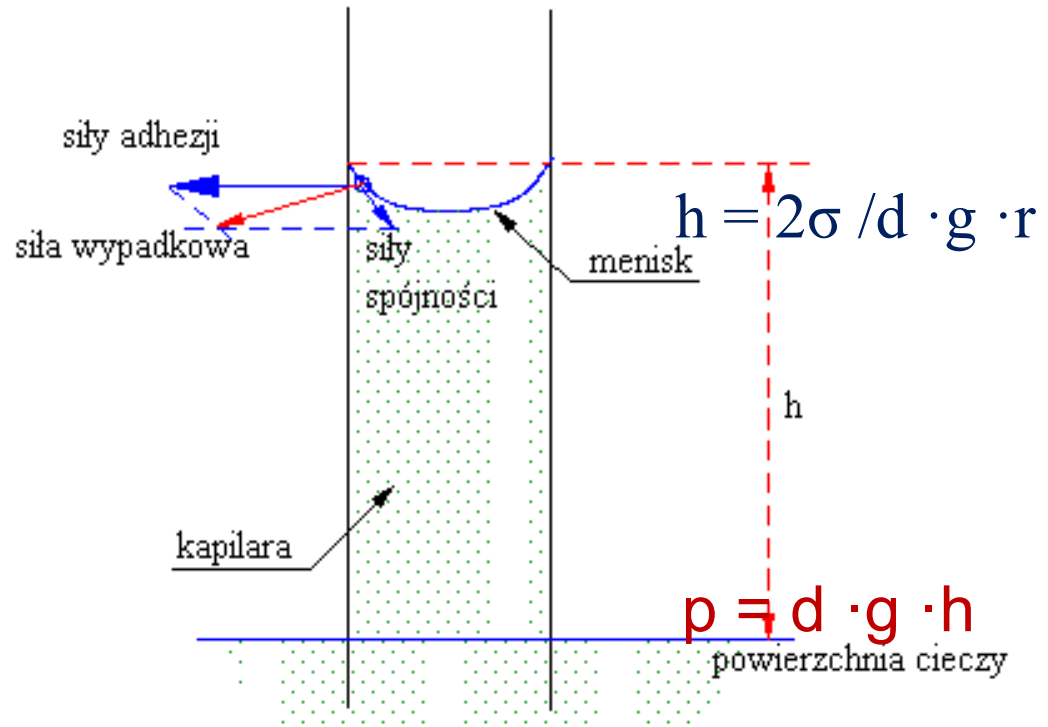
Ciśnienie wywierane przez słup ciecchy o gęstości d i wysokości h możemy obliczyć z wzoru:

$$p = d \cdot g \cdot h$$

W stanie równowagi ciśnienie hydrostatyczne jest równe różnicy ciśnienia $2\sigma / r$.

Porównując $2\sigma / r$ do $d \cdot g \cdot h$ można dość dokładnie wyliczyć wysokość wznoszenia kapilarnego h .

$$h = 2\sigma / d \cdot g \cdot r$$



Zjawiska kapilarne wynikają ze zróżnicowanego oddziaływania pomiędzy cząsteczkami wewnątrz fazy ciekłej (siły spójności - kohezji) i cząsteczkami na granicy faz ciecch-ciało stałe (siły adhezji)

Napięcie powierzchniowe

Na zdjęciu pokazano negatywny wpływ podciągania kapilarnego wody w murze, co spowodowane jest brakiem odpowiedniej izolacji poziomej. Naprawa takiej usterki jest trudna i kosztowna.



Widocznym skutkiem napięcia powierzchniowego jest to, że pole powierzchni ciecży dąży do jak najmniejszej wartości, co prowadzi do jej zakrzywienia, szczególnie na granicy różnych faz.

Napięcie powierzchniowe

Na zdjęciu pokazano negatywny wpływ podciągania kapilarnego wody w murze, co spowodowane jest brakiem odpowiedniej izolacji poziomej. Naprawa takiej usterki jest trudna i kosztowna.

Widocznym skutkiem napięcia powierzchniowego jest to że pole powierzchni cieczy dąży do jak najmniejszej wartości, co prowadzi do jej zakrzywienia, szczególnie na granicy różnych faz.

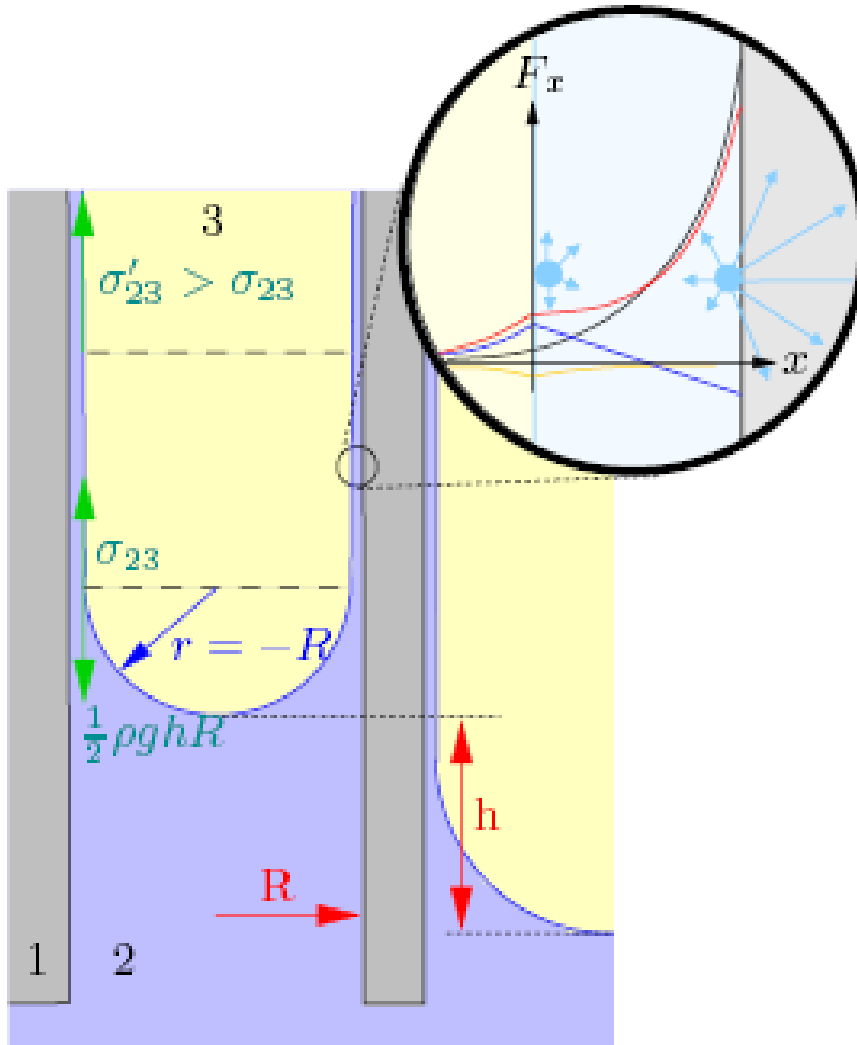
25.08.2010

Napięcie powierzchniowe

Na zdjęciu pokazano negatywny wpływ nieszczelności szybu windy oraz wpływ podciągania kapilarnego wody, co spowodowane jest brakiem odpowiedniej izolacji. Widać też wykrystalizowany węgiel wapnia.

26.08.2010

Napięcie powierzchniowe



Wznoszenie kapilarne cieczy **2** w okrągłej rurce o promieniu R.

Zakładamy, że cząsteczki cieczy 2 są przyciągane znacznie silniej przez ciało stałe 1 niż przez gaz 3. Z tego powodu ciecz 2 zwilża ciało stałe 1.

Pomijając grubość filmu cieczy na powierzchni bocznej rurki promień powierzchni rozdziału jest ujemny, ($r=-R$) bo jest skierowany na zewnątrz cieczy 2.

Zjawiska kapilarne wynikają ze zróżnicowanego oddziaływania pomiędzy cząsteczkami wewnątrz fazy ciekłej (siły spójności - kohezji) i cząsteczkami na granicy faz ciecz-ciało stałe (siły adhezji)

Lepkość płynów

Lepkość płynów jest wielkością dynamiczną

i określa powstawanie w nich naprężeń stycznych (tarcia wewnętrznego), zależnych od prędkości odkształcenia elementu płynu podczas przepływu. Pojęcie to najczęściej jest stosowane do opisu właściwości dynamicznych cieczy, chociaż bardzo małą lepkością charakteryzują się również gazy, natomiast bardzo dużą lepkością charakteryzują się ciała stałe.

W technice wyróżnia się:

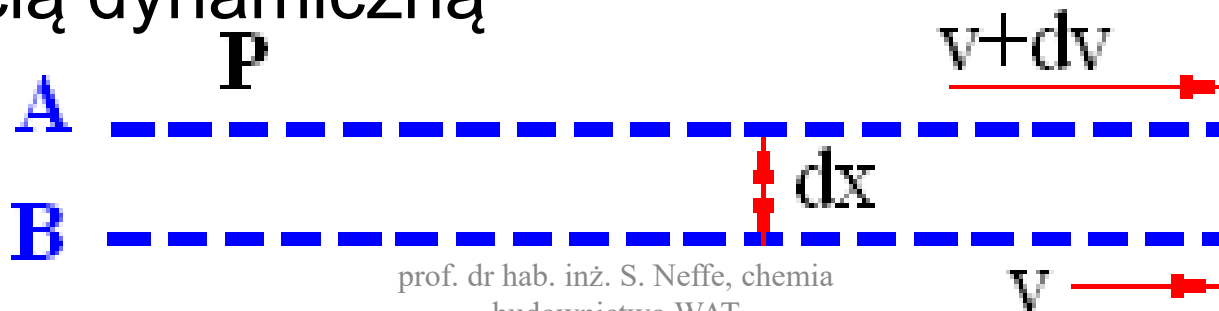
- **lepkość dynamiczną**
- **lepkość kinematyczną**

Lepkość płynów

Jeżeli jedną warstwę cieczy (A) o powierzchni s chcemy przesunąć względem drugiej warstwy cieczy (B) z szybkością względną równą dv , a odległość między nimi wynosi dx , to potrzebna do tego siła F będzie wynosić:

$$F = \eta s (dv/dx)$$

gdzie: η współczynnik lepkości dynamicznej lub lepkością dynamiczną



Lepkość płynów

Jest to siła, która jest konieczna do tego, aby dwie powierzchnie jednostkowe danego ośrodka (cieczy lub gazu) przesunąć względem siebie na odległość 1 m z różnicą prędkości 1 m/s.

Jednostką lepkości dynamicznej jest paskalosekunda ($\text{Pa}\cdot\text{s}$).

Lepkość płynów

Jednostki lepkości w układzie jednostek miar SI

- **lepkość dynamiczna**

1 Pascalosekunda 1 [Pa·s] = 10 [P] = 1000
[cP]

1 miliPascalosekunda 1 [mPa·s] = 1 [cP]

- **lepkość kinematyczna**

Lepkość kinematyczną w układzie SI wyraża się w m²/s.

Dawna jednostka lepkości to 1 centystokes 1 [cSt]= 1 [mm²/s]

Lepkość 1 cSt ma woda w temperaturze 4°C.

Lepkość cieczy ulega zmianie wraz ze zmianą temperatury. Ze wzrostem temperatury lepkość cieczy maleje.

Lepkość płynów

Lepkość dynamiczna wyraża stosunek naprężeń ścinających w cieczy do szybkości ścinania.

W praktyce częściej używane jest pojęcie **lepkości kinematycznej** (czasami nazywanej lepkością kinetyczną), którą oblicza się dzieląc lepkość dynamiczną cieczy przez jej gęstość.

Lepkość płynów

Lepkość kinematyczna jest to stosunek lepkości dynamicznej danej cieczy do jej gęstości.

Jednostką lepkości kinematycznej jest **1 Stokes (1 St)**

Jest to jednostka bardzo duża, powszechnie używa się jednostki sto razy mniejszej

1 centiStokes (1 cSt)

Lepkość płynów

Dziedziną nauki zajmującą się badaniami nad lepkością jest reologia. Pomiary lepkości prowadzi się na wiskozymentrach (lepkościomierzach) i reowiskozymetrach.



Wiskozymetr kulkowy Hopplera



Wiskozymetr obrotowy DV2Plus

Gibbsa reguła faz

Fazą nazywamy część rozpatrywanego układu, jednorodną pod względem fizycznym, która od pozostałych części układu oddzielona jest wyraźną powierzchnią stanowiącą granicę faz.

Gibbsa reguła faz

Reguła faz wskazuje, ile parametrów fizycznych układu można zmieniać, aby układ nie uległ zniszczeniu.

$$z = s - f - r + 2$$

gdzie:

z – liczba parametrów układu, które można zmieniać nie niszcząc jego struktury. Liczba ***z*** nosi nazwę liczby stopni swobody układu.

s – liczba składników układu;

f – liczba faz układu;

r – liczba niezależnych reakcji chemicznych biegnących w układzie.

Liczba 2 – suma dwóch parametrów fizycznych, np: ciśnienia i temperatury układu.

Gibbsa reguła faz

W układzie złożonym z wodnego, nasyconego roztworu siarczanu baru (z kryształkami siarczanu baru na dnie zamkniętego naczynia) będącego w równowadze z powietrzem mamy trzy składniki: woda, jony Ba^{2+} i jony SO_4^{2-} oraz trzy fazy: ciekły roztwór nasycony siarczanu baru, krystaliczny siarczanu baru i parę wodną nad roztworem.

W układzie nie biegnie żadna reakcja chemiczna.

Ze wzoru reguły faz Gibbsa oblicz ile stopni swobody ma układ?

Podsumowanie

Student powinien znać następujące zagadnienia:

1. Dlaczego ciecze przyjmują kształt naczyń, w którym się znajdują, ale charakteryzują się swobodną powierzchnią?
2. Co jest przyczyną powstawania napięcia powierzchniowego na granicy faz?
3. W jaki sposób ocenia się wielkość napięcia powierzchniowego?
4. Jaki wpływ ma zwiększenie lub zmniejszanie napięcia powierzchniowego cieczy (wody) na przebieg procesów związanych z budownictwem – malowanie, mycie, ochrona budowli przed zawilgoceniem?
5. W jaki sposób ocenia się lepkość cieczy?
6. Jakie siły decydują o lepkości cieczy?
7. Co mówi reguła faz?