Cztery i pół stany skupienia. Część III

Ciecze

Katarzyna **Wyborska**, Grzegorz **Karwasz**

Dwugłos o wodzie i cieczach. Trzecia, po plazmie i gazach, część serii o stanach skupienia.

Przemyślenia Kasi

– nauczycielki (w dużym skrócie):

Mówimy ciecze, myślimy woda. To całkiem naturalne, woda pokrywa ponad 70% powierzchni naszej planety. Jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych substancji. H_2O (monotlenek diwodoru), prosty związek chemiczny, dwa atomy wodoru i jeden atom tlenu. Mamy trzy atomy w cząsteczce, a jaka siła w niej drzemie. Dzięki temu, że atomy łączą się za pomocą wiązania kowalencyjnego spolaryzowanego, cząsteczka wody ma charakter polarny. Dodatkowo między cząsteczkami tworzą się wiązania wodorowe. W jakim stopniu obecne wiązania wodorowe oraz polarność cząsteczek ma wpływ na zaskakujące właściwości wody, tj. anomalna rozszerzalność wody?

– Tak, Pani Kasiu, ma Pani rację – bez wody nie byłoby życia na Ziemi i jest jej, przynajmniej patrząc na globus – mnóstwo. Kopernik w swej pracy pierwsze pytanie jakie zadaje dotyczy grawitacji „dlaczego woda nie spływa z powierzchni kuli ziemskiej?" I zaraz odpowiada: „bo woda zapełnia wszelkie zapadliny w powierzchni ziemi." Woda zajmuje aż 70% powierzchni Ziemi, ale objętościowo (i wagowo) nie jest wcale tak wiele: 0,023% masy Ziemi, a jeśli odliczymy tę słoną, pozostaje jedynie 0,00006%, z czego większość zamrożona w lodowcach. Ale bez wody nie ma życia – znamy ponad 4 tys. planet krążących wokół różnych gwiazd, ale woda jest tylko na Wenus (w postaci pary), na Ziemi i na Marsie (w postaci czap polarnych); być może jeszcze w postaci zmrożonych oceanów na Ganimedesie [1], jednym z satelitów Jowisza. We wrześniu 2019 r. odkryto obecność pary wodnej na jednej z planet poza Układem Słonecznym – odkrycie na miarę Nagrody Nobla.

W kwestii wiązań chemicznych też ma Pani rację, ale tylko tak do połowy. Klasyfikacja wiązań na kowalencyjne, jonowe, wodorowe itd. przypomina dowcip o chińskiej klasyfikacji psów: „psy dzielą się na domowe, brązowe, małe, wypchane i te posiadane przez cesarza" [2]. Podana przez Panią Kasię klasyfikacja wiązań chyba nie została stworzona przez fizyków: dla fizyków siły oddziaływania dzielą się na 1) elektro-magnetyczne, 2) grawitacyjne i 3) inne, np. tzw. „silne" – w jądrze atomowym polegające na wymianie pionów (tzn. mezonów π) między protonami i neutronami a w samych protonach polegające na wymianie gluonów między kwarkami [3]. W chemii wszystkie wiązania są elektro-magnetyczne.

W cząsteczce O_2 dwa atomy „uwspólniają" najbardziej zewnętrzne elektrony – krążą one dookoła obu atomów i jakiś czas znajdują się między dwoma chwilowo ogołoconymi z nich jonami O^+: więc „wiążą" te dwa atomy. W cząsteczce wody elektrony wiążące (z tzw. orbitali molekularnych) więcej czasu spędzają w okolicach atomu tlenu, więc wiązanie nazywamy „przesuniętym", czyli spolaryzowanym. Z kolei wiązanie wodorowe, to podobne „uwspólnienie" protonu – cząstki o takiej samej wartości ładunku tylko cięższej: siłą rzeczy wiązanie słabsze, ale o zasadniczych znaczeniu dla stabilności DNA. Ale jak powstają orbitale molekularne z atomowych, jakie wiązania są najsilniejsze, jak to wpływa na własności kryształów – to tematy obszerne i pozostawimy je na kolejny artykuł.

Rozszerzalność termiczna

Anomalia rozszerzalność termiczna wody jest absolutnie niezbędna dla życia na Ziemi: nawet w czasie globalnych zlodowaceń prawie całego globu, np. 600 mln lat temu [4], życie przetrwało pod skorupą lodu. Wyjaśnienie, skąd się ta anomalia bierze – tzn. dlaczego cząsteczki wody w fazie ciekłej w 4ºC są gęściej upakowane niż w lodzie (w temperaturze 0º) jest również kluczem

Tabela 1. Współczynniki rozszerzalności termicznej (objętościowej) wybranych cieczy i ciał stałych w temperaturze pokojowej. Źródło danych: Wikipedia i [5].

Substancja	Temperatura topienia (°C)	Temperatura wrzenia (°C)	Współczynnik rozszerzalności objętościowej α (10^{-6}/K)
Alkohol etylowy	– 114	78	1100
Octan etylu	-83	77	1380
Woda	0	100	210
Rtęć	-38,83	356,7	181
Ołów	328	1750	87
Żelazo	1535	2750	33,3
Molibden	2620	4800	14,4

do zrozumienia różnicy między fazą ciekłą a stałą. Ale to wyjaśnimy dopiero na końcu artykułu.

O ile faza gazowa i ciekła zasadniczo się różnią – odległościami między atomami, to odległości między atomami (cząsteczkami) w fazie ciekłej i stałej są podobne: obie te stany skupieni są *gęsto* upakowane. W obu stanach rozszerzalność termiczna jest niewielka, choć większa dla cieczy, a szczególnie dla wody. Dzięki temu od czasów Galileusza budowane są termometry cieczowe.

Jak widać z tabeli dla ciał stałych, im niższa temperatura topnienia, tym większy współczynnik rozszerzalności; dla cieczy – im niższa temperatura wrzenia tym większa rozszerzalność. Co więcej, współczynnik rozszerzalności dla danej substancji rośnie z temperaturą: im bliżej temperatury wrzenia, tym ruch termiczny cząsteczek/ atomów narasta – siły wzajemnego przyciągania maleją i rozszerzalność rośnie. Odnajdujemy w zjawisku rozszerzalności termicznej cieczy i ciał stałych tę samą atomową strukturę materii, jaka objawia się w prawach gazu, choć nie tak „doskonałą".

Znany szkolny wzór na przyrost objętości przy przyroście temperatury o ΔT

$$V(T) = V_0(1 + \alpha\,\Delta T) \qquad (1)$$

jest więc tylko przybliżeniem (V_0 jest objętością w temperaturze T_0, V – objętością w temperaturze T, gdzie $\Delta T = T\text{-}T_0$). I dla rozszerzalności liniowej $l(T)$ i objętościowej $V(T)$ rzeczywiste wzory są skomplikowane: przedstawiamy jest w postacie szeregu o składnikach zależne od wyższych potęg przyrostu temperatury, chociaż poprawki wyższego rzędu są zazwyczaj niewielkie:

$$l(T) = l_0\,[1 + \lambda_1\,\Delta T + \lambda_2\,(\Delta T)^2 + \ldots] \qquad (2)$$

Dodajmy, że między współczynnikami (liniowymi) rozszerzalności objętościowej i liniowej zachodzi związek $\lambda_1 = 3\alpha$. Logiczne, bo objętość to iloczyn wymiarów w trzech kierunkach, ale bezpieczniej jest to sprawdzić.

$$V(T) = l(T)^3 = l_0^3\,(1 + \lambda\,\Delta T)^3 = l_0^3\,[1 + 3\lambda\Delta T) + 3(\lambda\,\Delta T)^2 + (\lambda\,\Delta T)^3]. \qquad (3)$$

Ponieważ współczynnik α jest mały (niewiększy niż 10^{-3}/K), jego kwadrat i sześcian są pomijalnie małe. Mamy więc

$$V(T) = l_0^3\,[1 + 3(\lambda\,\Delta T)] = V_0\,(1 + \alpha\,\Delta T), \text{ czyli } \alpha = 3\lambda \qquad (4)$$

Rozszerzalność termiczną cieczy odkrył Galileusz w 1603 roku, kiedy był profesorem matematyki w Padwie.

Rys. 1. Co jest prawdziwym termometrem Galileusza? (a) Czy pływające w nafcie, odpowiednio wyważone szklane bańki? Galileusz odkrył rozszerzalność termiczną cieczy, ale termometr z bańkami skonstruował dopiero jego uczeń Toricelli. Ta „zabawka" została zaprojektowana w Science Museum w Londynie, w 1990 roku. (b) Czy dwa naczynia połączone rurką, tzw. termoskop Galileusza, jak ten eksponat w Londynie? (c) Czy długa poskręcana rurka z wodą jak rekonstrukcja w Muzeum Galileusza we Florencji? (d) Czy „termometr miłości" ze zbiorów „Fizyki zabawek"? Źródło: GK, [7].

Termometry „Galileusza"

Termometrem Galileusza [6] jest nazywana „zabawka" przedstawiona na rys. 1a: pływające szklane bańki w cieczy o dużej rozszerzalności termicznej, jak np. nafta (heptan, $\alpha = 1{,}24\text{x}10^{-3}$/K. Kiedy temperatura się podnosi, gęstość cieczy się zmniejsza (a objętość baniek pozostaje praktycznie niezmieniona), więc bańki z odpowiednimi obciążnikami zaczynają tonąć. Podobno tego typu termometr skonstruowali dopiero uczniowie Galileusza, m.in. Ewangelista Torricelli, twórca barometru rtęciowego.

Termometr Galileusza, pokazany w Muzeum Nauki w Londynie jest inny: dwie bańki z wodą połączone długą rurką, rys. 1b. Galileusz zauważył, że gdy przytrzymamy ręką dolną bańkę, poziom cieczy w rurce podnosi się. Nazwał to urządzenie termoskopem.

W Muzeum Nauki we Florencji, im. Galileusza jest jeszcze inny termometr – długa i poskręcana rurka z wodą, z całym mnóstwem znaczników, rys. 1c. Ale woda okazała się niepraktyczna w termometrach. Dopiero w 1710 roku Włamszczanin z urodzenia, Holender z wyboru, zastąpił wodę rtęcią i stworzył termometr, stosowany aż do czasów współczesnej elektroniki.

Woda nie jest stosowana w termometrach, gdyż jej współczynnik rozszerzalności termicznej silnie rośnie znacznie w miarę zbliżania się do temperatury wrzenia: z $207\text{x}10^{-6}$/K w 20ºC do $457\text{x}10^{-6}$/K w 50ºC i $640\text{x}10^{-6}$/K w 80ºC. Dla rtęci, mimo, że wzór na rozszerzalność zawiera składniki wyższe niż liniowe, współczynnik

pozostaje prawie stały między 0, 100 a 200ºC (181,3; 181,7 i 183,9x10^{-6}/K, odpowiednio [8]). W termometrach rtęciowych wykreślenie skali jest więc bardzo proste, czego nie można powiedzieć o termometrze wodnym.

Czy termoskop Galileusza był już termometrem? Autorzy podejrzewają, że to nie ciecz się rozszerzała pod wpływem ciepła dłoni, ale gaz zawarty nad cieczą. Albo jeszcze dokładniej: zwiększało się ciśnienie pary nasyconej nad cieczą (bo rosło parowanie cieczy) i to ciśnienie pary nasyconej wypychało ciecz do góry. Tak działa „termometr miłości" z naszych (realnych i wirtualnych) zbiorów „Fizyki zabawek" [9]. Oczywiście, potrzebna jakaś ciecz dość „lotna", tzn. o niskiej temperaturze wrzenia, jak eter dietylowy, $(C_2H_5)_2O$.

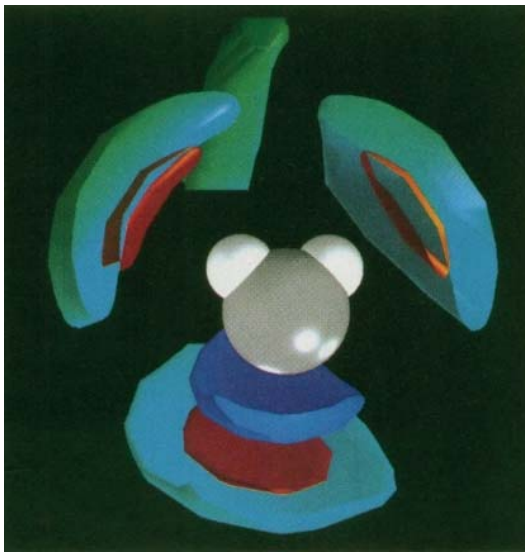
Zadanie: Spróbuj samodzielnie skonstruować termoskop Galileusza i wyskaluj go, korzystając z innego termometru.

Ciecze i naczynia

Jako cechę charakterystyczną ciekłego stanu skupienia podaje się brak określonego kształtu – ciecze (w polu grawitacyjnym, jak to pisał Kopernik) przyjmują kształt naczynia, zob. rys. 2. Ciała stałe mają własny kształt, gdyż atomy (cząsteczki) są w nich ułożone w ściśle określonych odległościach i pozycjach. Jeśli dodatkowo są to ciała o strukturze krystalicznej, jak sól NaCl, kwarc, SiO_2, czy wszystkie metale, te pozycje można opisać wzorami matematycznymi. Cząsteczki cieczy mogą się natomiast przemieszczać.

Rys. 2. Pelugo (Trento), kościół św. Antoniego Opata, Jaki błąd popełnił ten średnio-wieczny malarz? A może to nie wino a krew? Źródło: Spis telefonów Telecom Italia.

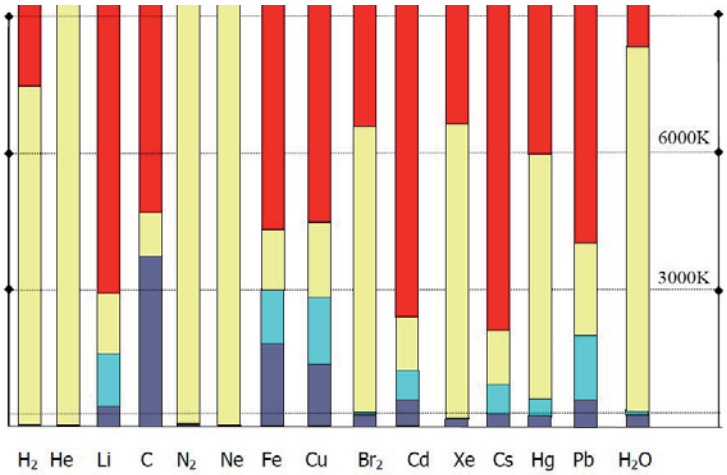
Nie oznacza to, że w fazie ciekłej nie ma żadnego uporządkowania: fizycy, specjaliści od promieniowania rentgenowskiego (a właściwie synchrotronowego) i rozpraszania neutronów szukają uporządkowania, choćby bliskiego zasięgu. Wspomagają ich chemicy kwantowi. Okazuje się, że cząsteczki wody układają się w swego rodzaju struktury, rys. 3. Dziś wiemy, że struktury uporządkowania w ciekłej wodzie mogą być bardziej skomplikowane (o tym pod koniec artykułu). Ale rys. 3 pozostaje aktualny: w podobny sposób wygląda rozpuszczanie w wodzie np. soli – jony otaczane są przez „powłoki" cząsteczek wody.



Rys. 3. Porządek strukturalny w cieczach: położenie atomów wodoru (niebieskie kontury) w cząsteczkach wody otaczających centralną drobinę H2O („misiek z białymi uszyma"). Pomiędzy trzema cząsteczkami ułożona jest czwarta, poprzecznie – modelowanie metodami chemii kwantowej [10], rok 1994.

Dlaczego jest tak mało cieczy w tablicy Mendelejewa?

Pytanie powinno brzmieć: „dlaczego jest tak mało cieczy w temperaturze pokojowej?" A odpowiedź jest natychmiastowa: „A co to jest temperatura pokojowa?" Otóż taka, że woda pozostaje w niej ciekła. O właśnie! Wszystkie pierwiastki (z wyjątkiem helu) w odpowiednio niskich temperaturach przechodzą w stan stały, w odpowiednio wysokich – gazowy, a jeszcze wyższych - w plazmę. Zakres temperatur „pokojowy" jest niewielki – stąd też tylko rtęć i brom pozostają ciekłe. Gdyby temperatura pokojowa wynosiła 27ºC to ciekły byłby cez, gdyby 40ºC – również rubid, a 64ºC - potas. Z kolei „gazy" pozostają cieczami w niewielkim zakresie, bardzo niskich temperatur: H_2 między 14-20 K, Ne 24,6-27 K, N_2 63-77 K, Xe 161-165 K (używamy zarówno skali Celsjusz jak Kelvina, dla pozyskania dydaktycznej obrazowości). Jak pokazujemy na rys. 4 zakres „pokojowy" 0º-100ºC jest na



Rys. 4. Stany skupienia wybranych pierwiastków i zakres temperaturowy ich występowania. Ciemno-niebieski- ciała stałe, modry – cieczy, żółty – gazy, czerwony – plazma. Przejście do plazmy jest umowne – przyjęliśmy 1/20 energii jonizacji. Dla węgla – pokazana faza grafitu. Pokazujemy 5 „gazów", 3 „ciecze" (Br, Hg i H2O) i 7 „ciał stałych". Źródło danych: wikipedia.
Cieczy jest w układzie Mendelejewa mnóstwo lit, żelazo, miedź, kadm, ołów - tylko nasz zakres temperatur „pokojowych" jest bardzo wąski (linie kropkowana nisko na wykresie). Temperatura powierzchni Słońca to 5800 K, wewnątrz jest 15 mln K

skali temperatur bezwzględnych rzeczywiście niewielki, wręcz trudny do zauważenia.

Jest jeszcze kwestia siły wiązań (i ich kierunkowości). Ciecz to faza *skondensowana*, ale nieuporządkowana. Orbitale *s*, dla Cs, Rb, K (i He) te najbardziej zewnętrzne, nie są ukierunkowane (są sferycznie symetryczne). Orbitale *p* – są ukierunkowane. Stąd węgiel, z trzema elektronami na orbitalach *p*, każdy w innym kierunku, tworzy bardzo silne, ukierunkowane, kowalentne wiązania: nie topi się, ale bezpośrednio, w 3915 K, sublimuje. Hel natomiast (^{4}He) pod ciśnieniem normalnym (tj. atmosferycznym) nie zamarza, a poniżej 2,17 K przechodzi w stan nadciekły.

Woda zimą: dlaczego lód jest śliski?

W wielu różnych podręcznikach można znaleźć wyjaśnienie, że jazda na łyżwach jest możliwa, bo pod ostrzem łyżwy, wskutek wysokiego ciśnienia, lód topi się i łyżwiarz ślizga się po cienkiej warstwie lodu. Wyjaśnienie, z końca XIX wieku, pochodzi od wybitnego fizyka Osborna Reynoldsa (nazwisko jeszcze się pojawi), ale rodzi szereg wątpliwości: narty (ani sanki) nie wywierają tak dużego ciśnienia na powierzchnię lodu (czy śniegu) a mimo to jazda jest możliwa. A w trakcie szybkiej jazdy na łyżwach lód zdąży się stopić pod płozą? A jeśli zamarznie, to przecież łyżwa się przyklei.

Wyjaśnienie Reynoldsa to przykład kilku podobnych „kołaczących się", czyli niesprawdzonych wyjaśnień w dydaktyce fizyki, jak zasysanie wody po zgaśnięciu świeczki w słoiku („wypalił się tlen"), czy pytanie, jaki obraz powstaje, jeśli przysłonimy połowę soczewki (zależy, jak ta soczewka jest umieszczona w stosunku do przedmiotu).

Badania doświadczalne pokazały, że jazda na nartach jest możliwa nawet przy -30ºC, gdy nie ma mowy o topieniu się lodu pod płozą. Jak pisze Robert Rosenberg [11] optymalna temperatura dla jazdy figurowej to -5,5ºC (lód jest dość miękki w razie upadku) a dla hokeja to -9ºC (lód jest „szybszy", tzn. współczynnik tarcia jest najniższy).

Otóż jazda na łyżwach jest możliwa, gdyż powierzchnia lodu różni się od jego wnętrza: cząsteczki wody na powierzchni są słabiej związane niż we wnętrzu kryształu, a ich nieuporządkowany, wibrujący układ przypomina fazę ciekłą, rys. 5a. Hipotezę o warstwie wody na powierzchni lodu postawił jeszcze Michael Faraday, w 1867 roku, ale dopiero kilka lat temu fizycy przeprowadzili odpowiednie symulacje komputerowe. Na powierzchni lodu, w temperaturach niezbyt niskich występuje cienka warstwa nieuporządkowanych drobin H_2O o grubości kilkudziesięciu atomów (tj. cieńsza niż 100 nm), rys. 5a. To po niej ślizga się łyżwa. Podobnie, dwa kawałki lodu położone na sobie w zamrażarce skleją się – to dwie stykające się powierzchniowe warstwy ciekłej wody zamarzną.

Ale i inne czynniki, jak topnienie pod wpływem tarcia i nacisku też wpływają na jazdę na nartach, bobslejach, łyżwach czy ślizganie się kamienia w szkockich zawodach *curlingu*, fot. 5. Komitet Olimpijski w Vancouver sfinansował w 2010 przeglądowy artykuł fizyków [12]

Rys. 5. Powierzchniowa, quasi-ciekła warstwa lodu [13], rys. 5a, umożliwia ślizganie się kamienia w zawodach curlingu [14]. Źródło: University College Davies, New England Curling Team.

na temat tarcia (a raczej jego braku) na lodzie. Badania trwają…

Napięcie powierzchniowe

Jak na powierzchni lodu występuje warstwa quasi-ciekła, tak na powierzchni wody występuje błona powierzchniowa – elastyczna i wytrzymała.

Znany wszystkim uczniom pokaz z odwróconą szklanką pełną wody, woda nie wylewa się. Kto przykleił kartkę do szklanki? Wiemy, że obecność wody ma tutaj kluczowe znaczenie. Dlaczego z przechylonej szklanki woda jednak wycieka? Dlaczego nie można powtórzyć tego doświadczenia z użyciem płynu do mycia naczyń?

Rys. 6. Trzy doświadczenia „kuchenne" z cieczami. (a) Kartka papieru (ale nawet metalowa płytka) „przykleja się" do odwróconej szklanki z wodą. To ciśnienie atmosferyczne dopycha kartkę do szklanki, a napięcie powierzchniowe wody uszczelnia styk. Widoczny menisk w górnej części szklanki. (b) Słodkie wino tworzy „frędzle" na ściankach kieliszka: to współgrają napięcie powierzchniowe i lepkość. (c) Zuzia Wyborska robi kisiel, a właściwie eksperymentuje z cieczą nie-niutonowską. (Foto KW i Maria Karwasz).

Doświadczenie służy zazwyczaj do pokazania obecności ciśnienia atmosferycznego: to ono równoważy nacisk wody na kartkę. Ale jak słusznie zauważa Kasia, istotną rolę w „doklejeniu" kartki do brzegu szklanki odgrywa napięcia powierzchniowe. Płyn do naczyń to napięcie zmniejsza, więc doświadczenie się „nie udaje" (a raczej udaje, bo pokazuje dwa efekty na raz).

Napięcie powierzchniowe (konsekwencja wzajemnego oddziaływania na siebie cząsteczek - siły spójności (kohezji)) i przylegania (adhezji). [Oj! Pani Kasiu, po co tyle trudnych słów. Już nikt nie uczy greki w polskiej szkole. Dlaczego mają to czynić nauczyciele fizyki?] *Dzięki temu zjawisku, nasza ciecz (powierzchnia swobodna) zachowuje się jak błona, dążąca do zajmowania jak najmniejszej powierzchni. Dlaczego błonę można jednak rozciągać? Przykładana do niej siła zewnętrzna jest dość duża, a sama błona cieniutka?*

Napięcie powierzchniowe również wpływa na powstawanie zakrzywionej powierzchni cieczy, zwanej meniskiem

Rys. 7. Napięcie powierzchniowe. (a) Woda układa się w gigantyczne krople na liściach grążeli (Mareeba Wetlands, Australia): są one hydro-fobowe. (b) Do szklanego dzbana włożono dość obcisłą, plastikową obwolutę: siły adhezji między plastikiem a wodą są tak duże, że poziom wody podnosi się, aż do brzegu dzbana. Foto: Maria Karwasz; GK.

wklęsłym lub wypukłym. Siły napięcia powierzchniowego odpowiedzialne są za kulisty kształt kropli wody. Zjawisko napięcia powierzchniowego zmniejszamy poprzez dolanie detergentów (substancji powierzchniowo czynnych). Stosujemy te sposoby w życiu codziennym (mycie i pranie). Napięcie powierzchniowe wykorzystuje się do opracowania materiałów wodoodpornych (nieprzemakalne kurtki, parasol).

A dzieci wykorzystują zmniejszone napięcie powierzchniowe do rozciągania kropel wody do postaci cienkich powierzchni sferycznych, zwanym popularnie mydlanymi bańkami. Zajmował się bańkami (a raczej ich kolorami) i Robert Hook i Izaak Newton.

Na stronach „Fizyki zabawek" [15] dyskutujemy szerzej o zjawisku menisku i zmniejszania napięcia powierzchniowego przez dodanie nie tylko detergentów, ale choćby alkoholu czy cukru. Woda, związek polarny (tzn. taki, którego cząsteczki mają rozdzielony ładunek dodatni i ujemny) ma wysoki współczynnik napięcia powierzchniowego. Wraz ze wzrostem temperatury napięcie powierzchniowe wody nieznacznie zmniejsza się, od wartości 75,6 jednostek (dyn/cm, nie do końca SI, ale przydatne) w 0°C do 69,6 jednostek (w 40°C). Lepszy efekt uzyskuje poprzez sporządzenie roztworów wodnych np. z alkoholem. Wzrost stężenia substancji rozpuszczanej w wodzie powoduje, że napięcie powierzchniowe maleje znacznie szybciej. Na przykład 10% roztwór alkoholowy zmniejsza napięcie powierzchniowe do 48,2 jednostek w temperaturze 40°C, natomiast 24% roztwór alkoholu aż do 35,5 jednostek. Dobry koniak rozlewa się na ściankach kieliszka, bo ma inne napięcie powierzchniowe (i lepkość objętościową) niż woda, rys. 6b.

Włoskowatość cieczy jest wynikiem występowania sił napięcia powierzchniowego i sił przylegania. Zjawisko to odgrywa niesamowicie ważną rolę w przyrodzie oraz w życiu codziennym. Kto z nas nie używa ręcznika do rąk? Dzięki temu zjawisku odżywiają się rośliny i drzewa.

Życie bezustannie korzysta ze specjalnych własności wody: naczynia włoskowate są w łodygach roślin i drzew – dzięki zjawisku włoskowatości woda jest podciągana aż do koron drzew. Ale i to zjawisko nie do końca rozumiemy. Fizyka uczy, że pompowanie wody metodą podciągania (jak w starych, ręcznych pompach) jest możliwe jedynie do 10 metrów, bo to raczej nie pompa podciąga, ale ciśnienie atmosferyczne „wypycha" wodę w górę, jak w barometrze rtęciowym. Ale rekordowa sekwoja ma 155 metrów wysokości. Dlaczego? Autorzy nie wiedzą. Wiemy jedynie, że bambus rozwiązuje to w sposób „inteligentny" – pompuje każdorazowo do pojedynczej sekcji (węzła) a w kolejnej sekcji – ponownie.

Opisując zjawiska: napięcia powierzchniowego, włoskowatości, oddziaływań międzycząsteczkowych, dyfuzji, kontrakcji objętościowej w cieczach, ciśnienia cieczy, można wykonać szereg szkolnych (i jak ważnych) doświadczeń:
- badanie napięcia powierzchniowego różnych cieczy, uciekający pieprz, woda i etanol (kontrakcja objętościowa), wędrująca woda itp.

Uciekający pieprz [16] (i żyletka [17]) są widowiskowymi doświadczeniami, oba bardzo ważnymi, ale ich zasady działania są zupełnie odmienne. Uciekający pieprz to niezwykle proste doświadczenie, autorstwa Jeana Perrina, m.in. za które dostał nagrodę Nobla w 1926 roku: jest to pomiar „grubości" cząsteczek, czyli potwierdzenie hipotezy atomowej, zanim mogliśmy obejrzeć pojedyncze atomy za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM). W wersji, która autor zna ze swych włoskich doświadczeń, na powierzchni wody (potrzebna duża kuweta) rozsypywana jest bardzo cienka warstwa pyłu widłaka (*Lycopodium*) a następnie spuszczana kropla roztworu (1:100) kwasu olefinowego w alkoholu, rys. 8a. Kropla rozlewa się na placek o średnicy 20-30 cm. Przeliczenie objętości kwasu (zawartego w kropli o objętości około 1/30 cm^3) na objętość placka daje wysokość placka jakieś 15-20 nm, co odpowiada „długości" drobiny kwasu. Potwierdziliśmy, że cząsteczki (atomy) mają rozmiary pojedynczych nanometrów.

Doświadczenie z żyletką i naelektryzowanym przez pocieranie plastykowym mieszadełkiem do koktajli, fot. 8a, również korzysta ze zjawiska napięcia powierzchniowego, i podobnie jest zaskakujące. O ile papierki rzucone na wodę są przez naelektryzowane mieszadełko przyciągane, żyletka wydaje się być odpychana. Ale to nie żyletka jest opychana, ale powierzchnia wody przez żyletką jest do mieszadełka *przyciągana* a żyletka po prostu spływa z powstałego wybrzuszenia w dół.

Rys. 8. Dwa filmy ze stron Zakładu Fizyki Dydaktyki UMK, parafrazy fizyki współczesnej za pomocą zjawiska napięcia powierzchniowego. (a) Polaryzacja próżni w elektrodynamice kwantowej (=odpychanie żyletki, a w zasadzie przyciąganie powierzchni wody przez naładowaną elektrycznie plastykową łyżeczkę). http://dydaktyka.fizyka.umk.pl/Wystawy_archiwum/z_omegi/dscn1561.mov
(b) Pomiar Perrina „wysokości" drobin kwasu olefinowego: powierzchnia wody posypana pyłkiem widłaka. http://dydaktyka.fizyka.umk.pl/Pokazy_2012/filmy/atom2.flv

Przepływy laminarne i turbulentne

Skoro wspomnieliśmy już Reynoldsa, trzeba powiedzieć o współczynniku charakteryzującym przepływy cieczy, czyli o tzw. liczbie Reynoldsa. Bez trudu zauważamy różnicę między wodą wypływającą z kranu a miodem spływającym z łyżki: i miód, i woda to ciecze, ale różnią się tzw. lepkością. Pojęcie lepkości (i przepis na jej pomiar) pochodzą, jak zwykle, od Newtona.

Według definicji Newtona, rys. 9a, współczynnik lepkości (zwanej dynamiczną) definiujemy z pomiaru siły F, jaka jest niezbędna do przemieszczenia z prędkością v warstwy cieczy (o powierzchni S) jeśli dolna warstwa cieczy, odległa o y, spoczywa

$$F/S = \mu \, dv/dy \qquad (5)$$

gdzie w powyższym równaniu przez pochodną dv/dy zaznaczamy, że dwie warstwy można wybrać jako nieskończenie bliskie wzdłuż kierunku y.

Ten wybór bliskich siebie warstw jest ważny: tylko w idealnym, rysunkowym przykładzie prędkość poszczególnych warstw rośnie *liniowo* z odległością od dna. W przepływach cieczy przez rury, profil prędkości jest *paraboliczny*: największy w środku rury, teoretycznie zerowy przy ściankach, rys. 9b. W rzeczywistości, przy ściankach też obserwuje się niezerową prędkość: nazywamy ją „prędkością poślizgu". Hydraulika, to skomplikowana nauka.

Po co te wszystkie detale? Aby umieć zaprojektować instalację centralnego ogrzewania we własnym domu albo kanały wentylacyjne w fabryce (lepkość dotyczy również gazów). Otóż, ilość przepływającej przez rurę cieczy zależy liniowo od różnicy ciśnień na jej końcach, jest odwrotnie proporcjonalna do lepkości, ale rośnie jak *czwarta* potęga średnicy rury. Innymi słowy, przez rurę o średnicy ¾ cala przepływa, przy tej samej różnicy ciśnień, aż 5 razy więcej cieczy niż przez rurę ½ cala.

Prawo nazywamy Poiseuille'a i jego dokładne sformułowanie jest następujące

$$Q = \pi r^4 \Delta p / 8 \mu l \qquad (6)$$

gdzie Q oznacza objętość przepływającej cieczy na jednostkę czasu, r to promień wewnętrzny przewód, l jego długość, μ - lepkość cieczy, Δp różnica ciśnień między końcami przewodu.

Rys. 10. Turbulentny przepływ wody: (a) Opublikowany w 2019 roku a pochodzący ze zbiorów Królowej Elżbiety rysunek autorstwa Leonarda da Vinci, przedstawiający wodę wylewaną ze dzbana do misy [18]. (b) „Zawracanie Wisły kijem (GK)" - zawirowania rzeki niosącej krę pod Toruniem. Zdjęcie pochodzi z czasów, kiedy zima występowała również w Polsce.

Ale laminarny układ warstw cieczy, jak na rys. 9a nie jest reguła: próby przetłoczenia większej ilości cieczy prowadzą do powstania zawirowań: mówimy o przepływie turbulentnym. Kiedy można się spodziewać przepływu laminarnego a kiedy turbulentnego, pozwala to ocenić tzw. liczba Reynoldsa, która łączy prędkość przepływu u (dla rur jest to średnia prędkość przepływu) ze średnicą rury d, lepkością (dynamiczną) μ cieczy i jej gęstością ρ.

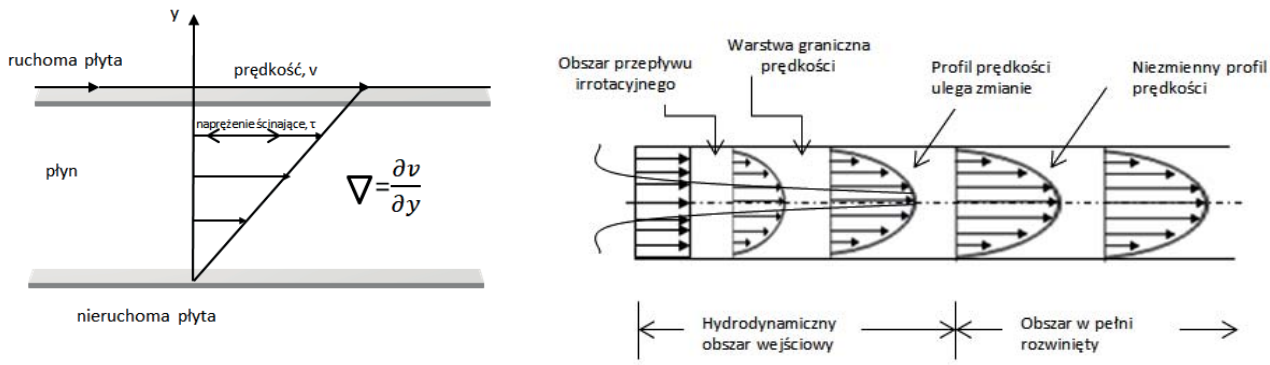
$$Re = \rho u d / \mu \qquad (7)$$

Im mniejsza lepkość, tym łatwiej (przy mniejszych prędkościach) pojawia przepływ turbulentny. Co dla wody zauważył już Leonardo da Vinci, rys. 10a.

Rozgraniczenie między przepływami laminarnymi, jak na rys. 9a a turbulentnymi jak na rys. 10a jest istotne. Gazy również są lepkie. Skrzydła samoloty są tak projektowane, aby przepływ był laminarny, co zapewnia odpowiednią „siłę nośną". Jednocześnie widać z rys. 9a, że przepływający szybko obiekt pociąga za sobą grubą warstwę cieczy lub gazu.

Kompetencja społeczna: w czasie wiatru, szczególnie bocznego, należy zdecydowanie zwolnić. Przy dużej prędkości samochodu warstwa „przyklejoną" powietrza jest gruba i podmuchy wiatru „rzucają" samochodem. Ot, dynamika gazu lepkiego!

I kończąc o lepkości, definicja, jak we wzorze (5) dotyczy cieczy, w których współczynnik nie zależy od szybkości przemieszczania się warstw, takich jak woda, miód, ciekłe metale itd. Definicja Newtona nie stosuje



Rys. 9. (a) Definicja współczynnika lepkości (dynamicznej): górna warstwa, o powierzchni S przesuwa się z prędkością v pod działaniem siły F; mówimy o naprężeniu, bo istotny jest stosunek siły F do powierzchni tej warstwy; dolna warstwa spoczywa. Lepkość jest przyczyną, że dla utrzymania stałej prędkości potrzebna jest stała siła. (b) Paraboliczny profil prędkości przepływu lepkiego (nie turbulentnego) w cylindrycznej rurze. Źródło: https://en.wikipedia.org/wiki/Entrance_length https://en.wikipedia.org/wiki/Viscosity#/media/File:Laminar_shear.svg Rysunki: KW

Rys. 11. „Skrzyżowania" stanów skupienia: ani ciała stałe ani ciecze. Dobrze znana „elastyczna plastelina" [19], świecowy żel i slime (po polsku „smarkol") Natalli. Źródło: zbiory autorów

się np. do roztworów polimerów, past, ketchupu, błota (tj. bagna) czy tzw. ruchomych piasków. W tych ostatnich „cieczach" lepkość zależy od wielkości przyłożonej siły, czyli od prędkości przemieszczenia: ruchome piaski, czyli zawiesina bardzo drobnych ziaren mułu „wciągają", jeśli się na nich stanie, ale szybkim truchtem można przez nie przebiec. Odwrotnie na bagnach, gdzie gwałtowne ruchu pogarszają „sprawę".

Młodzież na naszych pokazach recytuje zgodnie: „ciecze nie-niutonowskie", nie wiedząc specjalnie, co to oznacza. Przykładem są różnego rodzaju gluty, kisiele, keczupy czy *silly putty* [19]. Ta ostatnia, „głupia guma" to polimer na bazie krzemu, który daje rozciągać się jak dobrze rozgnieciona guma do żucia, jeśli ją odkształcamy powoli, ale zgnieciona w kulkę odbija się od podłogi jak kauczuk. Podobno uderzona młotkiem rozpryśnie się na kawałki. Nie próbowaliśmy.

Ogólnie, te wszystkie dziwne stany skupienia, gluty, gumy, żele - ani ciało stałe ani ciecz, mają złożoną strukturę. Są to najczęściej długie łańcuchy cząsteczek, jak np. peptydów, posklejanych między sobą dzięki obecności wody. Kiedyś opowiemy o nich więcej.

Jeszcze raz o strukturze wody

Na rysunku 3 przedstawiliśmy uporządkowanie cząsteczek wody w fazie ciekłej, przypominające nieco fazę stałą: ale był to stan wiedzy na rok 1994. Dziś wiemy, że woda, dzięki wspomnianym (przez p. Kasię) wiązaniom wodorowym ma w fazie ciekłej dużo bardziej skomplikowaną strukturę. Mówimy o klasterach wody. O ich istnieniu spekulowano od dawna. W 2004 roku, dzięki rozwojowi technik doświadczalnych (rozpraszanie neutronów i synchrotronowe promieniowanie rentgenowskie) było możliwe potwierdzenie występowania odmiennych struktur w fazie stałej [20]. Dziś wiemy, przynajmniej teoretycznie, że możliwych złożonych struktur klasterów wody w fazie gazowej jest sporo. Ba! Całe zoo! Trzy z nich pokazujemy na rys. 12 a do obejrzenia „zoo" zapraszamy do naszego (TW, GK) artykułu naukowego [21].

Katarzyna Wyborska[1], Grzegorz Karwasz[2]

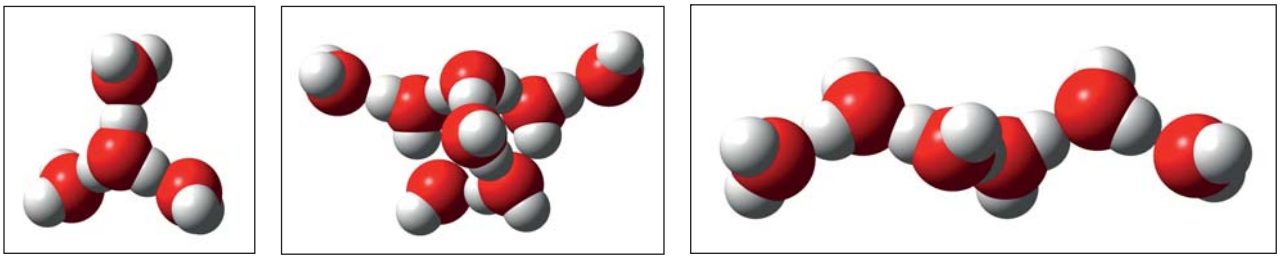
[1] *Zespół Szkół im. Ziemi Kujawskiej w Dąbrowie Biskupiej*

[2] *Katedra Dydaktyki Fizyki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu*

PS. W poprzednim tekście, o gazach, „chochlik" drukarski wstawił błędną wartość stałej Boltzmanna. Wynosi ona $1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K. Jest to bardzo ważna stała: określa, o ile rośnie energia kinetyczna (3/2 kT) jednej drobiny gazu, gdy temperatura rośnie o 1K. Przydziały energii w drobinach cieczy, w tym wody, są nadal przedmiotem badań.

LITERATURA

[1] G. Karwasz, Mały astronom. Przewodnik dla dzieci, Publicat, 2016.
[2] G. Karwasz, Dydaktyka kognitywistyczna, http://dydaktyka.fizyka.umk.pl/Cogito/6_GK_Logika.ppt, str. 35.
[3] G. Karwasz, (Niezbyt krótka) historia o cząstkach elementarnych, Fizyka w Szkole, 340 (LX) No5 (2015), 9-16.
[4] https://pl.wikipedia.org/wiki/Kriogen
[5] https://www.engineeringtoolbox.com/cubical-expansion-coefficients-d_1262.html
[6] G. Karwasz, Dwie bańki i już lato - czyli o rozszerzalności cieplnej, Foton 113, Lato 2011, 33-35, http://dydaktyka.fizyka.umk.pl/Publikacje_2011/Karwasz_Foton_2011.pdf http://dydaktyka.fizyka.umk.pl/zabawki1/files/termo/term_Gal-pl.html
[7] https://catalogo.museogalileo.it/galleria/TermometriSpiraleInv193194a194b.html
[8] G.J.F. Holman i C.A. ten Seldam, A Critical Evaluation of the Thermophysical Properties of Mercury, J. PHys. Chem. Ref. Data 23, 807 (1994). https://www.nist.gov/system/files/documents/srd/jpcrd483.pdf
[9] G. Karwasz, A. Kamińska, Termometr miłości, Fizyka zabawek, http://dydaktyka.fizyka.umk.pl/zabawki1/files/termo/termometr-pl.html
[10] P. Kusalik, I.M. Svishchev. The Spatial Structure of Liquid Water, Science 265 (5176): 1219 (1994) https://www.researchgate.net/publication/6052144_The_Spatial_Structure_in_Liquid_Water
[11] R. Rosenberg, Physics Today, 2005 http://lptms.u-psud.fr/membres/trizac/Ens/L3FIP/Ice.pdf
[12] A.-M. Kietzig i in., Physics of ice friction, J. Appl. Phys. 107: 081101 (2010). https://www.researchgate.net/publication/224134492_Physics_of_ice_friction
[13] https://www.ucdavis.edu/news/ice-surface-melts-one-step-time/
[14] G. Karwasz, M. Sadowska, K, Rochowicz, Toruński poręcznik do fizyki. Mechanika, Wyd. Nauk. UMK, s.51, https://www.ibuk.pl/fiszka/42445/torunski-porecznik-do-fizyki.html
[15] G. Karwasz, Dobre wino, w: Fizyka zabawek (2005), http://dydaktyka.fizyka.umk.pl/zabawki1/files/termo/wino-pl.html
[16] Doświadczenie Perrina http://dydaktyka.fizyka.umk.pl/Pokazy_2012/3.html
[17] G. Karwasz, Polaryzacja próżni, w: Na ścieżkach fizyki współczesnej (2005) http://dydaktyka.fizyka.umk.pl/Wystawy_archiwum/z_omegi/lamb1-pl.html
[18] M. Kemp, Leonardo's laboratory: studies in flow, Nature 571, 321 (2019). https://www.nature.com/articles/d41586-019-02144-z
[19] T. Wróblewski, Elastyczna plastelina, w: Fizyka zabawek, http://dydaktyka.fizyka.umk.pl/zabawki1/files/termo/plastelina-pl.html
[20] Werner i in. https://www-ssrl.slac.stanford.edu/content/science/highlight/2004-04-30/structure-first-coordination-shell-liquid-water
[21] T. Wróblewski, G. Karwasz, Protonated water clusters, European Physical Journal: Special Topics 222(9), 2217 (2013)
[22] http://dydaktyka.fizyka.umk.pl/Publikacje_2013/5_2013.pdf



Rys. 12. Struktura wody: rysunek na lewo – tetragonalne ułożenie cząsteczek H2O w fazie stałej (lodu, postać Ih); rysunek środkowy – możliwy teoretycznie pierścieniowy 8-io klaster wody w fazie ciekłej H+(H2O)8, rysunek na prawo – możliwy teoretycznie 6-io klaster liniowy H+(H2O)6. Źródło – obliczenia kwantowe (dla gazów) T. Wróblewski i GK [21].