Foto – Dreamstime

Cztery i pół stanów skupienia. V.
Wszystkie stany skupienia

W serii artykułów rozważaliśmy cztery stany skupienia. Podsumujmy główne punkty dydaktyczne. Za „moich" czasów szkolnych te punkty były proste: - ciała stałe mają określoną objętość i określony kształt, ciecze – tylko określoną objętość, a gazy – ani objętości, ani kształtu. Dziś, z perspektywy różnych lektur – nazwałbym te proste, szkolne klasyfikacje nieco „filozoficznymi": logicznymi, prostymi do zapamiętania, ale nie do końca prawdziwymi. Fizyka jest o wiele bardziej skomplikowana.

Grzegorz **Karwasz**

Wstęp

Rozważania o stanach skupienia ułatwia dzisiejsza wiedza o atomowej strukturze materii. Krótko:

1) w ciałach stałych atomy (cząsteczki) są blisko siebie, i są (w kryształach) ułożone w uporządkowany sposób,

2) w cieczach atomy są blisko, ale nie mają stałych pozycji,

3) w gazach atomy są od siebie daleko i brak jest jakiegokolwiek uporządkowania,

4) a zjonizowany gaz (tzn. składający się nie z atomów, ale z jonów i elektronów) nazywamy plazmą.

Z tych wszystkich analogii pojawiają się pytania, na pozór absurdalne:

4 ¼ czy istnieją ciecze, które są uporządkowane kierunkowo jak ciała stałe?

4 ½ a może istnieje gaz, w którym atomy są odległe, ale uporządkowane jak w krysztale?

4 ¾ czy istnieją ciała stałe, w których atomy nie mają stałych pozycji? Lub czasem (w tej samej temperaturze) są kruche a czasem plastyczne?

Odpowiedź na te wszystkie pytania jest: tak! Mamy więc dodatkowe „stany skupienia":

Czytelnik rozumie teraz, skąd ten dziwny, niezbyt gramatyczny tytuł całej serii [1-4].

1. Ciała stałe

Do zapamiętania są typowe odległości w ciałach stałych, które, zresztą, pozwalają na „policzenie" atomów a przez to wyznaczenie stałej Avogadra [5].

a) Ciała stałe mają uporządkowaną strukturę (najczęściej krystaliczną): atomy (drobiny) są od siebie w odległościach rzędu 1 Ångstroma (czyli 0,1 nm). 1 Å to też typowe „promienie" atomów i drobin, niezależnie czy mówimy o wodorze czy ołowiu.

b) W związku z tym, makroskopowo, ciała stałe mają (w miarę) określoną objętość i określony kształt.

c) Atomy drgają (nawet w 0° K): amplituda tych drgań rośnie z temperaturą, stąd rozszerzalność termiczna. W niektórych zakresach temperatur (jak dla Ge w okolicach 60 K) ten współczynnik może być ujemny [6], czyli ciała kurczą się wraz ze wzrostem temperatury: zmienia się uporządkowanie atomów. Ale, aby nie szukać tak egzotycznych przykładów – gumka recepturka też kurczy

się ze wzrostem temperatury: polimery, z których jest zbudowana, drgając zaczynają się skręcać.

d) Działające siły (we wszystkich stanach skupienia, a w ciałach stałych najbardziej ewidentnie) to siły elektrostatycznego przyciągania, jeśli atomy próbujemy rozdzielić (stąd własności mechaniczne jak sprężystość). Oddziaływanie to może mieć naturę:

- „van der Waalsa" jak między łańcuchami polimerów w polietylenie (przyciąganie się zdeformowanych chmur elektronowych),
- „metaliczną" – część elektronów jest „uwspólnionych" między atomami; dodatnie więc jony „zanurzone są" w morzu swobodnych (a ujemnych) elektronów,
- jonową – czyli przyciągania się elektrostatycznego dodatnich (np. Na^+) i ujemnych (np. Cl^-) jonów (w NaCl).

e) Z różnic między naturą wiązań wynika podział na ciała plastyczne (np. wiązania między łańcuchami polimerów są natury van der Waalsa), sprężyste (wiązanie metaliczne), i kruche jak sól kuchenna.

f) Na bliskich odległościach zgniatane chmury elektronowe się odpychają, stąd mała ściśliwość ciał stałych.

g) Ale współczynniki zgniatania (naprężenia niezbędne do odkształcenia) i rozciągania dla danego ciała bywają różne: beton dobrze znosi zgniatanie, ale fatalnie rozciąganie i zginanie. Stąd „żelbeton", czyli beton zbrojony karbowanymi prętami stalowymi: beton zapewnia odporność na zgniatanie a pręty na rozciąganie i zginanie żelbetowej belki. Ale gdy żelazo skoroduje, wiadukt się zapada, jak to było w Genui latem 2019 roku…

h) Strukturę podobną do zbrojonego betonu ma porcelana, skorupy małży, kadłuby „plastikowych" łódek (zbudowane z włókna szklanego i wypełniacza z żywicy chemo-utwardzalnej).

i) Wbrew pozorom, ciała stałe są najbardziej skomplikowanym stanem skupienia. Nawet proste związki chemiczne, jak SiO_2 czy $CaCO_3$ tworzą kryształy o skomplikowanych symetriach, stąd zjawisko piezoelektryczne w kwarcu i dwójłomności światła w kalcycie [4].

j) Dodatkowo, ten sam pierwiastek może krystalizować w różnych formach. Fosfor wykazuje aż trzy odmiany (alotropowe) a cyna w zależności od formy krystalicznej (i temperatury) może być metalem lub półprzewodnikiem. Nawet lód (H_2O) wykazuje 16 (albo i więcej) odmian krystalicznych, oczywiście pod różnymi ciśnieniami i w różnych temperaturach.

k) Dla mieszanin (w przypadku metali zwanych stopami) bogactwo form (tzn. układów krystalograficznych, roztworów stałych i związków między metalicznych) jest przeogromne. Na rys. 1. pokazujemy wykres fazowy brązu – stopu, który stworzył pierwszą technologicznie zaawansowaną cywilizację: ilość faz i związków międzymetalicznych jest trudna do zliczenia. A ludwisarzy, potrafiących odlewać dzwony, zostało w Europie kilka tylko rodzin.

2. Ciecze

Przypomnijmy kilka cech cieczy.

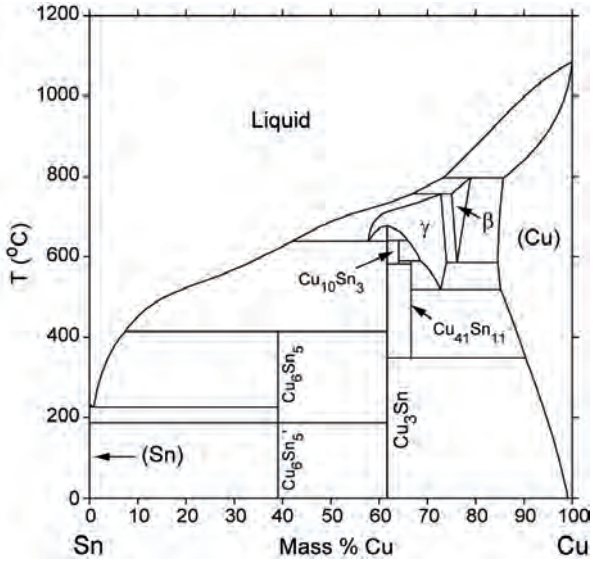
a) Struktura cieczy jest nieuporządkowana, mimo że atomy (cząsteczki) są niewiele dalej od siebie niż w ciałach stałych (a w wodzie, w temperaturze 4°C) nawet bliżej niż w lodzie w 0°C).

b) Z braku ustalonych wiązań *kierunkowych* wynika, że ciecze nie mają kształtu.

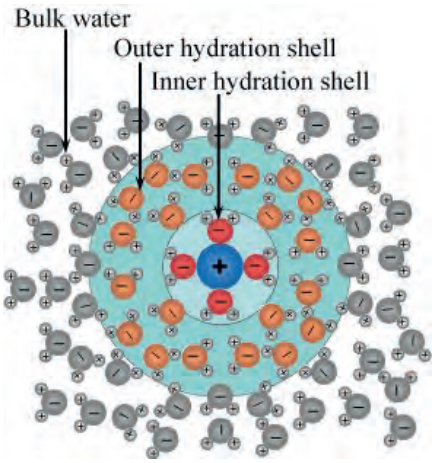
c) Rozszerzalność termiczna cieczy wynika z tych samych powodów co ciał stałych. I podobnie jak dla ciał stałych, w zakresie małych przedziałów temperatur jest ona liniowa. Ale przypominamy, że współczynnik rozszerzalności termicznej wody jest silnie zależny do temperatury – może to być związane np. z tworzeniem się jakiś agregatów, tzw. klasterów [3].

d) Siły oddziaływania w cieczach to głównie odpychanie się. Woda (i olej) tworzy krople, ale wynika to głównie z sił działających na powierzchni (zob. foto lampy „lawa" w naszej kolekcji „Fizyka i zabawki" [7]).

e) Ale oczywiście, atomy (drobiny) będąc w cieczach blisko siebie – przyciągają się. W ciałach stałych to przy-



Ryc. 1. *(a) Gigantyczny (200 ton) dzwon z brązu na Kremlu. Nigdy nie zadzwonił, pękł polany wodą w czasie pożaru. Foto: Maria Karwasz. (b) Teoretyczny wykres fazowy brązu, czyli stopu cyny z miedzią. Źródło: NIST.*



Ryc. 2. *(a) W cieczach też może zaistnieć uporządkowanie: dookoła jonu Na+ cząsteczki wody tworzą dwie powłoki „solwatacyjne" [8]. (b) W mroźną noc napłynęło wilgotne powietrze znad morza: na gałęziach czereśni osadziła się para wodna w postaci szadzi. Foto Maria Karwasz, Sopot, 13/01/2017.*

ciąganie ma określone kierunki – stąd struktura kryształów. W cieczach – ruch termiczny cząsteczek – drgania i obroty nie pozwalają na ustabilizowanie się kierunkowych wiązań.

f) Ale jak pisaliśmy, nawet w cieczach można znaleźć uporządkowania dalszego zasięgu, jak np. tworzenie się „powłok" zorientowanych cząsteczek H_2O dookoła rozpuszczonego w wodzie jonu, ryc. 2a.

g) Woda, zamarzając oddaje sporo ciepła (80 cal/g). W sadach w północnych Włoszech, gdzie wiosenne przymrozki często się zdarzają, rolnicy rozpylają wieczorami wodę: ta zamarzając nagrzewa powietrze, nie pozwalając na zbytni spadek temperatury. Kolejna kompetencja praktyczna fizyki.

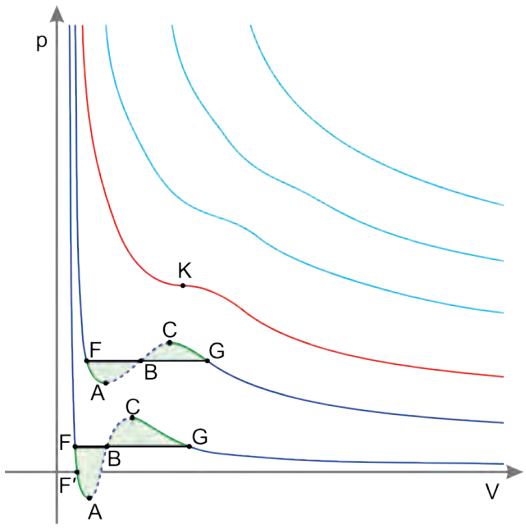
h) A w mroźną zimową noc para wodna z powietrza nie skrapla się w rosę, ale osadza na gałęziach drzew jako szadź, ryc.2b. Mówimy o re-sublimacji.

3. Gaz czy para?

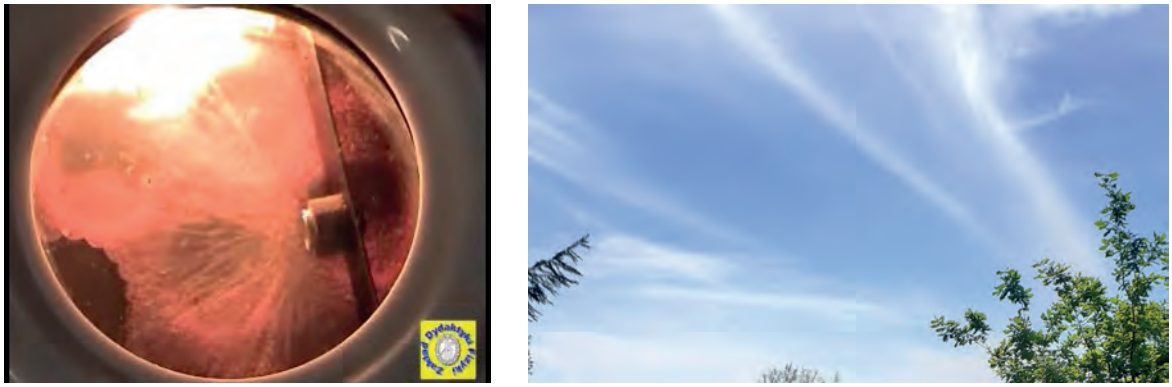
1) W gazach atomy są na odległościach rzędu kilkudziesięciu rozmiarów atomów. Przyjmując „promień" N_2 z doświadczalnych badań rozproszeń pozytonów w gazach [9] około 1,1 Å, w temperaturze 300 K i pod ciśnieniem atmosferycznym (1013 hPa, czyli mniej więcej ciśnieniem, jakie wywiera kilogramowy odważnik na paznokieć małego palca), cząsteczki N_2 są od siebie o jakieś 30 ich „promieni".

2) Atomy (drobiny) gazów, przynajmniej w modelu gazu doskonałego nie oddziałują ze sobą, z wyjątkiem zderzeń, które są zderzeniami punktów materialnych, czyli obiektów o zerowych rozmiarach. Oczywiście gazy, te rzeczywiste, są inne. Kiedy atomy (drobiny) są blisko siebie – zaczynają się przyciągać: tak powstaje para nasycona, a z niej rosa. Na jakich odległościach zachodzi do przyciąganie, zależy od rodzaju cząsteczki. Dla wody, cząsteczki „polarnej" (tzn. takiej, która ma stały dipolowy moment elektryczny) jest to znacznie więcej niż dla metanu, który ma tę samą masę molową co H_2O, ale nie ma stałego momentu dipolowego. Tak więc temperatura skraplania CH_4 (pod ciśnieniem atmosferycznym) wynosi –161,6°C.

Ściskanie gazu powoduje zmniejszenie odległości, więc sprzyja skraplaniu. Albo inaczej: temperatura wrzenia rośnie w miarę wzrostu ciśnienia – przypominamy jak niebezpiecz-



Ryc. 3. *(a) Przykrywka na garnku służy to tego, aby ogromna ilość pary wodnej nie skraplała się w zimnych kątach kuchni (przypominamy ciepło parowania wody, 540 cal/g, w 100°C). Foto Maria Karwasz. (b) Izotermy V-p dla rzeczywistego gazu, dla różnych temperatur. Poniżej temperatury krytycznej (izoterma czerwona ze znacznikiem K) krzywe charakteryzują zarówno (mało ściśliwe) ciecze (obszar po lewej stronie, przy osi OY) jak i pary, zwiększające znacznie swą objętość przy małej zmianie ciśnienia. Wrzenie zachodzi pod stałym ciśnieniem (i przy stałej temperaturze) – odcinki płaskie izoterm. Krzywe FA to ciecz przegrzana, CG – para przechłodzona. Źródło: Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Real_gas*



Rys. 4. (a) Smugi chmur cirrus na trasie wznoszenia się samolotów z lotniska w Gdańsku. Dwa dni później padał deszcz. Foto: M. Karwasz. (b) Komora Wilsona: adiabatyczne rozprężenie powietrza powoduje spadek temperatury, para alkoholu etylowego staje się nasycona i mikro-kropelki alkoholu kondensują na torach cząstek alfa emitowanych ze źródła radioaktywnego. Doświadczenie: Krzysztof Służewski. http://dydaktyka.fizyka.umk.pl/Pokazy_2012/filmy/Komora_Wilsona.flv

ne jest otwarcie gorącego szybkowaru. Nagłe zmniejszenie ciśnienia to zaistnienie warunków przegrzania cieczy – zawartość szybkowaru zacznie natychmiast wrzeć – czyli wybuchnie! Z kolei pod odpowiednio niskim ciśnieniem woda wrze w zerze Celsjusza, no, prawie w zerze.

c) Obserwowany makroskopowo „punkt potrójny" odpowiada warunkom, kiedy woda wrze a jednocześnie zamarza: zachodzi to w temperaturze 0,01°C i pod ciśnieniem 0,006 atm. (używamy od czasu do czasu jednostek nie do końca legalnych, ale za to bardziej „obrazowych"). Wykres punktu potrójnego wody jest łatwy do znalezienia w Internecie.

d) Na małych odległościach cząsteczki (lub atomy) gazów zaczynają się przyciągać. Czyli, sprężanie gazu jest sposobem na jego skroplenie. To udało się w kwietniu 1883 roku chemikowi Karolowi Olszewskiemu i fizykowi Zygmuntowi Wróblewskiemu z tlenem (183°C) i z azotem (w 196,8°C). Ta różnica temperatur pozwala na pokazanie skraplania się tlenu z powietrza na puszce z ciekłym azotem, zob. [2].

Ale samo sprężanie gazów nie wystarcza do ich skroplenia: trzeba ograniczyć ruchy termiczne drobin, czyli obniżyć temperaturę. Powyżej pewnej temperatury granicznej nie ma co sprężać gazu: i tak się nie skropli. Dla metanu temperatura ta wynosi -82.6°C, dla azotu 146.9°C.

e) Skraplająca się para wodna – „duszna" atmosfera w saunie, kiedy ktoś nieuważnie polał gorące kamienie, a także „przenikliwe zimno" w listopadzie – to już nie gaz, ale jeszcze nie ciecz. Możemy powiedzieć – gaz niedoskonały. Równanie gazu ulega więc modyfikacji, aby uwzględnić przyciąganie się cząsteczek na dużych odległościach i odpychanie na małych. Równanie to, tzw. van der Waalsa, już przytaczaliśmy [2].

Dla kompletności, na rys. 3b podajemy krzywe V-p dla rzeczywistego gazu, dla różnych temperatur. Dla wysokich temperatur (duże odległości między cząsteczkami) prawo Boyle'a-Mariotte'a pV = const jest nieźle spełnione – obserwujemy „gładkie" hiperbole. Izoterma czerwona to punkt krytyczny: możliwe jest skroplenie, poprzez zwiększania ciśnienia.

Z rys. 3b. widać też, że ciecze (te jednoskładnikowe) w trakcie wrzenia nie zmieniają swej temperatury – są to „płaskie" odcinki izoterm. Może się zdarzyć, że ciecz nie wrze, mimo osiągnięcia odpowiednich warunków *p* i *T*: jest

Ryc. 5. (a) Ukierunkowany polimer. W tej okładce CD łańcuchy polimeru zostały, przypuszczalnie przypadkowo, zamrożone w ukierunkowany sposób w procesie produkcji. Polimer działa więc jak filtr polaryzacyjny. Odbicie żarówki, wskutek interferencji daje widoczną tu gamę kolorów uzupełniających: magenta, cyjan i żółć pojawiają się wskutek wygaszania innych barw, tak jak to ma miejsce w bańce mydlanej. (b) Ukierunkowany lód: wieczorem padał deszcz, a w nocy przyszedł niewielki mróz (-1°C). Powolne zamarzanie płytkiej kałuży wytworzyło na jej powierzchni gwiazdy z lodu, wielkości dłoni. Sopot, 13/02/2022. Foto GK.

Fot. 1.16. Nietypowe stany skupienia: a) szkło nie ma struktury krystalicznej, stąd jest czasem klasyfikowane jako ciecz „przechłodzona" (tu witraż średniowieczny z Hotel de Cluny); b) ciekłe kryształy, stosowane w niektórych wyświetlaczach telefonów i monitorach TV; c) „silly putty" – polimer silikonowy, plastyczny, sprężysty lub nawet kruchy, w zależności od szybkości deformacji; d) super lepka, samoprzelewająca się ciecz – raz rozpoczęte przelewanie będzie trwało tak długo, dopóki nie wyczerpie się zapas cieczy w górnej szklance; e) nitiol – stop niklu i tytanu wykazujący pamięć kształtu: zgięty, wyprostuje się w strumieniu ciepłego powietrza z suszarki do włosów

Ryc. 6. *Nietypowe stany skupienia. Źródło: G. Karwasz i in. Toruński po-ręcznik do fizyki. [10]*

to ciecz przegrzana – potrząśnięcie naczyniem spowoduje nagłe wrzenie, czyli wybuch. Z drugiej strony, para może nie kondensować, mimo że jest nasycona (przy danych p i T): w komorze Wilsona pojawiają się smugi kropelek cieczy tylko w miejscach, gdzie przeleciała cząstka elektrycznie naładowana. Podobnie smugi po samolotach odrzutowych utrzymujące się przez dłuższy czas pokazują, że na wysokości 10 km powietrze jest już przesycone parą wodną: za 48 godzin nadejdą też niższe chmury, czyli deszcz, rys. 4a.

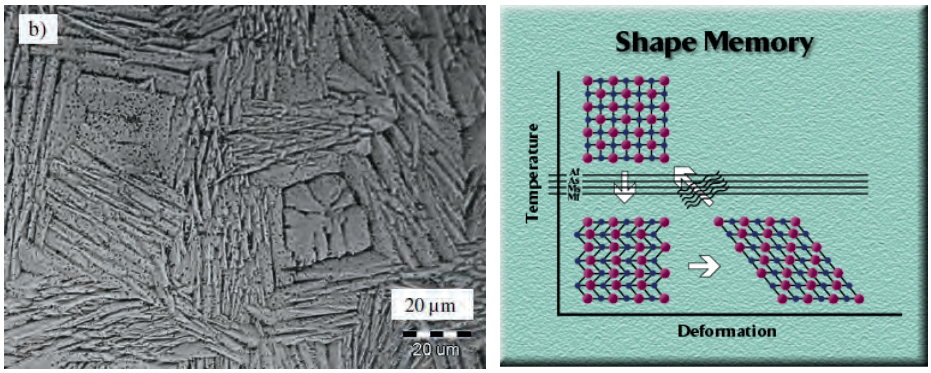
4. Ciekłe kryształy, „pamiętliwe" metale

Szkło, a także polimery, jak polietylen, uważa się za ciała stałe „bezpostaciowe", tzn. bez struktury krystalicznej, zwanej też strukturą dalekiego uporządkowania. Fotografia okładki płyty CD, przypadkowo zrobiona, ryc. 5a, pokazuje smugi kolorów (dopełniających). Światło zwykłej żarówki, odbijając się pod odpowiednim kątem (Brewstera) od powierzchni plastiku ulega polaryzacji. Ale światło odbija się dwa razy – od zewnętrznej i wewnętrznej powierzchni. Jeśli łańcuchy polimeru są ukierunkowane, okładka ta działa jak filtr polaryzacyjny: dwie wiązki światła – spolaryzowana odbita od zewnętrznej powierzchni i dodatkowo spolaryzowana odbita od wnętrza – interferują, dając grę kolorów. Polimer, a jakby krystaliczny a przy tym jego ukierunkowanie widoczne „gołym okiem".

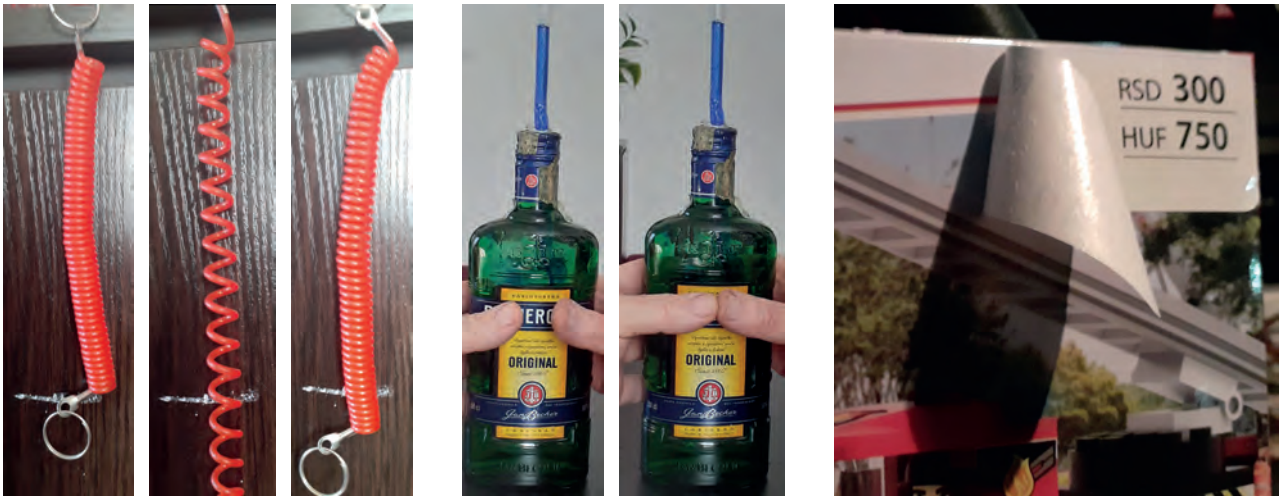
Ciekłe kryształy to też długie łańcuchy, które ustawiają się odpowiednio w polu elektrycznym. Wyświetlacze telefonów komórkowych do niedawna działały w oparciu o tego rodzaju „ciekłe kryształy", zob. ryc. 6. Uwaga: „szykowne" okulary przeciwsłoneczne (jak np. okulary policjantów z Kalifornii) działają jak filtry polaryzacyjne: łatwiej prowadzi się samochód, bo okulary tłumią światło spolaryzowane, np. nieba lub odbić w kałużach. Ale na stacji kolejowej wyświetlacze rozkładów jazdy (takie szaro-czarne) działają (lub raczej działały) w oparciu o ciekłe kryształy: kolega fizyk z Poitiers nie zauważył odjazdu pociągu do Londynu, bo zapomniał, że ma na nosie polaryzacyjne okulary.

Na tym samym zdjęciu (ryc. 1.16, z naszego „Poręcznika do fizyki" [10]) pokazujemy metal z pamięcią kształtu. Zwijamy drucik w pogiętą spiralę, podgrzewamy zapalniczką i drut „sam się" prostuje. Zagadka?

Drut ten, to specjalny stop, 50/50 Ni/Ti, tzw. NiTinol. W artykule o ciałach stałych mówiliśmy o różnych postaciach krystalicznych stali: sześcianów lub wydłużonych prostopadłościanów (tzw. ferryt lub martenzyt). Stal hartowana jest dlatego „oporna" na zginanie, bo martenzyt tworzy długie igły. Otóż nitinol też ma strukturę martenzytu. Zginanie drutu nie deformuje kryształów martenzytu, ale je przesuwa. Podgrzanie powoduje powrót kryształów na poprzednie miejsca. Ale co to znaczy „poprzednie



Ryc. 7. *(a) Mikrostruktura stopu z pamięcią kształtu, NiTi: igły martenzytu i skupiska austenitu [11]. (b) Zginanie powoduje przesuwanie się igieł, ale nie ich deformację. Źródło: Nitinol Devices and Components, http://www.nitinol.com/images/3slide3.gif (dostęp VIII 2005)*



Ryc. 8. *(a, b) Dwa doświadczenia z ciałami stałymi. (a) Polimer, który wykazuje histerezę kształtu: sprężyna rozciągnięta do 4-krotnej długości, po usunięciu siły potrzebuje kilkunastu sekund, aby wrócić do pierwotnego rozmiary (środkowa fotografia zrobiona 3 sekundy po usunięciu siły rozciągającej). (b) Sprężystość szkła. Płaska butelka o pojemności 500 cm^3, ściśnięta „z całej siły" dwoma kciukami zmniejsza swą objętość o około 0,5 cm^3. Dla lepszej wizualizacji warto użyć węższej słomki. Idea: mgr Hieronim Ratajczak. Foto: M. Karwasz, kciuki GK. (c) Klej to też ciecz nie-newtonowska: zrywając etykietę z pudełka z zabawkami należy ciągnąć powoli – wówczas klej „płynie" pod wpływem niewielkiej siły a papier nie zrywa się (= kolejna kompetencja praktyczna).*

miejsca"? To te, które zajęły kryształy w trakcie pierwotnego formowania (prostego) drutu, czyli w 450°C. Niby ciało stałe, a kształt swój zmienia.

5. „Ciecze nie-newtonowskie"

Młodzież, szczególnie ta nieco starsza, na pokazach interaktywnych, zobaczywszy odbijającą się „silly putty" (rys. 6c) wymienia jednym tchem: ciecz nie-newtonowska. Tak jakby Newton był specjalistą od plastyczno – sprężysto – kruchych silikonowych polimerów. Samo pojęcie niewiele nam mówi. Newton rzeczywiście zdefiniował lepkość cieczy (pisaliśmy o tym w [3]). Ale te dziwne polimery, odkryte przypadkowo i nadal bez jasnych zastosowań, należałoby raczej nazwać: ciałami stałymi nie-Hooke'a. Dlaczego?

W artykule o ciałach stałych pokazywaliśmy odkształcenie (np. wydłużenie) ciała stałego w zależności od przyłożonej siły. W odpowiednio małych zakresie sił (a w zasadzie „naprężeń") wszystkie ciała stałe, łącznie z „przeżutą" gumą do żucia są sprężyste. Ale nawet stal (niskowęglowa) przy dużych naprężeniach zaczyna „płynąć", czyli wydłużać się bez zwiększania siły. To co odróżnia plastyczną stal od silly putty to zależność własności plastycznych od szybkości odkształcenia. Ale i szklanka nie pęknie, jeśli będziemy ją ściskać powoli, rys. 8b. Innymi słowy, prawo Hooke'a, jak cała Fizyka, jest jedynie modelem: bardzo dobrze stosującym się zazwyczaj, ale nie zawsze.

Ryc. 9. *Ciecze o różnej lepkości. (a) Superlepka ciecz w klepsydrze tworzy „smarki", leje, wiry, bąble. (b) Farba emulsyjna nie powinna ściekać z pędzla, a pod wałkiem winna stawać się płynna, aby wypełnić nierówności ściany. (c) Tylko prawdziwa mozzarella „ciągnie" się po wyjęciu z pieca. Foto (i pizza): Maria Karwasz.*

Ryc. 10. (a) Pianka na kawie to ciecz lepko-elastyczna. (b) Ruchome piaski (w prawym dolnym rogu jeziora) to niby-ciecz reo-pektyczna: twarde po postawieniu na nich stopy, a grząskie, kiedy próbujemy ją wyciągnąć. Lago Lamar, Trento, Włochy. Foto Maria Karwasz.

Otóż te „ciecze nie-newtonowskie" to ciała, których własności sprężyste czy plastyczne zależą nie tylko od wartości przyłożonego naprężenia, ale też *szybkości* zmian tego naprężenia. I tu pojawia się całe bogactwo jakby dodatkowych stanów skupienia: dziwne gumy, kukurydziany krochmal, ruchome piaski, ketchup a także krzepnąca krew i farba emulsyjna do malowania ścian. Ketchup, przy stole, może być obiektem towarzyskich konfliktów: pierwszy użytkownik musi go nieźle wytrząsnąć, ale kolejny zaleje pomidorowym sosem siebie i sąsiada. Farba emulsyjna nie powinna ściekać z wałka, ale przyciśnięta do ściany ma w nią plastycznie wnikać, ryc. 9b.

Glina, błoto to też przykłady tego „skrzyżowania" ciała stałego z cieczą: wie o tym każdy, kto się pośliznął. Zresztą, w artykule o ciałach stałym [4] mówiliśmy, że glina jest chemicznie podobna do piasku, ale ułożona w formie ślizgających się płytek, szczególnie, jeśli zwilżona wodą.

A pianka z mleka w filiżance cappuccino (ryc. 10a)? Niby ciecz, ale zachowuje swój kształt, a nawet jest elastyczna. Angielska wikipedia [8] nazywa ją cieczą lepko-elastyczną. Z kolei maź w stawach (tzn. w połączeniach kości) ta sama wikipedia nazywa cieczą reo-pektyczną – jej lepkość rośnie w miarę mieszania lub potrząsania. Materiały reopektyczne stosuje się w kamizelkach kulo-odpornych i ochraniaczach dla sportowców. Innym przykładem z wikipedii jest rozmieszany gips (wciska się go szpachelką w szczeliny) lub „atrament" w drukarkach, który jest cieczą, ale musi zastygnąć na kartce.

Przeciwieństwem są materiały, które stają się rzadsze (tzn. mniej lepkie) w trakcie mieszania. Najbardziej niebezpiecznym przykładem są tzw. ruchome piaski – pozornie stabilne, ale nagle zapadające się przy próbach poruszenia się. Co gorsza, nogi w nich nie grzęzną, dopóki nie próbujemy się wydostać: wrażenie przerażające. Na ryc. 10b pokazujemy jezioro we włoskich Dolomitach, gdzie przy jednym z brzegów takie piaski występują: drobny wapienny muł z piaskiem naniesionym przez spływające z gór strumienie. Podobną strukturę ma zaprawa murarska: „ostry piasek", wapno i nieco cementu. Murarz czuje w ręce, że trzeba tynk zamieszać kielnią, przed narzuceniem go na ścianę. Fizyk powie, że zamieszanie zmniejsza lepkość (dynamiczną?) zaprawy.

Do tej samej klasy, niby-cieczy, stających się coraz rzadszymi (czyli mniej lepkimi) w miarę mieszania należy jogurt, masło orzechowe, dżemy. Są to wszystko mieszaniny (organicznych) cieczy i rozdrobnionych składników stałych. Wybitny fizyk angielski, Tom McLeish [13] dodaje do tej listy kisiel i ciągnący się ser na pizzy (fig. 9c, tylko mozzarella, łatwo po tym poznać pizzę „podrobioną"). Ich prawie stały stan skupienia wynika z obecności długich łańcuchów cząsteczek (peptydów), które łączą się końcami. Mieszanie te więzy rozrywa. To zjawisko, „tiksotropii", polska wikipedia nazywa pamięcią cieczy. Przypomnijmy to sobie w trakcie smarowania chleba na śniadanie.

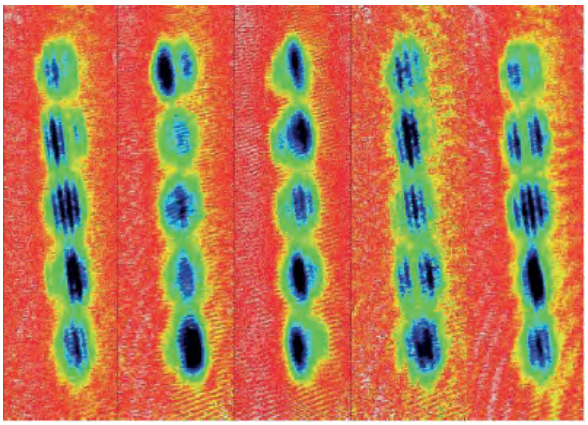
Jak pokazaliśmy w artykule o cieczach [3], różnego rodzaju „slime" czy „gluty" to ulubione zabawy dzieci: dają się wyciągać, przeciągać, wygniatać. Pedagogicznie powiemy, że te zabawy oddają dziecięcą chęć kształtowania świata własnymi rękoma, mimo że sama nazwa „slime", według słownika języka angielskiego oznacza zarówno śluz ryb i ślimaków jak śmierdzące błoto.

6. Kondensat Bosego-Einsteina

I wreszcie ostatni (znany na dziś), egzotyczny stan materii – kondensat Bosego Einsteina, za który przyznano już kilka nagród Nobla. Był on kilkakrotnie opisywany w „Fizyce w Szkole" [14]. Jest to rozrzedzony gaz, ale w ultra-niskich temperaturach. Ale nie jest to dostateczne wyjaśnienie.

Elektrony, atomy, a nawet piłkę tenisową możemy opisywać jako obiekty „kwantowe", tzn. nie za pomocą praw fizyki klasycznej, ale poprzez równanie Schrödingera. Określenie „możemy opisywać" jest, jak zwrócił mi uwagę wielki fizyk teoretyk, prof. Lev Pitajewski, niedokładne. Równanie Schrödingera mówi, że jeśli dokonamy pomiaru położenia (obiektu kwantowego), to prawdopodobieństwo uzyskania określonego wyniku będzie zgodne z tym równaniem. Innymi słowy, to nie „elektron jest opisany", ale jego „ruch jest opisany" przez to równanie.

Z rozwiązania równania Schrödingera dla atomu wodoru wiemy, że nie wszystkie orbity elektronu są możliwe, innymi słowy: że stany elektronu są skwantowane. I trzeci element układanki dla zrozumienia istoty kondensatu Bosego-Einsteina to tzw. statystyki kwantowe. Z nie do końca jasnych względów, dwa światy cząstek, tych o spinie połówkowym (jak elektrony) i o spinie całkowitym (jak



Rys. 11. (a) Profesor Lev P. Pitajevski, twórca równania opisującego kondensat Bosego-Einsteina, w trakcie (urodzinowej) kolacji wyjaśnia sens mechaniki kwantowej (foto Maria Karwasz, 2003). (b) Interferencja „fal materii" w kondensacie Bosego-Einsteina, sekwencja czasowa spadających „kropli" kondensatu w doświadczeniu FAMO UMK [15].

fotony), są odmienne. Każdy elektron zajmuje inny stan kwantowy w atomie: stąd orbitale atomowe a z nich cała chemia a z chemii życie. Fotony inaczej: starają się zająć ten sam stan kwantowy, stłoczone jak pingwiny na Antarktydzie. Stąd mamy laser, czyli źródło wielu, identycznych fotonów. „Ten sam stan" oznacza stan o najniższej energii.

W normalnych warunkach (tzn. temperaturach) energia ruchów termicznych jest na tyle duża, że delikatnych efektów statystyk kwantowych nie obserwujemy. Ale w temperaturach rzędu pojedynczych μK efekty kwantowe stają się widoczne. Atomy o spinie całkowitym (łącznie jądra i elektronów), jak izotop rubidu ^{87}Rb, umieszczone w magnetycznej pułapce w przestrzeni kilku milimetrów, w temperaturze 100 nK – zajmują ten sam stan kwantowy. Innymi słowy, cały zbiór (na ogół miliona atomów) zachowuje się (tzn. porusza) jak jeden obiekt: kondensat Bosego-Einsteina. Jest to przy tym obiekt opisany tzw. równaniem Grossa-Pitajewskiego, przypominającym to Schrödingera. Czyli – jest to jakby fala. A jeśli fala, to powinniśmy obserwować interferencję dwóch kondensatów. Na rys. 11, obok zdjęcia z (prywatnego) wykładu prof. Pitajewskiego umieszczamy obraz interferencji fragmentów kondensatu uzyskany w laboratorium fizyki atomowej FAMO UMK.

Kondensat, według słów jego twórców, to makroskopowy obiekt kwantowy. Jako stan skupienia byłby on skrzyżowaniem bardzo rozrzedzonego gazu z uporządkowanym kryształem. Dlaczego stany kwantowe atomów dość odległych od siebie są skorelowane? Bo fale de Broglie'a opisujące ruch tych atomów mają podobne długości, co odległości między atomami, rzędu mikrometrów.

7. Podsumowanie – żart

Na koniec żart, ponownie w temacie klasyfikacji. Gdzieś w środku Francji, chyba w okolicach Montluçon, na dużym rondzie przed miastem, strzałka w jedną stronę wskazuje „Toutes Directions" (wszystkie kierunki) a następna „Autres Directions" (pozostałe kierunki). Podobna strzałka widnieje na drodze z Kudowy w kierunku Pragi: na rozwidleniu strzałka w prawo wskazuje České Budějovice a w lewo – České Budějovice. Podział materii na stany skupienia też jest nieco sztuczną klasyfikacją. Płomień świecy, odchylający się w polu elektrycznym [16] to jeszcze gorący gaz czy już słabo zjonizowana plazma? „Silly putty" to nie-newtonowska ciecz czy nie-hookowe ciała stałe?

Bez wątpienia, w zestawie dydaktycznym każdego nauczyciela powinny się znaleźć i kawałki polnych kamieni, i sparciała gumka aptekarska, i popękana ze starości plastikowa doniczka. W dzisiejszym, wirtualnym świecie, odwołanie się do rzeczywistości ponownie przywraca fizyce należną jej rolę w szkolnej dydaktyce.

Ile jest stanów skupienia? Wszystkie możliwe, a pewno i jeszcze więcej.

Wersje internetowe artykułów znajdzie Czytelnik na stronie: http://dydaktyka.fizyka.umk.pl/nowa_strona/?q=node/760

Rys. 12. Nie zdążyliśmy zrobić zdjęcia na skrzyżowaniu w Montluçon ani w Českich Budějovicach. To pochodzi z Internetu. Ile jest stanów skupienia? Wszystkie!

[1] G. Karwasz, Plazma, Fizyka w Szkole 1/2019
[2] G. Karwasz, W. Krychowiak, Gazy, Fizyka w Szkole 1/2020
[3] G. Karwasz, K. Wyborska, Ciecze, Fizyka w Szkole 2/2020
[4] G. Karwasz, Ciała stałe, Fizyka w Szkole 3/2021
[5] G. Karwasz, Na ścieżkach fizyki współczesnej, http://dydaktyka.fizyka.umk.pl/Wystawy_archiwum/z_omegi/index-pl.html
[6] G. Karwasz, Dwie bańki i już lato, Foton 113/2011
[7] G. Karwasz i in., Fizyka i zabawki, http://dydaktyka.fizyka.umk.pl/zabawki1
[8] Vinh Nguyen, Virginia Tech, https://www1.phys.vt.edu/~vinhnq/res_salts.html
[9] G. Karwasz, Eur. J. Phys. D. 37 (2006) 153
[10] G. Karwasz i in. Toruński po-ręcznik do fizyki, Wyd. UMK, 2012
[11] M. Losertová i in., IOP Conf. Series: Materials Science & Eng. **266** (2017) 012008
[12] https://en.wikipedia.org/wiki/Non-Newtonian_fluid
[13] T. McLeish, Faith & Wisdom in Science, Oxford 2014
[14] M. Zawadzki, Ultrazimne atomy od kuchni, Fizyka w Szkole 3/2019
[15] M. Witkowski i in., Phys. Rev. A 88 (2013) 025602
[16] G. Karwasz, M. Sadowska, Stara poczciwa maszyna elektrostatyczna, Fizyka w Szkole, 5/2011
[17] https://qph.fs.quoracdn.net/main-qimg-1aa63bbed272de04ca8759f612f666cd-lq