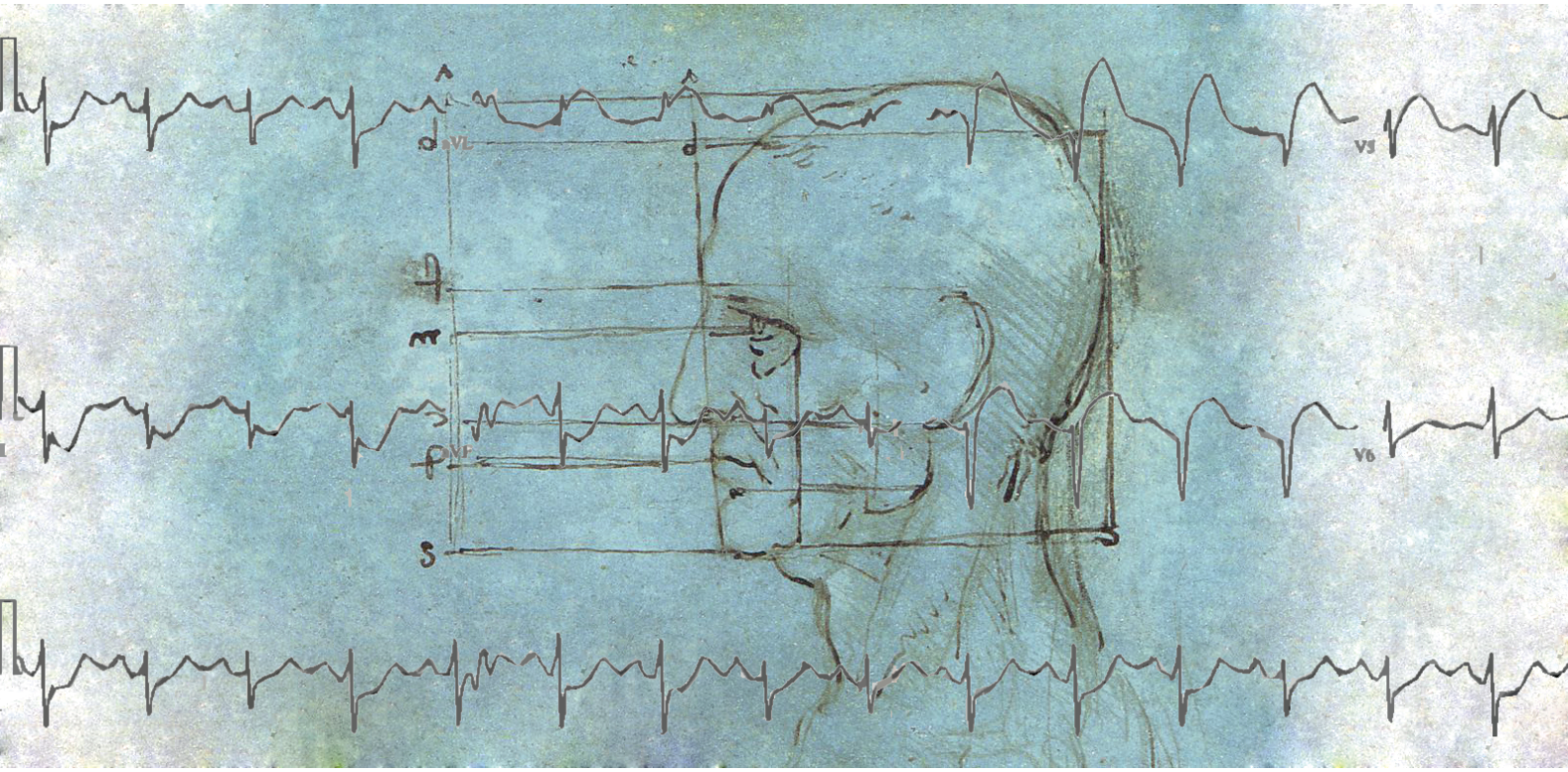


Podstawy fizyki dla fizyki medycznej II

wykład

Piotr Bojarski, Małgorzata Borowiak

Gdańsk, 2012

Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki
Uniwersytetu Gdańskiego

Skrypt powstał w ramach projektu „Kształcimy profesjonalistów – kompleksowy program kształcenia skierowany do studentów, absolwentów oraz studentów niepełnosprawnych Uniwersytetu Gdańskiego” współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach środków Europejskiego Funduszu Społecznego.

KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIWERSYTET GDAŃSKI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY

Podstawy fizyki dla fizyki medycznej II

prof. dr hab. Piotr Bojarski

Program semestralny wykładu i ćwiczeń

Temperatura i jej pomiar
Wzmianka o wpływie temperatury na biomolekuły i żywe organizmy
Model gazu doskonałego
Prawa gazów doskonałych
Energia wewnętrzna
Ciepło a praca
I zasada termodynamiki
Pojemność cieplna
Procesy: izochoryczny, izobaryczny, izotermiczny i adiabatyczny
Ciepło właściwe

Kinetyczna teoria gazów
Podstawowe prawo kinetycznej teorii gazów
Prawo rozkładu prędkości cząsteczek
Wzór barometryczny i eksperyment Perrina
Średnia droga swobodna
Zasada ekwipartycji energii
Teoria pojemności cieplnej gazów
Zjawiska transportu w gazach

Cykl Carnota
Procesy odwracalne i nieodwracalne
II zasada termodynamiki
Entropia
Energia swobodna
Fluktuacje i ruchy Browna

Gazy rzeczywiste
Oddziaływania międzycząsteczkowe w fazie gazowej
Równanie Van der Waalsa
Izotermy gazów rzeczywistych
Przejścia fazowe
Efekt Joule'a-Thomsona
Skraplanie gazów
Ciśnienie atmosferyczne

Ciecze: budowa i wybrane właściwości fizyczne
Hydrostatyka
Prawo Archimedesa
Dyfuzja w cieczach
Tarcie wewnętrzne
Napięcie powierzchniowe
Związki powierzchniowo czynne
Adsorpcja
Włoskowatość
Menisk wklęsły i wypukły
Para nasycona
Zjawiska parowania i wrzenia

Budowa i wybrane własności ciał stałych
Ciała krystaliczne i bezpostaciowe
Rozszerzalność cieplna
Przewodnictwo cieplne i ciepło właściwe ciał stałych
Przemiany fazowe w ciałach stałych

Elementy mechaniki cieczy i gazów
Przepływ cieczy
Równanie ciągłości i równanie Bernoulliego
Przepływ cieczy w rurze
Ruch ciał w cieczach
Dyfuzja molekuł w membranach biologicznych
Fizyczne aspekty obiegu krwi
Ciśnienie krwi i zależność od czynników zewnętrznych.

Fale w ośrodkach sprężystych
Fale mechaniczne
Fale podłużne i poprzeczne
Prędkość fazowa fal sprężystych
Równanie fali płaskiej
Propagacja energii
Zasada Huyghensa
Superpozycja i interferencja
Fale stojące

Elementy akustyki
Podstawowe własności fal dźwiękowych
Efekt Dopplera
Źródła dźwięku
Ultradźwięki i infradźwięki
Fala uderzeniowa
Wytwarzanie i detekcja dźwięku przez człowieka – struny głosowe i ucho
Wpływ dźwięku na żywe organizmy
Zastosowanie ultradźwięków w medycynie – zasada działania USG

Podstawy termodynamiki i fizyki cząsteczkowej

1. Komentarz ogólny: fizyka cząsteczkowa jest związana z fizyką budowy materii. Ciała składają się z atomów i cząsteczek znajdujących się w bezładnym ruchu cieplnym (teoria cząsteczkowo-kinetyczna). Liczne potwierdzenia np.: zjawiska dyfuzji czy ruchy Browna.
2. Komentarz : Oddziaływania w gazach , cieczach i ciałach stałych.
3. Komentarz: Ruch cząstek można badać metodami statystycznymi lub termodynamicznymi.

Termodynamika zajmuje się warunkami przemiany różnych rodzajów energii i opisuje te przemiany ilościowo. Trzy zasady termodynamiki tworzą zespół praw umożliwiających opis własności ciał makroskopowych w różnych warunkach.

Zespół rozpatrywanych ciał wymieniających energię nazywa się *układem termodynamicznym*.

Stan układu termodynamicznego określa się przez podanie wszystkich wielkości (parametrów termodynamicznych) charakteryzujących fizyczne własności układu. Są to np. *temperatura, pojemność cieplna, gęstość.*

Stany 2 układów różnią się, jeśli nawet jeden z parametrów termodynamicznych je charakteryzujących jest inny.

Stan układu jest *stacjonarny* jeśli wartości parametrów termodynamicznych nie zmieniają się w czasie.

Stan stacjonarny jest zrównoważony, jeśli jego niezmienność w czasie nie jest uwarunkowana zachodzeniem procesów termodynamicznych z udziałem ciał zewnętrznych wobec danego układu. Stan zrównoważony układu jest jednoznacznie zdefiniowany przez skończoną liczbę parametrów termodynamicznych zwanych parametrami stanu.

Najważniejsze parametry stanu: *gęstość* (lub objętość jednostki masy danej substancji), *ciśnienie* i *temperatura*.

Związek między tymi trzema parametrami nazywa się równaniem stanu:

$$f(p, v, T) = 0 \tag{1.01}$$

Gaz dokonały

Jest to taki gaz, w którym oddziaływania międzycząsteczkowe są do zaniedbania (nie występują). Zderzenia cząsteczek gazu doskonałego mają charakter doskonale sprężysty a rozmiary cząsteczek są bardzo małe.

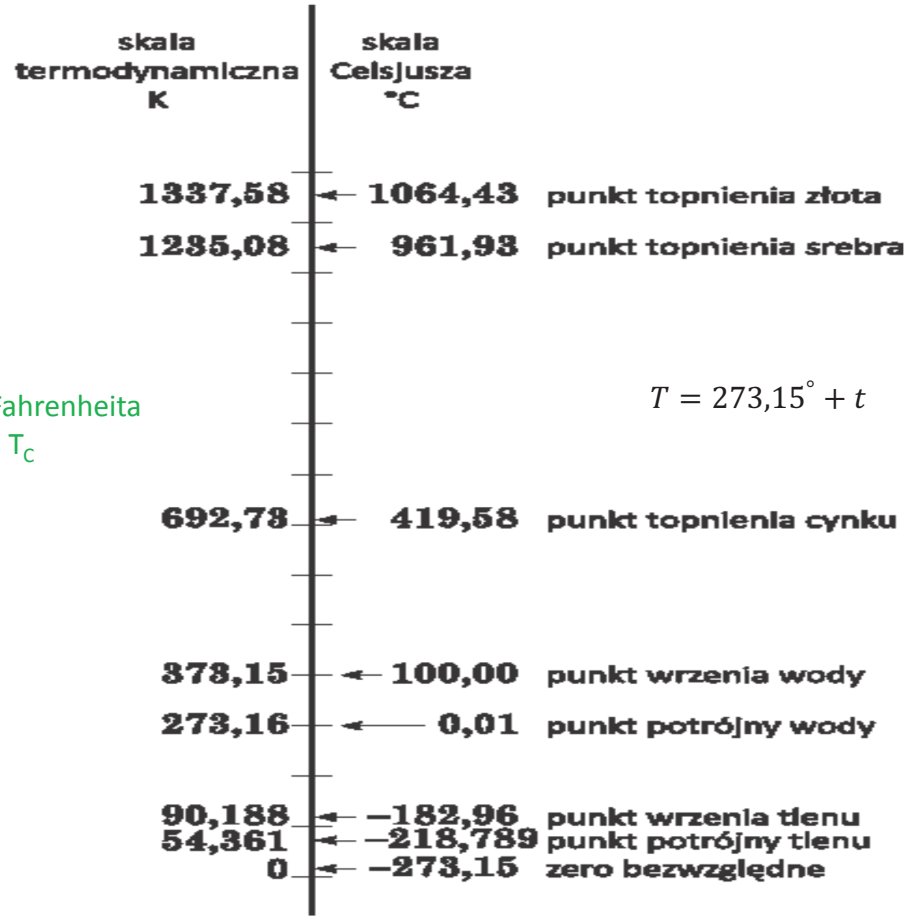
Gazy rzeczywiste przy niewielkich ciśnieniach i niezbyt niskich temperaturach zachowują się w sposób zbliżony do gazów doskonałych (np. hel przy ciśnieniu atmosferycznym w T = 293 K).

Ciśnienie – wielkość liczbowo równa sile działającej na jednostkę powierzchni prostopadle do tej powierzchni:

$$p = \frac{dF_n}{dS} \tag{1.02}$$

Jeśli p = *const* na całej powierzchni S, to:

$$p = \frac{F_n}{S} \tag{1.03}$$



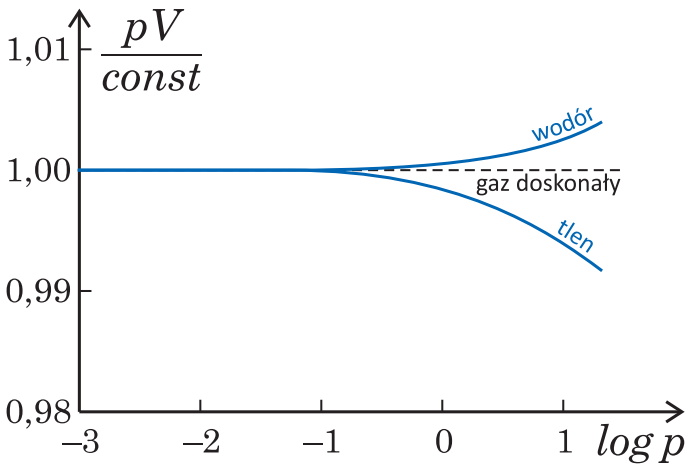
$$T = 273{,}15^{\circ} + t$$

…A Skala Fahrenheita
T_F=32+9/5 T_C

Boyle i Mariotte ustalili w wyniku serii doświadczeń następujące prawo dotyczące gazów doskonałych:

$$pV = \text{const} \tag{1.04}$$

Gazy rzeczywiste o niewielkiej gęstości także spełniają dobrze to prawo.
Rysunek poniżej przedstawia zachowanie wybranych gazów (wodoru i tlenu) w związku z tym prawem i odstępstwa od niego w zakresie wysokich ciśnień:



Z kolei Gay-Lussac uogólnił swoje obserwacje dotyczące związku ciśnienia i temperatury na następujące prawo:

$$p = p_0(1 + \alpha_p t) \tag{1.05}$$

gdzie p_0 oznacza ciśnienie gazu w temperaturze t = 0°C.

Podobny związek zaproponowano dla objętości i temperatury:

$$V = V_0(1 + \alpha_v t) \tag{1.06}$$

V_0 objętość gazu w temperaturze t = 0°C

Ostatnie 2 wzory dla danej masy gazu doskonałego można także zapisać z wykorzystaniem skali Kelvina:

$$p = \alpha p_0 \left(\frac{1}{\alpha} + t\right) = \alpha p_0 T \tag{1.07}$$

$$V = \alpha V_0 \left(\frac{1}{\alpha} + t\right) = \alpha V_0 T \tag{1.08}$$

$$\alpha = (1/273{,}15)\ \mathrm{deg}^{-1} \tag{1.09}$$

Bazując na prawach *Boyle'a-Mariotte'a* i *Gay-Lussaca* otrzymać można równanie *Clapeyrona*:

$$\frac{pV}{T} = \mathrm{const} \tag{1.10}$$

albo

$$pV = CT \tag{1.11}$$

C – stała gazowa zależna m.in. od masy i składu chemicznego gazu.

Objętość masy M gazu można wyrazić jako:

$$V = Mv \tag{1.12}$$

v – objętość właściwa gazu. Stąd

$$pMv = CT \tag{1.13}$$

lub

$$pv = \frac{C}{M}T = BT \tag{1.14}$$

gdzie $B = C/M$

Stała gazowa na jednostkę masy (*stała gazowa właściwa*).

Kilogramocząsteczka (kilomol, kmol) to taka ilość substancji, której masa wyrażona w kilogramach odpowiada liczbowo jej ciężarowi cząsteczkowemu μ $(M = \mu)$.

Analogicznie definiuje się gramocząsteczkę lub mol. Jest to ilość substancji której masa w gramach jest równa masie cząsteczkowej. Liczba cząsteczek w 1 kmolu:

$$N_A = \frac{\mu}{m} \tag{1.15}$$

Dla dwóch różnych substancji zachodzi więc:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{\mu_2}{\mu_1}\ oraz \tag{1.16}$$

$$N_A = \frac{\mu}{m} = \mathrm{const} \tag{1.17}$$

$$(N_A = 6{,}023 \cdot 10^{26}\ 1/\mathrm{kmol}) - liczba\ Avogadro \tag{1.18}$$

Ponieważ $v = V_0/\mu$ to:

$$\frac{pV_0}{T} = \mu B = R \tag{1.19}$$

Albo też

$$pV_0 = RT \tag{1.20}$$

R oznacza stałą gazową na kmol gazu. Stała ta jest jednakowa dla wszystkich gazów i nazywa się ja też uniwersalną stałą gazową. W różnych układach jednostek wynosi ona:

$$R = \frac{22{,}415 \cdot 1{,}0132 \cdot 10^5}{273{,}15}\frac{\mathrm{N \cdot m}}{\mathrm{kmol \cdot deg}} = 8{,}31 \cdot 10^3 \frac{J}{\mathrm{kmol \cdot deg}} = 848\frac{\mathrm{kG \cdot m}}{\mathrm{kmol \cdot deg}} = \\ = 1{,}99\frac{\mathrm{kcal}}{\mathrm{kmol \cdot deg}} = 0{,}0821\frac{m^3 \cdot \mathrm{atm}}{\mathrm{mol \cdot deg}} \tag{1.21}$$

$$R = 8{,}31 \cdot 10^7 \frac{\mathrm{erg}}{\mathrm{mol \cdot deg}} \tag{1.22}$$

$$R = 0{,}0821\frac{\mathrm{1atm}}{\mathrm{mol \cdot deg}} \tag{1.23}$$

Dla M kilogramów gazu ($\frac{M}{\mu}$ kilomoli) całkowita objętość gazu wynosi: $V = (M/\mu)V_0$ i mamy:

$$pV_0\frac{M}{\mu} = \frac{M}{\mu}RT \tag{1.24}$$

lub

$$pV = \frac{M}{\mu}RT \tag{1.25}$$

Jest to najbardziej ogólna postać równania stanu gazu doskonałego. Można stąd wyznaczyć gęstość gazu:

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{p\mu}{RT} = \frac{p}{BT} \tag{1.26}$$

Wprowadźmy jeszcze (ważną) stałą Boltzmanna k:

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8{,}31 \cdot 10^3 \ \frac{J}{\mathrm{kmol \cdot deg}}}{6{,}02 \cdot 10^{26}\frac{1}{\mathrm{kmol}}} = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\frac{J}{\mathrm{deg}} \tag{1.27}$$

Wtedy:

$$p = \frac{kN_A}{V_0}T = kn_0T \tag{1.28}$$

przy czym

$$n_0 = N_A/V_0 \tag{1.29}$$

jest liczbą cząsteczek w jednostce objętości gazu.

Energia wewnętrzna

Całkowita energia układu:

$$E = E_k + E_p + U \tag{1.30}$$

Na energię wewnętrzną składa się:

1) Energia kinetyczna ruchu postępowego i obrotowego cząsteczek
2) Energia potencjalna związana z oddziaływaniem międzycząsteczkowym
3) Energia kinetyczna i potencjalna ruchów oscylacyjnych (drgających) atomów w cząsteczce wokół położeń równowagi
4) Energia powłok elektronowych w atomach i jonach
5) Energia wewnątrzjądrowa

Określony stan układu oznacza znajomość energii wewnętrznej układu i jej części składowych. Dwa stany układu są identyczne jeśli ich energia wewnętrzna U jest jednakowa.
Istotne jednak w termodynamice są zmiany energii wewnętrznej przy przejściu układu od jednego do drugiego stanu.
Wygodnie jest przyjąć, że energia wewnętrzna układu U = 0 przy T = 0 K.
W dalszym ciągu tego wykładu mówiąc o energii wewnętrznej układu będziemy rozważać tylko energię ruchu cieplnego cząsteczek i ich wzajemną energie potencjalną. W przypadku gazów doskonałych z definicji pomijać będziemy także i tą ostatnią składową energii potencjalnej. Będziemy rozważać takie zjawiska przy których energią wewnątrzjądrowa czy powłok elektronowych nie zmienia się.

Praca i ciepło.
Praca związana jest z procesem przekazywania ruchu, mówimy o niej gdy zachodzi zmiana stanu układu. Praca wykonana przez układ w jakimś procesie jest miarą zmiany jego energii w tym procesie. Wykonanie pracy jest więc formą przekazywania energii.
Energia może być przekazywana między ciałami w postaci pracy (energia uporządkowanego ruchu jednego z ciał przechodzi w energie uporządkowanego ruchu drugiego z ciał lub jego części). Może być tez przekazana poprzez wymianę energii między chaotycznie poruszającymi się cząsteczkami ciał, przy czym kosztem przekazanej tak ciału energii towarzyszy zwiększenie energii wewnętrznej ciała. Tę formę przekazywania energii w termodynamice nazywa się ciepłem. Np. przy kontakcie ciała cieplejszego i chłodniejszego szybciej poruszające się cząsteczki ciała cieplejszego przekazują część swojej energii kinetycznej w zderzeniach cząsteczkom ciała chłodniejszego. Prowadzi to to zwiększenia energii wewnętrznej ciała chłodniejszego oraz zmniejszenia energii wewnętrznej ciała cieplejszego. Proces trwa aż do wyrównania temperatur obu ciał.

W praktyce pojęcia „pracy" i „ ciepła" można rozumieć dwojako: albo jako formy przekazywania energii albo też jako ilości przekazanej energii.

Ciepło jest formą przekazywania energii, nie można jednak mówić, że jest postacią energii.

Okazuje się, że jeśli zmieniamy stan 1 układu na stan 2 poprzez dostarczanie ciepła to należy dostarczyć różnych ilości ciepła by osiągnąć stan 2 jeśli będziemy przechodzić od stanu 1 do 2 przez inne stany pośrednie. Zatem ciepło nie jest funkcją stanu.

Ciepło i praca nie są równoważnymi formami przekazywania energii.

Wykonanie pracy nad układem prowadzić może do zwiększenia dowolnego rodzaju jego energii (wewnętrznej, potencjalnej, kinetycznej) natomiast dostarczenie ciepła do układu daje zwiększenie tylko jego energii wewnętrznej.

Często w praktyce przy doprowadzaniu ciepła do układu przekształcamy dodatkowo w części ruch chaotyczny cząsteczek na ruch uporządkowany (np. maszyny cieplne).

Inny przykład: ogrzewanie pręta metalowego: zwiększeniu energii wewnętrznej pręta towarzyszy jego wydłużenie (zostaje wykonana praca).

Okazuje się, że ciepło zamienia się w pracę lub praca w ciepło zawsze w dokładnie odpowiednich ilościach, niezależnie od rodzaju przemiany. Jedna kaloria jest równoważna 4.18 J pracy (mechaniczny równoważnik ciepła).

$$J = 4{,}18\,\frac{J}{\text{cal}} = 4{,}18 \cdot 10^7\,\frac{\text{erg}}{\text{cal}} = 0{,}427\,\frac{\text{kG} \cdot \text{m}}{\text{cal}} \tag{1.31}$$

Odwrotność – Cieplny równoważnik pracy:

$$1/J = 0{,}239\ \text{cal}/J \tag{1.32}$$

Uwaga na jednostki!

Pierwsza zasada termodynamiki

Zmiana ΔE całkowitej energii układu przy jego przejściu z jednego stanu do drugiego równa jest sumie pracy wykonanej nad układem (straconej) i dostarczonego układowi ciepła:

$$\Delta E = L' + Q \tag{1.33}$$

W dalszym ciągu zajmiemy się tylko takimi układami dla których całkowita energia mechaniczna (potencjalna plus kinetyczna) jest stała, czyli $\Delta E = \Delta U$.

Jeśli z kolei praca jest wykonywana przez układ nad ciałami zewnętrznymi to zamiast (1.33) mamy:

$$Q = \Delta U - L' \text{ lub } Q = \Delta U + L, \text{ gdzie L=-L'} \tag{1.34}$$

Pierwsza zasada termodynamiki może być więc wyrażona też w formie:

Ciepło doprowadzone do układu jest wykorzystane na zwiększenie energii wewnętrznej układu i na wykonanie przez układ pracy przeciwko siłom zewnętrznym.

Szczególnie ważna jest sytuacja gdy układ działa okresowo (np. silnik) i ciało robocze (np. gaz) w wyniku zajścia pewnego procesu powraca do stanu wyjściowego. W tym przypadku

$$\Delta E = 0 \text{ i } \Delta U = 0 \tag{1.35}$$

Zatem:

$$L = Q. \tag{1.36}$$

Praca wykonana w jednym cyklu równa jest więc doprowadzonemu do niej ciepłu. Prowadzi to do kolejnego sformułowania I zasady termodynamiki:

Nie można zbudować silnika działającego periodycznie wykonującego pracę bez doprowadzenia do niego energii lub wykonującego pracę większą niż wynikałoby to z ilości doprowadzonej do niego energii. Nie można więc zbudować *perpetuum mobile* pierwszego rodzaju.

Dla bardzo małej zmiany stanu układu spowodowanej doprowadzeniem małej ilości ciepła i wykonaniem przez układ pracy elementarnej wzór (1.34) przedstawić można w postaci:

$$\delta Q = dU + \delta L \tag{1.37}$$

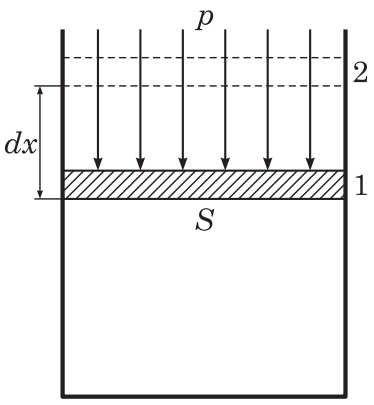
Proszę zwrócić uwagę na różnicę w oznaczeniu małych przyrostów w powyższym wzorze!
Energia wewnętrzna U jest funkcją stanu, Jeśli układ wraca do stanu wyjściowego, to całkowita zmiana jego energii wewnętrznej jest 0. Można to wyrazić jako tożsamość:

$$\oint dU \equiv 0 \tag{1.38}$$

δQ oraz δL nie są natomiast różniczkami zupełnymi.

Procesy termodynamiczne i praca

Niech gaz będzie zamknięty w cylindrze z ruchomym i nieważkim tłokiem o powierzchni S (rys.).



Niech na tłok działa tylko ciśnienie p. Początkowe parametry gazu:

p_1, v_1, T_1 oraz $p_1 = p$ (równowaga z otoczeniem). (1.39)

Dostarczając ciepło δQ do gazu powodujemy jego nagrzanie i wzrost ciśnienia. Tłok musi przesunąć się na odległość dx tak, aby ciśnienie gazu było z powrotem równe ciśnieniu zewnętrznemu p. Przy rozszerzaniu gaz wykonuje pracę:

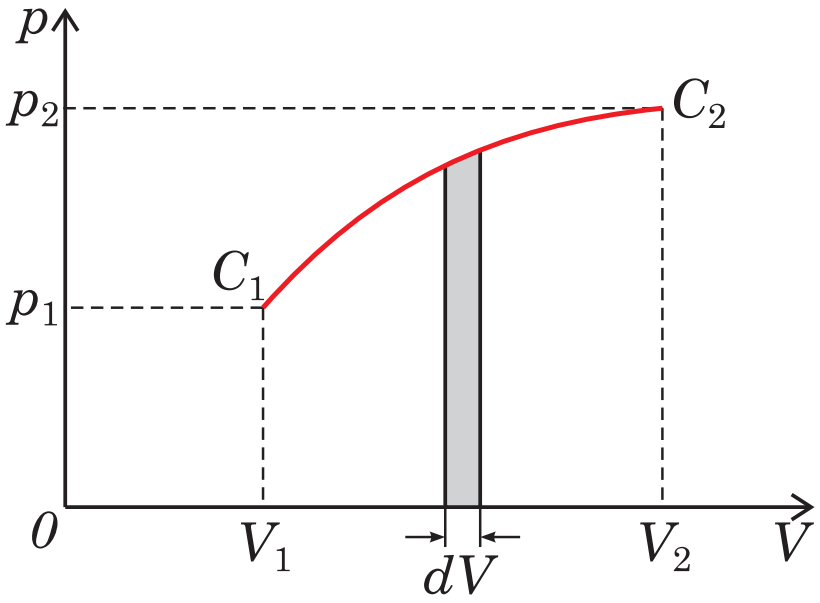
$$\delta L = pSdx = pdV, \tag{1.40}$$

przy czym $dV = Sdx$ (przyrost objętości gazu)

Dla jednostki masy gazu:

$$\delta L = pdv \tag{1.41}$$

Rozparzmy teraz wybrane relacje między procesami termodynamicznymi metodą graficzną. Metodą tą powinno się rozpatrywać tylko procesy zrównoważone (układ przechodzi przez kontinuum stanów bliskich równowagi z otoczeniem). Rozpatrzmy zależność $p(v)$ jak na wykresie:



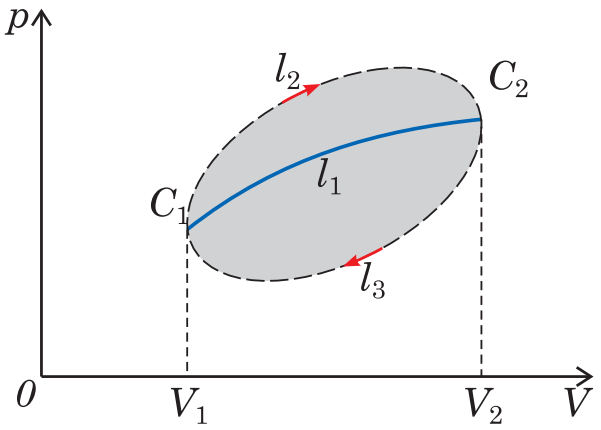
Punkty C_1 i C_2 odpowiadają stanowi początkowemu i końcowemu układu, zaś krzywa C_1C_2 odpowiada badanemu procesowi.

W przedstawionym przykładzie dotyczącym sprężania gazu nierównowagowość procesu nie jest istotna o ile prędkość ruchu tłoka jest znacznie mniejsza niż prędkość dźwięku w gazie i jeśli wymiary cylindra są niewielkie.

Z wykresu $p(v)$ wynika też graficzna interpretacja pracy elementarnej δL. Iloczyn pdv odpowiada zaznaczonemu polu na wykresie natomiast praca rozszerzania się gazu od C_1 do C_2 dana jest polem:

$$S_{v_1 c_1 c_2 v_2} = \int_{v_1}^{v_2} p dv \tag{1.42}$$

Oczywiście wielkość wykonanej pracy zależy też od drogi między C_1 a C_2 (rodzaju procesu termodynamicznego). Na rysunku poniżej za pomocą dwóch krzywych pokazano trzy różne prace wykonane przy przejściu od C_1 do C_2:



Widać, że $L_{l_2} > L_{l_1} > L_{l_3}$. Widać też, że praca po drodze zamkniętej jest różna od 0 i równa zaznaczonemu polu (do C_2 po l_2, do C_1 po l_3).

Z (1.34) wynika, że Q podobnie jak L są funkcjami zarówno początkowego i końcowego stanu ale też rodzaju procesu. Zależnie od rodzaju procesu termodynamicznego należy doprowadzić różne ilości ciepła by przejść od stanu 1 do stanu 2.

Ciepło właściwe

Ciepło właściwe c substancji to ilość ciepła potrzebna do ogrzania masy jednostkowej tej substancji o 1K:

$$c = \frac{\delta Q}{dT} \tag{1.43}$$

lub

$$\delta Q = cdT \tag{1.44}$$

Molowe ciepło właściwe C substancji to ilość ciepła potrzebna do ogrzania 1 kilomola tej substancji o 1K, zatem:

$$C = \mu c \tag{1.45}$$

μ *– masa cząsteczkowa substancji*

I zasadę termodynamiki można więc zapisać w postaci:

$$CdT = dU + \mu pdv \text{ (dla kilomola)} \tag{1.46}$$

$$cdT = du + pdv \text{ (dla jednostki masy)} \tag{1.47}$$

Tzw. „pojemność cieplna" zależy od rodzaju procesu termodynamicznego, nie jest więc ona charakterystyką wyłącznie samej substancji.

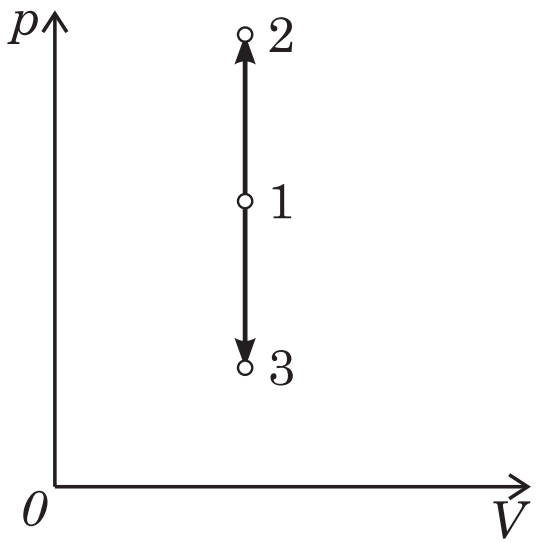
Izoprocesy

Izoprocesy to przemiany (najczęściej w gazach), w których jeden z trzech parametrów: p, v lub T jest stały podczas tego procesu.

Proces izochoryczny – przebiega bez zmiany objętości (właściwej). W tym przypadku $dv = 0$ *i gaz nie wykonuje pracy nad ciałami zewnętrznymi:*

$$\delta L = pdv = 0 \tag{1.48}$$

Rysunek poniżej przedstawia proces izochorycznego ogrzewania i oziębiania.



Z I zasady termodynamiki wynika, że ciepło dostarczone do gazu izochorycznie idzie w całości na zwiększenie energii wewnętrznej gazu: $\delta Q = du$. Zatem

$$du = c_V dT, \tag{1.49}$$

c_V – ciepło właściwe przy stałej objętości.

Jeśli przyjąć, że c_V nie zależy od temperatury to:

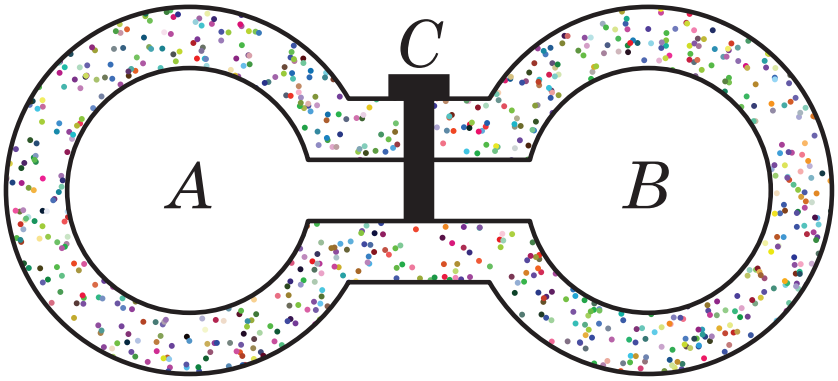
$$\Delta u = u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_V dT = c_V(T_2 - T_1) = c_V \Delta T \tag{1.50}$$

Dla dowolnej masy gazu M z (1.49) mamy:

$$dU = \frac{M}{\mu} C_V dT, \tag{1.51}$$

W przypadku gazu doskonałego (*) obowiązuje dla dowolnego procesu, stąd energia wewnętrzna jednostki masy gazu doskonałego zależy tylko od C_V i T.

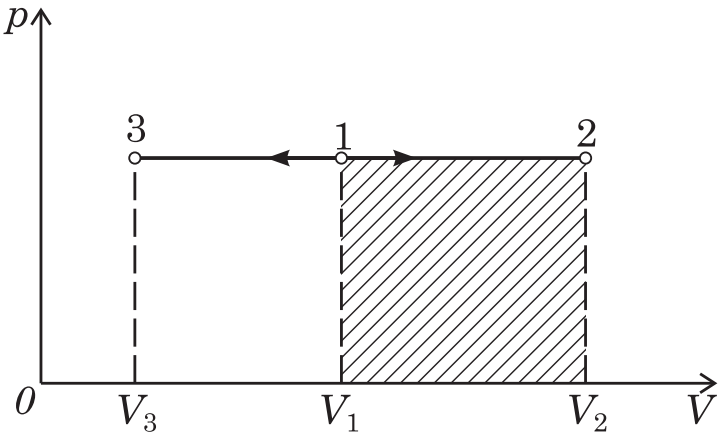
Twierdzenie to potwierdziły liczne doświadczenia, których ideę ilustruje rysunek:



Początkowo tylko w zbiorniku A znajduje się rozrzedzony gaz o temperaturze T_1 zbliżony własnościami do gazu doskonałego. W zbiorniku B jest próżnia. Zbiorniki A i B oraz rurka łącząca nie wymieniają ciepła z otoczeniem ($\delta Q = 0$). Po otwarciu kranu C gaz rozpręża się do całej objętości ($A + B$). Okazało się, że T_1 nie zmienia się oraz U = const. Istotnie, gaz nie wykonał pracy przeciw siłom zewnętrznym : $\delta L = 0$, a ponieważ także $\delta Q = 0$ to $dU = 0$ i $U = \text{const}$. Zatem energia wewnętrzna gazu doskonałego nie zależy od jego objętości właściwej.

Proces izobaryczny

Jest to proces zachodzący przy stałym ciśnieniu. Ilustrację tego procesu (rozszerzanie i zgęszczanie izobaryczne) przedstawia rysunek poniżej:



Ilość ciepła konieczna do ogrzania pewnej masy M gazu (o dT):

$$\delta Q = \frac{M}{\mu} C_p dT \tag{1.52}$$

Praca wykonana przez jednostkę masy gazu przy rozszerzaniu izobarycznym od stanu 1 do 2:

$$L = \int_{v_1}^{v_2} p dv = p(v_2 - v_1) \tag{1.53}$$

(por. pole zakreskowane na rys.)

Z I zasady termodynamiki mamy dla procesu izobarycznego (dla masy jednostkowej gazu doskonałego):

$$c_p dT = du + pdv \tag{1.54}$$

Ponieważ dla gazu doskonałego $du = c_V dT$ to:

$$c_p dT = c_V dT + pdv \ (**) \tag{1.55}$$

Wiemy, że dla masy jednostkowej gazu:

$$pv = \frac{R}{\mu} T \tag{1.56}$$

Dla p=const zróżniczkowanie obustronne daje:

$$pdv = \frac{R}{\mu} dT \tag{1.57}$$

Stąd (1.55) można zapisać w postaci:

$$\left(c_p - c_V\right) dT = \frac{R}{\mu} dT \tag{1.58}$$

lub

$$R = \mu\left(c_p - c_V\right) = C_p - C_V \tag{1.59}$$

Uniwersalna stała gazowa R jest więc różnicą molowego ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu i objętości (dla gazu doskonałego).

Wykorzystanie równania stanu gazu i ostatniego wzoru na pracę łatwo daje:

$$L = \frac{R}{\mu}(T_2 - T_1) \tag{1.60}$$

czyli

$$R = \frac{\mu L}{T_2 - T_1} \tag{1.61}$$

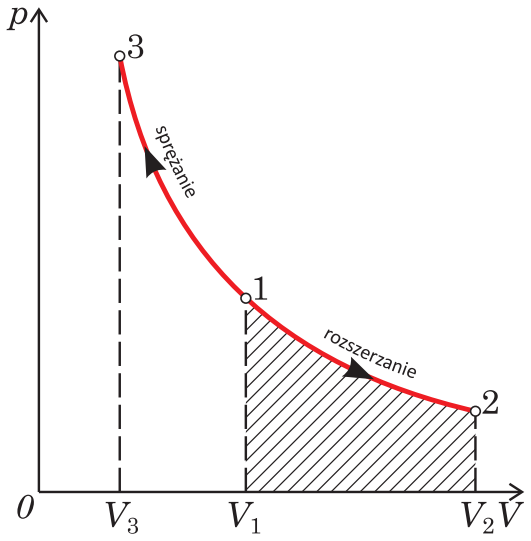
R jest więc równa pracy izobarycznego rozszerzania 1 kmola gazu doskonałego przy ogrzaniu go o 1 stopień.

Widać, że w procesie izobarycznym ciepło właściwe jest większe niż w izochorycznym. Jest tak dlatego, że w procesie izochorycznym ciepło dostarczone do gazu zwiększa jego energię wewnętrzną, a w procesie izobarycznym zarówno zwiększa energię wewnętrzną jak i jest użytkowane na wykonanie pracy rozszerzania się gazu.

Proces izotermiczny

To proces zachodzący w stałej T. Wówczas pV = const.

Rysunek poniżej przedstawia ideowo proces izotermiczny.



Ciepło doprowadzone do gazu doskonałego w procesie izotermicznym jest zużywane na wykonanie pracy przy stałej energii wewnętrznej (dla 1kmola):

$$\mu Q = \mu L = \mu \int_{v_1}^{v_2} pdv$$

lub:

$$\mu Q = \mu L = \int_{v_1}^{v_2} RT \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Dodatnia praca rozszerzania się gazu zaznaczona jest na rys. jako zakreskowane pole.

Proces adiabatyczny

Jest to proces bez wymiany ciepła między układem a otoczeniem ($\delta Q = 0$).
Nie należy pisać $Q = 0$! (to oznaczałoby tylko, że suma doprowadzonego i oddanego ciepła z układu jest 0!).
Proces ten realizuje się przy szybkim sprężaniu lub rozprężaniu gazu, tak by nie zdążyła zajść wymiana ciepła z otoczeniem.
W procesie adiabatycznym I zasada termodynamiki ma postać:

$$dU + \delta L = 0 \tag{1.63}$$

A dla jednostki masy gazu doskonałego:

$$c_V dT + pdv = 0 \tag{1.64}$$

Widać, że przy adiabatycznym rozszerzaniu gaz ochładza się. Praca rozprężania się jest wykonywana przez gaz kosztem energii wewnętrznej:

$$\delta L = -du \tag{1.65}$$

Gaz sprężany adiabatycznie ($dv < 0$) jednocześnie ogrzewa się ($dT > 0$), przy czym praca wykonana nad gazem jest całkowicie wykorzystana do zwiększenia energii wewnętrznej gazu.
W procesie adiabatycznym obowiązuje ważny związek między ciśnieniem a objętością właściwą.
Punktem wyjścia do uzyskania tego związku jest równanie stanu gazu doskonałego.
$pv = \frac{R}{\mu}T$ skąd mamy:

$$\frac{R}{\mu}dT = pdv + vdp \tag{1.66}$$

$$dT = \frac{pdv + vdp}{\frac{R}{\mu}} = \frac{pdv + vdp}{c_p - c_V} \tag{1.67}$$

Po podstawieniu wyrażenia na dT do uprzednio podanego związku: $c_V dT + pdv = 0$ mamy:

$$pdv + \frac{c_V}{c_p - c_V}(pdv + vdp) = 0 \tag{1.68}$$

Skąd

$$c_p pdv + c_V vdp = 0 \tag{1.69}$$

Dzieląc obustronnie przez pv dostajemy:

$$c_p \frac{dv}{v} + c_V \frac{dp}{p} = 0 \tag{1.70}$$

Po scałkowaniu mamy:

$$\ln p + \frac{c_p}{c_V}\ln v = \ln C \tag{1.71}$$

C – stała całkowania. Po prostym przekształceniu i zdelogarytmowaniu mamy:

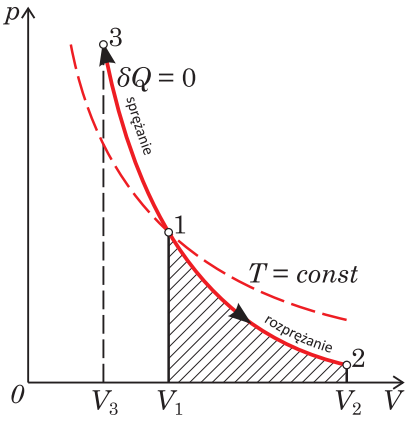
$$pv^{c_p/c_V} = \text{const} \tag{1.72}$$

Gdzie $\frac{c_p}{c_V} = \kappa$ nazywane jest współczynnikiem Poissona, a samo równanie równaniem Poissona.

Krócej:

$$pv^{\kappa} = \text{const} \tag{1.73}$$

Rysunek przedstawia krzywą ciągłą odpowiadającą procesowi adiabatycznemu (adiabatę) i izotermę (przerywana krzywa) .



Większa stromość adiabaty wynika z faktu, że przy sprężaniu adiabatycznym ciśnienie gazu zwiększa się zarówno wskutek kompresji objętości jak i *zwiększenia temperatury.*
Przy adiabatycznym rozprężaniu T spada i ciśnienie gazu maleje szybciej niż przy rozprężaniu izotermicznym.

Inne postacie równania Poissona:

$$pT^{\kappa/(1-\kappa)} = \text{const} \tag{1.74}$$

$$vT^{1/(\kappa-1)} = \text{const} \tag{1.75}$$

Pracę wykonaną przez masę jednostkową przy rozprężaniu adiabatycznym masy jednostkowej gazu ilustruje jak poprzednio zakreskowane pole na rysunku. Można ją łatwo obliczyć przez następujące proste całkowanie:

$$L = \int_{v_1}^{v_2} pdv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{p_1 v_1^{\kappa} dv}{v^{\kappa}} = \frac{p_1 v_1^{\kappa}}{1-\kappa}\left[v_2^{1-\kappa} - v_1^{1-\kappa}\right] = \frac{p_1 v_1}{\kappa - 1}\left[1 - \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{1-\kappa}\right] \tag{1.76}$$

$$L = \frac{RT_1}{\mu(\kappa-1)}\left[1 - \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{1-\kappa}\right] \tag{1.77}$$

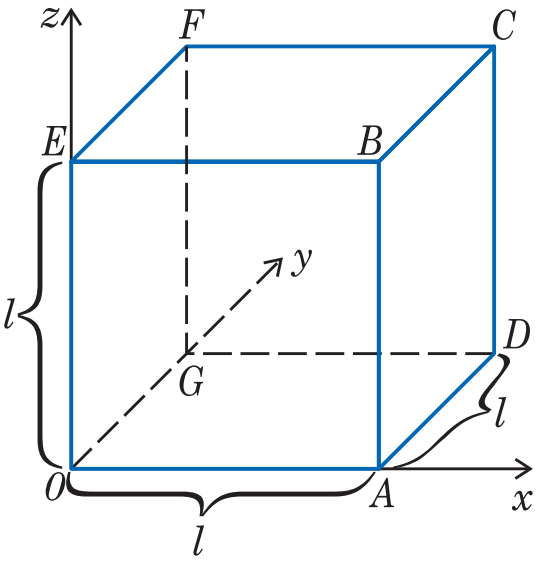
$$L = \frac{RT_1}{\mu(\kappa-1)}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\kappa-1)\kappa}\right] \tag{1.78}$$

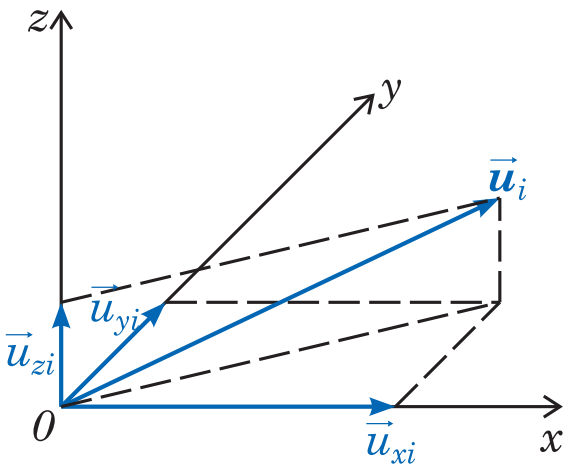
Kinetyczna teoria gazów

Przyjmijmy teraz, że gaz doskonały będzie reprezentowany przez zbiór cząsteczek traktowanych jako punkty materialne pozostające w bezładnym ruchu.

Teoria kinetyczna gazu doskonałego podaje związki między parametrami stanu gazu doskonałego a wielkościami charakteryzującymi ruch cząsteczek.

Obliczmy ciśnienie jakie wywierają cząsteczki uderzające w ścianki sześciennego naczynia, w którym ten gaz się znajduje. Pomijamy wzajemne oddziaływania cząsteczek. Geometrię badanego układu określa poniższy rysunek.





Rozłóżmy prędkość dowolnej cząsteczki na składowe:

$$\vec{u}_i = \vec{u}_{x_i} + \vec{u}_{y_i} + \vec{u}_{z_i} \tag{1.79}$$

Przy doskonale sprężystym zderzeniu cząsteczki ze ścianką $ABCD$ sześcianu składowe z i y prędkości nie zmieniają się, zaś składowa x prędkości zmienia zwrot na przeciwny. Całkowita zmiana pędu cząsteczki przy zderzeniu:

$$\Delta(m_i\vec{u}_i) = -2m_i\vec{u}_{x_i} \tag{1.80}$$

Z II zasady dynamiki wiemy, że:

$$-\vec{f}_i\delta t_i = -2m_i\vec{u}_{x_i} \tag{1.81}$$

Zatem siła oddziaływania cząsteczki na tę ściankę:

$$\vec{f}_i = 2\frac{m_i\vec{u}_{x_i}}{\delta t_i} \tag{1.82}$$

lub po prostu

$$f_i = \frac{2m_iu_{x_i}}{\delta t_i} \tag{1.83}$$

Ponieważ czas zderzenia cząsteczki ze ścianką jest nieznany, wygodniej jest zamienić $f_i\delta t_i$ na równoważną wielkość średnią:

$$\bar{f}_i\Delta t_i = f_i\delta t_i = 2m_iu_{x_i} \tag{1.84}$$

Składowa x prędkości cząsteczki zmienia kierunek tylko przy odbiciu od ścianki $ABCE$ i równoległej do niej $OEFG$. Dlatego też cząsteczka odbita od $ABCD$ może wrócić do niej po odbiciu tylko od $OEFG$. Stąd można wyznaczyć łatwo czas Δt_i

$$\Delta t_i = \frac{2l}{u_{x_i}} \tag{1.85}$$

I mamy:

$$\bar{f}_i = \frac{2m_iu_{x_i}}{\Delta t_i} = \frac{m_iu_{x_i}^2}{l} \tag{1.86}$$

Siła średnia z jaką wszystkie cząsteczki działają na ściankę $ABCD$:

$$\bar{F}_x = \sum_{i=1}^{n}\bar{f}_i = \sum_{i=1}^{n}\frac{m_iu_{x_i}^2}{l} \tag{1.87}$$

Zaś ciśnienie gazu na ściankę:

$$p_x = \frac{\bar{F}_x}{l^2} = \frac{1}{l^3}\sum_{i=1}^{n}m_iu_{x_i}^2 \tag{1.88}$$

Identyczne rozumowanie pozwala natychmiast zapisać wzory na ciśnienie wywierane na ścianki prostopadłe $CDGF$ oraz $BCFE$:

$$p_y = \frac{1}{l^3}\sum_{i=1}^{n}m_iu_{y_i}^2 \tag{1.89}$$

$$p_z = \frac{1}{l^3}\sum_{i=1}^{n}m_iu_{z_i}^2 \tag{1.90}$$

Ze względu na nieuporządkowany charakter ruchu ciśnienie wywierane na każdą ściankę jest jednakowe: $p = p_x = p_y = p_z$ co prowadzi natychmiast do:

$$\sum_{i=1}^{n}m_iu_{x_i}^2 = \sum_{i=1}^{n}m_iu_{y_i}^2 = \sum_{i=1}^{n}m_iu_{z_i}^2 \tag{1.91}$$

Z drugiej strony mamy:

$$m_i\left(u_{x_i}^2 + u_{y_i}^2 + u_{z_i}^2\right) = m_i u_i^2 \tag{1.92}$$

I dalej dla wszystkich cząsteczek

$$\sum_{i=1}^{n} m_i u_{x_i}^2 + \sum_{i=1}^{n} m_i u_{y_i}^2 + \sum_{i=1}^{n} m_i u_{z_i}^2 = \sum_{i=1}^{n} m_i u_i^2 \tag{1.93}$$

Stąd

$$\sum_{i=1}^{n} m_i u_{x_i}^2 = \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{n} m_i u_i^2 \tag{1.94}$$

Zaś ciśnienie gazu na ścianki naczynia:

$$p = \frac{1}{3l^3}\sum_{i=1}^{n} m_i u_i^2 = \frac{2}{3}\frac{E_k}{V} \tag{1.95}$$

V – objętość sześcianu.

Zatem

$$pV = \frac{2}{3}E_k \tag{1.96}$$

Jest to właśnie podstawowe równanie teorii kinetycznej gazów.

W przypadku gazu jednoskładnikowego masy cząsteczek są identyczne co pozwala na następujący zapis :

$$E_k = \frac{m}{2}\sum_{i=1}^{n} u_i^2 \tag{1.97}$$

W tym miejscu wprowadzimy ważne pojęcie średniej prędkości kwadratowej:

$$v_{kw} = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} u_i^2} \tag{1.98}$$

Prędkość średnia kwadratowa to pierwiastek kwadratowy ze średniej arytmetycznej kwadratów prędkości ruchu postępowego wszystkich cząsteczek.
Zatem energię kinetyczną gazu można przedstawić jako:

$$E_k = \frac{1}{2}nmv_{kw}^2 \tag{1.99}$$

Zaś podstawowe równanie kinetycznej teorii gazów jako:

$$pV = \frac{1}{3}nmv_{kw}^2 = \frac{1}{3}Mv_{kw}^2 \tag{1.100}$$

Gdzie $M = nm$ oznacza masę gazu.
Przy następujących oznaczeniach:

$$E_{k_0} = E_k/V \tag{1.101}$$

$$n_0 = n/V \tag{1.102}$$

$$\rho = n_0 m \tag{1.103}$$

mamy: $p = \frac{2}{3}E_{k_0}$ i $p = \frac{1}{3}n_0 m v_{kw}^2 = \frac{1}{3}\rho v_{kw}^2$ (1.104)

Dla 1 kmola gazu:

$$pV_0 = \frac{1}{3}\mu v_{kw}^2 \tag{1.105}$$

Wiemy też, że:

$$pV_0 = RT \tag{1.106}$$

Porównanie tych związków daje:

$$RT = \frac{1}{3}\mu v_{kw}^2 \tag{1.107}$$

Skąd wyznaczamy średnią prędkość kwadratową:

$$v_{kw} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \tag{1.108}$$

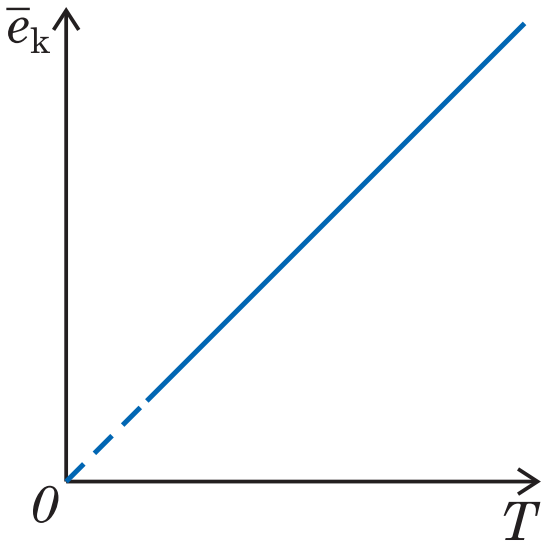
Z uwagi na $\mu = mN_A$ możemy dalej zapisać:

$$v_{kw} = \sqrt{\frac{3RT}{mN_A}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \tag{1.109}$$

W końcu podamy wzór na średnią energię kinetyczną ruchu postępowego cząsteczki gazu doskonałego:

$$\bar{e}_k = \frac{E_k}{n} = \frac{mv_{kw}^2}{2} = \frac{3}{2}kT \tag{1.110}$$

Zatem średnia energia kinetyczna ruchu postępowego jest wyłącznie funkcją temperatury.



Rysunek przedstawia zależność tej średniej energii kinetycznej od T.
W szczególności dla $T = 0$ $\bar{e}_k$=0.

Można też powiedzieć, że T jest miarą średniej energii kinetycznej cząsteczek gazu doskonałego w ich ruchu postępowym.

Uwaga: Mechanika kwantowa pokazuje, że w granicy $T = 0$ wynik ten jest nieprawdziwy.

Prawo rozkładu prędkości cząsteczek

Poszczególne cząsteczki w swoim ruchu chaotycznym przyjmują różne prędkości. Maxwell ustalił prawo określające jaka liczba cząsteczek dn spośród wszystkich cząsteczek o liczbie n_0 w jednostce objętości i danej T przyjmuje prędkości z przedziału <u; $u+du$>.

Przy założeniach, że masa wszystkich cząsteczek jest jednakowa, T jest jednakowa w całej objętości naczynia i że na gaz nie działają siły zewnętrzne, Maxwell uzyskał związek zwany prawem rozkładu prędkości cząsteczek:

$$dn = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-mu^2/2kT} 4\pi u^2 du \tag{1.111}$$

M – masa cząsteczki, k – stała Boltzmanna.

Znajdźmy maksimum lokalne tej funkcji:

$$\left[\frac{d}{du}\left(\mathrm{e}^{-mu^2/2kT} \cdot u^2\right)\right]_{u=u_{pr}} = 0 \tag{1.112}$$

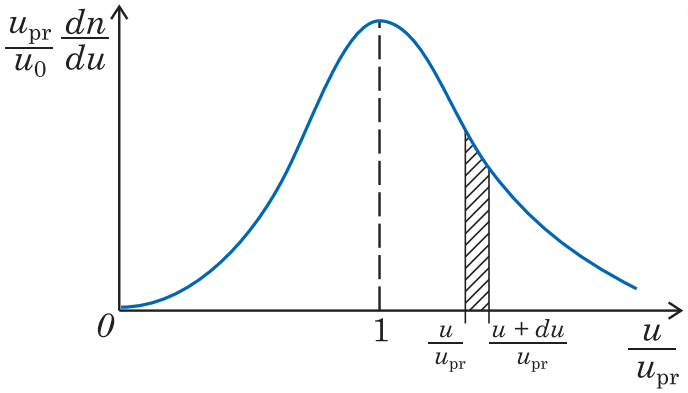
Warunek ten (SPRAWDZIĆ!!!) jest spełniony dla:

$$u_{pr} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = v_{kw}\sqrt{\frac{2}{3}} \tag{1.113}$$

Znalezioną prędkość nazywamy prędkością najbardziej prawdopodobną. Jest ona różna od średniej prędkości kwadratowej(nieco mniejsza) i podobnie jak ona zależy od T i rodzaju gazu (masy cząsteczkowej gazu).Często prawo Maxwell rozkładu prędkości przedstawia się też w postaci:

$$dn = \frac{4n_0}{\sqrt{\pi}} \mathrm{e}^{-u^2/u_{pr}^2} \left(\frac{u}{u_{pr}}\right)^2 \frac{du}{u_{pr}} \tag{1.114}$$

Rysunek przedstawia krzywą rozkładu prędkości cząsteczek wg prawa Maxwella.



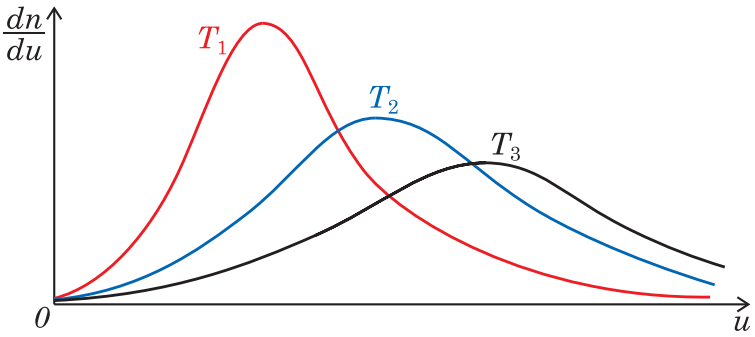
Zakreskowany obszar przedstawia ułamek cząsteczek gazu dn/n_0 o prędkościach z przedziału <u; $u+du$>. Pole to wynosi:

$$dS = \left(\frac{u_{pr}}{n_0}\frac{dn}{du}\right)\frac{du}{u_{pr}} = \frac{dn}{n_0} \tag{1.115}$$

Całe pole jest 1. (dlaczego?)

Rysunek poniżej przedstawia z kolei rozkład prędkości cząsteczek dla kilku T, przy czym $T_1 < T_2 < T_3$.

Przy bardziej ogrzanym gazie udział cząsteczek o większych prędkościach oczywiście zwiększa się, krzywa rozkładu jest „szersza” (większa szerokość połówkowa rozkładu), a maksymalna wartość zmniejsza się.



Prawo Maxwella pozwala też określić wartość średniej arytmetycznej prędkości ruchu postępowego cząsteczek (ćwiczenia?). Można pokazać, że

$$\bar{u} = v_{kw}\sqrt{\frac{8}{3\pi}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \tag{1.116}$$

Zatem mamy trzy różne prędkości charakteryzujące stan gazu doskonałego: najbardziej prawdopodobną, arytmetyczną i średnią kwadratową, przy czym

$$u_{pr} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \approx 1{,}41\sqrt{\frac{RT}{\mu}} = 1{,}41\sqrt{pV} \tag{1.117}$$

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \approx 1{,}60\sqrt{\frac{RT}{\mu}} = 1{,}60\sqrt{pV} \tag{1.118}$$

$$v_{kw} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \approx 1{,}73\sqrt{\frac{RT}{\mu}} = 1{,}73\sqrt{pV} \tag{1.119}$$

Wzór barometryczny

Wyprowadzenie podstawowego równania kinetycznej teorii gazów zawiera założenie o braku pól zewnętrznych (np. pola sił ciężkości). Kombinacja chaotycznego ruchu cieplnego i działania sił ciężkości prowadzi do sytuacji rzeczywistej w której obserwujemy zmniejszanie się stężenia gazu ze wzrostem wysokości.

W ustalonej T ciśnienie gazu jest proporcjonalne do jego stężenia, stąd i ciśnienie gazu zmniejsza się ze wzrostem wysokości.

Wzór Pascala (obowiązujący zasadniczo dla cieczy) określa ciśnienie w funkcji wysokości pod powierzchnią cieczy:

$$p = \rho g h \tag{1.120}$$

Gazy są jednak ściśliwe i ich gęstość znacznie silniej niż dla cieczy zależy od ciśnienia. Dlatego w odniesieniu do gazu wzór Pascal można zastosować tylko do cienkich poziomych warstw gazu, w których można przyjąć, że ρ = const.

Ze wzrostem wysokości słupa gazu o dh jego ciśnienie zmniejsza się o dp:

$$dp = -\rho g dh \tag{1.121}$$

Korzystając z równania stanu gazu doskonałego mamy:

$$\rho = \frac{p\mu}{RT} \tag{1.122}$$

Stąd po podstawieniu wyrażenia na ρ mamy

$$dp = -\frac{p\mu}{RT} g dh \tag{1.123}$$

i dalej

$$\frac{dp}{p} = -\frac{g\mu}{RT} dh. \tag{1.124}$$

Przekształcając mamy:

$$\ln p_h - \ln p_0 = -\frac{g\mu}{RT}(h - h_0) \tag{1.125}$$

$$p_h = p_0 \mathrm{e}^{-\frac{g\mu}{RT}(h-h_0)} \tag{1.126}$$

Zlogarytmowanie obu stron daje:

$$h - h_0 = \frac{RT}{g\mu} \ln \frac{p_0}{p_h} \tag{1.127}$$

Barometr pozwala wyznaczyć przez pomiar ciśnienia $h - h_0$ – stąd nazwa wzór barometryczny. Wysokość h_0 i ciśnienie p_0 odnosimy często do poziomu morza. Tak wycechowany barometr nazywa się *altimetrem*.

Z (1.126) można wyznaczyć także zależność stężenia gazu od wysokości. W tym celu należy skorzystać ze znanej nam już relacji wiążącej ciśnienie i stężenie (liczbę cząsteczek na jednostkę objętości):

$$p = nkT \tag{1.128}$$

Przy T = const mamy:

$$\frac{p_h}{p_0} = \frac{n_h}{n_0} \tag{1.129}$$

Zatem proste podstawienie daje natychmiast:

$$n_h = n_0 \mathrm{e}^{-\frac{g\mu}{RT}(h-h_0)} \tag{1.130}$$

lub wykorzystując fakt, że

$$R/\mu = k/m \tag{1.131}$$

M – masa 1 cząsteczki danego gazu mamy:

$$n_h = n_0 \mathrm{e}^{-\frac{gm}{kT}(h-h_0)} \tag{1.132}$$

Ale $mg(h-h_0)$ to nic innego jak przyrost energii potencjalnej cząsteczki gazu przy zwiększeniu wysokości o $h-h_0$, zatem

$$mg(h-h_0)=\Delta E_p=E_p-E_{p_0} \tag{1.133}$$

i można ostatnie prawo zapisać prościej:

$$n_h=n_0\mathrm{e}^{-\Delta E_p/kT} \tag{1.134}$$

lub oznaczając $\bar{n}=\frac{n_h}{n_0}$ mamy:

$$\bar{n}=\frac{n_h}{n_0}=\mathrm{e}^{-\Delta E_p/kT} \tag{1.135}$$

Prawo w tej postaci dotyczy także innych pól zewnętrznych niż grawitacyjne.

Dyskusja przypadków szczególnych: wysokie i niskie T – wspólnie ze Studentami

Korzystając z (1.132) i związku: $\mu=mN_A$

$$n_h=n_0\mathrm{e}^{-\frac{gN_Am}{RT}(h-h_0)} \tag{1.136}$$

skąd

$$N_A=\frac{RT}{mg(h-h_0)}\ln\frac{n_0}{n_h} \tag{1.137}$$

Na podstawie tego wzoru Perrin doświadczalnie wyznaczył z błędem ok. 15% wartość N_A

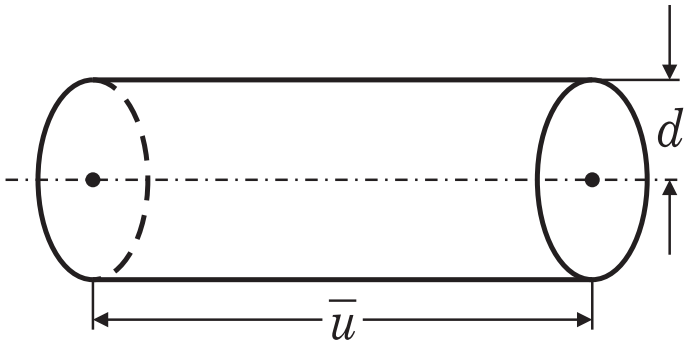
Średnia droga swobodna cząsteczek

W gazach rzeczywistych cząsteczki w ruchu nieustannie zderzają się ze sobą. Załóżmy, że pomiędzy zderzeniami cząsteczki poruszają się jednostajnie i prostoliniowo. Cząsteczki gazu potraktujemy jak kulki o średnicy rzędu 0.1 nm. Drogę przebytą przez cząsteczkę między dwoma kolejnymi zderzeniami nazywa się drogą swobodną. Oczywiście droga ta jest każdorazowo inna i dlatego wprowadza się pojęcie *średniej drogi swobodnej*.

Obliczymy najpierw średnią liczbę zderzeń cząsteczki na jednostkę czasu w gazie jednoskładnikowym.

Załóżmy (dość drastycznie) , że śledzimy losy jednej cząsteczki poruszającej się z pewną prędkością średnią (arytmetyczną) a pozostałe cząsteczki są nieruchome. W tym ruchu zderza się ona ze wszystkim i innymi cząsteczkami , których środki geometryczne są oddalone co najmniej od środka wybranej cząsteczki na odległość średnicy cząsteczki.

W jednostce czasu nasza cząsteczka zderzy się ze wszystkimi cząsteczkami, których środki znajdują się wewnątrz walca o wymiarach jak niżej:



Jeśli n_0 oznacza liczbę cząsteczek na jednostkę objętości gazu, to średnia liczba zderzeń w jednostce czasu przy przyjętych założeniach:

$$\bar{Z} = \pi d^2 n_0 \bar{u} \tag{1.138}$$

Przyjmijmy teraz bardziej realistyczne założenie co do prędkości i zastąpmy prędkość średnią arytmetyczną przez średnia prędkość względną cząsteczek. Dla rozkładu prędkości Maxwella średnia prędkość względna dwóch cząsteczek :

$$\bar{u}_{\text{wzgl}} = \sqrt{2}\bar{u} \tag{1.139}$$

Stąd średnia liczba zderzeń powinna być zwiększona $\sqrt{2}$ razy :

$$\bar{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 n_0 \bar{u} \tag{1.140}$$

Średnia długość drogi swobodnej przy założeniu ruchu jednostajnego prostoliniowego:

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{u}}{\bar{Z}} \tag{1.141}$$

lub:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_0} \tag{1.142}$$

n_0 jest proporcjonalna do ciśnienia gazu, zatem $\bar{\lambda}$ jest odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia. Można to wyrazić w postaci:

$$\bar{\lambda}_1 p_1 = \bar{\lambda}_2 p_2 = \text{const.} \tag{1.143}$$

Np. cząsteczki powietrza w T = 273K przy ciśnieniu normalnym przebywają średnią drogę swobodną rzędu 0.00000006 m.

Zasada ekwipartycji energii

Uwagi wstępne:

Liczba stopni swobody – najmniejsza liczba niezależnych współrzędnych koniecznych by określić położenie ciała w przestrzeni. *Np.*

- Punkt swobodnie poruszający się w przestrzeni – 3 stopnie swobody
- Punkt poruszający się po krzywej – 1 stopień swobody,
- Punkt poruszający się po powierzchni dwuwymiarowej – 2 stopnie swobody.
- Ciało doskonale sztywne – 6 stopni swobody (3 w ruchu postępowym i 3 w obrotowym).

Cząsteczki gazu jednoatomowego maja 3 stopnie swobody (w ruchu postępowym). Średnia energia kinetyczna cząsteczki:

$$\bar{e}_k = \frac{m v_{kw}^2}{2} \tag{1.144}$$

gdzie v_{kw}^2 - średnia prędkość kwadratowa cząsteczki. Z definicji średniej prędkości kwadratowej:

$$\bar{e}_k = \frac{m}{2n}\sum_{i=1}^{n} u_i^2 \tag{1.145}$$

Średnia energia kinetyczna na jeden stopień swobody cząsteczki:

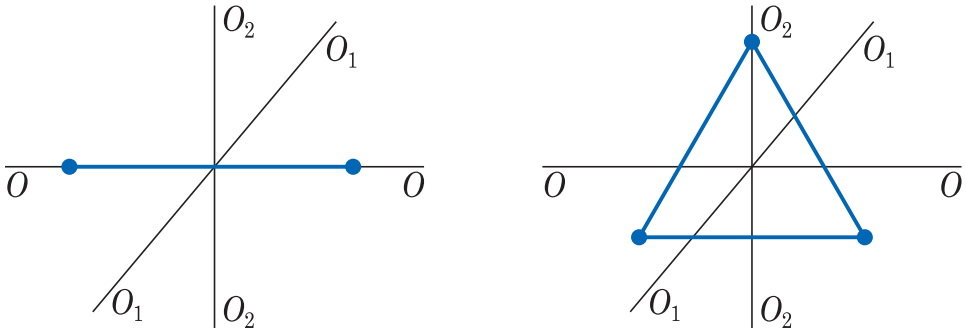
$$\bar{e}_{k_0} = \frac{m}{2n}\sum_{i=1}^{n} u_{x_i}^2 \tag{1.146}$$

(ruch wzdłuż x).

Ponieważ $\sum_{i=1}^{n} u_{x_i}^2 = \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{n} u_i^2$ to $\bar{e}_{k_0} = \frac{1}{3}\bar{e}_k$ (1.147)

Ponieważ $\bar{e}_k = \frac{3}{2}kT$ to $\bar{e}_{k_0} = \frac{1}{2}kT$ (1.148)

W rzeczywistości przybliżanie cząsteczek modelem punktu materialnego jest zbyt uproszczone. Nieco lepszym przybliżeniem dla cząsteczek o małej liczbie atomów jest traktowanie jej jako układu sztywno związanych atomów (model hantli dla drobiny dwuatomowej, por. rysunek).



Rysunek przedstawia schematyczny obraz cząsteczki dwu i trójatomowej w takim modelu, na rysunku zaznaczono niezależne osie obrotu. Obrót wokół osi O-O jest nieistotny ze względu na zaniedbywalny moment bezwładności a więc i energię kinetyczną ruchu obrotowego cząsteczki wokół tej osi. Zatem cząsteczka dwuatomowa: 5 stopni swobody, a trójatomowa?

Zasada ekwipartycji energii:

Na każdy stopień swobody cząsteczki średnio przypada energia kinetyczna $\frac{kT}{2}$.

Energia kinetyczna cząsteczki o i-stopniach swobody:

$$\bar{e}_k = \frac{i}{2}kT \tag{1.149}$$

W przypadku, gdy nie mamy do czynienia z gazem doskonałym i cząsteczki oddziałują, to można udowodnić, że zasada ekwipartycji energii nadal działa, o ile energia potencjalna jest funkcją tylko kwadratów współrzędnych cząsteczek. Gdy atomy cząsteczki dwuatomowej drgają harmonicznie wzdłuż łączącej je prostej (1 stopień swobody ruchu drgającego), to jej średnia energia kinetyczna równa się średniej energii potencjalnej:

$$\bar{e}_{p_0} = \bar{e}_{k_0} = \frac{1}{2}kT \tag{1.150}$$

i średnia energia całkowita na 1 stopień swobody:

$$\bar{e}_0 = \bar{e}_{p_0} + \bar{e}_{k_0} = \mathrm{kT} \qquad \text{(ciała stałe).} \tag{1.151}$$

Wracając do gazu doskonałego, ponieważ wzajemna energia potencjalna oddziaływania cząsteczek jest 0, zatem energia wewnętrzna gazu doskonałego (w ilości 1 kmola):

$$U = \frac{i}{2}kTN_A = \frac{iRT}{2} \tag{1.152}$$

Dla gazu jednoatomowego: i = 3, dwuatomowego: i = 5, trójatomowego i = 6.
U liniowo rośnie z T.

Uwagi i komentarze:

Wyniki teorii kinetyczno-molekularnej opierają się na pewnych ogólnych założeniach:

1) Spełnione są podstawowe zasady zachowania (energii, pędu, momentu pędu itd.)
2) Wszystkie procesy zachodzą w sposób ciągły w czasie i przestrzeni
3) Cząsteczki w mechanice klasycznej statystycznej są rozróżnialne
4) Dowolna cząsteczka może przyjmować jakiekolwiek współrzędne i prędkości niezależnie od współrzędnych i prędkości innych cząsteczek tzn. w objętości $dx{\cdot}dy{\cdot}dz$ może znajdować się jakaś cząsteczka o składowych prędkości $u_x + \mathrm{d}u_x$; $u_y + \mathrm{d}u_y$; $u_z + \mathrm{d}u_z$ niezależnie od obecności w takich „objętościach” innych cząsteczek.

Dalej o **właściwościach cieplnych substancji**

Molowe ciepło właściwe przy stałej objętości i ciśnieniu można wyznaczyć z równania (1.152) wiedząc, że:

$$C_V = \frac{dU}{dT} \tag{1.153}$$

$$C_p = C_V + R \tag{1.154}$$

Stąd:

$$C_V = \frac{iR}{2} \tag{1.155}$$

oraz

$$C_p = \frac{(i+2)R}{2} \tag{1.156}$$

Ponieważ:

$$R = 8{,}31 \cdot 10^3 \frac{J}{\text{kmol} \cdot \text{deg}} = 2 \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} \cdot \text{deg}} \tag{1.157}$$

to:

$$C_V = 4{,}16 \cdot 10^3 i \frac{J}{\text{kmol} \cdot \text{deg}} = i \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} \cdot \text{deg}} \tag{1.158}$$

$$C_p = 4{,}16 \cdot 10^3 (i+2) \frac{J}{\text{kmol} \cdot \text{deg}} = (i+2) \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} \cdot \text{deg}} \tag{1.159}$$

Współczynnik adiabaty dla gazu doskonałego:

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i} \tag{1.160}$$

Gaz jednoatomowy:

$$\kappa = \frac{5}{3} = 1{,}67 \tag{1.161}$$

Gaz dwuatomowy:

$$\kappa = \frac{7}{5} = 1{,}40 \tag{1.162}$$

Gaz wieloatomowy:

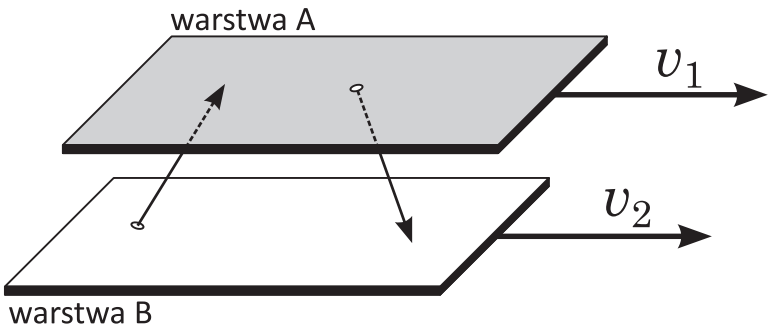
$$\kappa = \frac{8}{6} = 1{,}33 \tag{1.163}$$

Zjawiska transportu w gazach
Zjawiska transportu (przenoszenia): przewodnictwo cieplne, tarcie wewnętrzne i dyfuzja.

Przewodnictwo cieplne ma miejsce, gdy istnieje w gazie różnica temperatur wywołana jakimś czynnikiem zewnętrznym. Cząsteczki z gorętszych obszarów gazu przekazują część swojej energii kinetycznej cząsteczkom z chłodniejszych obszarów gazu w drodze zderzeń. Podobnie cząsteczki wolniej poruszające się z chłodniejszych obszarów po wejściu w obszar gorętszy otrzymują wskutek zderzeń energię od cząsteczek poruszających się szybko.

Tarcie wewnętrzne (lepkość) – związane jest z powstawaniem sił tarcia miedzy warstwami gazu lub cieczy poruszającymi się względem siebie z różnymi prędkościami. Siły tarcia skierowane są stycznie do powierzchni przylegania poszczególnych warstw.

Kinetyczna teoria gazów podaje za przyczynę tarcia wewnętrznego nałożenie się na ruch uporządkowany warstw gazu chaotycznego ruchu cieplnego cząsteczek. Ruch cieplny prowadzi do przenoszenia cząsteczek między warstwami (rys).



Dyfuzja – samorzutne, wzajemne mieszanie się cząsteczek z dwóch sąsiadujących obszarów gazów, cieczy czy ciał stałych. Przyczyną dyfuzji w gazach jednoskładnikowych jest różna gęstość gazu w różnych jego obszarach.
W mieszaninach gazów – różnica stężeń poszczególnych gazów w różnych obszarach mieszaniny. Przy ustalonej temperaturze zjawisko to polega na przenoszeniu masy gazu z obszarów o większym stężeniu do obszarów o mniejszym stężeniu.
Zjawiska te powstają w wyniku zaburzenia całkowitego chaosu w ruchu cząsteczek w wyniku pewnego kierunkowego działania na gaz (niejednorodność gęstości, temperatury bądź uporządkowanie ruchu cząsteczek gazu z różnymi prędkościami w sąsiadujących warstwach gazu.
Zjawiska przenoszenia zaburzają rozkład Maxwella prędkości cząsteczek.

Podstawowe prawa i stałe charakteryzujące zjawiska transportu
Przenoszenie masy substancji w zjawisku dyfuzji reguluje prawo Ficka:
Masa gazu transportowanego na jednostkę czasu przez jednostkowy element powierzchni jest proporcjonalna do prędkości zmiany gęstości gazu na jednostce długości w kierunku normalnej do zadanej powierzchni:

$$\Delta M = -D\frac{d\rho}{dx} \tag{1.164}$$

Jeśli element powierzchni jest położony w taki sposób, że normalna do powierzchni przyjmuje kierunek najszybszego zmniejszania się gęstości ρ to $\frac{d\rho}{dx}$ jest liczbowo równe gradientowi gęstości. D – współczynnik dyfuzji – wielkość fizyczna oznaczająca masę substancji przeniesionej przez jednostkową powierzchnię w jednostce czasu przy gradiencie gęstości równym 1.
Jednostką jest m^2/s

Tarcie wewnętrzne podlega prawu Newtona:

$$\Delta F = -\eta \frac{dv}{dx} \tag{1.165}$$

ΔF – siła tarcia wewnętrznego działająca na jednostkę powierzchni warstwy,

$\frac{dv}{dx}$ – zmiana prędkości ruchu warstw na jednostkę długości x w kierunku wewnętrznej normalnej do powierzchni warstwy , „–" wskazuje na przeciwny kierunek F do dv/dx.

η – współczynniki tarcia wewnętrznego lub lepkość dynamiczna [kg/(m·s)].

η to liczbowo wartość siły tarcia wewnętrznego działającej na jednostkę pola powierzchni warstwy przy gradiencie prędkości równym 1.

Przewodnictwo cieplne występuje gdy różne warstwy gazu mają różne T czyli mają inną energię wewnętrzną.

Ilościowo zjawisko to reguluje prawo przewodnictwa cieplnego podane przez Fouriera:

$$\Delta Q = -K \frac{dT}{dx} \tag{1.166}$$

Ilość ciepła Q przenoszona w jednostce czasu przez jednostkową powierzchnię jest proporcjonalna do szybkości zmiany T na jednostkę długości x w kierunku normalnej do tej powierzchni.

K – współczynnik przewodnictwa cieplnego, „–" oznacza, że energia przenosi się w kierunku malejącej temperatury.

K wskazuje jaka ilość ciepła jest przenoszona przez jednostkę powierzchni w jednostce czasu przy jednostkowym gradiencie T. Mierzymy K w J/(m·s·deg).

Trzy opisane prawa są słuszne dla małego elementu dS. płaszczyzny i małego odstępu czasu $d\tau$ i powinny być ściślej zapisane w postaci:

$$dM = -D\left(\frac{d\rho}{dx}\right) dS d\tau \tag{1.167}$$

$$dF = -\eta\left(\frac{dv}{dx}\right) dS \tag{1.168}$$

$$dQ = -K\left(\frac{dT}{dx}\right) dS d\tau \tag{1.169}$$

Są równoważne wcześniej podanym dla:

$$\Delta M = \frac{dM}{dS d\tau} \tag{1.170}$$

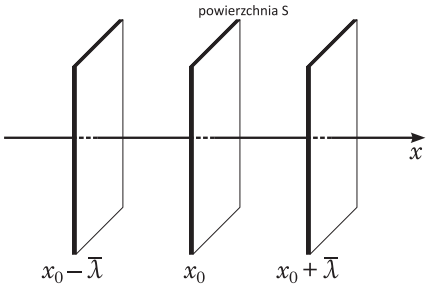
$$\Delta F = \frac{dF}{dS} \tag{1.171}$$

$$\Delta Q = \frac{dQ}{dS d\tau} \tag{1.172}$$

Z formy powyższych zależności można przypuszczać, że cechy wszystkich omówionych zjawisk Przenoszenia są zbliżone. Teoria kinetyczno-molekularna podaje związki D, η i K z wielkościami charakteryzującymi ruch cieplny cząsteczek w skali molekularnej. Związki takie rozpatrzymy bardziej szczegółowo choć jakościowo na przykładzie dyfuzji.
Załóżmy, że gęstość gazu jednoskładnikowego jest pewną funkcją współrzędnych (np. nie jest jednakowa w całej objętości zbiornika). Ruch cieplny prowadzi do wyrównywania się tej gęstości. Aby miał miejsce stacjonarny transport masy gazu musi oddziaływać jakaś siła zewnętrzna utrzymująca zadany rozkład gęstości gazu w jego objętości. *Załóżmy* dla uproszczenia, że: $\rho = \rho(x)$ (gęstość stała w płaszczyznach prostopadłych do osi x). Ze względu na chaotyczny ruch cząsteczek *przyjmijmy, że* 1/3 ich liczby porusza się wzdłuż x, a w kierunku dodatnim osi z połowa z 1/3 czyli 1/6 całkowitej liczby cząsteczek. *Załóżmy dalej, że* cząsteczki te mają pewną prędkość średnią. Przy stałej gęstości, liczba cząsteczek przechodząca przez jednostkę pola powierzchni w jednostce czasu *jak na rys*. Byłaby jednakowa w obie strony:

$$n_S = \frac{1}{6} n_0 \bar{u} \tag{1.173}$$

$n_0 = \rho/m$ (n_0 – liczba cząsteczek na jednostkę objętości, przy czym $n_0 = n_0(x)$).



Ze względu na $n_0 = n_0(x)$ jednak liczby cząsteczek przenikające wybrana płaszczyznę z lewej i prawej strony są różne – transport masy!

Zatem można powiedzieć, że liczbę cząsteczek n_1 przechodzących z lewej do prawej strony powierzchni można przyjąć jako $n_0\left(x - \bar{\lambda}\right)$ z odwrotnie n_2 jako $n_0(x_0 + \bar{\lambda})$ gdzie $\bar{\lambda}$ - średnia droga swobodna.

Zatem:

$$\Delta n = n_1 - n_2 = \frac{1}{6}\bar{u}\left[n_0\left(x_0 - \bar{\lambda}\right) - n_0\left(x_0 + \bar{\lambda}\right)\right] \tag{1.174}$$

daje nam gęstość strumienia cząsteczek gazu przez zadaną powierzchnię w zjawisku dyfuzji. Natomiast masa substancji przechodząca przez jednostkę powierzchni w jednostce czasu:

$$\Delta M = \frac{1}{6} m\bar{u}\left[n_0\left(x_0 - \bar{\lambda}\right) - n_0\left(x_0 + \bar{\lambda}\right)\right] \tag{1.175}$$

Z rachunku różniczkowego wiadomo, że:

$$n_0\left(x_0 - \bar{\lambda}\right) = n_0(x_0) - \lambda \frac{dn_0}{dx} \tag{1.176}$$

$$n_0\left(x_0 + \bar{\lambda}\right) = n_0(x_0) + \lambda \frac{dn_0}{dx} \tag{1.177}$$

Stąd:

$$\Delta M = -\frac{1}{3}\bar{u}\bar{\lambda}\frac{d(mn_0)}{dx} \tag{1.178}$$

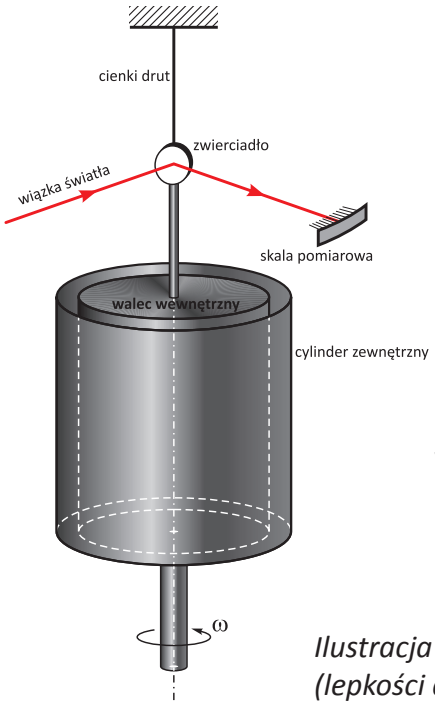
Ponieważ $\rho = mn_0$, to

$$\Delta M = -\frac{1}{3}\bar{u}\bar{\lambda}\frac{d\rho}{dx} \tag{1.179}$$

Porównanie ostatniego wyrażenia z (1.164) daje natychmiast wyrażenie na współczynnik dyfuzji:

$$D = \frac{1}{3}\bar{u}\bar{\lambda} \tag{1.180}$$

Podobne rozważania na temat przewodnictwa cieplnego i lepkości dynamicznej prowadzą do następujących wyrażeń:



Ilustracja metody wyznaczania współczynnika tarcia wewnętrznego (lepkości dynamicznej) gazów.

$$K = \frac{1}{3}\bar{u}\bar{\lambda}c_V\rho \tag{1.181}$$

$$\eta = \frac{1}{3}\bar{u}\bar{\lambda}\rho \tag{1.182}$$

Pomiędzy trzema podanymi współczynnikami zachodzą więc następujące związki:

$$\eta = \rho D \tag{1.183}$$

$$\frac{K}{\eta c_V} = 1 \tag{1.184}$$

Wystarczy zatem znaleźć (zmierzyć) jeden z nich by znać pozostałe.

Z uzyskanych związków można oceniać też tzw. *efektywne średnice cząsteczek*. Z 1.142 mamy:

$$d = \sqrt{\frac{1}{\sqrt{2}\pi\bar{\lambda}n_0}} \tag{1.185}$$

Z uwagi na

$$n_0 = \frac{\rho}{m} = \frac{\rho N_A}{\mu} \tag{1.186}$$

Mamy dalej

$$d = \sqrt{\frac{\mu}{\sqrt{2}\pi N_A\bar{\lambda}\rho}} \tag{1.187}$$

Z wyrażeń na K i η z kolei mamy:

$$\bar{\lambda}\rho = \frac{3K}{\bar{u}c_V} \tag{1.188}$$

oraz

$$\bar{\lambda}\rho = \frac{3\eta}{\bar{u}} \tag{1.189}$$

Skąd:

$$d = \sqrt{\frac{\bar{u}\mu c_V}{3\sqrt{2}\pi N_A K}} = \sqrt{\frac{\bar{u}C_V}{3\sqrt{2}\pi N_A K}} \tag{1.190}$$

oraz

$$d = \sqrt{\frac{\bar{u}\mu}{3\sqrt{2}\pi N_A\eta}} \tag{1.191}$$

Ponieważ jak wiemy:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\mu\pi}} \tag{1.192}$$

oraz

$$C_V = \frac{iR}{2} \tag{1.193}$$

to uzyskujemy następujące wzory na *średnicę efektywną cząsteczki*:

$$d = \sqrt{\frac{i\sqrt{R^3}}{3N_A\sqrt{\mu\pi^3}}\frac{\sqrt{T}}{K}} \tag{1.194}$$

lub

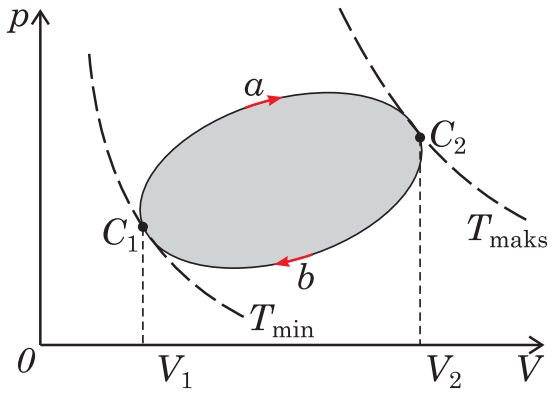
$$d = \sqrt{\frac{2\sqrt{R\mu}}{3N_A\sqrt{\pi^3}}\frac{\sqrt{T}}{\eta}} \tag{1.195}$$

Np. dla cząsteczki dwutlenku węgla uzyskamy w T = 273K d = 0.279 nm z równania (1.194), zaś 0.380 nm z równania (1.195).

Procesy cykliczne.
Proces cykliczny (kołowy, cykl), to taki proces w którym ciało podlegające procesom termodynamicznym powraca do stanu wyjściowego.

Procesy takie są podstawą funkcjonowania maszyn cieplnych.

Graficznie procesy te na wykresach zależności np. $p(V)$ czy $p(T)$ przedstawiają krzywe zamknięte. Rozpatrzmy wybrane prawa dotyczące procesów cyklicznych. Rysunek:



C_1aC_2 – rozprężanie się gazu, C_2bC_1 – sprężanie.
Rozprężanie – gaz wykonuje dodatnią pracę L_1, (pole pod $V_1C_1aV_2C_2$).
Sprężanie – nad gazem wykonywana praca L_2 (pole pod $V_2C_2bV_1C_1$).
Całkowita praca w cyklu to oczywiście pole zaznaczone (różnica obu pól).
Cykl prosty – proces zachodzi zgodnie z kierunkiem ruchu wskazówek zegara, gdy przeciwnie – cykl odwrotny.

Ponieważ U zależy tylko od stanu ciała, to zmiana U w cyklu nie zachodzi (zerowa).

Zgodnie z I zasadą termodynamiki:

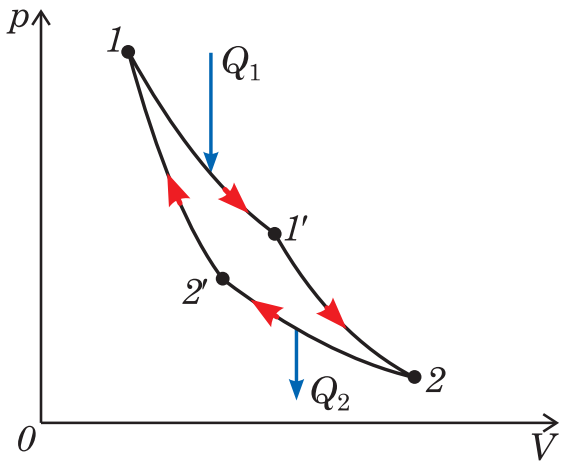
$$Q = \Delta U + L = L \tag{1.196}$$

L praca gazu w tym cyklu, Q – całkowita ilość ciepła dostarczona do gazu w tym cyklu.

W cyklu prostym, czyli gdy $L > 0$ i $Q > 0$ gaz wykonuje pracę kosztem dostarczonego mu ciepła. W cyklu odwrotnym nad gazem wykonywana jest praca ujemna i od gazu odprowadzane jest ciepło w ilości równoważnej tej pracy.

Ważny przykład: *cykl Carnota*

Na *Cykl Carnota* składają się 2 izotermy i 2 adiabaty – na rysunku przedstawiono *cykl prosty Carnota*:



1-1' – izotermiczne rozprężanie w T_1
1'-2 – adiabatyczne rozprężanie
2-2' – izotermiczne sprężanie w T_2
2'-1 – adiabatyczne sprężanie

Doskonały cykl Carnota to taki, w którym ciałem roboczym jest gaz doskonały. Określimy pracę wykonywaną przez masę jednostkową tego gazu na 1 cykl:

$$L = Q = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2| \tag{1.197}$$

Wykorzystując wyprowadzone wcześniej wyrażenia na Q_1 i Q_2 (1.62) ($\mu Q = \mu L = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$) mamy:

$$L = \frac{R}{\mu} T_1 \ln \frac{p_1}{p_{1'}} + \frac{R}{\mu} T_2 \ln \frac{p_2}{p_{2'}} \tag{1.198}$$

Można łatwo pokazać, że

$$\frac{p_1}{p_{1'}} = \frac{p_{2'}}{p_2} \tag{1.199}$$

Wystarczy wykonać prostą sztuczkę:

$$\frac{p_1}{p_{1'}} = \frac{p_1}{p_{2'}} \cdot \frac{p_{2'}}{p_2} \cdot \frac{p_2}{p_{1'}} \tag{1.200}$$

i skorzystać z (1.74): $pT^{\kappa/(1-\kappa)} = \text{const}$ by otrzymać:

$$\frac{p_1}{p_{2'}} = \left(\frac{T_1}{T_{2'}}\right)^{\kappa/(\kappa-1)} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\kappa/(\kappa-1)} \quad oraz \quad \frac{p_2}{p_{1'}} = \left(\frac{T_2}{T_{1'}}\right)^{\kappa/(\kappa-1)} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\kappa/(\kappa-1)} \tag{1.201}$$

Stąd:

$$\frac{p_1}{p_{1'}} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\kappa/(\kappa-1)} \frac{p_{2'}}{p_2} \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\kappa/(\kappa-1)} = \frac{p_{2'}}{p_2} \tag{1.202}$$

i praca:

$$L = \frac{R}{\mu}(T_1 - T_2) \ln \frac{p_1}{p_{1'}} \tag{1.203}$$

Z (1.197) widać, że $L < Q_1$, czyli gdy gaz doskonały wykonuje *cykl Carnota* praca użyteczna jest mniejsza od energii w postaci ciepła pobranej ze źródła ciepła. Część energii w postaci ciepła jest tracona po przekazaniu do chłodnicy.

Jest to cecha dowolnego cyklu termodynamicznego.

W celu określenia jakości silnika cieplnego wprowadza się sprawność termodynamiczną:

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \tag{1.204}$$

$\eta < 1$ a silnik tym sprawniejszy im większa część ciepła Q_1 zamienia się na L.

Obliczmy sprawność w *cyklu Carnota*:

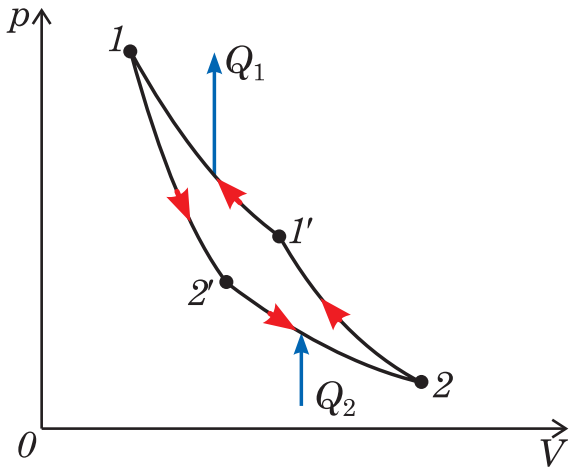
$$\eta_C = \frac{\frac{R}{\mu}(T_1 - T_2)\ln\frac{p_1}{p_{1'}}}{\frac{R}{\mu}T_1 \ln\frac{p_1}{p_{1'}}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{1.205}$$

lub

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{1.206}$$

Wniosek:
η w tym cyklu zależy tylko od temperatury źródła ciepła i temperatury chłodnicy.

Rozpatrzmy teraz cykl odwrotny Carnota.



W izotermicznym rozprężaniu 2'-2 doprowadzane jest do gazu ciepło Q_2 od ciała o $T_2 < T_1$!, zaś podczas sprężania izotermicznego (1'-1) odprowadzane jest ciepło Q_1 od gazu doskonałego do ciała o wyższej temperaturze T_1.
Zatem w cyklu odwrotnym Carnota $Q_1 < 0$, $Q_2 > 0$ zaś praca L wykonana przez gaz $L < 0$.
Zatem w cyklu odwrotnym przenosimy energię w postaci ciepła od ciała chłodnego do ciepłego kosztem wykonanej pracy przez siły zewnętrzne.

Wydajność maszyny chłodniczej będzie tym większa im mniejsza praca zewnętrzna potrzebna od odprowadzenia ciepła od chłodnego ciała:

$$Q_2 = L - Q_1 = L - \frac{L}{\eta} = -\frac{1-\eta}{\eta}L \tag{1.207}$$

lub

$$Q_2 = \frac{1-\eta}{\eta}L \tag{1.208}$$

gdzie η – sprawność identycznego cyklu prostego.

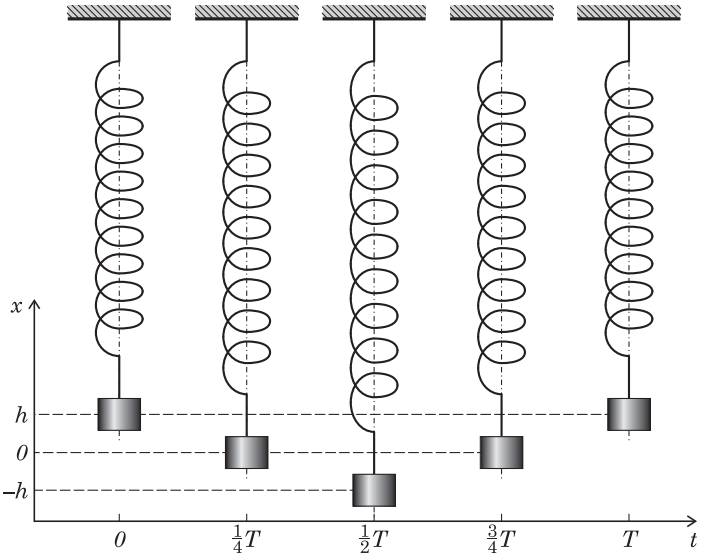
Procesy odwracalne i nieodwracalne

Proces termodynamiczny jest odwracalny, jeśli układ może powrócić do stanu początkowego bez wywołania jakichkolwiek zmian w otoczeniu.

Proces nie spełniający tego warunku jest nieodwracalny.

Czy istnieją rzeczywiste procesy odwracalne?

Idealizacja – przykład: drgania sprężyste niegasnące w próżni.



Drgania takie nie zmieniają charakteru chaotycznego ruchu i średniej prędkości w otoczeniu, ruch jest okresowy.

Kwazistatyczność jest warunkiem koniecznym i wystarczającym odwracalności procesu termodynamicznego.

Przykład procesu nieodwracalnego: hamowanie ruchu ciała pod wpływem siły tarcia.

Kosztem energii kinetycznej ciała wzrasta energia wewnętrzna ciała i otoczenia. Proces ten zachodzi samorzutnie. Natomiast chaotyczny ruch cząsteczek ciała nie może samorzutnie doprowadzić do ruchu uporządkowanego ciała jako całości. Konieczne jest np. ochłodzenie układu to początkowej temperatury (oddanie przez ciało dodatkowego ciepła) i wykonanie nad ciałem pracy by wrócić do stanu początkowego – wtedy jednak stan otoczenia ulega zmianie. Zatem wszelkie procesy z udziałem tarcia są nieodwracalne.
Podobnie nieodwracalny jest proces wymiany ciepła przy skończonej różnicy temperatur. (Wyrównywanie temperatur dwóch ciał w kontakcie – samorzutne, ale odwrotnie ogrzanie jednego z ciał kosztem ochłodzenia drugiego przy początkowej jednakowej T obu ciał wymaga zastosowania urządzenia chłodniczego.

Druga zasada termodynamiki
I zasada termodynamiki nie określa kierunku przebiegu procesu.
Opierając się tylko na I zasadzie termodynamiki można by usiłować skonstruować silnik działający cyklicznie i wykonujący pracę kosztem oziębienia jednego źródła ciepła (pepetuum mobile drugiego rodzaju).

Druga zasada termodynamiki
Niemożliwe jest zbudowanie perpetuum mobile II rodzaju.

II zasada temodynamiki jest formułowana na wiele sposobów np.

1) *Niemożliwy jest proces, którego jedynym wynikiem jest zamiana ciepła otrzymanego ze źródła ciepła na równoważną mu pracę.*
2) *Niemożliwy jest proces, którego jedynym wynikiem jest przekazanie energii w postaci ciepła od ciała zimniejszego do cieplejszego.*

II zasada termodynamiki stwierdza , że proces zamiany ruchu uporządkowanego ciała na ruch nieuporządkowany jego cząsteczek jest nieodwracalny.

(przykład: izotermiczne rozprężanie – praca wykonana przez gaz równoważna dostarczonemu ciepłu, ale gaz się rozszerza i nie wraca do stanu wyjściowego)

W cyklu Carnota z porównania wzorów na wydajność cyklu wynika:

$$\frac{T_2}{T_1} = -\frac{Q_2}{Q_1} \text{ co przy } Q_2 < 0 \text{ przechodzi w } \frac{T_2}{T_1} = \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

Okazuje się, że termiczny współczynnik wydajności dowolnego cyklu odwracalnego nie może być większy niż współczynnik wydajności odwracalnego cyklu Carnota:

$$\eta_{\text{odwr}} \leq \eta_C = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}} \tag{1.209}$$

Procesów nieodwracalnych (nie kwazistatycznych) nie należy przedstawiać graficznie np. jako $p(V)$.

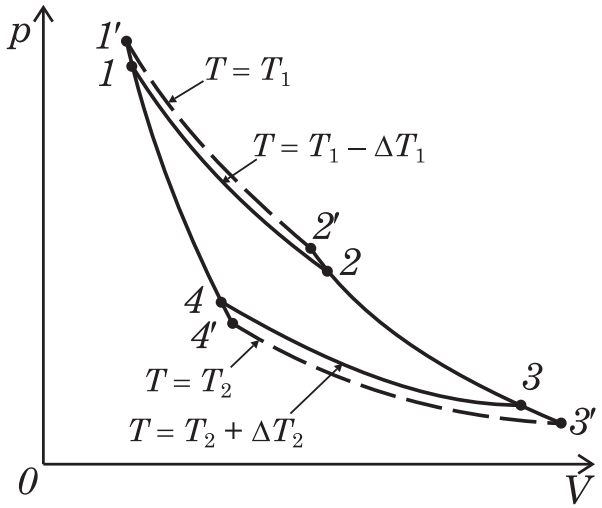
Praktycznie często proces „nieodwracalny" zastępuje się równoważnym „procesem odwracalnym", tak by praca wykonana i ciepło w takim procesie pomiędzy stanem wyjściowym a końcowym :

$$L = L_{\text{nieodwr}} \tag{1.210}$$

$$Q = Q_{\text{nieodwr}} \tag{1.211}$$

To jest oczywiście tylko umowne! Ciało nie przechodzi bowiem przy takim postępowaniu przez kontinuum stanów pośrednich przedstawianych na wykresie np. $p(V)$.

Rozpatrzmy teraz nieodwracalny cykl Carnota, w którym ciało robocze wymienia energię z dwoma źródłami ciepła o T_1 i T_2. Załóżmy , że skończona różnica temperatur jest jedyną przyczyną nieodwracalności cyklu.



Cykl odwracalny:

1'-2'-3'-4'

Nieodwracalny:

1-2-3-4

Sprawność:

$$\eta_{\text{C odwr}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{1.212}$$

$$\eta_{\text{C nieodwr}} = \frac{(T_1 - \Delta T_1) - (T_2 - \Delta T_2)}{T_1 - \Delta T_1} = 1 - \frac{T_2 + \Delta T_2}{T_1 - \Delta T_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{1.213}$$

Zatem: $\eta_{\text{C nieodwr}} < \eta_{\text{C odwr}}$ (1.214)

Ogólnie jest prawdą, że

$$\eta_{\text{nieodwr}} < \eta_C = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}} \tag{1.215}$$

Entropia i energia swobodna

Oprócz U II zasada termodynamiki daje możliwość operowania także innymi funkcjami stanu: entropią i energią swobodną.

Zredukowaną ilością ciepła nazywamy iloraz otrzymanego przez ciało ciepła w procesie izotermicznym do temperatury procesu T:

$$Q^* = \frac{Q}{T} \tag{1.216}$$

Przy ogrzewaniu $Q^* > 0$. Ogólnie, gdy ciało otrzymuje ciepło w dowolnym procesie, proces ten należy potraktować jako złożenie nieskończenie wielu procesów elementarnych, w granicach których których można pominąć zmiany temperatury. Wtedy:

$$Q^*_{1-2} = \int_{C_1}^{C_2} \frac{\delta Q}{T} \tag{1.217}$$

Obliczmy ciepło zredukowane w prostym odwracalnym cyklu Carnota:

$$Q^*_C = \int_{1}^{1'} \frac{\delta Q}{T} + \int_{1'}^{2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2}^{2'} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2'}^{1} \frac{\delta Q}{T} \tag{1.218}$$

W procesach adiabatycznych : $(1' - 2)$ oraz $(2' - 1)$: $\delta Q \equiv 0$

Zaś w procesach izotermicznych: $(1 - 1')\ oraz\ (2 - 2')$ temperatura pozostaje stała, stąd:

$$Q^*_C = \frac{1}{T_1}\int_{1}^{1'} \delta Q + \frac{1}{T_2}\int_{2}^{2'} \delta Q = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \tag{1.219}$$

Q_1 , Q_2 - ilości ciepła otrzymanego przez gaz doskonały odpowiednio do grzejnicy i chłodnicy.

Z wyrażenia $\frac{T_2}{T_1} = -\frac{Q_2}{Q_1}$ wynika

$$Q^* = 0 \tag{1.220}$$

Wynik ten jest prawdziwy dla każdego cyklu odwracalnego:

$$Q^* = \oint_{\text{odwr}} \frac{\delta Q}{T} \equiv 0 \tag{1.221}$$

Z powyższej tożsamości wynika, że $\frac{\delta Q}{T}$ jest różniczką zupełną pewnej funkcji S:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{odwr}} \tag{1.222}$$

Funkcję tę nazywamy entropią. dS oraz δQ mają jednakowy znak.

Znajdźmy teraz ciepło zredukowane w dowolnym procesie kołowym i powiążmy je z entropią:

$$\oint_{\text{odwr}} \frac{\delta Q}{T} = \int_{C_1}^{C_2} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_a + \int_{C_2}^{C_1} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_b = \int_{C_1}^{C_2} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_a - \int_{C_1}^{C_2} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_b \tag{1.223}$$

gdzie $\int_{C_1}^{C_2} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_a$ oraz $\int_{C_1}^{C_2} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_b$ ciepła zredukowane dla procesów odwracalnych $C_1 a C_2$ i $C_1 b C_2$.

Ponieważ $$Q^* = \oint_{\text{odwr}} \frac{\delta Q}{T} \equiv 0 \quad zaś \quad dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{odwr}} \tag{1.224}$$

$$\int_{\text{odwr}} \frac{\delta Q}{T} = \Delta S_{1-a-2} - \Delta S_{1-b-2} \quad i\ ostatecznie \quad \Delta S_{1-a-2} = \Delta S_{1-b-2} \tag{1.225}$$

Oznacza to, że przyrost entropii ciała w procesie odwracalnym przy przejściu od stanu C_1 do C_2 nie zależy od rodzaju procesu i jest określony zupełnie przez stany początkowy i końcowy układu.

Wniosek: entropia jest jednoznaczną funkcją stanu układu.

Entropia układu jest sumą entropii wszystkich składników układu.

Rozważmy zmianę entropii układu przy wykonywaniu przez gaz doskonały cyklu Carnota:

$$\Delta S = \Delta S_r + \Delta S_{ź} + \Delta S_{ch} + \Delta S_0 \tag{1.226}$$

ΔS_r – zmiana entropii gazu,
$\Delta S_{ź}\ i\ \Delta S_{ch}$ – zmiana entropii źródła ciepła i chłodnicy,
ΔS_0 – zmiana entropii odbiornika pracy.

Po wykonaniu cyklu Carnota ciało robocze (gaz) wraca do stanu początkowego, stąd:

$$\Delta S_r = 0 \tag{1.227}$$

Podobnie zmiana entropii „odbiornika pracy" ΔS_0=0 (otrzymuje energię tylko w postaci pracy).
W procesach izotermicznych zmiany entropii źródła ciepła i chłodnicy:

$$\Delta S_{ź} = Q_{ź}^{*} = -\frac{Q_1}{T_1} \tag{1.228}$$

$$\Delta S_{ch} = Q_{ch}^{*} = -\frac{Q_2}{T_2} \tag{1.229}$$

Przy czym $(Q_1 > 0,\ Q_2 < 0)$ − ilości ciepła pobrane odpowiednio w cyklu ze źródła ciepła i chłodnicy. Ostatecznie z wyrażeń tych otrzymujemy:

$$\Delta S = -\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right) \tag{1.230}$$

Ale wiemy, że w odwracalnym cyklu Carnota prawa strona ostatniego wyrażenia wynosi 0. Stąd:

$$\Delta S_{\mathrm{odwr}} = 0 \tag{1.231}$$

$$S_{\mathrm{odwr}} = \mathrm{const} \tag{1.232}$$

czyli entropia układu zamkniętego, wykonującego cykl Carnota, nie zmienia się.
Jeśli gaz wykonuje cykl nieodwracalny Carnota, to:

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{1.233}$$

czyli

$$\frac{Q_2}{Q_1} < \left(-\frac{T_2}{T_1}\right) \tag{1.234}$$

lub

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \tag{1.235}$$

W tym przypadku dostajemy na zmianę entropii po podstawieniu do wzoru na ΔS:

$$\Delta S_{\mathrm{nieodwr}} > 0 \tag{1.236}$$

Zatem entropia zamkniętego układu wykonującego nieodwracalny cykl Carnota wzrasta.
Powyższe wnioski są także prawdziwe dla dowolnych procesów w układach zamkniętych.
Entropia układu nie może zmniejszać się przy zachodzeniu dowolnych procesów w układach zamkniętych.

$$\Delta S \geq 0 \tag{1.237}$$

Równość zachodzi tylko dla procesów odwracalnych.

Dla infinitezymalnych zmian stanu układu:

$$dS \geq 0 \tag{1.238}$$

i jest alternatywnym sformułowaniem II zasady termodynamiki dla układów zamkniętych.
Z wprowadzonej poprzednio relacji:

$$(\delta Q/T)_{\mathrm{odwr}} = dS \tag{1.239}$$

Wynika, że ilość ciepła dostarczona ciału roboczemu przy infinitezymalnej zmianie odwracalnej stanu:

$$\delta Q = TdS \tag{1.240}$$

W procesach nieodwracalnych:

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \tag{1.241}$$

i

$$\delta Q < TdS \tag{1.242}$$

Można się o tym przekonać rozważając proces, , w którym nieodwracalność związana jest jedynie z wymianą ciepła między źródłem a ciałem przy skończonej różnicy T.
Wtedy mały przyrost entropii:

$$dS = \frac{\delta Q}{T - \Delta T} > \frac{\delta Q}{T} \; gdyż\, \Delta T > 0. \tag{1.243}$$

Wiemy już, że dla dowolnego procesu:

$$\delta Q \leq TdS \tag{1.244}$$

Z pierwszej zasady termodynamiki:

$$\delta Q = dU + \delta L \tag{1.245}$$

otrzymujemy:

$$TdS \geq dU + \delta L \tag{1.246}$$

Jest to jedna z najważniejszych zależności w termodynamice.

Wynika z niej, że:

$$\delta L \leq -(dU - TdS) \tag{1.247}$$

lub

$$\delta L \leq -d(U - TS) - SdT \tag{1.248}$$

oznaczając

$$F = U - TS \tag{1.249}$$

Otrzymujemy następująca zależność dla pracy elementarnej:

$$\delta L \leq -(dF + SdT) \tag{1.250}$$

F jest różnicą dwóch funkcji stanu, zatem jest to też funkcja stanu. F nazywa się energią swobodną układu.

W procesie izotermicznym $dT = 0$ i mamy:

$$\delta L_{\mathrm{izot}} = -dF \tag{1.251}$$

Całkowanie przy zmianie stanu od C_1 do C_2 (proces izotermiczny odwracalny) daje

$$L_{\mathrm{izot}} = F_1 - F_2 \tag{1.252}$$

Zatem energia swobodna jest miarą maksymalnej pracy jaką mogłoby wykonac ciało w odwracalnym procesie izotermicznym.

Równanie (1.249) można też zapisać w postaci:

$$U = F + TS \tag{1.253}$$

czyli energia wewnętrzna ciała jest sumą jego energii swobodnej i energii związanej TS.
Energia związana nie może być przekazana w postaci pracy w procesie izotermicznym.

Statystyczna interpretacja II zasady termodynamiki

Cząsteczki gazu poruszające się chaotycznie w zbiorniku mogą wykazywać różny rozkład co do ich liczby w różnych komórkach zbiornika, jednak wszystkie te rozkłady są jednakowo prawdopodobne (cząsteczki rozróżnialne). Prawdopodobieństwo danego rozkładu w:

$$w = \lim_{\tau \to \infty} \frac{\Delta\tau}{\tau} \tag{2.1}$$

Gdzie $\Delta\tau$ odcinek czasu τ obserwacji rozkładów cząsteczek w układzie odpowiadający istnieniu danego rozkładu.
Prawdopodobieństwo w jest różne oczywiście od prawdopodobieństwa stanu termodynamicznego. Np. w gazie jednorodnym zawierającym n cząsteczek wszystkie cząsteczki są jednakowe i stany odpowiadające jednakowym liczbom cząsteczek w każdej z n komórek zbiornika będą identyczne niezależnie od tego jakie konkretnie cząsteczki znajdą się w każdej komórce. (Tabelka z przykładem-> następny slajd)
Ogólnie prawdopodobieństwo W jakiegokolwiek stanu ciała jest P razy większe niż prawdopodobieństwo konkretnego rozkładu:

$$W = wP \tag{2. 2}$$

P – tak zwane termiczne prawdopodobieństwo stanu ciała (układu ciał).
P jest równe liczbie wszystkich możliwych mikrorozkładów współrzędnych i prędkości cząsteczek odpowiadających danemu makrostanowi (stanowi termodynamicznemu).

Boltzmann udowodnił, że zachodzi związek między entropią S a prawdopodobieństwem P:

$$S = k \ln P + \text{const} \tag{2.3}$$

gdzie $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J/deg}$ (stała Boltzmanna).

Nr rozkładu	Komórka		
	I	II	III
1	*abc*	—	—
2	—	*abc*	—
3	—	—	*abc*
4	*ab*	*c*	—
5	*ab*	—	*c*
6	*ac*	*b*	—
7	*ac*	—	*b*
8	*bc*	*a*	—
9	*bc*	—	*a*
10	*c*	*ab*	—
11	—	*ab*	*c*
12	*b*	*ac*	—
13	—	*ac*	*b*
14	*a*	*bc*	—
15	—	*bc*	*a*
16	*c*	—	*ab*
17	—	*c*	*ab*
18	*b*	—	*ac*
19	—	*b*	*ac*
20	*a*	—	*bc*
21	—	*a*	*bc*
22	*a*	*b*	*c*
23	*a*	*c*	*b*
24	*b*	*a*	*c*
25	*b*	*c*	*a*
26	*c*	*a*	*b*
27	*c*	*b*	*a*

II zasada termodynamiki równoważna jest twierdzeniu o niemożliwości malenia entropii układu zamkniętego. Związek Boltzmanna mówi, że podczas zachodzenia procesów w układzie zamkniętym prawdopodobieństwo termodynamiczne stanu układu nie może zmniejszać się, czyli:

$$\Delta P = P_2 - P_1 \geq 0 \tag{2.4}$$

$\Delta P = 0$ – proces odwracalny
$\Delta P > 0$ – proces nieodwracalny

Fluktuacje

Gęstość gazu, temperatura, ciśnienie itd. w różnych fragmentach zbiornika może być różna od wartości średniej. Te przypadkowe odchylenia od rozkładu równomiernego nazywamy *fluktuacjami* odpowiednich wielkości fizycznych.

Niech M – rzeczywista wartość wielkości fizycznej, $\bar{M}$ – jej wartość średnia.

$$\Delta M = M - \bar{M} \tag{2. 5}$$

oraz

$$\overline{\Delta M} = \overline{M - \bar{M}} \tag{2.6}$$

NIE MOGĄ być ilościową miarą fluktuacji M, gdyż ΔM jest funkcją czasu zaś $\overline{\Delta M} = 0$.

Jednakże już wielkość:

$$(\overline{\Delta M})^2 = \left(\overline{M - \bar{M}}\right)^2 \tag{2.7}$$

Zwana fluktuacją kwadratową jest dobrą miarą fluktuacji: $(\overline{\Delta M})^2 \geq 0$.

Skorzystamy ze związku ogólnie słusznego dla wielkości średnich:

$$(\overline{\Delta M})^2 = \overline{M^2} - (\bar{M})^2 \tag{2.8}$$

$\overline{M^2}$ – średnia wielkość kwadratowa
$(\bar{M})^2$ – kwadrat średniej wielkości.

TO są różne rzeczy!
Wielkość:

$$\sqrt{\overline{(\Delta M)^2}} \tag{2.9}$$

nazywa się fluktuacją bezwzględną.

Przy $\sqrt{\overline{(\Delta M)^2}}$ bliskim zera prawdopodobieństwo dużego odchylenia M od $\bar{M}$ jest bardzo małe.

Z kolei ocenie wielkości amplitudy oscylacji M wokół $\bar{M}$ służy względna fluktuacja:

$$\delta_M = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta M)^2}}}{\bar{M}} \tag{2. 10}$$

Względna fluktuacja parametrów jednoskładnikowego gazu doskonałego (stężenie, ciśnienie, gęstość, temperatura) :

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta\rho)^2}}}{\bar{\rho}} \sim \frac{\sqrt{\overline{(\Delta p)^2}}}{\bar{p}} \sim \frac{\sqrt{\overline{(\Delta T)^2}}}{\bar{T}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{2.11}$$

W fizyce statystycznej obowiązuje następujące ważne twierdzenie:
W układzie N niezależnych cząstek względna fluktuacja dowolnej addytywnej funkcji stanu jest odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka drugiego stopnia z N:

$$\delta_M \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{2.12}$$

Fluktuacje wielkości fizycznych odgrywają ważną rolę przy określaniu granicznej czułości aparatury.

Przykład:
Pomiar temperatury termometrem gazowym zawierającym gaz doskonały. Fluktuacje temperatury prowadzą do zmiany wskazań na termometrze. Wyrażenie na wielkość fluktuacji względnej temperatury prowadzi bezpośrednio do:

$$\sqrt{\overline{(\Delta T)^2}} \sim \frac{T}{\sqrt{N}} \tag{2.13}$$

Przy czym zmiany temperatury Δt powinny być:

$$\Delta t \geq \sqrt{\overline{(\Delta T)^2}} \sim \frac{T}{\sqrt{N}} \tag{2. 14}$$

Np. dla 0.000001 mola gazu, N= 6.02 x 10^{17} i najmniejsza zmiana temperatury możliwa do zmierzenia:

$$\Delta t \approx 10^{-9} T \tag{2.15}$$

Uwagi o ruchach Browna
Ruchy Browna – ciągły chaotyczny ruch cząsteczek zawieszonych w cieczy lub gazie. Ten ruch jest uwarunkowany lokalnymi różnicami ciśnienia działającego na obserwowane cząstki w ich otoczeniu (czyli od strony cząsteczek gazu lub cieczy).
Ruchy Browna trwają „nieskończenie" długo bez obserwowalnych jakościowo zmian.
Natężenie ruchów Browna zależy od rozmiarów cząstek, lecz nie zależy od rodzaju cząstek.
Natężenie to rośnie ze wzrostem T i maleniem lepkości.
Cechy ruchów Browna ilościowo zostały opisane przez Smoluchowskiego i Einsteina.
Zwykle zakłada się, że cząstki Browna są duże wobec cząsteczek otaczającego ośrodka.

Średnie przesunięcie cząstek Browna w dowolnym kierunku po odpowiednio długim czasie wynosi 0 (ruch chaotyczny), lecz:

$$\bar{x}^2 = 2Dt \tag{2.16}$$

D – współczynnik dyfuzji, który dla cząstki kulistej:

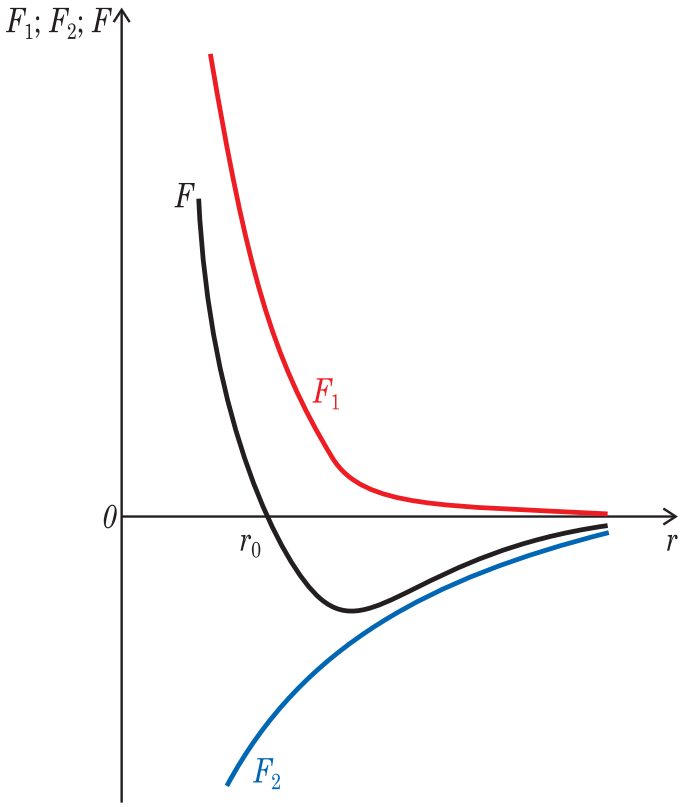
$$D = \frac{RT}{6\pi\eta a N_A} \tag{2. 17}$$

a – promień cząstki Browna.

Oddziaływanie międzydrobinowe w gazach

Oddziaływania międzydrobinowe zależą silnie od odległości. Mogą one mieć naturę elektromagnetyczną i/lub charakter kwantowo-mechaniczny.

W gazach silnie zgęszczonych, cieczach czy ciałach stałych ściśliwość jest niewielka, co sugeruje istnienie miedzy drobinami sił odpychania, z kolei zdolność ciał stałych do przeciwdziałania rozciąganiu sugeruje także istnienie sił międzydrobinowych przyciągających. Istnienie stanu równowagi prowadzi do wniosku, że oba rodzaje sił muszą działać jednocześnie, przy czym na małych odległościach przeważają siły odpychania a na większych przyciągania. Typowy charakter zależności oddziaływań międzydrobinowych od odległości ilustruje rysunek obok:



Rozpatrzmy energię potencjalną oddziaływania dwóch cząsteczek. W tym celu obliczmy pracę elementarną dL wykonywana przez siłę wypadkową F przy zwiększeniu odległości międzycząsteczkowej o dr:

$$dL = Fdr \tag{2.18}$$

Praca ta jest wykonana kosztem zmniejszenia energii potencjalnej cząsteczek:

$$dL = -dE_p \tag{2.19}$$

Zatem:

$$dE_p = -Fdr \tag{2.20}$$

Scałkowanie ostatniego wyrażenia daje:

$$\int_{Ep}^{Ep\infty} dEp = -\int_{r}^{\infty} Fdr \tag{2.21}$$

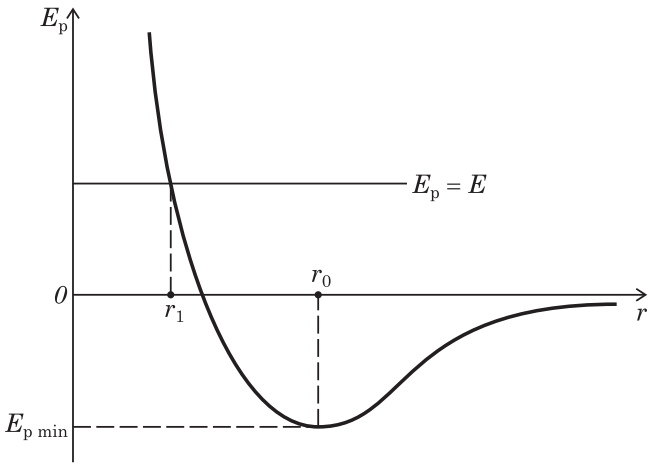
lub

$$\int_{r}^{\infty} Fdr = Ep - Ep\infty \tag{2. 22}$$

Ale w nieskończoności cząsteczki nie oddziałują, zatem

$$\int_{r}^{\infty} Fdr = Ep \tag{2.23}$$

Całkę po lewej stronie wyznaczyć można graficznie o ile znamy zależność $F(r)$.



W stanie równowagi trwałej układ ma minimalną energię potencjalną (minimum krzywej energii potencjalnej).
Siły przyciągania działające na odległościach rzędu 1 nm między dwiema cząsteczkami gazu rzeczywistego nazywa się *siłami Van der Waalsa*.

Rozróżniamy:

1. *Siły orientacyjne* – związane z obecnością w tzw. cząsteczkach polarnych trwałych momentów dipolowych elektrycznych. Siła oddziaływania (przyciągającego) w tym przypadku:

$$\mathrm{F}_p = \frac{-4\mathrm{p}_e}{kTr^7} \tag{2.24}$$

2. *Siły indukcyjne* – cząsteczka nienaładowana znajduje się w polu elektrycznym cząsteczki naładowanej. Pole to powoduje rozsunięcie środków ciężkości ładunku dodatniego i ujemnego na cząsteczce nienaładowanej i wytworzenie (zaindukowanie) momentu dipolowego. Indukcyjna siła przyciągania:

$$\mathrm{F}_{ind} = \frac{-12\alpha {p_e}^2}{r^7} \tag{2. 25}$$

gdzie A – polaryzowalność cząsteczki.

3. *Oddziaływania dyspersyjne* – drgania elektronów w cząsteczce mogą prowadzić do wzbudzenia analogicznych drgań w sąsiedniej cząsteczce. Siły te mają charakter rezonansowy (drgania sąsiednich cząsteczek maja jednakową fazę) i przyciągający:

$$\mathrm{F}_{dysp} = \frac{-9\alpha^2 I}{2r^7} \tag{2.26}$$

gdzie I – pierwszy potencjał jonizacji cząsteczki.

Siły odpychające zmniejszają się znacznie szybciej z odległością niż $1/r^7$

Układ zamknięty złożony z dwóch cząsteczek – siły oddziaływania nie zmieniają całkowitej energii układu, czyli:

$$\mathrm{dE} \quad = \mathrm{dE}_k + \mathrm{dE}_p = 0 \tag{2.27}$$

Zatem

$$\mathrm{dE}_k = -\mathrm{dE}_p = Fdr \tag{2.28}$$

Zbliżenie cząsteczek : $dr < 0$. Do odległości r_0 energia potencjalna maleje a kinetyczna rośnie. Zachodzi to kosztem dodatniej pracy wykonywanej przez wypadkową siłę przyciągania między drobinami ($r > \mathrm{r}_0$, $F < 0$).
Dalsze zmniejszanie odległości związane jest z wykonaniem przez nie pracy przeciwko sile wypadkowej F wzajemnego odpychania ($r < \mathrm{r}_0$, $F > 0$). Energia kinetyczna musi oczywiście maleć. Maksymalne zbliżenie cząsteczek oznacza $\mathrm{E}_k = 0$, a energia potencjalna jest równa całkowitej (przy pewnej odległości $r_1 < r_0$).

Równanie Van der Waalsa

Cząsteczki gazu rzeczywistego traktujemy tu jako idealnie twarde kule o średnicy d.
Objętość cząsteczki:

$$\tilde{v} = \frac{1}{6}\pi d^3 \tag{2.29}$$

Cząsteczki gazu rzeczywistego ze względu na skończone rozmiary doznają częstszych zderzeń ze ściankami naczynia i wywierają na nie większe ciśnienie niż cząsteczki gazu doskonałego.

Van der Waals w równaniu dla gazu doskonałego:

$$pV_0 = RT \tag{2.30}$$

za całkowitą objętość V_0 wprowadził tak zwaną objętość swobodną V_0':

$$V_0' = V_0 - b \tag{2.31}$$

b-poprawka Van der Waalsa związana z objętością własną cząsteczki $\tilde{v}$.
Okazuje się, że:

$$b = 4N_A\tilde{v}$$

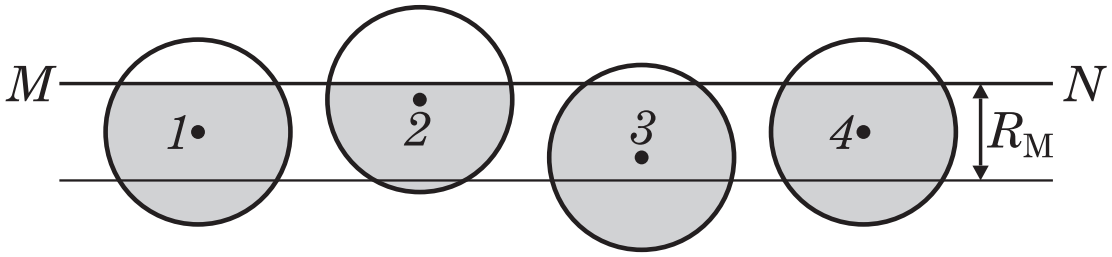
Wynika to prosto z następującego rozumowania. Weźmy kulkę o promieniu d, której środek pokrywa się ze środkiem dowolnej cząsteczki. Wewnątrz tej kuli nie mogą być zlokalizowane środki innych cząsteczek – jest to objętość zabroniona dla dla środków wszystkich cząsteczek zderzających się z daną cząsteczką:

$$v_{wzbr} = \frac{4}{3}\pi d^3 = 8\tilde{v} \tag{2.32}$$

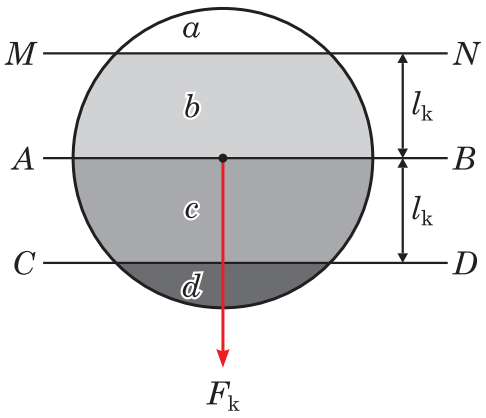
W wyrażeniu tym każda cząsteczka jest liczona 2 razy: jako cząsteczka uderzająca oraz uderzana, dlatego obszar zabroniony na jedną cząsteczkę to $1/2v_{wzbr} = \frac{2}{3}\pi d^3 = 4\tilde{v}$
Poprawka Van der Waalsa dotyczy N_A cząsteczek (1 kmol) zatem istotnie $b = 4N_A\tilde{v}$
b jak widać zależy od d, czyli od rodzaju gazu.
Ponieważ siły przyciągania międzycząsteczkowego szybko maleją z odległością, można przyjąć, że każda cząsteczka oddziałuje jedynie z cząsteczkami w odległości:

$$r \leq R_M \tag{2.33}$$

R_M - promień działania molekularnego (ok. 10^{-9} m). Sferę o promieniu R_M nazywa się często sferą działania molekularnego. Cząsteczka położona z dala od ścianek zbiornika nie zmienia charakteru swojego ruchu (siły przyciągania przez otaczające cząsteczki średnio równoważą się).
Inaczej jest przy ściance naczynia! (rysunek)



Dla cząsteczek przy ściance sfera działania tylko w części znajduje się wewnątrz gazu.
Określimy teraz wypadkową siłę przyciągania na cząsteczkę K w warstwie gazu stykającej się ze ścianką (rysunek poniżej).



Sferę działania dzielimy na 4 strefy a,b,c,d jak na rysunku obok.
Tylko obszar a nie zawiera cząsteczek. Siły działające na cząsteczkę *K* ze strony warstw b i c równoważą się. Natomiast przyciąganie *K* przez cząsteczki z d nie jest kompensowane przez a (brak cząsteczek). Wartość siły wypadkowej:

$$F_k = \alpha_k n_0 \tag{2.34}$$

α_k - współczynnik zależny od rodzaju gazu i odległości l_k od ścianki.
Gdy $l_k \geq$ promienia sfery działania, to omówione efekty brzegowe można pominąć.

Siła wypadkowa sprawia, że w granicznej warstwie gazu cząsteczki poruszają się wolniej w kierunku ścianki. Zatem ciśnienie wywierane na ściankę przez gaz rzeczywisty jest mniejsze niż przez gaz doskonały w tej samej temperaturze i przy tej samej gęstości gazu:

$$p = p_{id} - p_i \tag{2.35}$$

lub

$$p_{id} = p - p_i \tag{2.36}$$

p_i ciśnienie wewnętrzne (wynik sił przyciągania miedzy cząsteczkami), które wynosi:

$$p_i = \frac{1}{S}\sum_{k=1}^{n} F_k \tag{2.37}$$

(sumujemy po wszystkich cząsteczkach z warstwy granicznej), S – powierzchnia ścianek naczynia. Korzystając ze wzoru na F_k mamy:

$$p_i = \frac{n_0}{S}\sum_{k=1}^{n} \alpha_k \tag{2.38}$$

lub:

$$p_i = \frac{n_0 n}{S}\alpha_{śr} \tag{2.39}$$

gdzie

$$\alpha_{śr} = \frac{1}{n}\sum_{k=1}^{n} \alpha_k \tag{2.40}$$

Oczywiście $$n = n_0 S R_M \tag{2.41}$$

skąd: $$p_i = \alpha_{śr} R_M n_0^2 = a' n_0^2 \tag{2.42}$$

gdzie $$a' = \alpha_{śr} R_M \tag{2.43}$$

Ale liczba cząsteczek w jednostce objętości:

$$n_0 = \frac{\rho}{m} \tag{2.44}$$

Przy czym

$$\rho = \mu / V_0 \tag{2.45}$$

V_0 – objętość 1 kmola gazu. Zatem:

$$n_0 = \frac{\mu}{m}\frac{1}{V_0} \tag{2.46}$$

I mamy:

$$p_i = \frac{a'\mu^2}{m^2}\frac{1}{V_0^2} = \frac{a}{V_0^2} \tag{2.47}$$

Współczynnik Van der Waalsa a zależy tylko od składu chemicznego gazu. Po podstawieniu wyrażenia na p_i do wyrażenia na p_{id}:

$$p_{id} = p + \frac{a}{V_0^2} \tag{2.48}$$

Wykorzystanie tego związku w równaniu opisującym stan gazu doskonałego i podstawienie zamiast $V_0 \rightarrow V_0 - b$ prowadzi natychmiast do równania Van der Waalsa dla gazu rzeczywistego o postaci:

$$\left(p + \frac{a}{V_0^2}\right)(V_0 - b) = RT \tag{2.49}$$

Dla dowolnej masy gazu (a nie 1 kmola) ostatnie równanie ma postać:

$$\left(p + \frac{M^2}{\mu^2}\frac{a}{V^2}\right)\left(V - \frac{M}{\mu}b\right) = \frac{M}{\mu}RT \tag{2.50}$$

przy czym

$$V = \frac{M}{\mu}V_0 \tag{2.51}$$

Równanie to poprawnie opisuje niezbyt mocno sprężone gazy rzeczywiste.

Co się dzieje gdy

$$V_0 \gg b \tag{2.52}$$

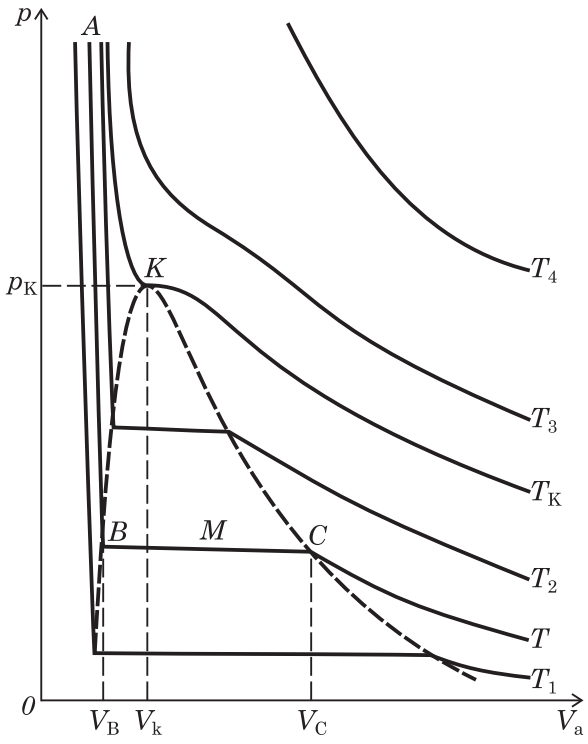
$$p_i \ll p \tag{2.53}$$

Co to oznacza?

$$pV = \frac{M}{\mu}RT \tag{2.54}$$

Izotermy gazów rzeczywistych

Przy sprężaniu izotermicznym dwutlenku węgla badano zależność objętości molowej od ciśnienia. Wyniki dla kilku temperatur przedstawia rysunek:



Dla $T < T_K$ każda izoterma posiada odcinek poziomy (stałe ciśnienie) a objętość molowa mieści się w przedziale (V_B; V_C) przy czym $V_C - V_B$ wzrasta ze spadkiem T oraz zmierza do 0.

Dla $T \rightarrow T_K$. T_K – temperatura krytyczna, K – punkt krytyczny.

Dla $T<T_K$ izotermy mają 3 charakterystyczne części: TC, CB oraz BA. Dla TC oraz BA ciśnienie rośnie przy zmniejszaniu się objętości molowej zaś na CB ciśnienie stałe.

Te prawidłowości związane są z istnieniem różnych stanów skupienia CO_2. Na TC doświadczenie pokazuje, że CO_2 jest w stanie gazowym, na BA w ciekłym, na CB w obu stanach skupienia.

Dla izotermicznego sprężania:

C – początek kondensacji, B koniec kondensacji

Izotermiczne rozprężanie ciekłego CO_2:

B – początek wrzenia, C – koniec wrzenia

B – odpowiada stanowi wrzącej cieczy zaś C tzw. suchej pary nasyconej. Mieszanina taka nazywa się parą wilgotną.

Analizę układów termodynamicznych zbliżonych do pary wilgotnej przeprowadza się w oparciu o pojęcie fazy.
Faza – zbiór wszystkich części układu o jednakowym składzie chemicznym i znajdujących się w jednakowym stanie.
Para wilgotna jest zatem stanem dwufazowym (wrząca ciecz i sucha para nasycona).

Dla ciśnienia większego niż krytyczne substancja znajduje się albo w stanie ciekłym albo gazowym, przy czym stany te oddziela izoterma krytyczna. Wobec tego dla $T > T_K$ gazu nie można skroplić poprzez izotermiczne sprężanie.
W punkcie krytycznym znikają różnice między stanem gazowym a ciekłym.

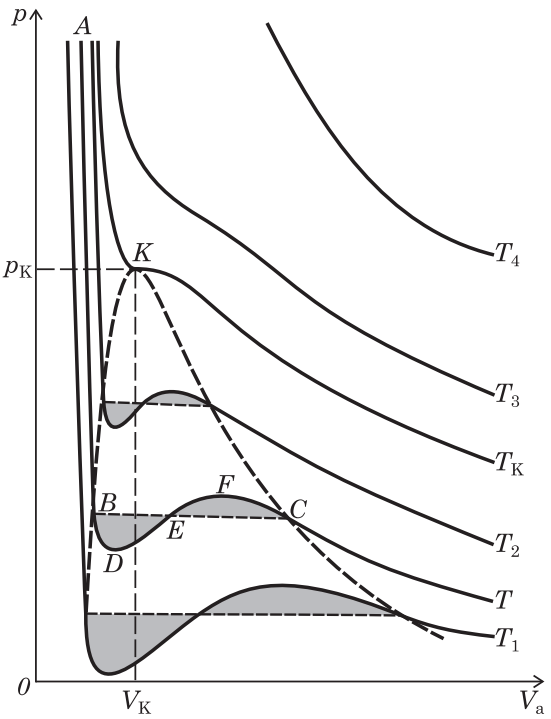
Równanie Van der Waalsa opisuje poprawnie pewne właściwości procesu sprężania gazów.
Równanie to można napisać w postaci następującego równania 3 stopnia:

$$pV_0^3 - (pb + RT)V_0^2 + aV_0 - ab = 0 \tag{2.55}$$

V_0 - objętość molowa

Współczynniki przy potęgach V_0 zależą od ciśnienia, temperatury i chemicznych własności gazu.
Równanie to może mieć 1 lub 3 pierwiastki rzeczywiste.
Izotermy gazu rzeczywistego pokazuje rysunek, przy czym relacje między temperaturami są następujące:

$$T_1 < T < T_2 < T_k < T_3 < T_4 \tag{2.56}$$



Przy danej $T < T_k$ mamy 3 różne stany izotermiczne dla każdej wartości ciśnienia.
Przy $T = T_k$ – 1 (punkt przegięcia K)
Dla $T \gg T_k$ izotermy Van der Waalsa przypominają kształtem izotermy gazu doskonałego.

Niemal pionowe części izoterm – stan ciekły.

Części o zmiennym przebiegu BDEFC – stan dwufazowy.

Istnieją rzeczywiste stany odpowiadające tej części izoterm – np. ciecz przegrzana czy para przesycona (przy dokładnym oczyszczeniu substancji z zanieczyszczeń).
Dla izotermy krytycznej wartości parametrów stanu gazu opisywanego równaniem Van der Waalsa:

$$p_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}, V_k = 3b, \quad T_k = \frac{8}{27}\frac{a}{bR} \tag{2.57}$$

Energia wewnętrzna gazów rzeczywistych

Energia wewnętrzna U gazu rzeczywistego:

$$U = E_k + E_p \tag{2.58}$$

W przybliżeniu możemy przyjąć, że:

$$E_k = U_{dosk} = \int_0^T dU_{dosk} = \int_0^T C_V dT \tag{2.59}$$

Przy dalszym założeniu, że C_V nie zależy od T mamy:

$$E_k = C_V T \tag{2.60}$$

Zatem dla 1 kmola gazu rzeczywistego:

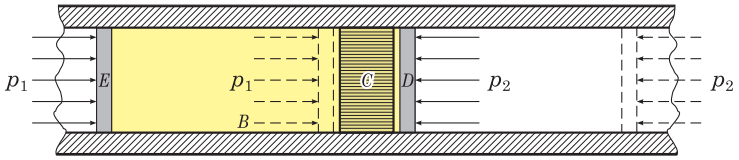
$$U = C_V T + E_p \tag{2.61}$$

Z uwagi na to, że w procesie izochorycznym V = const i średnia odległość między cząsteczkami jest stała mamy E_p = const i zmiana energii wewnętrznej gazu rzeczywistego dU wygląda podobnie jak dla gazu doskonałego:

$$dU = C_V dT \text{ przy } (V_0 = \text{const}) \tag{2.62}$$

Efekt Joule'a-Thomsona

Joule i Thomson przeprowadzali doświadczenia nad adiabatycznym rozprężaniem gazu. Stwierdzili, że w tym procesie bez wykonywania pracy przez gaz temperatura gazu zmienia się. Zjawisko zmiany temperatury w tym procesie nazywa się efektem Joule'a-Thomsona. Rysunek pokazuje schemat doświadczenia:



W izolowanej rurze znajduje się korek C. Ruchome tłoki E i D służą do podtrzymania stałego ciśnienia p_1 i p_2 po lewej i prawej stronie korka przy czym $p_1 > p_2$. Gaz przeciska się przez korek (różnica ciśnień) i rozszerza. Wykonana praca idzie w całości na pokonanie sił tarcia w korku a wydzielające się przy tym ciepło prowadzi do ogrzania gazu.

Zgodnie z I zasadą termodynamiki przy przejściu przez korek 1 kmola gazu:

$$\Delta U = Q + L' \tag{2.63}$$

Z uwagi na brak wymiany ciepła z otoczeniem: $Q = Q_t$.

Praca wykonana nad gazem przez siły zewnętrzne:

$$L' = L'_1 + L'_2 + L'_t \tag{2.64}$$

czyli jest to suma prac wykonanych przez oba tłoki i praca sił tarcia. Ponieważ praca wykonana przez gaz na pokonanie tych sił tarcia:

$$L_t = -L'_t = Q_t \tag{2.65}$$

to

$$\Delta U = L'_1 + L'_2 \tag{2.66}$$

Praca potrzebna na przepuszczenie przez tłok E 1 kmola gazu:

$$L'_1 = \int_0^{V_{01}} p_1 dV = p_1 V_{01} \tag{2.67}$$

Podobnie z drugiej strony:

$$L'_2 = -p_2 V_{02} \tag{2.68}$$

przy czym V_{01}, V_{02} - objętości 1 kmola gazu przed korkiem i za nim.

Z ostatnich związków bezpośrednio wynika, że

$$C_V \Delta T + \Delta E_p = -\Delta(pV_0) \tag{2.69}$$

gdzie

$$\Delta(pV_0) = p_2 V_{02} - p_1 V_{01} \tag{2.70}$$

Stąd zmiana T gazu rzeczywistego przy rozprężaniu adiabatycznym:

$$\Delta T = -\frac{E_p}{C_V} - \frac{\Delta(pV_0)}{C_V} \tag{2.71}$$

Wzór ten opisuje całkowity efekt Joule'a-Thomsona przy skończonym spadku ciśnienia w korku. W przypadku gazu doskonałego energia potencjalna oddziaływania jest 0 i mamy:

$$\Delta T = -\frac{\Delta(pV_0)}{C_V} = -\frac{\Delta RT}{C_V} = -\frac{R}{C_V}\Delta T \tag{2.72}$$

a stąd:

$$\left(1 + \frac{B}{C_V}\right)\Delta T = 0 \tag{2.73}$$

Zatem w gazie doskonałym efekt Joule'a-Thomsona nie występuje.

Podstawowe wiadomości o cieczach

Wiemy z poprzednich rozważań, że gazy można skroplić w temperaturze niższej od krytycznej. Dalsze oziębianie uzyskanej cieczy prowadzi do jej krzepnięcia i przejścia do stanu stałego.

Ciecze przyjmują niektóre cechy gazów a niektóre ciał stałych: np. przyjmują kształt naczynia w którym się znajdują, lecz są mało ściśliwe. (komentarz)

Dwoiste właściwości cieczy są wynikiem specyficznego ruchu cząsteczek cieczy drgających wokół zmiennych w czasie położeń równowagi. (komentarz)

W cieczach istnieje tzw. Uporządkowanie bliskiego zasięgu (komentarz)

Wzmianka o teorii dziurowej stanu ciekłego
Wg Frenkla najważniejszym czynnikiem określającym strukturę i właściwości fizyczne cieczy jest ciężar właściwy.

Topnienie substancji krystalicznej (ciało stałe) prowadzi do zwiększenia ciężaru właściwego o ok. 10%. Odpowiada to zwiększeniu ciężaru właściwego ciała stałego pod wpływem ujemnego ciśnienia równego teoretycznej granicy wytrzymałości tego ciała.

Topnienie powoduje wzrost ruchliwości cząsteczek, przechodzenie do stanu ciekłego i odstępstwa od uporządkowania dalekiego zasięgu w rozmieszczeniu cząsteczek. W strukturze ciała pojawia się wiele mikroprzerw zwanych dziurami. Ruch cieplny powoduje zanikanie dziur w pewnych miejscach i pojawianie się ich w innych. Cząstki cieczy występują w postaci zwartych paczek – mamy uporządkowanie bliskiego zasięgu.
Przedstawiony obraz odpowiada dobrze danym dotyczącym ściśliwości cieczy w niezbyt wysokich ciśnieniach i przy niezbyt wysokich temperaturach.
Przy temperaturach bliskich temperaturze topnienia ruch cząsteczki występuje wokół pewnego położenia równowagi w czasie τ po którym położenie równowagi skokowo przesuwa się na odległość:

$$\bar{\rho} \approx \sqrt[3]{\frac{1}{n_0}} = \sqrt[3]{\frac{\mu}{N_A \rho}} \tag{3.1}$$

n_0- liczba cząsteczek na jednostkę objętości.

Średni czas między dwoma skokami położenia równowagi – czas relaksacji zależy of T (maleje ze wzrostem T). Przy przeskoku energia potencjalna cząsteczki musi wzrosnąć o E (energia aktywacji, przejście przez barierę potencjału) jako wynik fluktuacji w ruchu cieplnym.

Czas relaksacji:

$$\bar{\tau} = \tau_0 e^{E/kT} \tag{3.2}$$

τ_0-średni okres wahań cząsteczki wokół położenia równowagi.

Jeśli na cząsteczki działa siła zewnętrzna przez czas $t \ll \bar{\tau}$ to w tym czasie cząsteczki nie zdążą zmienić swoich położeń równowagi i ciecz zachowuje się jak ośrodek sprężysty. W przeciwnym przypadku $t \gg \bar{\tau}$ cząsteczki przemieszczają się zgodnie z kierunkiem działania tej siły (cechy ciekłości).

Średnia prędkość przesunięcia cząsteczek:

$$\bar{v} = \frac{\bar{\delta}}{\tau} \text{ lub } \bar{v} = \frac{\bar{\delta}}{\tau_0} e^{-E/kT} \tag{3.3}$$

Oczywiście $\bar{v}$ jest dużo mniejsza w cieczach niż parach cieczy w tej samej T.

Dyfuzja i tarcie wewnętrzne w cieczach

Procesy dyfuzji, przewodnictwa cieplnego i tarcia wewnętrznego w cieczach opisywane są podobnie jak w gazach przez odpowiednie prawa w postaci różniczkowej. Inne są oczywiście odpowiednie współczynniki przenoszenia i ich zależność od parametrów stanu.
Współczynnik dyfuzji:

$$D = \frac{1}{6}\bar{v}\bar{\delta} \tag{3.4}$$

lub po wykorzystaniu ostatniego związku:

$$D = \frac{1}{6}\frac{(\bar{\delta})^2}{\tau_0}e^{-E/kT} \tag{3.5}$$

Zwykle współczynnik dyfuzji dla cieczy jest znacznie niższy niż dla odpowiedniej fazy gazowej w zadanej temperaturze (wyraźnie poniżej t. krytycznej). Np. dla wody i pary wodnej w T = 293 K różnica sięga 4 rzędów wielkości.

Z ostatniego wzoru wynika, że dla wysokich temperatur D zbliża się do współczynnika dyfuzji w gazie.

Dla wysokiej temperatury cieplny ruch cząsteczek w cieczy jest podobny do tego w gazie, stąd tarcie wewnętrzne dla takich warunków w cieczy można objaśniać podobnie jak w gazie. Z kolei, gdy temperatura cieczy jest bliska temperaturze topnienia pędy cząsteczek podlegają szybkim zmianom wraz z wychyleniami cząsteczek z chwilowych położeń równowagi. Dlatego lepkości nie można wtedy rozważać jako wyniku przenoszenia przez cząsteczki pędu ich uporządkowanego ruchu.

Okazuje się, że współczynnik tarcia wewnętrznego w cieczach szybko maleje ze wzrostem temperatury. Okazuje się, że ten współczynnik zależy dla wielu cieczy głównie od ich gęstości:

$$\eta = \frac{c_2}{\frac{1}{\rho} - c_1} = \frac{c_2}{v - c_1} \tag{3.6}$$

Okazuje się, że :

$$\eta \sim \frac{1}{u_0} \tag{3.7}$$

u_0 - ruchliwość cząsteczki. Ponieważ

$$u_0 \sim \frac{D}{kT} \tag{3.8}$$

to

$$\eta \sim \frac{T}{D} \tag{3.9}$$

czyli

$$\eta \sim T e^{E/kT} \tag{3.10}$$

Zatem przy wzroście T, η maleje (dlaczego?)

Jak można zmierzyć lepkość cieczy?

Np. opierając się na prawie Stokesa. Wykazał on, że siła oporu F działająca na kulkę o promieniu r poruszającą się jednostajnie w lepkiej cieczy w niewielką prędkością u wynosi:

$$F = 6\pi\eta r u \tag{3.11}$$

Niech kulka spada w pionowo w cieczy. Wtedy na kulkę działają następujące siły i mamy:

$$\vec{P} + \vec{F}_A + \vec{F} = 0 \tag{3.12}$$

(dlaczego po prawej stronie jest 0?)

$\vec{P}$ – ciężar, $\vec{F}$ – siła oporu, $\vec{F}_A$ – siła wyporu.
Oczywiście:

$$P = F_A + F \tag{3.13}$$

Niech ρ_0 – gęstość materiału kuli a ρ – gęstość cieczy. Wtedy:

$$P = mg = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_0 g \tag{3.14}$$

oraz

$$F_A = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho g \tag{3.15}$$

zatem

$$6\pi\eta r u = \frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho_0 - \rho) \tag{3.16}$$

i ostatecznie

$$\eta = \frac{2r^2 g(\rho_0 - \rho)}{9u} \tag{3.17}$$

Na tym wzorze opiera się prosta metoda pomiaru dość dużych lepkości.

Napięcie powierzchniowe cieczy

Blisko powierzchni cieczy siły międzycząsteczkowe nie kompensują się. Na drobiny w powierzchniowej warstwie cieczy działa siła wypadkowa skierowana w głąb cieczy. Zgodnie z omówionym wcześniej modelem Van der Waalsa warstwa ta wywiera ciśnienie wewnętrzne na ciecz.

Uwaga: ciśnienie to choć wielkie nie jest mierzalne !

Energia warstwy powierzchniowej składa się z energii kinetycznej cząsteczek i potencjalnej oddziaływań cząsteczek. Przy braku gradientu temperatury, można przyjąć, że energia kinetyczna jest taka sama jak w głębi cieczy ale energia potencjalna cząsteczek z powierzchni jest większa niż tych z głębszych warstw cieczy (bo żeby je wyprowadzić na powierzchnię trzeba wykonać pracę przeciw siłom przyciągania).

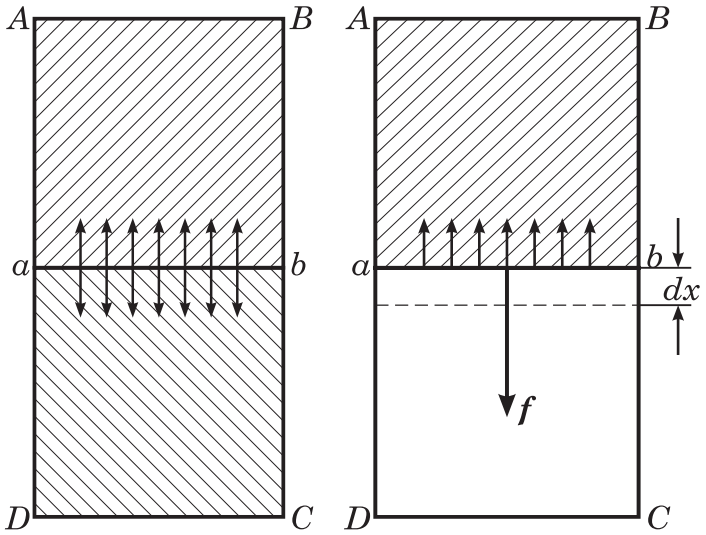
Jak wiemy, stan równowagi trwałej układ osiąga dla minimalnej energii potencjalnej.

Dlatego ciecze (na które nie działają siły zewnętrzne) przyjmują taki kształt, przy którym ich pole powierzchni jest minimalne.

Przy dalszym założeniu nieściśliwości cieczy warunkiem równowagi trwałej jest dla cieczy uzyskanie minimalnego ilorazu pola powierzchni cieczy do jej objętości.

Ten warunek spełnia kula.

Dążenie do uzyskania minimalnej powierzchni sugeruje dość podobne własności warstwy powierzchniowej do błony sprężystej. Rozpatrzmy doświadczenie jak na rysunku:



Poziomo usadowiona ramka $ABCD$ wraz z ruchomą poprzeczką ab zaciąga błonkę wody mydlanej. Siły działające na błonkę od obu części ramki równoważą się – ramka nieruchoma.

Jeśli zerwiemy „dolną” błonkę, to siły działające na poprzeczkę nie równoważą się i poprzeczka przesuwa się do „góry”.

By zrównoważyć siłę powodującą ten ruch należy przyłożyć siłę

$$f = 2\alpha l \tag{3.18}$$

l – długość poprzeczki,

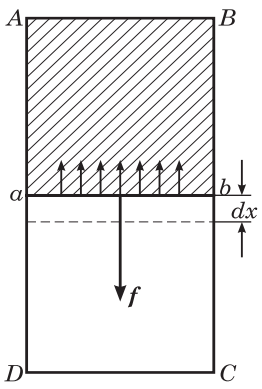
α – współczynnik napięcia powierzchniowego cieczy.

α liczbowo jest równe sile działającej na jednostkę długości obwodu ograniczającego powierzchnię cieczy – siła ta jest wynikiem działania sił przyciągających między cząsteczkami na powierzchni cieczy (warstwie powierzchniowej) i dlatego skierowana jest wzdłuż stycznej do powierzchni cieczy i prostopadle do obwiedni powierzchni.
α jest funkcją temperatury i zależy od składu chemicznego cieczy.
Np. dla wody sąsiadującej z powietrzem w T = 293 K, α=72700 N/m,
lecz dla T = 373 K, α = 58800 N/m. α ogólnie maleje ze wzrostem temperatury.

Obliczmy teraz energię swobodną warstwy powierzchniowej cieczy.
Poprzednio pokazaliśmy, że zmiana energii swobodnej układu jest równoważna pracy wykonanej nad układem przez siły zewnętrzne w odwracalnym procesie izotermicznym:

$$\Delta F = F_2 - F_1 = L'_{izot} \tag{3.19}$$

Do obliczenia pracy wykorzystamy poprzedni rysunek – jeszcze raz poniżej:



Przesunięcie o dx poprzeczki ab przez siłę f prowadzi do wykonania pracy:

$$\delta L' = f dx = 2\alpha l dx \tag{3.20}$$

Pole powierzchni zatem zwiększyło się przy wykonaniu pracy od S_1 do S_2:

$$dL' = \alpha dS \tag{3.21}$$

Całkowita praca:

$$L' = \int_{S_1}^{S_2} \alpha dS \tag{3.22}$$

Dla zmiany izotermicznej α = const i mamy: $L'_{izot} = \alpha(S_2 - S_1)$
czyli na zmianę energii swobodnej dostajemy:

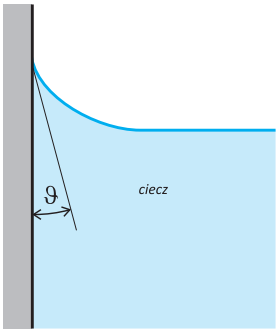
$$F_2 - F_1 = \alpha(S_2 - S_1) \tag{3.23}$$

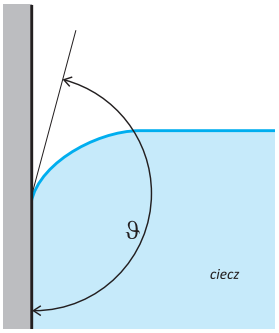
czyli $F = \alpha S$ (3.24)

Wzmianka o adsorpcji
Obce substancje zbierające się w warstwie powierzchniowej cieczy nazywamy powierzchniowo czynnymi (aktywnymi) a zjawisko zwiększonego stężenia tych substancji w warstwie powierzchniowej nazywa się adsorpcją. Np. dla wody substancjami powierzchniowo czynnymi mogą być kwasy tłuszczowe, ich sole, niektóre alkohole, etery i niektóre inne związki organiczne. Substancje te prowadzą do zmniejszenia napięcia powierzchniowego.
Normalna adsorpcja prowadzi też do zwiększenia lepkości w warstwie powierzchniowej.
(komentarz, warstwy L-B, membrany biologiczne).

Gdy siły oddziaływania cząsteczek rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej są większe niż oddziaływania samych cząsteczek rozpuszczalnika, to stężenie substancji rozpuszczonej w warstwie powierzchniowej jest mniejsze niż w objętości roztworu i mówimy o adsorpcji ujemnej (np. cukier w wodzie). W tym przypadku współczynnik napięcia powierzchniowego zwiększa się.

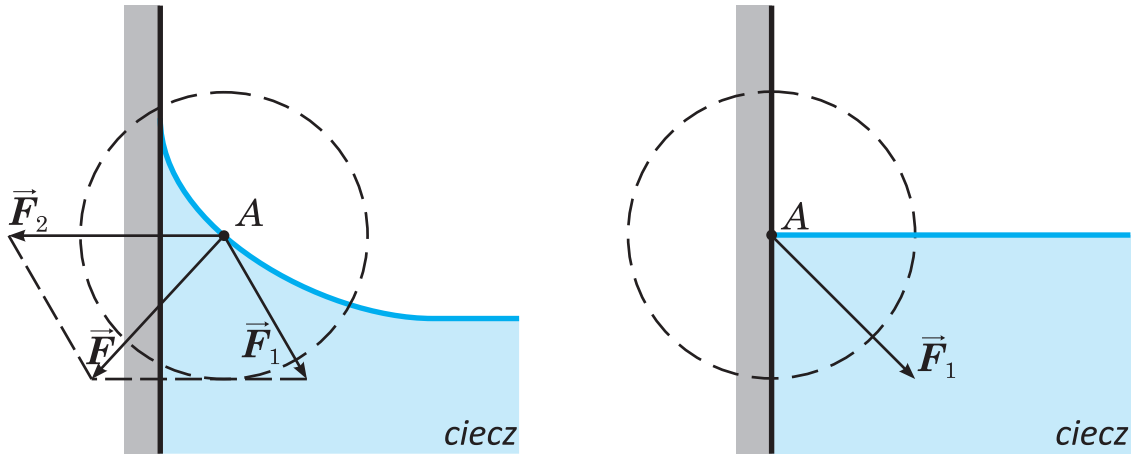
Zwilżanie i włoskowatość
Kształt powierzchni swobodnej przy ściankach pokazują rysunki:



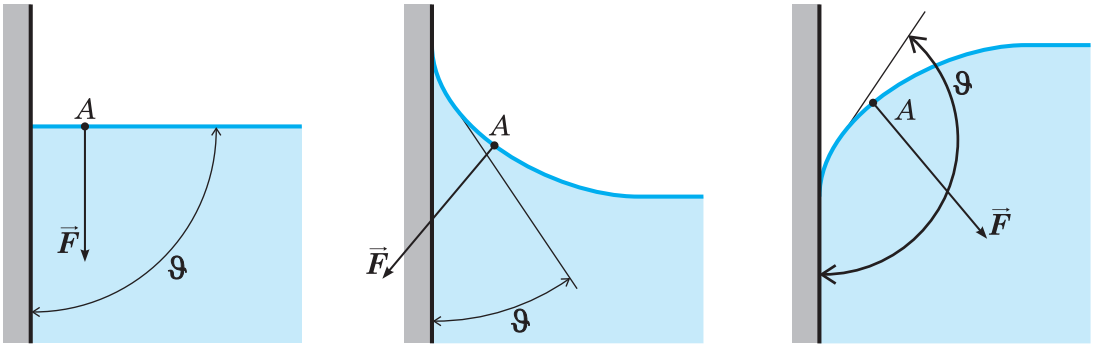


Zakrzywiona powierzchnia swobodna to inaczej menisk.
Dla $\vartheta < 90^\circ$ mówimy, że ciecz zwilża Ściankę, gdy $\vartheta > 90^\circ$ – ciecz nie zwilża ścianki.

By zrozumieć przyczynę powstawania menisku posłużymy się rysunkami:



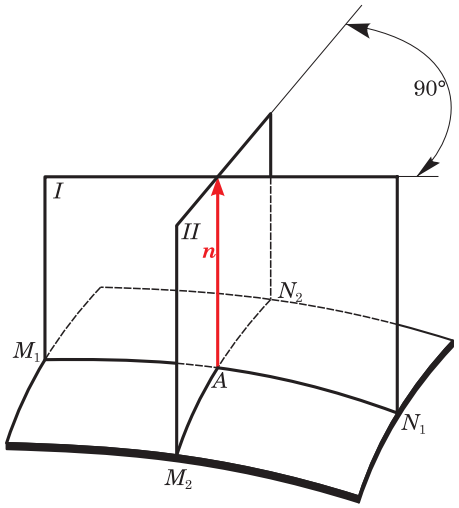
Cząsteczka A z warstwy powierzchniowej ma pewną sferę działania zaznaczoną przerywaną linią.
$\vec{F}_1$ – wypadkowa siła przyciągania A przez inne cząsteczki cieczy;
$\vec{F}_2$ – wypadkowa siła przyciągania A przez cząsteczki ścianki naczynia.
Kierunek $\vec{F}_1$ zależy od kształtu menisku i położenia A względem ścianki.
Gdy menisk płaski i A styka się ze ścianką – to $\vec{F}_1$ ma kierunek jak na rysunku po prawej stronie.
Ze względu na małą masę cząsteczki pominięto wpływ siły grawitacji.
$\vec{F}$ – siła wypadkowa,
W stanie równowagi skierowana prostopadle po powierzchni cieczy.
Ze względu na kierunek $\vec{F}_1$ oraz iloraz wartości $\vec{F}_1$ i $\vec{F}_2$ wyróżniamy 3 przypadki: (rysunki)



a) $\vec{F}$ równoległa do powierzchni ścianki, powierzchnia cieczy płaska, $\vartheta = 90^\circ$
b) $\vec{F}$ skierowana do ścianki – siła przyciągania A przez ścianki jest większa niż siły przyciągania przez cząsteczki cieczy. Menisk jest wklęsły i $\vartheta < 90^\circ$
c) $\vec{F}$ skierowana w stronę cieczy – siły przyciągania A przez cząsteczki cieczy są większe niż przez cząsteczki ścianki. Menisk wypukły, $\vartheta > 90^\circ$, ciecz nie zwilża ścianki.

W wyniku działania napięcia powierzchniowego warstwa powierzchniowa wywiera na ciecz dodatkowe ciśnienie dopełniające do zewnętrznego ciśnienia p. Laplace pokazał , że dla dowolnej powierzchni ze względu na kształt zachodzi:

$$\Delta p = \alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \tag{3.25}$$



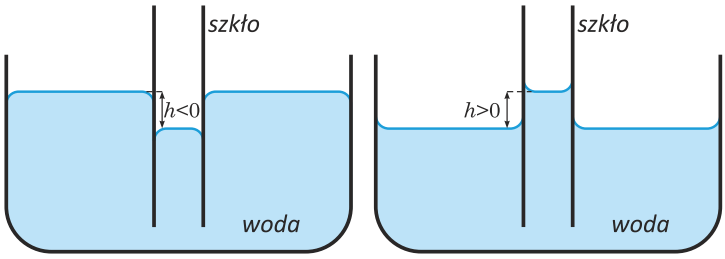
R_1 oraz R_2 promienia krzywizny dowolnych prostopadłych do siebie przekrojów normalnych M_1N_1 oraz M_2N_2 powierzchni w danym punkcie (rysunek obok). Promień krzywizny uważamy za dodatni, jeśli środek krzywizny znajduje się wewnątrz cieczy, w przeciwnym przypadku R jest ujemny.
Widać, że ciśnienie dopełniające $\Delta p > 0$ gdy menisk jest wypukły, zaś $\Delta p < 0$ gdy menisk jest wklęsły.
Gdy powierzchnia jest płaska, $\Delta p = 0$ (dlaczego?)
Dla powierzchni kulistej:

$$R_1 = R_2 = R \tag{3.26}$$

$$\Delta p = \frac{2\alpha}{R} \tag{3.27}$$

Włoskowatość

Poziom cieczy w kapilarze jest inny niż w połączonym z nim szerokim naczyniu. Gdy ciecz nie zwilża ścianek jest niższy niż w naczyniu szerokim zaś gdy zwilża ścianki jest wyższy. Wspomniane efekty wywołane są większą krzywizną menisku cieczy w kapilarze niż w szerokim naczyniu, a zatem większą wartością ciśnienia dopełniającego.



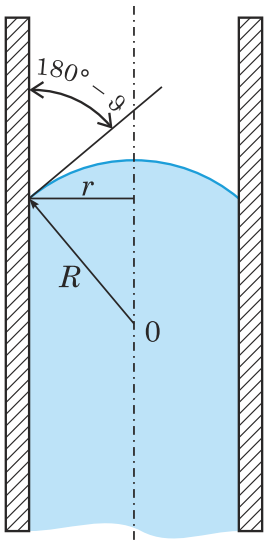
Rozpatrzmy szerokie naczynie (w porównaniu z szerokością kapilary). Wtedy można powierzchnię w szerokim naczyniu uznać za płaską i ciśnienie dopełniające w szerokim naczyniu za nieistotne. Różnicę poziomów cieczy w naczyniu szerokim i kapilarze określi więc jedynie ciśnienie dopełniające w kapilarze. Suma tego ciśnienia i dodatkowego słupa cieczy w kapilarze:

$$\Delta p_k + \rho g h = 0 \tag{3.28}$$

Stąd wysokość podniesienia cieczy w kapilarze:

$$h = -\frac{\Delta p_k}{\rho g} \tag{3.29}$$

Dla przypadku rurki włoskowatej menisk ma kształt kulisty i mamy (rysunek obok)



$$R = \frac{r}{\cos(180^\circ - \vartheta)} = -\frac{r}{\cos\vartheta} \tag{3.30}$$

Zatem ciśnienie dopełniające oraz wysokość podniesienia cieczy w rurce:

$$\Delta p_k = \frac{2\alpha}{R} = \frac{2\alpha\cos\vartheta}{r} \tag{3.31}$$

oraz

$$h = \frac{2\alpha\cos\vartheta}{r\rho g} \tag{3.32}$$

Jeśli kapilara ma stałą grubość, którą potrafimy zmierzyć, to wygodniej jest wyrazić ostatnie wzory w postaci:

$$\Delta p_k = \frac{\alpha}{R} = -\frac{2\alpha\cos\vartheta}{\delta}, h = \frac{2\alpha\cos\vartheta}{\delta\rho g} \tag{3.33}$$

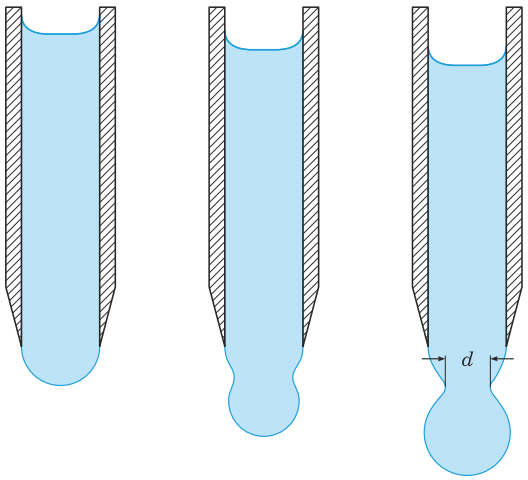
przy czym skorzystaliśmy ze związku dla menisku o kształcie powierzchni walca, którego promień podstawy:

$$R = -\frac{\delta}{2\cos\vartheta}\,. \tag{3.34}$$

A można np. wyznaczyć analizując proces powolnego wypływu kropli z rurki cylindrycznej. Ciężar kropli P w momencie odrywania jest równy napięciu powierzchniowemu działającemu wzdłuż obwodu szyjki kropli:

$$P = \alpha \pi d \tag{3.35}$$

d – średnica szyjki kropli



Wykonujemy pomiar liczby n kropel przy wyciekaniu z rurki zadanej objętości V cieczy

$$nP = n\alpha \pi d \tag{3.36}$$

Po lewej stronie mamy całkowity ciężar kropel równy:

$$nP = V\rho g \tag{3.37}$$

ρ- gęstość cieczy. Porównanie ostatnich wzorów natychmiast daje:

$$\alpha = \frac{V\rho g}{\pi d n} \tag{3.38}$$

Ciśnienie pary nasyconej nad powierzchnią cieczy

Parą nasyconą nazywamy taką parę, która znajduje się w równowadze termodynamicznej z cieczą lub ciałem stałym o identycznym składzie chemicznym.

Dla układu ciecz-para nasycona wytwarza się stan równowagi dynamicznej (między parowaniem i skraplaniem pary).

Praca wyjścia cząsteczki na powierzchni cieczy:

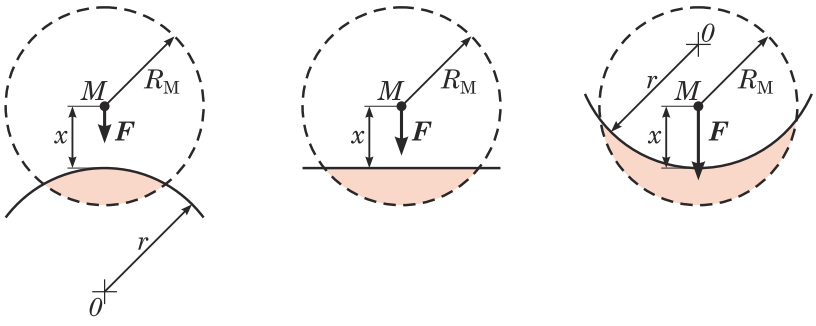
$$L = \int_0^{\infty} F dx \tag{3.39}$$

F – siła przyciągania cząsteczki przez pozostałe cząsteczki cieczy, x – odległość od powierzchni cieczy. Dla $x \geq R_M$ mamy $F \equiv 0$ a zatem ostatnie wyrażenie na pracę można zapisać jako:

$$\int_0^{R_M} F dx \tag{3.40}$$

Tzn. bierzemy pod uwagę tylko oddziaływanie cząsteczek na daną cząsteczkę znajdujących się w sferze działania o promieniu R_M.

Rysunek obok pokazuje jak kształt powierzchni przy zadanym x wpływa na wartość F.



Zaznaczona część sfery działania znajduje się wewnątrz cieczy. Widać, że F jest największa dla menisku wklęsłego a najmniejsza dla wypukłego.
Zatem praca wyjścia:

$$L_{wkl} > L_{pł} > L_{wyp} \tag{3.40}$$

Oznacza to, że intensywność parowania z powierzchni wklęsłej jest mniejsza, a zatem ciśnienie pary nasyconej spełniać musi relację:

$$p_{wkl} < p_{pł} < p_{wyp} \tag{3.41}$$

Nierówności są tym ostrzejsze im mniejszy promień krzywizny powierzchni swobodnej cieczy.

Wrzenie
Wrzenie to proces parowania w całej objętości cieczy (do środka powstających pęcherzyków pary). Ciśnienie wewnątrz pęcherzyka:

$$p = p_0 + p_c + \Delta p \tag{3.42}$$

przy czym p_0 - ciśnienie atmosferyczne

$$p_c = \rho g h \tag{3.43}$$

(ciśnienie hydrostatyczne) oraz

$$\Delta p = 2\alpha / r \tag{3.44}$$

(ciśnienie od napięcia powierzchniowego).
Wzrastanie pęcherzyków pary czyli wrzenie może zachodzić gdy ciśnienie pary nasyconej wewnątrz pęcherzyka:

$$p_p \geq p_0 + \rho g h + \frac{2\alpha}{r} \tag{3.45}$$

W przeciwnym razie wewnątrz pęcherzyka zachodzi kondensacja pary i jego zanik.
Z ostatniego związku wynika, że gdy pęcherzyk jest mały (małe r) ciśnienie p_p powinno być bardzo duże. Oznacza to, że wrzenie w takich warunkach może się zacząć przy bardzo wysokiej T.
Temperaturę wrzenia można znacznie obniżyć, jeśli w cieczy znajdują się pyłki czy pęcherzyki rozpuszczonych gazów, a na ściankach chropowatości (pęcherzyki pary mają duży promień krzywizny).
Ponadto zwykle na początku procesu wrzenia Δp jest małe oraz wysokość naczynia też jest mała i wtedy:

$$p_p \approx p_0 \tag{3.46}$$

Temperatura cieczy, przy której ciśnienie pary nasyconej jest równe ciśnieniu zewnętrznemu to temperatura wrzenia.
Przy stałym ciśnieniu zewnętrznym temperatura wrzenia jest stała.
Ciepło c_w potrzebne do wyparowania jednostki masy cieczy ogrzanej do temperatury wrzenia nazywa się ciepłem parowania. Ciepło to maleje oczywiście ze wzrostem temperatury.
Wrzenie i skraplanie pary wodnej stanowią przykłady przejść fazowych I rodzaju. W tego typu przejściach ciśnienie i temperatura są stałe przy zmianie stosunku mas w obu fazach. Ponadto w przejściach tych konieczne jest dostarczenie do układu bądź odprowadzenie z niego pewnej ilości ciepła, tzw. ciepła przejścia fazowego.
Ciepło przejścia fazowego masy jednostkowej substancji:

$$c = (v_2 - v_1) T \frac{dp}{dT} \tag{3.47}$$

v_2, v_1 – objętości właściwe substancji odpowiednio w fazie końcowej i początkowej. Powyższy związek nazywa się równaniem Clausiusa-Clapeyrona i jest słuszne dla dowolnego przejścia fazowego I rodzaju. W przypadku wrzenia:

$$c_w = \left(v_p - v_c\right) T \frac{dp}{dT} \tag{3.48}$$

Stąd:

$$\frac{dT}{dP} \equiv \frac{(v_p - v_c)T}{c_w} \tag{3.49}$$

Przy czym v_p , v_c objętości właściwe pary i cieczy w temperaturze wrzenia. Z uwagi na:

$$v_p > v_c \tag{3.50}$$

oraz

$$c_w > 0 \tag{3.51}$$

Mamy:

$$dT/dp > 0 \tag{3.52}$$

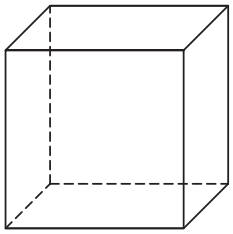
Na przykład przy ciśnieniu

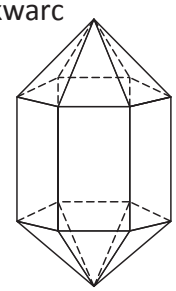
$$p_0 > 1{,}25 \cdot 10^7 \ \mathrm{N/m^2}$$

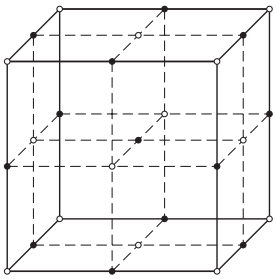
Można ogrzać wodę do temperatury topnienia ołowiu! $(t_t = 327°\mathrm{C})$ i nadal wrzenie się nie rozpocznie.

Podstawowe informacje o ciałach stałych

Ciało stałe a gaz – ciało stałe zachowuje niezmienny kształt i objętość.
Ciało stałe a ciało bezpostaciowe – struktura krystaliczna ciała stałego.
Przykłady kryształów: NaCl, kwarc







Pierwszą podstawową metodę doświadczalną badania struktur krystalicznych stanowi rentgenografia.
Monokryształy – ciała stałe, których struktura krystaliczna ujawnia się bezpośrednio w ich kształcie zewnętrznym.
Polikryształy – składają się z dużej liczby drobnych połączonych w sposób przypadkowy (ze względu na orientację krystalograficzną) kryształów. Przykładem są metale.
Cząstki (atomy, cząsteczki) w węzłach sieci krystalicznej znajdują się w równowadze (wypadkowa siła działająca na cząstkę jest 0). Stan równowagi dla wszystkich cząstek w węzłach sieci odpowiada min. energii swobodnej kryształu.
Sole np. NaCl tworzą *kryształy jonowe*. W węzłach sieci rozmieszczone są w tym przypadku kolejno dodatnie i ujemne jony. Wzajemne oddziaływanie cząstek w węzłach sieci ma wtedy głównie charakter elektrostatyczny. Takie sieci nazywa się *heteropolarnymi*.
Gdy węzły sieci tworzą neutralne atomy to mówimy o *kryształach walencyjnych*. Oddziaływania międzyatomowe w tym przypadku tłumaczy mechanika kwantowa.
Przykład: diament.
Gdy węzły sieci tworzą neutralne cząsteczki to mówimy o *kryształach molekularnych*.

Wspólną cecha wszystkich monokryształów jest ich *anizotropowość*.
Oznacza to, że własności fizyczne związane ze sprężystością przewodnictwem cieplnym, czy elektrycznym oraz własności optyczne są inne w różnych kierunkach.

Rozszerzalność cieplna ciał stałych

Podnoszenie temperatury prowadzi do rozszerzania się ciał stałych. Gdy długość ciała w $t = 0°\mathrm{C}$ wynosi l_0 to nagrzanie go do $t°\mathrm{C}$ wydłuża ciało o

$$\Delta l = \alpha_l l_0 t \tag{4.01}$$

α_l- współczynnik rozszerzalności liniowej charakteryzujący względne wydłużenie $\Delta l/l_0$ przy ogrzaniu ciała o $1°\mathrm{C}$.

Długość ciała w temperaturze $t°\mathrm{C}$:

$$l = l_0 + \Delta l = l_0(1 + \alpha_l t) \tag{4.02}$$

Oczywiście w wyniku ogrzania rośnie objętość ciała:

$$V = V_0(1 + \alpha_v t) \tag{4.03}$$

Współczynniki rozszerzalności liniowej i objętościowej wiąże relacja:

$$\alpha_v = 3\alpha_l \tag{4.04}$$

Rozszerzalność cieplna związana jest z charakterem oddziaływania między sąsiednimi cząstkami znajdującymi się w odległości r od siebie:
Jeśli $r = r_0$ oznacza odległość równowagi, to w dowolnej chwili odległość rzeczywista:

$$r = r_0 + x \tag{4.05}$$

x – wzajemne przesunięcie cząstek z położenia równowagi w związku z drganiami cieplnymi.
Drgania cząstek ciała stałego nie są harmoniczne. W pierwszym przybliżeniu:

$$F = -\kappa x + bx^2 \tag{4.06}$$

Pierwszy składnik – *siła quasisprężysta*. Drugi składnik odpowiada za wzrost średniej odległości między cząstkami ciała stałego przy jego ogrzewaniu.
b – nazywa się *współczynnikiem anharmoniczności*.
W przypadku stanu równowagi wszystkie cząstki wykonują drgania wokół węzłów sieci, których położenie jest stałe w czasie. Dlatego dla każdej cząstki mamy wtedy:

$$\bar{F} = 0 \tag{4.07}$$

Dla drgań harmonicznych zatem średnie przesunięcie cząstek

$$\begin{gathered}(F = -\kappa x) \\ x = \bar{F}/\kappa\end{gathered} \tag{4.08}$$

też jest 0, czyli cząstki średnio byłyby w stałej odległości od siebie.
W przypadku drgań nieharmonicznych powyższy warunek ma postać:

$$-\kappa\bar{x} + b\overline{x^2} = 0 \tag{4.09}$$

lub

$$\bar{x} = \frac{b}{\kappa}\overline{x^2} \tag{4.10}$$

Wzajemna energia potencjalna dwóch cząstek wykonujących drgania:

$$e_p = -\int_0^x F dx = \int_0^x (-\kappa x + bx^2)\, dx = \frac{\kappa x^2}{2} - \frac{bx^3}{3} \tag{4.11}$$

Dla małych drgań:

$$e_p = \frac{\kappa x^2}{2} \tag{4.12}$$

Zgodnie z zasadą ekwipartycji energii:

$$\bar{e}_p = \frac{1}{2}kT \tag{4.13}$$

Zatem:

$$\frac{\kappa\overline{x^2}}{2} = \frac{1}{2}kT \tag{4.14}$$

skąd

$$\overline{x^2} = \frac{k}{\kappa}T \tag{4.15}$$

lub po podstawieniu do wzoru na $\bar{x}$:

$$\bar{x} = \frac{bk}{\kappa^2}T \tag{4.16}$$

Zatem istotnie w wyniku anharmoniczności drgań średnia odległość różni się od równowagowej o $\bar{x}$ proporcjonalne do T. Natomiast współczynnik rozszerzalności liniowej:

$$\alpha_l = \frac{1}{r_0}\frac{d\bar{x}}{dT} = \frac{bk}{r_0\kappa^2} \tag{4.17}$$

Przewodnictwo cieplne ciał stałych

Szczególnie dobre przewodnictwo cieplne wykazują metale. Okazuje się, że jest ono tym większe im większe jest ich przewodnictwo elektryczne.

Przewodnictwo cieplne metali opisuje znane nam równanie Fouriera (jak dla gazów), zaś współczynnik przewodnictwa cieplnego metali:

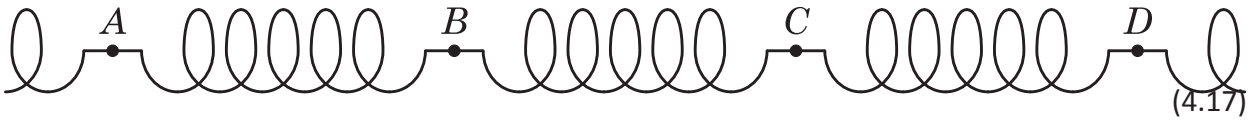
$$K = \frac{1}{3} c_V \rho \bar{\lambda} \bar{u} \tag{4.18}$$

$\bar{\lambda}$ – średnia droga swobodna elektronów, $\bar{u}$ – średnia prędkość ich ruchu cieplnego. Jeśli przyjmiemy, że elektrony swobodne w metalu zachowują się podobnie jak gaz jednoatomowy, to:

$$c_V \rho = \frac{3}{2} k n_0 \tag{4.19}$$

n_0 – liczba elektronów swobodnych na jednostkę objętości.

Uwaga:
Mechanizm przewodnictwa cieplnego sieci krystalicznych jest inny i wiąże się z charakterem ruchu cieplnego cząstek tworzących sieć krystaliczną. Komentarz.



(4.17)

Ciepło właściwe ciał stałych

Rozpatrzmy przypadek dla sieci atomowej. Ze względu na możliwe 3 kierunki drgań atomu w węźle sieci atom ma 3 stopnie swobody. Zgodnie z zasadą ekwipartycji energii energia gramoatomu ciała stałego:

$$U = 3N_A \bar{e} \tag{4.20}$$

$\bar{e}$ -średnia energia na 1 stopień swobody drgań atomu.
Całkowita średnia energia (kinetyczna + potencjalna) na 1 stopień swobody:

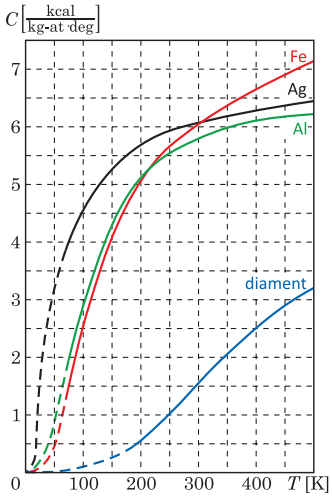
$$\bar{e} = kT \tag{4.21}$$

Stąd:

$$U = 3N_A kT = 3RT \tag{4.22}$$

Ciepło właściwe gramoatomowe (ciepło atomowe) obliczamy jako:

$$C = \frac{dU}{dT} = 3R = 2{,}5 \cdot 10^4 \ \mathrm{J/kg-at \cdot deg} = 5{,}97 \ \mathrm{kcal/kg-at \cdot deg} \tag{4.23}$$



Wynik ten jest zgodny z tzw. *prawem Dulonga-Petita* ustalonym doświadczalnie dla niezbyt niskich T, które mówi, że: ciepło atomowe wszystkich chemicznie prostych krystalicznych ciał stałych wynosi około 6 $\mathrm{kcal/kg-at \cdot deg}$.
Rys. pokazuje wyniki doświadczalne obrazujące zależność ciepła atomowego od T. Okazuje się, że w dostatecznie niskich T:

$$C = \mathrm{const} \cdot T^3 \tag{4.24}$$

Zatem dla bardzo niskich T $C \to 0$. Przyczyną mocno ograniczonej zgodności klasycznej teorii ciepła atomowego ciał stałych z doświadczeniem jest niespełnienie zasady ekwipartycji energii.

Problem tej niezgodności z doświadczeniem rozwiązała kwantowa teoria ciepła atomowego. Podstawą tej teorii w najprostszym przypadku jest założenie, że każdy atom (wszystkie atomy jednakowe) drgający w węźle sieci krystalicznej ma 3 stopnie swobody zaś wszystkie atomy drgają niezależnie z jednakową częstością.
Energia drgającego atomu może przyjmować tylko określone wartości:

$$e = nh\nu \ (n = 0, 1, 2, 3 \dots) \tag{4.25}$$

Przy czym $h = 6{,}62 \cdot 10^{-34}\mathrm{J} \cdot \mathrm{s}$ (stała Plancka)
W późniejszym okresie wprowadzono dodatkowo energię drgań zerowych:

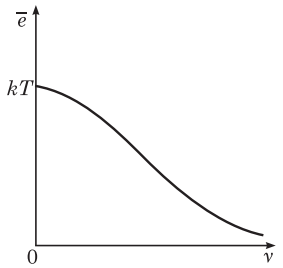
$$h\nu/2 \tag{4.26}$$

Bardzo istotną dla T bliskich 0 bezwzględne.
Częstość drgań atomowych jest rzędu: $10^{13}\mathrm{s}^{-1}$ co odpowiada kwantowi o energii rzędu $10^{-20}\mathrm{J}$. Jest to wartość bliska średniej energii przypadającej na 1 stopień swobody drgań atomu $(\bar{e} = kT)$ dla T = 300K.
Jak wcześniej podaliśmy średnia energia gramoatomu ciała stałego może być obliczona ze wzoru:

$$U = 3N_A\bar{e} \tag{4.27}$$

Zagadnienie poprawnego obliczenia $\bar{e}$ rozwiązał Planck przy okazji rozważań nad ciałem doskonale czarnym (pochłanianie i promieniowanie cdc). Planck otrzymał wyrażenie:

$$\bar{e} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \tag{4.28}$$



Rysunek obok przedstawia wykres $\bar{e}(\nu)$. Ze wzrostem ν, $\bar{e}$ maleje.
Dla wysokiej T: $kT \gg h\nu$ lub $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$ (4.29)
i wzór ogólny można uprościć korzystając z przybliżenia:

$$e^x = 1 + x \text{ przy } x \ll 1 \tag{4.30}$$

Uzyskujemy wtedy wyrażenie dobrze znane nam z fizyki klasycznej!

$$\bar{e} = \frac{h\nu}{1 + (h\nu/kT) - 1} = kT \tag{4.31}$$

Wtedy energia na 1 stopień swobody nie zależy od częstości drgań i obowiązuje *prawo Dulonga-Petita*.
Z kolei, gdy

$$kT \ll h\nu \tag{4.32}$$

(niskie T) mamy $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$ i konsekwentnie: $e^{h\nu/kT} \gg 1$. Jedynka w mianowniku staje się nieistotna i:

$$\bar{e} = h\nu e^{-h\nu/kT} \tag{4.33}$$

bardzo szybko maleje przy $T \to 0$.
Pozwala to wytłumaczyć fakt, że ciepło atomowe układów skondensowanych zmierza do 0 dla bardzo niskich T.
Temperatura, przy której zaczyna się szybki spadek ciepła atomowego określona jest warunkiem:

$$kT_C = h\nu_{max} \tag{4.34}$$

i nazywa się charakterystyczną temperaturą Debye'a. ν_{max} – maksymalna częstość drgań atomów w sieci ciała stałego. Dla $T \gg T_C$ obowiązuje prawo Dulonga-Petita, zaś dla $T \leq T_C$ nie. Okazuje się, że T_C maleje wraz ze wzrostem liczby atomowej – np. dla aluminium T_C = 398 K, ale dla ołowiu T_C = 88 K.
Rozpatrzmy nieco dokładniej zależność ciepła atomowego od T. Energia wewnętrzna gramoatomu ciała stałego:

$$U = 3N_A\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = 3\frac{R}{k}\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \tag{4.35}$$

Wprowadźmy zmienną:

$$\theta = \frac{h\nu}{k} \tag{4.36}$$

(tzw. temperatura Debye'a). Wówczas:

$$U = 3R\frac{\theta}{e^{\theta/T} - 1} \tag{4.37}$$

zaś ciepło atomowe ciała stałego:

$$C = \frac{dU}{dT} = 3R\theta\frac{d}{dT}\left(\frac{1}{e^{\theta/T} - 1}\right) = 3R\varphi\left(\frac{\theta}{T}\right) \tag{4.38}$$

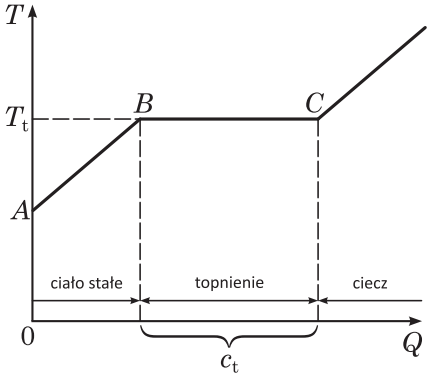
Przy czym:

$$\varphi\left(\frac{\theta}{T}\right) = \frac{e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \tag{4.39}$$

Przebieg funkcji $\varphi\left(\frac{\theta}{T}\right)$ jest inny w zakresach: $T \gg \theta$ oraz $T \ll \theta$. W pierwszym przypadku dla dużych wartości argumentu $\varphi\left(\frac{\theta}{T}\right) \to 1$ i ciepło atomowe zmierza do 3R (prawo Dulonga-Petita), w drugim przypadku ciepło atomowe zmierza do 0.

Przemiany fazowe ciał stałych

Silne ogrzewanie ciała stałego prowadzić może do zniszczenia sieci krystalicznej ciała stałego i jego przemiany w ciecz lub gaz. Jeśli zostaje jednak zachowane uporządkowanie bliskiego zasięgu to zachodzi przejście w ciecz (topnienie), jeśli zaś i to uporządkowanie bliskiego zasięgu jest zniszczone to zachodzi bezpośrednio przejście ciała stałego w gaz (sublimacja).
Rysunek poniżej pokazuje zależność T ciała od ilości dostarczonego mu ciepła Q przy zadanym ciśnieniu – AB – nagrzewanie do T topnienia, BC – izoterma – przejście w ciecz – współistnienie dwóch faz. Odcinkowi temu odpowiada ilość ciepła potrzebna do stopienia ciała. Taka ilość ciepła na jednostkę masy ciała nazywa się *ciepłem topnienia.*



Niech u_c *oraz* u_s – energie wewnętrzne jednostki masy ciała w punktach B i C odpowiadających fazie ciekłej i stałej, zaś v_c i v_s objętości właściwe cieczy i ciała stałego. Z I zasady termodynamiki ciepło topnienia można określić jako:

$$c_t = u_c - u_s + p(v_c - v_s) \tag{4.30}$$

p –ciśnienie , przy którym zachodzi przemiana fazowa ciała stałego w ciecz.

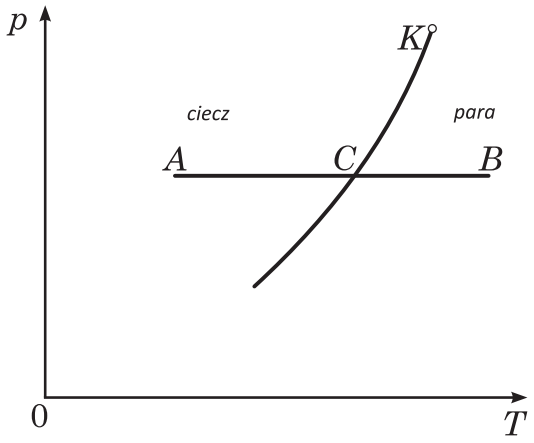
Zmiana ciśnienia o dp powoduje oczywiście zmianę temperatury przemiany fazowej o dT. Zależność $T(p)$ opisuje tzw. *równanie Clapeyrona-Clausiusa*:

$$\frac{dT_t}{dp} = \frac{T_t(v_c - v_s)}{c_t} \tag{4.31}$$

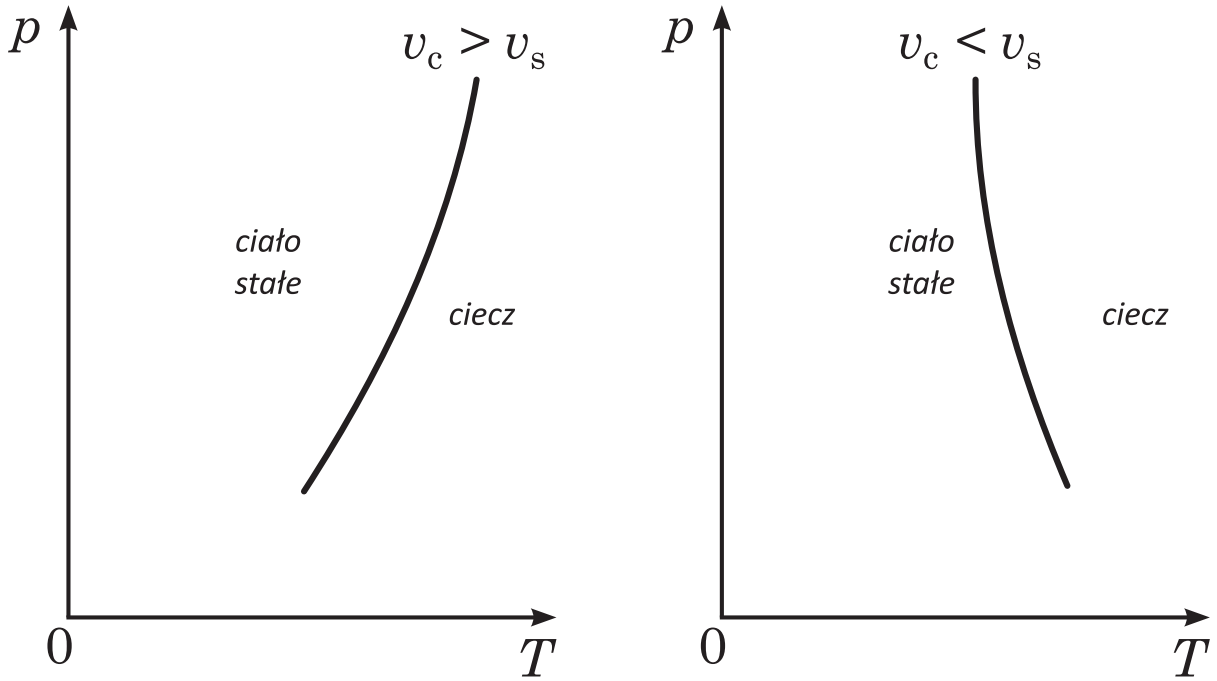
Topnienie ciała prowadzi zwykle do zmniejszenia jego gęstości i zwiększenia objętości właściwej. Dlatego zwykle przy zwiększaniu ciśnienia temperatura topnienia rośnie.

Graficzne przedstawienie stanów na wykresie p(T) obrazuje zależność między temperaturą danej przemiany fazowej a ciśnieniem. Każdy punkt danej krzywej przedstawia stan równowagi dwóch współistniejących faz (krzywe topnienia, parowania, sublimacji).

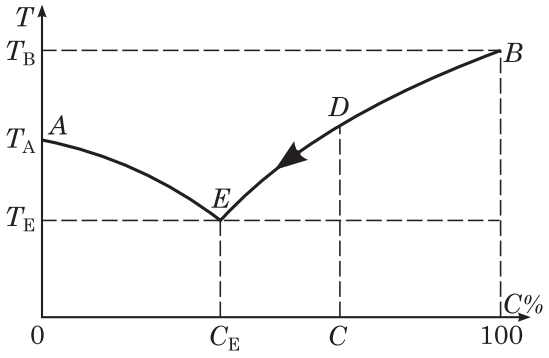
Rysunek poniżej przedstawia krzywą równowagi układu ciecz – para rozdzielająca obszary ciekłego i gazowego stanu ciała. Krzywa kończy się w punkcie krytycznym K.



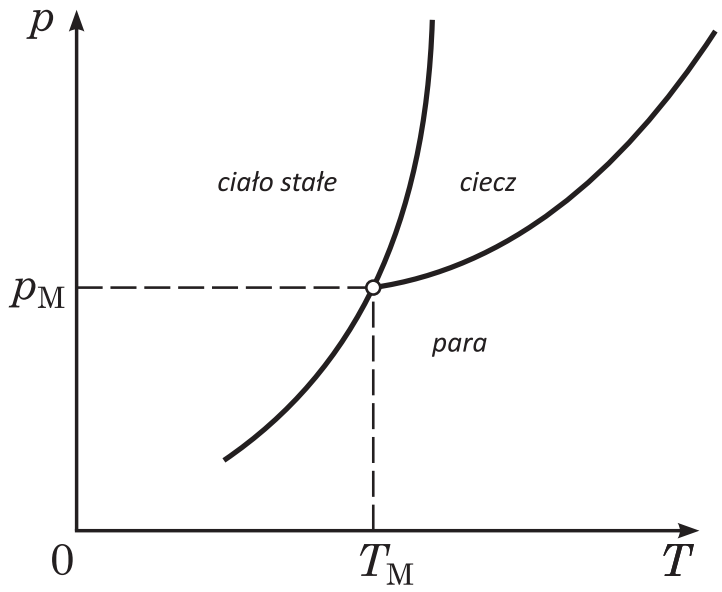
Podobnie można wykreślić krzywą topnienia – czyli krzywą równowagi dla układu ciało stałe-ciecz:



Topnienie – przejście substancji ze stanu bardziej do mniej uporządkowanego. Powinna więc rosnąć entropia w tym procesie.
Krystalizacja – przy ochładzaniu większości cieczy przy pewnej temperaturze zaczyna się proces przemiany ze stanu ciekłego w stan krystaliczny stały. Jest on związany z wydzieleniem ciepła w ilości ciepła topnienia i dla chemicznie czystych cieczy zachodzi w stałej temperaturze.
Do rozpoczęcia krystalizacji potrzebne są centra krystalizacji (obce domieszki, pyłki, pęcherzyki gazowe). W tych miejscach rozpoczyna się formowanie fazy stałej.
Ciecz wolna od domieszek (oczyszczona) może zostać doprowadzona do temperatury niższej niż temperatura krystalizacji – mówimy wtedy o cieczy przechłodzonej. Jest to stan nietrwały.
Temperatura krystalizacji zależy od stężenia domieszek. Rysunek poniżej pokazuje taką zależność dla substancji A domieszkowanej substancją B (A i B nie reagują ze sobą). Punkty A i B na wykresie określają temperatury krystalizacji czystych cieczy A i B z osobna.
Dla pewnego stężenia domieszek uzyskuje się najniższą możliwą temperaturę topnienia. Stop o takim składzie nazywa się eutektykiem.



Okazuje się, że jeżeli rozpatrzymy jednocześnie warunki dla układów ciało stałe-para, ciało stałe-ciecz i ciecz-para to na wykresie $p(T)$ wszystkie krzywe równowagi przetną się w jednym punkcie M – zwanym punktem potrójnym.
Odpowiada on takiemu szczególnemu stanowi, w którym substancja znajduje się równowagowo w trzech fazach jednocześnie – stałej, ciekłej i gazowej.
Z rysunku wynika, że dla ciśnienia niższego niż ciśnienie punktu potrójnego substancja nie może istnieć w fazie ciekłej.



Podstawowe informacje o przepływie płynów

Przypomnienie podstawowych pojęć i praw:

Prawo Pascala:

Ciśnienie zewnętrzne wywierane na ciecz lub gaz rozchodzi się równomiernie we wszystkich kierunkach.

Ruch cieczy lub gazów – *płynięcie.*

Zbiór poruszających się cząstek cieczy lub gazu tworzy *strumień*.

Ciecze i gazy określa się wspólnym mianem – *płyny*.

W mechanice płynów przyjmuje się *przybliżenie ośrodka ciągłego*.

Podstawową metodą opisu ruch płynu w hydrodynamice jest *metoda Eulera* – tzn. podajemy zależność prędkości przepływu płynu od współrzędnych i czasu:

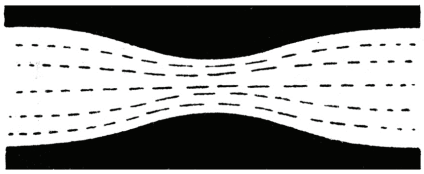
$$\begin{aligned} v_x &= f_1(x, y, z, t) \\ v_y &= f_2(x, y, z, t) \\ v_z &= f_3(x, y, z, t) \end{aligned} \tag{4.42}$$

Przepływ płynu jest stacjonarny (ustalony), jeśli prędkość cieczy w każdym punkcie zajętego przez niego obszaru nie zmienia się w czasie

$$\begin{aligned} v_x &= f_1(x, y, z) \\ v_y &= f_2(x, y, z) \\ v_z &= f_3(x, y, z) \end{aligned} \tag{4.43}$$

Przepływ płynu jest *laminarny (warstwowy*), o ile strumień można traktować jako zbiór niemieszających się warstw poruszających się względem siebie.

Ruch płynu poglądowo przedstawia się często za pomocą linii prądu, których przebieg wyznaczony jest przez kierunki wektorów prędkości płynu w odpowiednich punktach przestrzeni (rysunek obok, [Jaworski]).



W przepływie stacjonarnym linie prądu pozostają niezmienne w czasie. Gęstość linii prądu jest największa dla miejsc o najmniejszych przekrojach poprzecznych strumienia (największa prędkość przepływu).

Powierzchnia utworzona przez linie prądu poprowadzona przez wszystkie punkty danego małego obszaru zamkniętego to *rurka prądu* zaś część płynu nią ograniczona to *struga.*

Płyn, w którym tarcie wewnętrzne nie występuje nazywa się *płynem doskonałym lub idealnym.*

Równanie ciągłości

Rozpatrzmy odcinek strugi płynu jak na rysunku poniżej [Jaworski]. Załóżmy, że przepływ jest stacjonarny – masa płynu miedzy przekrojami 1 i 2 nie zależy od czasu, inaczej mówiąc masa płynu wpływającego jest równa masie płynu wypływającego w jednostce czasu:

$$dm_1 = \rho_1 v_1 dS_1 \tag{4.44}$$

$$dm_2 = \rho_2 v_2 dS_2 \tag{4.45}$$

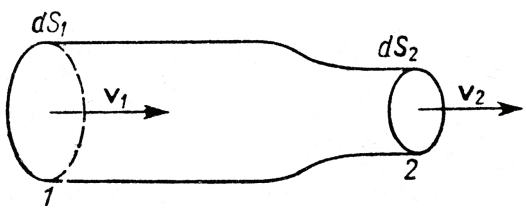
$$\rho_1 v_1 dS_1 = \rho_2 v_2 dS_2 \tag{4.46}$$

Ponieważ przekroje 1 i 2 wybrano całkowicie dowolnie, to możemy też napisać:

$$\rho v dS = dm_s \tag{4.47}$$

ρ, v – gęstość i wartość prędkości przepływu płynu w dowolnym przekroju poprzecznym ds,

dm_s – stały strumień masy.



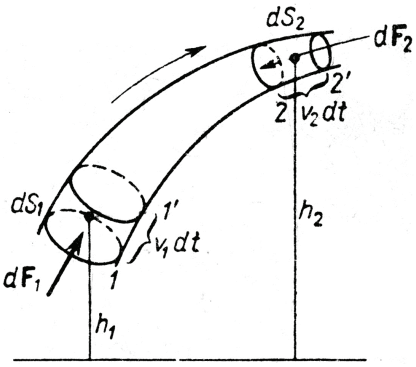
Otrzymana zależność nazywa się równaniem ciągłości.
Dla nieściśliwego płynu ρ = const i można równaniu ciągłości nadać postać:

$$vdS = dV_s \tag{4.48}$$

dV_s- stały strumień objętości (wzdłuż strugi).
Dla strugi o skończonym polu przekroju poprzecznego można zapisać strumienie masy i objętości jako:

$$m_s = \int_0^S \rho v dS \tag{4.49}$$

$$V_s = \int_0^S v dS \tag{4.50}$$



Dla stałego $\rho \; oraz \; v$

$$m_s = \rho v S \tag{4.51}$$

$$V_s = vS \tag{4.52}$$

Rozważmy fragment idealnego nieściśliwego płynu jak na rysunku powyżej [Jaworski].

Dla przepływu ustalonego o kierunku jak na rysunku objętość płynu przesunie się wzdłuż strugi po pewnym czasie i będzie zawarta między nowymi przekrojami 1’ i 2’.

Z zasady zachowania energii zmiana całkowitej energii płynu jest sumą ciepła dostarczonego do płynu w czasie dt i pracy wykonanej przez siły zewnętrzne:

$$dE = \delta Q + \delta L' \tag{4.53}$$

Ponieważ płyn jest doskonały, to zaniedbujemy siły tarcia wewnętrznego i rozpatrujemy tylko siły zewnętrzne ciśnienia od pozostałego płynu. Oczywiście uwzględniamy też obecność pola grawitacyjnego:

$$E = E_k + E_p + U \tag{4.54}$$

E_k- energia kinetyczna przepływu płynu, U- energia wewnętrzna.

Załóżmy, że nie zachodzi wymiana ciepła z otoczeniem $(\delta Q = 0)$i że $U = const$. Wtedy:

$$d\left(E_k + E_p\right) = \delta L' \tag{4.55}$$

Ponadto praca sił ciśnienia strugi przyłożonych do powierzchni bocznej strugi jest zerowa (siły prostopadłe do kierunku przepływu). Stąd praca $\delta L'$ związana jest tylko z działaniem sił ciśnienia na odpowiednie przekroje poprzeczne:

$$\delta L' = p_1 dS_1 v_1 dt - p_2 dS_2 v_2 dt = (p_1 - p_2) v_1 dS_1 dt \tag{4.56}$$

p_1, p_2 ciśnienia w przekrojach 1 i 2 , v_1, v_2 - prędkości przepływu płynu w tych przekrojach.

Zmiana energii kinetycznej i potencjalnej całego płynu zawartego początkowo między przekrojami 1 i 2 wynosi:

$$dE_k = \frac{dm}{2}(v_2^2 - v_1^2) \tag{4.57}$$

$$dE_p = dmg(h_2 - h_1) \tag{4.58}$$

Przy czym

$$\rho_1 v_1 dS_1 dt = \rho_2 v_2 dS_2 dt \tag{4.59}$$

Zaś h_2 , h_1 wysokości środków ciężkości przekrojów 1 i 2 względem poziomu odniesienia. Podstawienie powyższych uzyskanych związków do:

$$d\left(E_k + E_p\right) = \delta L' \tag{4.60}$$

daje:

$$\frac{dm}{2}(v_2^2 - v_1^2) + dmg(h_2 - h_1) = (p_1 - p_2)v_1 dS_1 dt \tag{4.61}$$

lub po skróceniu przez $v_1 dS_1 dt = dm/\rho$:

$$\frac{\rho v_1^2}{2} + p_1 + \rho g h_1 = \frac{\rho v_2^2}{2} + p_2 + \rho g h_2 \tag{4.62}$$

Ponieważ wybraliśmy zupełnie dowolnie przekroje to ostatni związek można zapisać w postaci:

$$\frac{\rho v^2}{2} + p + \rho g h = const. \tag{4.63}$$

Jest to *równanie Bernoulliego.*

Wyraża ono zasadę *zachowania energii dla doskonałego płynu nieściśliwego.*

W szczególności dla strugi poziomej:

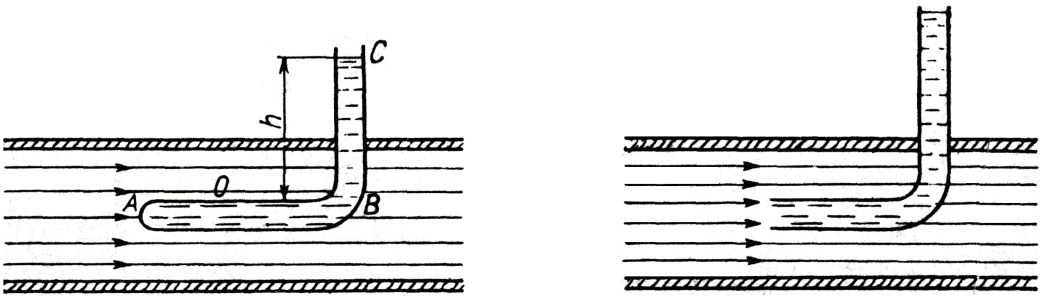
$$\frac{\rho v^2}{2} + p = const. \tag{4.64}$$

p – ciśnienie statyczne

$\frac{\rho v^2}{2}$ – ciśnienie dynamiczne

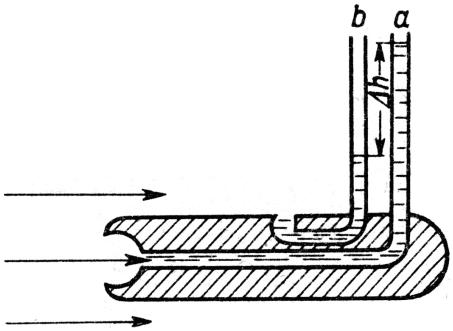
$p_0 = p + \frac{\rho v^2}{2}$ – ciśnienie całkowite.

Pomiar poszczególnych ciśnień ilustrują poniższe rysunki [Jaworski]:



statyczne

całkowite



dynamiczne

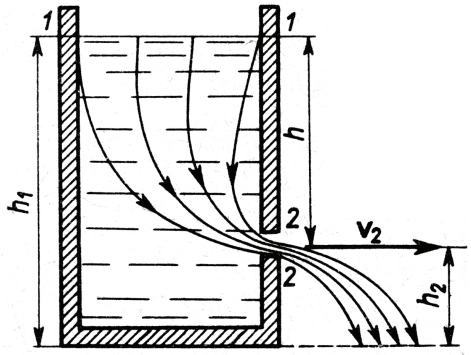
W tym ostatnim przypadku mamy kombinację obu rurek – tzw. *rurkę Pitota,* zaś samo ciśnienie dynamiczne wyznacza się jako:

$$\frac{\rho v^2}{2} = \rho g \Delta h \tag{4.65}$$

Strumień płynu nazywa się potencjalnym, gdy cyrkulacja wektora prędkości po dowolnej drodze zamkniętej:

$$\Gamma = \oint_L (\bar{v} d\bar{r}) \equiv 0 \tag{4.66}$$

Równanie *Bernoulliego* jest słuszne nie tylko dla pojedynczej strugi, ale i całego strumienia dla przypadku stacjonarnego przepływu potencjalnego.
Równanie *Bernoulliego* pozwala określić prędkość wypływu cieczy przez otwór w ściance lub dnie naczynia. Np. dla naczynia cylindrycznego wypełnionego cieczą doskonałą (jak na rys.) mamy otwór w bocznej ściance. Rozważamy dwa przekroje 1-1 na powierzchni i 2-2 – wylot. W tym przypadku równanie *Bernoulliego* ma postać:



$$\frac{\rho v_1^2}{2} + p_1 + \rho g h_1 = \frac{\rho v_2^2}{2} + p_2 + \rho g h_2 \tag{4.67}$$

Ciśnienie $p_1 \; oraz \; p_2$ są równe atmosferycznemu, zatem

$$p_1 = p_2 \tag{4.68}$$

Wobec tego:

$$\frac{v_1^2}{2} + g h_1 = \frac{v_2^2}{2} + g h_2 \tag{4.69}$$

Z równania ciągłości wynika:
$\frac{v_2}{v_1} = \frac{S_1}{S_2}$, gdzie S_1 , S_2– pola przekroju poprzecznego naczynia i otworu przy czym dla $S_1 \gg S_2$
$\frac{v_1^2}{2}$ można zaniedbać i $v_2^2 = 2g(h_1 - h_2) = 2gh$ lub

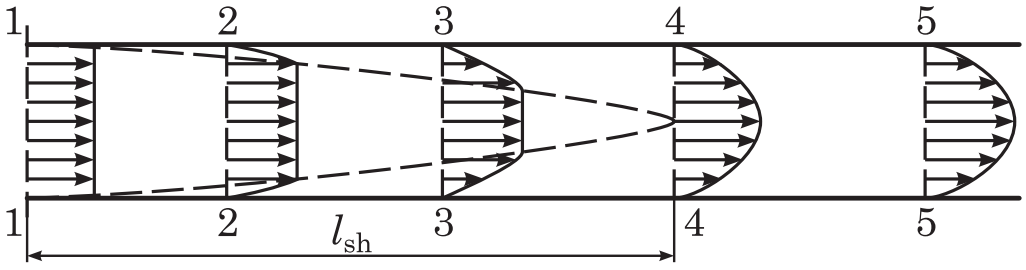
$$v_2 = \sqrt{2gh} \text{ – prawo } \textit{Toricellego}. \tag{4.70}$$

Przepływ płynów lepkich w rurach

Lepkość cieczy odgrywa istotną rolę w warstwie granicznej. Grubość tej warstwy przy przepływie w rurze jest tym większa im większa jest lepkość cieczy i rośnie wraz z odległością od wlotu do rury (rurą może być np. żyła, a płynem krew).

Prędkość cieczy wzrasta od zera na ściance rury do pewnej wartości na zewnętrznej części warstwy granicznej.

Rozkład prędkości w rurze ilustruje poniższy rysunek.



Pewne własności lepkiej cieczy w przepływie pokazuje doświadczenie, które ilustruje rysunek obok [Jaworski]. Do rurki wlewamy najpierw czystą glicerynę, następnie ostrożnie (by istniała powierzchnia rozdziału) glicerynę zabarwioną. Przy zamkniętym kranie B powierzchnia rozdziału jest pozioma. Z chwilą otwarcia kranu, jej kształt zmienia się jak na rysunku, co świadczy o rozkładzie prędkości z maksimum prędkości w środku rury.



Doświadczenia pokazują, że dla niedużych prędkości przepływ cieczy można uznać za laminarny.

Np. doświadczenie z cienką strugą cieczy wpuszczaną do rurki wypełnionej inną cieczą – dla małych prędkości ciecze nie mieszają się. Przy zwiększeniu prędkości struga zabarwiona ulega rozmyciu w wyniku mieszania się z pozostałą cieczą.

Okazuje się, że to zjawisko związane jest ze zmianą prawa rozkładu prędkości cieczy w przekroju rury – przepływ zmienia się z laminarnego na turbulentny.

Granicę między jednym a drugim charakterem przepływu wyznacza tak zwana liczba Reynoldsa.

Dla rury o przekroju kołowym:

$$Re = \frac{\bar{v}d\rho}{\eta} = \frac{\bar{v}d}{\nu} \tag{4.71}$$

d – średnica rury,

$$\bar{v} = 4V_s/\pi d^2 \tag{4.72}$$

Prędkość średnia w przekroju rury, η i ρ – odpowiednio lepkość dynamiczna i gęstość cieczy

zaś $\nu = \eta/\rho$ – lepkość kinematyczna cieczy.

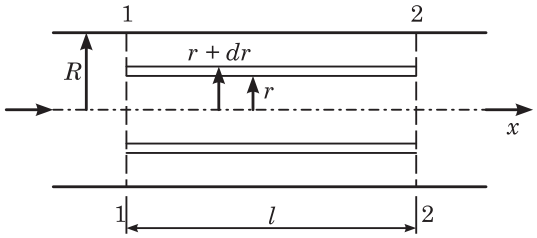
Okazuje się, że przejście przepływu z laminarnego do turbulentnego zachodzi dla pewnej wartości krytycznej czyli, gdy

$$Re > Re_{kr} \tag{4.73}$$

Dla rur gładkich i o przekroju kołowym

$$Re_{kr} \approx 2300 \tag{4.74}$$

Rozpatrzymy teraz niektóre własności przepływu laminarnego nieściśliwej cieczy w rurze cylindrycznej.
Wydzielmy warstwę cieczy ograniczoną powierzchniami cylindrycznymi o promieniach r i $r+dr$ oraz przekrojami poprzecznymi 1-1' i 2-2' w odległości l od siebie (rysunek poniżej).



Siły tarcia działają oczywiście i na zewnętrzną i na wewnętrzną powierzchnię badanej cieczy.
Siłę tę określa prawo Newtona dla tarcia wewnętrznego:

$$F_{wew} = -\eta \frac{dv}{dr} 2\pi rl \tag{4.75}$$

Ponieważ $(dv/dr) < 0$ (prędkość zmniejsza się dla rosnącego r) to $F_{wew} > 0$, siła ta jest skierowana wzdłuż $+x$.
Analogicznie

$$F_{zew} = \eta \left\{ \frac{dv}{dr} 2\pi rl + \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{dv}{dr} 2\pi rl \right) \right] dr \right\} \tag{4.76}$$

F_{zew} jest skierowana wzdłuż $-x$ (hamuje ruch cylindrycznej warstwy cieczy).
Siła wypadkowa pokrywa się co do kierunku z F_{zew} i określa ją równanie:

$$dF_{tr} = 2\pi\eta l dr \frac{d}{dr} \left(r \frac{lv}{dr} \right) = 2\pi\eta l d \left(r \frac{dv}{dr} \right) \tag{4.77}$$

Na warstwę cieczy działa też siła pochodząca od wypadkowego ciśnienia (różnica sił ciśnienia na powierzchnie czołowe tej warstwy o polu $2\pi rdr$).
Jeśli ciśnienie dla przekroju 1-1' wynosi p to na przekroju 2-2' wynosi ono:

$$p + \frac{dp}{dx} l \tag{4.78}$$

Stąd siła ciśnienia wypadkowego:

$$dF_p = 2\pi rdr \left[p - \left(p + \frac{dp}{dx} l \right) \right] = -2\pi rl \frac{dp}{dx} dr \tag{4.79}$$

W warunkach przepływu stacjonarnego obie siły (od tarcia i ciśnienia) się równoważą czyli:

$$dF_{tr} = -dF_p \tag{4.80}$$

zatem

$$2\pi\eta ld \left(r \frac{dv}{dr} \right) = 2\pi rl \frac{dp}{dx} dr \tag{4.81}$$

lub

$$d \left(r \frac{dv}{dr} \right) = \frac{1}{\eta} \frac{dp}{dx} rdr \tag{4.82}$$

Całkując obustronnie mamy:

$$r \frac{dv}{dr} = \frac{r^2}{2\eta} \frac{dp}{dx} + C_1 \tag{4.83}$$

Dla $r = 0$ $v = v_{max}$. Zatem

$$\left(\frac{dv}{dr} \right)_{r=0} = 0, C_1 = 0 \tag{4.84}$$

oraz

$$\frac{dv}{dr} = \frac{r}{2\eta} \frac{dp}{dx} \tag{4.85}$$

Ponowne całkowanie ostatniego związku daje:

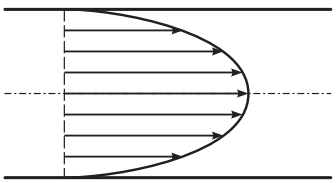
$$v = \frac{r^2}{4\eta} \frac{dp}{dx} + C_2 \tag{4.86}$$

Dla $r = R$ mamy $v = 0$ (warstwa cieczy bezpośrednio przyległa do ścianki). Stąd:

$$C_2 = -\frac{R^2}{4\eta} \frac{dp}{dx} \tag{4.87}$$

Na tej podstawie możemy podać zależność v(r):

$$v = -\frac{1}{4\eta} (R^2 - r^2) \frac{dp}{dx} \tag{4.88}$$



Taka zależność funkcyjna v(r) przedstawia parabolę (rysunek obok).

Łatwo teraz znaleźć wartość prędkości średniej przepływu cieczy:

$$\bar{v} = \frac{V_s}{\pi R^2} \tag{4.89}$$

Ponieważ $V_s = \int_0^R v\pi rdr$ to:

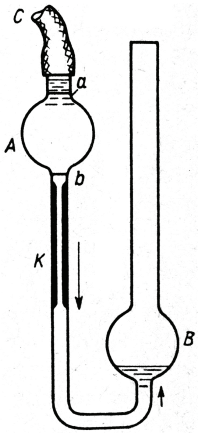
$$\bar{v} = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R v 2\pi rdr = \frac{2}{R^2} \int_0^R vrdr = -\frac{2}{4\eta R^2} \frac{dp}{dx} \left[R^2 \int_0^R rdr - \int_0^R r^3 dr \right] = \\ = -\frac{1}{2\eta R^2} \frac{dp}{dx} \left[\frac{R^4}{2} - \frac{R^4}{4} \right] = -\frac{R^2}{8\eta} \frac{dp}{dx} \tag{4.90}$$

Zatem

$$\bar{v} = -\frac{R^2}{8\eta} \frac{dp}{dx} \tag{4.91}$$

Znak „–” oznacza w ostatnim wzorze, że ciśnienie statyczne maleje w kierunku przepływu. Natomiast strumień objętości:

$$V_s = \pi R^2 \bar{v} = -\frac{\pi R^4}{8\eta}\frac{dp}{dx} \tag{4.92}$$



Z równania ciągłości wiemy, że strumień objętości nie zależy od x, zatem:

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{8\eta V_s}{\pi R^4} = const. \tag{4.93}$$

Ponieważ na odcinku rury o długości l ciśnienie statyczne maleje o Δp

to

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{\Delta p}{l} \tag{4.94}$$

$$V_s = \frac{\pi R^4}{8\eta}\frac{\Delta p}{l} \tag{4.95}$$

Jest to tzw. Prawo Poiseuille'a, umożliwiające wyznaczanie współczynnika tarcia wewnętrznego cieczy w drodze doświadczalnej przy wykorzystaniu wiskozymetru kapilarnego (rys. obok [Jaworski]).

Przez rurkę połączoną z naczyniem B nalewa się tyle cieczy, by jej poziom był w obu ramionach niższy niż *b*. Przez rurkę *C* odsysa się potem powietrze – aż poziom cieczy podnosi się powyżej *a*. Odłączamy pompę i *C* łączymy z atmosferą – ciecz pod wpływem siły ciężkości przeciska się przez *K* do *B*. Mierzymy czas przepływu przez kapilarę związany z przejściem całej objętości cieczy zawartej między *a* i *b*.

Pomiar przeprowadzamy dwukrotnie: a) dla cieczy wzorcowej o znanym współczynniku tarcia wewnętrznego oraz naszej cieczy. Zastosowanie dwukrotne PP daje:

$$\frac{V_{ab}}{t_0} = \frac{\Delta p_0 \pi R^4}{8\eta_0 l} \text{ oraz } \frac{V_{ab}}{t} = \frac{\Delta p \pi R^4}{8\eta l} \text{ Stąd: } \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\Delta p}{\Delta p_0}\frac{t}{t_0}. \tag{4.96}$$

Ponieważ ciecz przepływa przez *K* pod wpływem swojego ciężaru to spadek ciśnienia w *K*:

$$\frac{\Delta p}{\Delta p_0} = \frac{\rho}{\rho_0} \tag{4.97}$$

i ostatecznie

$$\eta = \eta_0 \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} \tag{4.98}$$

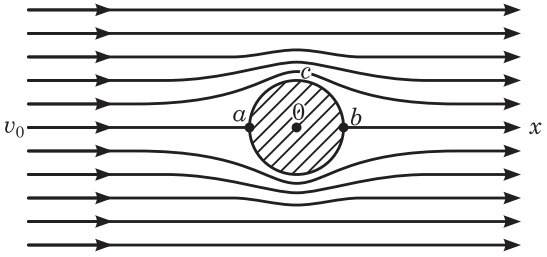
Ruch ciał w cieczach i gazach

Problem wzajemnego oddziaływania nieruchomego płynu i poruszającego się jednostajnie i prostoliniowo ciała z prędkością u jest równoważny oddziaływaniu między nieruchomym ciałem a poruszającym się płynem, którego prędkość w dużej odległości od ciała wynosi $-u$.

Siła wypadkowa działająca na ciało od płynu:

$$\vec{F} = \vec{F}_p + \vec{F}_{tr} \tag{4.99}$$

Gdy ciało jest opływane przez płyn doskonały to $\vec{F}_{tr} = 0$ i $\vec{F} = \vec{F}_p$. Gdy dodatkowo strumień płynu jest potencjalny, to także $\vec{F}_p = 0$ oraz $\vec{F} = 0$ (por. symetryczny rozkład linii prądu na poniższym rysunku). Jedynie w punktach *a* i *b* v=0. W punkcie *c* prędkość jest maksymalna $v = v_c$ po czym maleje do zera w punkcie *b* $v = v_b = 0$.



W przypadku cieczy lepkiej powstaje $\vec{F}_{tr}$ skierowana w omawianym przypadku w stronę przepływu płynu. Dla wolno poruszającej się kuli w cieczy lepkiej $Re = ud/v \ll 1$ i spełnione jest prawo Stokesa:

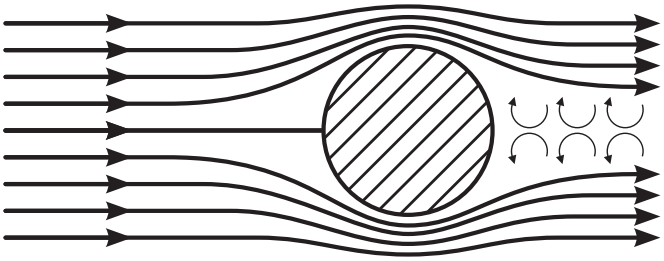
$$F = F_{tr} = 6\pi\eta r u \tag{4.100}$$

gdzie

$$r = d/2 \tag{4.101}$$

Oznacza promień kuli.

Tarcie wewnętrzne powoduje tez zmianę siły $\vec{F}_p$, gdyż przy opływaniu ciał przez lepką ciecz w tylnej części ciała następuje odrywanie się warstwy granicznej od powierzchni ciała prowadzące do powstania wirów (rysunek poniżej). Przy części powierzchni ciała otoczonej wirami ciśnienie jest niższe niż na odpowiedni odcinku powierzchni przedniej i powstaje siła wypadkowa $\vec{F}_p \neq 0$ o kierunku takim jak siła tarcia.



Ogólnie, przy opływaniu ciała dowolnego kształtu siłę $\vec{F}$ rozkłada się na dwie składowe: siłę oporu czołowego $\vec{X}$ skierowaną wzdłuż prędkości v_0 napływającego strumienia oraz siłę nośną $\vec{Y}$ prostopadłą do tej prędkości.

$$\vec{F} = \vec{X} + \vec{Y} \tag{4.102}$$

Siłę oporu czołowego wyznacza się z prawa Newtona:

$$X = C_X \frac{\rho v_0^2}{2} S \tag{4.103}$$

C_X – niemianowany współczynnik oporu czołowego zależny od kształtu ciała i jego orientacji przestrzennej względem strumienia cieczy, S – pole rzutu ciała na płaszczyznę prostopadłą do v_0. Ponadto C_X zależy od liczby Reynoldsa

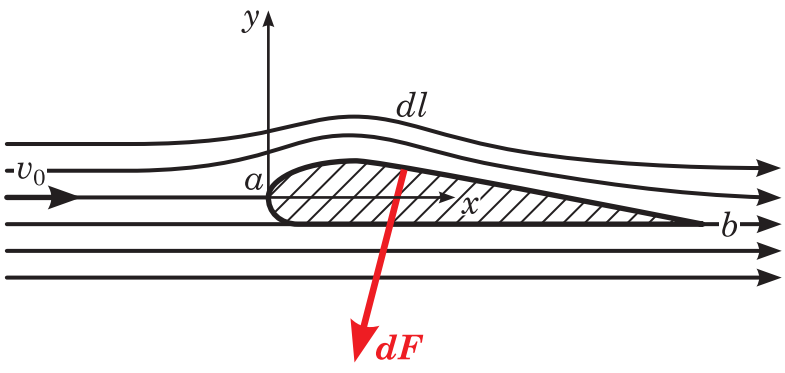
$$Re = \frac{v_0 l}{\nu} \tag{4.104}$$

l – parametr charakteryzujący rozmiary liniowe ciała np. dla kuli jej średnica.

Natomiast siłę nośną określamy ze związku:

$$Y = C_Y \frac{\rho v_0^2}{2} S \tag{4.105}$$

C_Y – współczynnik siły nośnej zależny od kształtu ciała i jego orientacji przestrzennej względem prędkości v_0 nadpływającego strumienia cieczy (rysunek poniżej).



Procesy falowe w ośrodkach sprężystych

Fale – różnego rodzaju zaburzenia stanu materii lub pola rozchodzące się w przestrzeni.
Fale akustyczne – drgania ciśnienia rozchodzącego się w ośrodkach (gazach, cieczach, ciałach stałych)
Fale elektromagnetyczne – drgania natężeń wektorów pola elektrycznego i magnetycznego rozchodzące się w przestrzeni.
Zaburzenia mechaniczne rozchodzące się w ośrodku sprężystym – *fale sprężyste*.
Dla małych amplitud drgań ośrodka nazywa się je falami dźwiękowymi lub akustycznymi.
Dźwięki słyszalne: 16 Hz ÷ 20 kHz.
Fala jest podłużna jeśli kierunek drgań cząsteczek ośrodka jest równoległy do kierunku rozchodzenia się fali. Jeśli cząsteczki ośrodka drgają w płaszczyznach prostopadłych do kierunku rozchodzenia się fali, to mówimy o *fali poprzecznej.*
Rozchodzenie się fal sprężystych nie jest związane z przenoszeniem materii.

Prędkość fazowa fal sprężystych

Określimy prędkość v rozchodzenia się podłużnych fal sprężystych w ośrodku jednorodnym.
Rozważmy naczynie cylindryczne zawierające płyn zamknięty ruchomym tłokiem.
Przy przesuwaniu tłok wywołuje odkształcenie objętościowe ośrodka o masie:

$$\Delta m = \rho S v \Delta t \tag{5.01}$$

S – powierzchnia tłoka, ρ-gęstość ośrodka, $v\Delta t$- długość odkształcanego ośrodka.
Z II zasady dynamiki:

$$v_1 \Delta m = F \Delta t \tag{5.02}$$

gdzie: lewa strona – zmiana pędu płynu, prawa strona – popęd siły działającej na płyn od tłoka.
Inaczej:

$$\rho S v v_1 = F, \text{ przy czym } F = \Delta p S. \tag{5.03}$$

Zgodnie z prawem Hooke'a:

$$\Delta p = K \frac{\Delta V}{V} \tag{5.04}$$

K – moduł ściśliwości objętościowej ośrodka.
Przy ściskaniu ośrodka ΔV<0 i ciśnienie $\Delta p > 0$. Odwotnie jest przy rozciąganiu ośrodka.
Stąd relacja między przyrostami ciśnienia i objętości powinna mieć postać:

$$\Delta p = -K \frac{\Delta V}{V} \tag{5.05}$$

Objętość V ośrodka ulegającego odkształceniu w czasie Δt wynosi v$S\Delta t$, a samo odkształcenie objętościowe:

$$\Delta V = -v_1 S \Delta t \tag{5.06}$$

(cząsteczki ośrodka przylegające do tłoka przemieszczają się na odległość $v_1 \Delta t$ w czasie od t_0 do $t_0 + \Delta t$ podczas, gdy cząsteczki oddalone od tłoka jeszcze nie przemieszczają się).
Zatem dodatkowe ciśnienie:

$$\Delta p = K \frac{v_1 S \Delta t}{v S \Delta t} = K \frac{v_1}{v} \tag{5.07}$$

lub

$$F = KS \frac{v_1}{v} \tag{5.08}$$

Podstawienie ostatniego wyrażenia do wzoru na F daje prędkość rozchodzenia się fal sprężystych:

$$v = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \tag{5.09}$$

Z kolei w stałym ośrodku izotropowym prędkość rozchodzenia się fal poprzecznych:

$$v = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \tag{5.10}$$

G – moduł sprężystości poprzecznej ośrodka, ρ – gęstość ośrodka.
Rozchodzenie się fal podłużnych w cienkim pręcie przy jego ściskaniu czy rozciąganiu:

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \tag{5.11}$$

Ze względu na niewielką zależność własności sprężystych i gęstości ciał stałych i cieczy od ciśnienia i T zwykle przyjmuje się, że prędkość fal sprężystych jest stała w tych ośrodkach. W gazach, np. w gazie doskonałym jest inaczej.
Gęstość gazu doskonałego:

$$\rho = \frac{p\mu}{RT} \tag{5.12}$$

Przy małej zmianie ciśnienia

$$dp = -K\frac{dV}{V} \tag{5.13}$$

skąd

$$K = -V\frac{dp}{dV} \tag{5.14}$$

$\frac{dp}{dV}$ zależy od rodzaju procesu odkształcania objętościowego gazu.

W procesie izotermicznym (bardzo powolne odkształcanie gazu) mamy:
$pV = const$. Czyli

$$Vdp + pdV = 0 \tag{5.15}$$

lub

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_T = -\frac{p}{V} \tag{5.16}$$

Stąd: $K_T = p$ i $\frac{K_T}{\rho} = \frac{RT}{\mu}$

Podstawienie do wzoru na prędkość fal sprężystych daje:

$$v_T = \sqrt{\frac{RT}{\mu}} \tag{5.17}$$

Natomiast w procesie adiabatycznym (bardzo szybkie odkształcanie):

$$pV^\kappa = const \tag{5.18}$$

$\kappa = c_p/c_V$ – współczynnik Poissona. Zróżniczkowanie ostatniego związku daje:

$$V^\kappa dp + \kappa pV^{\kappa-1}dV = 0 \tag{5.19}$$

Stąd:

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_{ad} = -\frac{\kappa p}{V} \tag{5.20}$$

i dalej:

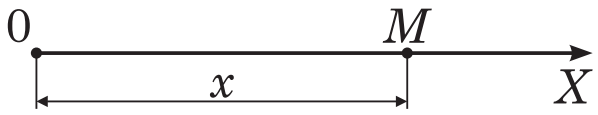
$$K_{ad} = \kappa p \text{ oraz } \frac{K_{ad}}{\varphi} = \frac{\kappa RT}{\mu} \tag{5.21}$$

Ostatecznie prędkość fal sprężystych w tej przemianie:

$$v_{ad} = \sqrt{\frac{\kappa RT}{\mu}} \tag{5.22}$$

Prędkość fal sprężystych zależy zatem od rodzaju przemiany czyli od częstotliwości fal akustycznych. Zjawisko to nazywa się dyspersją fal.
Prędkość rozchodzenia się fal sprężystych nazywa się *prędkością fazową*.

Równanie fali i energia fali
Niech fala jednowymiarowa rozchodzi się wzdłuż osi x, a jej źródło niech będzie w punkcie O.



(np. naciągnięta nić sprężysta z jednym końcem wprawionym w ruch drgający).
Załóżmy, że drgania w punkcie O opisuje funkcja:

$$s_0 = A_0 \sin(\omega t + \alpha) \tag{5.23}$$

A_0 - amplituda, ω – częstość kołowa, α – faza początkowa drgań. Drgania w dowolnym punkcie M opisuje zatem funkcja:

$$s = A \sin[\omega(t - t_1) + \alpha] \tag{5.24}$$

$t_1 = x/v$ – czas, w którym fala przebywa drogę $OM = x$, A – amplituda fali (w dowolnym punkcie M). Jeśli można zaniedbać rozpraszanie energii drgań, to $A = A_0$. Zatem:

$$s = A \sin\left[\left(\omega t - \frac{\omega x}{v}\right) + \alpha\right] \tag{5.25}$$

lub

$$s = A \sin\left[\left(\omega t - \frac{2\pi}{vT} x\right) + \alpha\right] \tag{5.26}$$

przy czym $T = 2\pi/\omega$ jest okresem drgań.

Oznaczmy:

$$\lambda = vT = \frac{v}{\nu}, \nu = 1/T, k = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{5.27}$$

ν – częstość drgań. W tych oznaczeniach wyrażenie na s przyjmuje postać:

$$s = A \sin\left[\left(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} x\right) + \alpha\right] = A \sin[(\omega t - kx) + \alpha] \tag{5.28}$$

Argument funkcji sinus wyraża fazę drgań s w dowolnym punkcie M (faza fali w punkcie M).
Drgania w punkcie M są opóźnione o kx w stosunku do drgań w O.
Różnica faz w danych dwóch punktach:

$$[(\omega t - kx_1) + \alpha] - [(\omega t - kx_2) + \alpha] = k(x_2 - x_1) \tag{5.29}$$

jest równa różnicy początkowych faz w tych punktach.
Jeśli:

$$k(x_2 - x_1) = 2\pi n \tag{5.30}$$
$$n = (\pm 1;\ \pm 2;\ \pm 3; \ldots)$$

to

$$\sin[(\omega t - kx_1) + \alpha] = \sin[(\omega t - kx_2) + \alpha] \tag{5.31}$$
$$\cos[(\omega t - kx_1) + \alpha] = \cos[(\omega t - kx_2) + \alpha] \tag{5.32}$$

Zatem w tym przypadku drgania wielkości s i wszystkich jej pochodnych w tych punktach będą zachodzić tak, jak gdyby fazy drgań w tych punktach były dokładnie jednakowe. Określamy to stwierdzeniem, że drgania w dwóch punktach spełniających powyższy warunek (5.30) są zgodne w fazie.
Odległość między dwoma najbliższymi punktami ośrodka, których początkowe fazy drgań różnią się o 2π nazywa się *długością fali.*
Miejsce geometryczne punktów ośrodka, dla których w rozpatrywanej chwili czasu faza fali ma jedną i tę samą wartość nazywa się *powierzchnią falową* lub *czołem fali.*

Dla sinusoidalnej fali jednowymiarowej równanie powierzchni falowej:

$$\omega t - kx + \alpha = \phi_s \tag{5.33}$$

Warunek ten spełnia tylko 1 punkt w zadanej chwili czasu, którego współrzędna wynosi:

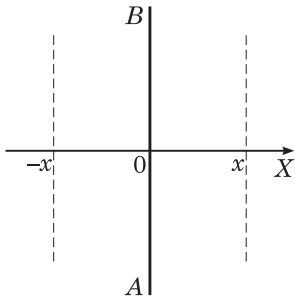
$$x = \frac{\omega t + \alpha - \phi_s}{k} \tag{5.34}$$

Powierzchnie falowe przemieszczają się w czasie z prędkością:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\omega}{k} = \frac{\lambda}{T} = v \tag{5.35}$$

Zatem dla fal sinusoidalnych prędkość ruchu czoła fali to po prostu prędkość v rozchodzenia się fali. Było to przyczyną powstania terminu *prędkość fazowa.*

Niech źródłem fal w nieograniczonym ośrodku sprężystym będzie płaszczyzna AB drgająca wzdłuż osi *x* jak na rysunku:



Przemieszczenie cząsteczek płaszczyzny i pobliskich cząsteczek ośrodka z położenia równowagi:

$$s_0 = A_0 \sin(\omega t + \alpha) \tag{5.36}$$

Wtedy w ośrodku rozchodzą się fale podłużne o tej samej częstości. Dla ośrodka izotropowego drgania wymuszone cząsteczek jednakowo oddalonych od AB są identyczne (łącznie z fazą i amplitudą drgań).

Zatem powierzchnie falowe są tu płaszczyznami równoległymi do AB i prostopadłymi do OX. Takie fale nazywamy *płaskimi*. Drgania w punktach ośrodka odległych o l od AB są opóźnione w fazie względem drgań źródła fal o kl:

$$s = A \sin(\omega t - kl + \alpha) \tag{5.37}$$

Gdy nie występuje rozpraszanie fal w ośrodku, to

$$A = A_0 \tag{5.38}$$

Dla punktów przestrzeni na prawo od AB $x > 0$ i $l = x$, dla punktów na lewo od AB $-x < 0$ i $l = -x$. Stąd równanie fali płaskiej rozchodzącej się w kierunku $+x$ od $x = 0$:

$$s = A \sin(\omega t - kx + \alpha) \tag{5.39}$$

Zaś w przeciwnym kierunku:

$$s = A \sin(\omega t + kx + \alpha) \tag{5.40}$$

Gdy drgania źródła nie odbywają się wzdłuż osi x, mamy nieco ogólniejsze przypadki:

$$s = A \sin[\,\omega t - k(x - x_0) + \alpha] \text{ oraz } s = A \sin[\,\omega t + k(x - x_0) + \alpha] \tag{5.41}$$

x_0 – współrzędna płaszczyzny źródła fal.

Ze wzoru Eulera:

$$e^{i\beta} = \cos\beta + i \sin\beta \tag{5.42}$$

Gdzie $i = \sqrt{-1}$ równanie fali płaskiej zapisuje się jako:

$$\tilde{s} = \tilde{A} e^{i[-\vec{k}\vec{r} + \omega t]} \tag{5.43}$$

gdzie $\vec{k}$ – wektor falowy przy czym $k = 2\pi/\lambda$. Wektor falowy skierowany jest zgodnie z kierunkiem rozchodzenia się fali, $\vec{r}$ – promień wodzący danego punktu $\tilde{A}$ – amplituda zespolona:

$$\tilde{A} = A e^{i\delta} \tag{5.44}$$

gdzie $\delta = \alpha - \pi/2$, α – faza początkowa w $r = 0$.

Sens fizyczny ma część rzeczywista ostatniego równania fali. Oznaczamy ją jako:

$$s = Re(\tilde{s}) \tag{5.45}$$

Dla fali płaskiej rozchodzącej się wzdłuż $+x$:

$$\vec{k}\vec{r} = kx \tag{5.46}$$

$$\tilde{s} = \tilde{A}e^{i(-kx+\omega t)} = Ae^{i(-kx+\omega t+\delta)} \tag{5.47}$$

czyli

$$\tilde{s} = A[\cos(-kx + \omega t + \delta) + i\sin(-kx + \omega t + \delta)] \tag{5.48}$$

$$\begin{aligned} s = Re(\tilde{s}) = A\cos(-kx + \omega t + \delta) = A\cos(kx - \omega t - \delta) = \\ = A\sin(\omega t - kx + \pi/2 + \delta) = A\sin(\omega t - kx + \alpha) \end{aligned} \tag{5.49}$$

Znajdziemy teraz wyrażenie na zmianę energii małej objętości dV ośrodka sprężystego, związaną z rozchodzeniem się fali płaskiej. Z uwagi na małą objętość dV można uznać, że wszystkie zawarte w niej cząsteczki drgają zgodnie w fazie i mają jednakowe prędkości:

$$v_1 = ds/dt \tag{5.50}$$

Stąd energia kinetyczna objętości dV ośrodka związana z ruchem drgającym:

$$dW_k = \frac{v_1^2}{2}dm = \frac{\rho v_1^2}{2}dV \tag{5.51}$$

Ze wzoru na s wynika natychmiast wzór na v (po zróżniczkowaniu):

$$v_1 = A\,\omega\cos(\omega t - kx + \alpha) \tag{5.52}$$

Stąd:

$$dW_k = \frac{1}{2}\rho A^2\omega^2 dV\cos^2(\omega t - kx + \alpha) \tag{5.53}$$

Okazuje się, że przy obliczaniu pracy odkształcenia rozpatrywanej małej objętości dV w ruchu falowym energia kinetyczna i potencjalna ośrodka są równe i wynoszą:

$$dW_p = dW_k = \frac{1}{2}\rho A^2\omega^2 dV\cos^2(\omega t - kx + \alpha) \tag{5.54}$$

Całkowita energia dW ruchu drgającego ośrodka sprężystego:

$$dW = dW_k + dW_p = \rho A^2\omega^2 dV\cos^2(\omega t - kx + \alpha) \tag{5.55}$$

Gęstość objętościową energii fal w ośrodku sprężystym definiuje się jako:

$$w = \lim_{\Delta V\to 0}\frac{\Delta W}{\Delta V} = \frac{dW}{dV} \tag{5.56}$$

Zatem:

$$w = \rho A^2\omega^2\cos^2(\omega t - kx + \alpha) \tag{5.57}$$

Z powyższego wyrażenia widać, że w maksymalna (dla fal o jednakowej częstości rozchodzących się w tym samym ośrodku) jest proporcjonalna do A^2.

Z (5.55) widać, że całkowita energia drgań każdej niewielkiej części ośrodka sprężystego zmienia się okresowo z czasem.

Rozchodzenie się fal w ośrodku sprężystym jest immanentnie związane z procesem przekazu energii od jednych części ośrodka do drugich. Zatem gęstość objętościowa ośrodka zmienia się w czasie przy ruchu falowym w każdym punkcie ośrodka.

Prędkość rozchodzenia się energii fali, u, jest równa prędkości przemieszczania się powierzchni odpowiadającej maksymalnej wartości objętościowej gęstości energii. Z (5.57) widać, że w przypadku fali płaskiej sinusoidalnej z:

$$w = \rho\frac{A^2\omega^2}{2}[1 + \cos 2(\omega t - kx + \alpha)] \tag{5.58}$$

Zatem równanie powierzchni dla maksymalnej w:

$$2(\omega t - kx + \alpha) = 0 \tag{5.59}$$

Prędkość przemieszczania powierzchni:

$$u = \frac{dx}{dt} = \frac{\omega}{k} = v \tag{5.60}$$

Przenoszenie energii przez fale charakteryzuje strumień energii przez powierzchnię S:

$$\phi_W = \frac{dW}{dt} \tag{5.61}$$

Obliczymy ten strumień dla płaskiej fali sinusoidalnej przez powierzchnię płaską w kierunku rozchodzenia się fali. Energia dW przenoszona w czasie dt przez powierzchnię S w przylegającej warstwie ośrodka o grubości udt:

$$dW = wSudt \tag{5.62}$$

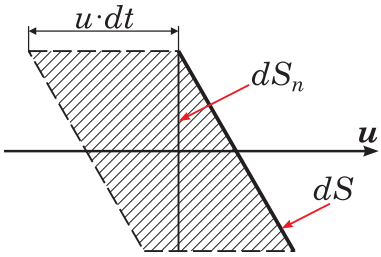
Stąd strumień:

$$\phi_W = wSu \tag{5.63}$$

Ogólnie powierzchnia S może mieć dowolny kształt i orientację względem kierunku rozchodzenia się fali. Wtedy konieczne jest wprowadzenie pojęcia gęstości strumienia energii fali.
Jest to wektor skierowany w kierunku rozchodzenia się fali i liczbowo równy:

$$U = \frac{d\phi_w}{dS_n} \tag{5.64}$$

Gdzie poszczególne oznaczenia wyjaśnia rysunek.
W czasie dt przez powierzchnię dS przeniesiona zostanie energia zawarta wewnątrz zaznaczonego obszaru o objętości $udtdS_n$, stąd wielkość strumienia oraz jego gęstość:



$$d\phi_w = wudS_n \tag{5.65}$$

$$U = wu \tag{5.66}$$

$$\vec{U} = w\vec{u} \tag{5.67}$$

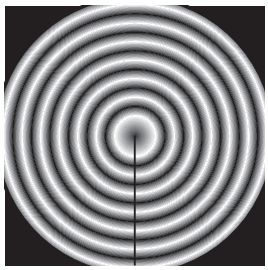
Jest więc ta gęstość równa iloczynowi wektora prędkości rozchodzenia się energii fali i gęstości objętościowej energii.

Rozważmy prosty przykład fali w ośrodku sprężystym.
Załóżmy, że źródłem fali w ośrodku jednorodnym, izotropowym i nieograniczony jest kula o promieniu R, której wszystkie punkty wykonują synchroniczne drgania harmoniczne wzdłuż prostych łączących miejsca ich położenia ze środkiem kuli.
Przemieszczenia punktów z położenia równowagi opisuje równanie:

$$s_0 = A_0 \sin(\omega t + \alpha) \tag{5.68}$$

Dla kuli o nieskończenie małym promieniu mamy źródło punktowe fal.
W rozważanym przypadku rozchodzi się fala kulista. Amplitudy drgań we wszystkich punktach ośrodka odległych o r są jednakowe i równanie fali kulistej ma postać:

$$s = A \sin[\omega t - k(r - R) + \alpha] \tag{5.69}$$



Dla punktowego źródła fal ($R = 0$):

$$s = A \sin(\omega t - kr + \alpha) \tag{5.70}$$

(5.69) można zapisać oczywiście w postaci:

$$s = A \sin(\omega t - kr + \alpha_1) \tag{5.71}$$

Przy czym:

$$\alpha_1 = \alpha + kR \tag{5.72}$$

Przykładem fal kulistych mogą być są fale akustyczne wzbudzane przez niektóre źródła o niewielkich rozmiarach. Rysunek przedstawia zdjęcie fali kołowej wywołanej przez źródło w postaci kulki na powierzchni cieczy.
Odmiennie niż w przypadku fali płaskiej w przypadku fali kulistej wraz ze zwiększaniem odległości od źródła amplituda fali kulistej maleje, gdyż wzbudzane są coraz większe objętości ośrodka. Gdy nie ma strat energii w ośrodku amplituda fali kulistej:

$$A = \frac{A_0 R}{r} \tag{5.73}$$

Zatem równanie niegasnącej fali kulistej ze źródła punktowego:

$$s = \frac{A_0 R}{r}\sin(\omega t - kr + \alpha) \tag{5.74}$$

A_0 – amplituda fali w punktach odległych o 1 m od źródła.

W rzeczywistości fale różnią się od fal sinusoidalnych.
Okazuje się, że każda fala niesinusoidalna może być jednak przedstawiona przez równoważny jej układ fal sinusoidalnych (analiza spektralna fali niesinusoidalnej).
Sumaryczne wartości amplitud, faz początkowych oraz częstości równoważnego układu fal sinusoidalnych nazywamy odpowiednimi widmami amplitud, faz początkowych i *częstości*.
Widma np. częstości mogą być dyskretne lub ciągłe.

Ponieważ fale rozchodzą się niezależnie w ośrodku, to wypadkowe przemieszczenie każdej cząsteczki ośrodka jest sumą (wektorową) przemieszczeń wywołanych przez poszczególne fale.
Powyższy wynik nazywa się zasadą **superpozycji fal**.

Rozważmy dość prosty przykład grupy fal złożonych z dwóch fal płaskich podłużnych sinusoidalnych rozchodzących się wzdłuż osi x. Niech fale te mają równe amplitudy, zerowe fazy początkowe zaś liczby falowe niech mało się różnią:

$$s_1 = A_0 \sin(\omega_1 t - k_1 x) \tag{5.75}$$

$$s_2 = A_0 \sin(\omega_2 t - k_2 x) \tag{5.76}$$

Fala wypadkowa:

$$s = s_1 + s_2 = 2A_0 \cos(\Delta\omega t - \Delta k x)\sin(\omega t - kx) \tag{5.77}$$

Przy czym:

$$\omega = (\omega_1 + \omega_2)/2\ ,\ \Delta\omega = (\omega_2 - \omega_1)/2\ ,\ k = (k_1 + k_2)/2,\ \Delta k = (k_2 - k_1)/2 \tag{5.78}$$

Należy zwrócić uwagę, że amplituda fali wypadkowej nie jest stała:

$$A = 2A_0 \cos(\Delta\omega t - \Delta k x) \tag{5.79}$$

Wyrażenie to jest równaniem jak dla fali płaskiej sinusoidalnej przy amplitudzie, której faza

$$\phi_A = \Delta\omega t - \Delta k x \tag{5.80}$$

Prędkość u rozchodzenia się grupy fal jest zgodna z prędkością fazową amplitudy fali.
Różniczkując ostatnie wyrażenia przy założeniu, że ϕ_A = const mamy:

$$u = \frac{dx}{dt} = \frac{\Delta\omega}{\Delta k} \tag{5.81}$$

lub ściślej

$$u = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d(2\pi\nu)}{d(2\pi/\lambda)} = \frac{d\nu}{d(1/\lambda)} \tag{5.82}$$

Po przekształceniu przy uwzględnieniu, że $k = 2\pi/\lambda$ oraz $dk = -(2\pi/\lambda^2)d\lambda$ mamy:

$$u = -\frac{\lambda^2}{2\pi}\frac{d\omega}{d\lambda} \tag{5.83}$$

Ponieważ

$$\omega = 2\pi/T = 2\pi\nu/\lambda \tag{5.84}$$

gdzie v – prędkość fazowa fali, to

$$\frac{d\omega}{d\lambda} = -\frac{2\pi v}{\lambda^2} + \frac{2\pi}{\lambda}\frac{dv}{d\lambda} \tag{5.85}$$

i ostatecznie

$$u = v - \lambda\frac{dv}{d\lambda} \tag{5.86}$$

Ten ważny związek określa tzw. *prędkość grupową fali*. Gdy w ośrodku nie występuje dyspersja czyli $\frac{dv}{d\lambda} = 0$ prędkości fazowa i grupowa są jednakowe.

Podamy jeszcze postać tzw. równania falowego:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 s}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 s}{\partial z^2}-\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 s}{\partial t^2}=0 \tag{5.87}$$

Podane wcześniej wyrażenie na s np.:

$$s = A\sin(\omega t - kx + \alpha) \tag{5.88}$$

Oczywiście spełnia to równanie (proszę sprawdzić!).
Ogólnie w celu opisu kierunków drgania cząsteczek ośrodka posługiwać się należy postacią wektorową równania falowego:

$$\Delta s - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 s}{\partial t^2}=0 \tag{5.89}$$

przy czym operator

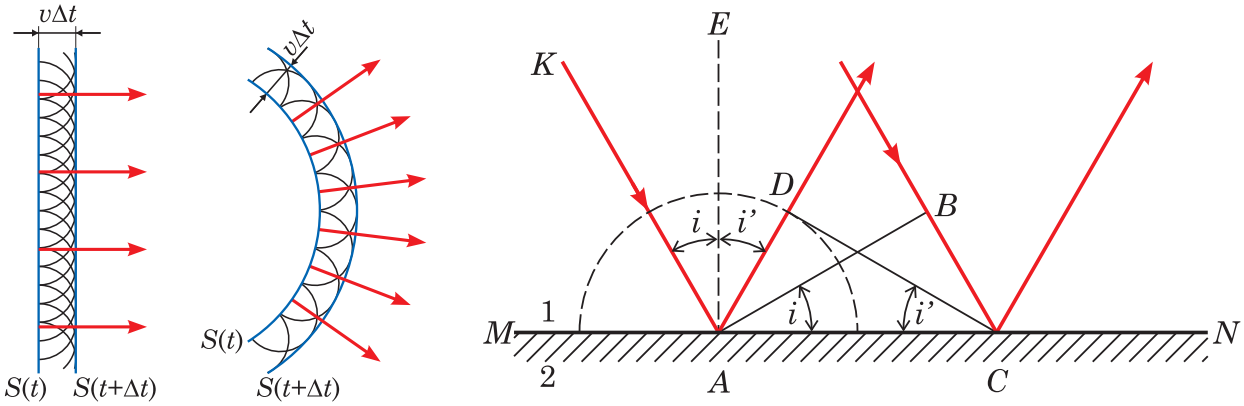
$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{5.90}$$

Nazywa się operatorem Laplace'a i oznacza czasem też w postaci: (∇,∇) lub ∇^2.
Konkretne rozwiązania tego równania wymagają określenia warunków początkowych ($s(0)$) oraz granicznych (prawo opisujące drgania cząsteczek przyległych do powierzchni źródła fal na granicy ośrodka).

Zasada Huygensa

Huygens zaproponował sposób określania powierzchni falowej w pewnej chwili czasu, o ile znane jest jej położenie w danej chwili t. Sposób ten nazwiemy *zasadą Huygensa*.
Huygens przyjął, że w przedziale czasu $t;\ t+\Delta t$ każdy punkt czoła fali $S(t)$ jest źródłem nowych wtórnych fal.

W ośrodku jednorodnym i izotropowym powierzchnie falowe fal wtórnych mają postać sfer o promieniu $v\Delta t$, których środki są położone na powierzchni $S(t)$.Obwiednia tych sfer pokazuje rzeczywiste czoło rozchodzącej się fali. Konstrukcję geometryczną ilustrującą zasadę Huygensa pokazuje rysunek po lewej.



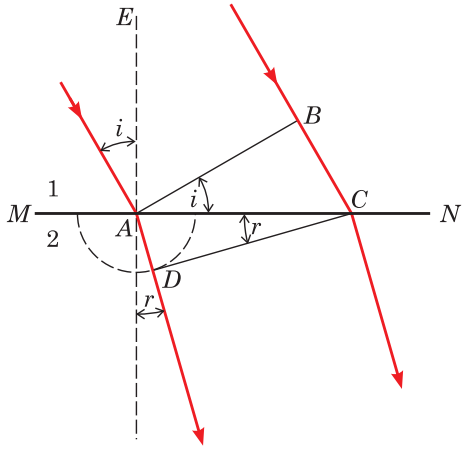
Z zasady Huygensa można np. wyprowadzić prawo odbicia fal na granicy dwóch ośrodków czy prawo załamania fal przy przejściu fali między ośrodkami.
Rozpatrzmy sytuacje jak na rysunku po prawej.

Na płaską granicę oddzielającą dwa ośrodki MN pada fala płaska (w kierunku KA), i – kąt padania AB – czoło padającej fali. A jest źródłem fali wtórnej. Po czasie BC/v czoło fali wtórnej osiąga punkty w odległości $AD = BC$. Zatem położenie czoła odbitej fali w tym momencie przedstawia płaszczyzna CD, a kierunek rozchodzenia się fali AD, i' – kąt odbicia. Ale kąty $i = i'$ i mamy *prawo odbicia.*

Podobnie można wykazać słuszność prawa załamania przy przejściu fali między dwoma ośrodkami: Niech fala w ośrodku 1 ma prędkość v_1, a w 2 prędkość v_2. Po czasie $\Delta t = BC/v_1$ czoło fali wtórnej wzbudzonej w ośrodku 2 przez punkt A osiąga punkty odległe o

$$AD = v_2 \Delta t = (v_2/v_1)BC \tag{5.91}$$

Zgodnie z zasadą Huygensa czoło fali załamanej w ośrodku 2 przedstawia płaszczyzna CD, a kierunek wyznacza AD, r – kąt załamania. Ponieważ: $BC = AC \cdot \sin(i)$ oraz $AD = AC \cdot \sin(r)$ to:



$$\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{BC}{AD} = \frac{v_1}{v_2} \tag{5.92}$$

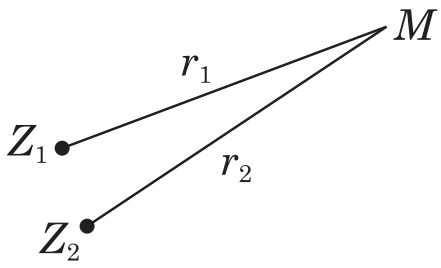
(prawo załamania). Wielkość $\frac{\sin i}{\sin r} = n_{21}$ nazywamy współczynnikiem załamania ośrodka drugiego względem pierwszego. Z zasady Huygensa jest to stosunek odpowiednich prędkości fazowych:

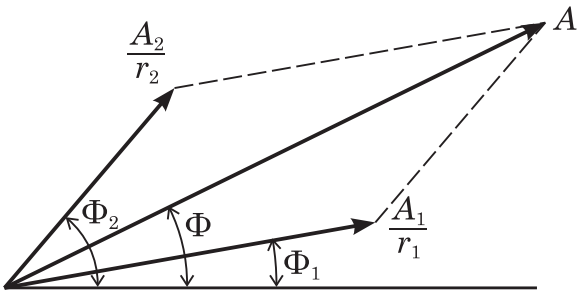
$$n_{21} = \frac{v_1}{v_2} \tag{5.93}$$

Powyższe rozważania są słuszne dla ośrodków izotropowych!

Interferencja fal

Rozważmy problem nakładania się 2 fal sinusoidalnych w ośrodku jednorodnym i izotropowym wytwarzanych przez różne źródła fal. Załóżmy, że fale rozchodzą się jednocześnie i odpowiadają jednakowym kierunkom drgań cząsteczek ośrodka. Źródłami fal są Z_1 i Z_2 jak na rysunku po lewej:





Drgania wzbudzane przez te źródła opisują równania:

$$s_1 = \frac{A_1}{r_1}\sin(\omega_1 t - k_1 r_1 + \alpha_1) = \frac{A_1}{r_1}\sin\Phi_1 \tag{5.94}$$

$$s_2 = \frac{A_2}{r_2}\sin(\omega_2 t - k_2 r_2 + \alpha_2) = \frac{A_2}{r_2}\sin\Phi_2 \tag{5.95}$$

Zgodnie z zasadą superpozycji:

$$s = s_1 + s_2 = A\sin\phi \tag{5.96}$$

A oraz ϕ można znaleźć metodą wektorową (rysunek po prawej).

$$A^2 = \left(\frac{A_1}{r_1}\right)^2 + \left(\frac{A_2}{r_2}\right)^2 + 2\frac{A_1}{r_1}\frac{A_2}{r_2}\cos(\Phi_2 - \Phi_1)\ ,\ \mathrm{tg}\,\Phi = \frac{\frac{A_1}{r_1}\sin\Phi_1 + \frac{A_2}{r_2}\sin\Phi_2}{\frac{A_1}{r_1}\cos\Phi_1 + \frac{A_2}{r_2}\cos\Phi_2} \tag{5.97}$$

Występują dwie możliwości:
1) $\Phi_2 - \Phi_1$ jest funkcją czasu – fale takie i ich źródła są niespójne
2) $\Phi_2 - \Phi_1$ nie zależy od czasu – fale takie i ich źródła są spójne
Ponieważ $k = \omega/v$ (v – prędkość fazowa) to

$$\Phi_1 = \omega_1 t - \omega_1 \frac{r_1}{v_1} + \alpha_1 \tag{5.98}$$

$$\Phi_2 = \omega_2 t - \omega_2 \frac{r_2}{v_2} + \alpha_2 \tag{5.99}$$

$$\Phi_2 - \Phi_1 = (\omega_2 - \omega_1)t - \left(\omega_2 \frac{r_2}{v_2} - \omega_1 \frac{r_1}{v_1}\right) + (\alpha_2 - \alpha_1) \tag{5.100}$$

Zwróćmy uwagę, że po prawej stronie składniki 2 i 3 nie zależą od czasu. Zatem fale sinusoidalne są spójne, gdy ich częstości są identyczne! Fale nie są spójne, jeśli ich częstości są różne (składnik 1 po prawej stronie).
Przy nakładaniu się fal niespójnych amplituda A drgań wypadkowych w dowolnym punkcie ośrodka jest funkcją czasu i zawiera się w przedziale:

$$\left\langle \left|\frac{A_1}{r_1} - \frac{A_2}{r_2}\right| ; \frac{A_1}{r_1} + \frac{A_2}{r_2} \right\rangle \tag{5.101}$$

zaś częstość kołowa drgań A wynosi $|\omega_2 - \omega_1|$ i jest zgodna z częstością kołową zmiany $\Phi_2 - \Phi_1$.
Określmy średnią wartość kwadratu amplitudy:

$$< A^2 >= \frac{1}{\tau}\int_0^\tau A^2\, dt = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau \left[\left(\frac{A_1}{r_1}\right)^2 + \left(\frac{A_2}{r_2}\right)^2 + 2\frac{A_1 A_2}{r_1 r_2}\cos(\Phi_2 - \Phi_1)\right] dt \tag{5.102}$$

$$< A^2 >= \left(\frac{A_1}{r_1}\right)^2 + \left(\frac{A_2}{r_2}\right)^2 + \frac{1}{\tau}\frac{2A_1 A_2}{r_1 r_2}\int_0^\tau \cos(\Phi_2 - \Phi_1)\, dt \tag{5.103}$$

Ponieważ po okresie różnica faz zmienia się o 2π to

$$\int_0^\tau \cos(\Phi_2 - \Phi_1)\, dt = 0 \tag{5.104}$$

zatem

$$< A^2 >= \left(\frac{A_1}{r_1}\right)^2 + \left(\frac{A_2}{r_2}\right)^2 \tag{5.105}$$

Przy nałożeniu dwóch fal niespójnych średni kwadrat amplitudy jest równy sumie kwadratów poszczególnych amplitud.
W przypadku fal spójnych z uwagi na równość częstości emitowanych przez źródła i równość prędkości fazowych w ośrodku jednorodnym i izotropowym:

$$\Phi_1 - \Phi_2 = -\frac{\omega}{v}(r_2 - r_1) + (\alpha_2 - \alpha_1) = -k(r_2 - r_1) + (\alpha_2 - \alpha_1) \tag{5.106}$$

Stąd:

$$A^2 = \left(\frac{A_1}{r_1}\right)^2 + \left(\frac{A_2}{r_2}\right)^2 + \frac{2A_1 A_2}{r_1 r_2}\cos[k(r_2 - r_1) - (\alpha_2 - \alpha_1)] \tag{5.107}$$

Ponieważ $(\alpha_2 - \alpha_1)$ = const oraz k = const, to amplituda nie zależy od czasu.
Amplituda A jest maksymalna, gdy

$$\cos[k(r_2 - r_1) - (\alpha_2 - \alpha_1)] = 1 \tag{5.108}$$

i wynosi

$$A = A_1/r_1 + A_2/r_2$$

dla wszystkich punktów dla których zachodzi:

$$k(r_2 - r_1) + \alpha_1 - \alpha_2 = 2m\pi, (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots). \tag{5.109}$$

Po podstawieniu: $k = 2\pi/\lambda$ mamy:

$$r_2 - r_1 = m\lambda + \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{2\pi}\lambda \tag{5.110}$$

Dla $\alpha_2 - \alpha_1 = 0$ warunek ten uprości się do: $r_2 - r_1 = m\lambda$

Amplituda A jest minimalna: $A = |A_1/r_1 - A_2/r_2|$, gdy

$$k(r_2 - r_1) + \alpha_1 - \alpha_2 = (2m-1)\pi \tag{5.111}$$

lub

$$r_2 - r_1 = (2m-1)\frac{\lambda}{2} + \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{2}\lambda \tag{5.112}$$

co dla $\alpha_2 - \alpha_1$=0 upraszcza się do:

$$r_2 - r_1 = (2m-1)\lambda/2. \tag{5.113}$$

Wielkość $r_2 - r_1$ nazywa się różnicą dróg geometrycznych fal od ich źródeł do zadanego punktu. Zauważmy, że przy nakładaniu fal spójnych kwadrat amplitudy oraz energia wypadkowej fali nie są ogólnie prostymi sumami odpowiednich wielkości składowych – gdy spełniony jest warunek

$$r_2 - r_1 = m\lambda + \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{2\pi}\lambda \tag{5.114}$$

to:

$$A^2 = \left(\frac{A_1}{r_1} + \frac{A_2}{r_2}\right)^2 > \left(\frac{A_1}{r_1}\right)^2 + \left(\frac{A_2}{r_2}\right)^2 \tag{5.115}$$

Zaś gdy spełniony jest warunek : $r_2 - r_1 = (2m-1)\frac{\lambda}{2} + \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{2}\lambda$ to:

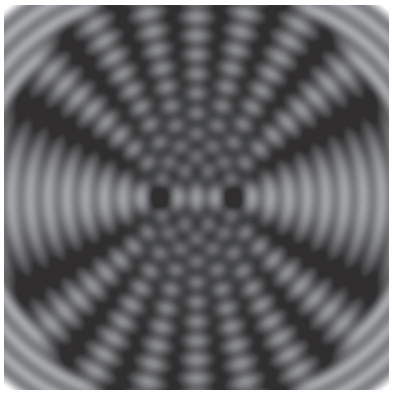
$$A^2 = \left(\frac{A_1}{r_1} - \frac{A_2}{r_2}\right)^2 < \left(\frac{A_1}{r_1}\right)^2 + \left(\frac{A_2}{r_2}\right)^2 \tag{5.116}$$

Zjawisko takiego nakładania się fal, przy którym nie zachodzi sumowanie ich energii nazywa się interferencją fal. Interferencji mogą podlegać tylko fale spójne.

Podczas interferencji zachodzi wzajemne wzmacnianie się fal w niektórych miejscach ośrodka zaś w innych występuje ich wygaszanie.

Uwaga: zjawisko interferencji fal nie jest sprzeczne z zasadą zachowania energii (komentarz)

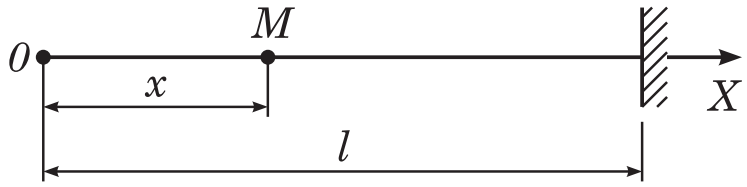
Rysunek przedstawia obraz interferencji fal na powierzchni cieczy wzbudzonych przez dwa źródła w postaci sztywno połączonych drgających prętów (amplitudy, częstości, fazy początkowe obu tych źródeł są jednakowe).



Fale stojące

Fala stojąca powstaje w wyniku interferencji dwóch sinusoidalnych fal o jednakowych amplitudach, częstościach i kierunkach drgań dla fal biegnących w przeciwnych kierunkach.

Falę stojącą można zademonstrować na naciągniętym i zamocowanym jednym końcem sznurze. (przyp. pokaz)



W przypadku takiej fali jednowymiarowej drgania punktu $M(x)$ fali padającej mają postać:

$$s_1 = A\sin(\omega t - kx) \tag{5.117}$$

Dla fali odbitej przemieszczenie $M(x)$ jest przesunięte w fazie o $\alpha = 2k(l-x) + \varphi$
Stąd:

$$s_2 = A\sin[\omega t + k(x-2l) - \varphi] \tag{5.118}$$

i z zasady superpozycji przemieszczenie wypadkowe:

$$s = A\sin(\omega t - kx) + \mathrm{A}\sin[\omega t + k(x-2l) - \varphi] \tag{5.119}$$

Ponieważ $\sin\beta + \sin\gamma = 2\sin\frac{\beta+\gamma}{2}\cos\frac{\beta-\gamma}{2}$, to ostatnie równanie dla fali jednowymiarowej

$$s = 2A\cos\left[k(l-x) + \frac{\varphi}{2}\right]\sin\left(\omega t - kl - \frac{\varphi}{2}\right) \tag{5.120}$$

Identyczne formalnie równanie obowiązuje też dla fali płaskiej stojącej rozchodzącej się wzdłuż osi x. Wynik ten jest ponadto słuszny dla fal podłużnych i poprzecznych.
Z ostatniego związku wynika, że amplituda jednowymiarowej fali stojącej:

$$A_{st} = 2A\left|\cos\left[k(l-x) + \frac{\varphi}{2}\right]\right| \tag{5.121}$$

czyli jest funkcją okresową x i nie zależy od t.
Dla punktów spełniających warunek:

$$k(l-x) + \frac{\varphi}{2} = 2m\frac{\pi}{2}\ ,(m = 0, \pm1, \pm2, \dots) \tag{5.122}$$

Amplituda drgań jest maksymalna. Punkty w których to zachodzi nazywa się strzałkami fali stojącej. Gdy natomiast

$$k(l-x) + \frac{\varphi}{2} = (2m+1)\frac{\pi}{2}, (m = 0, \pm1, \pm2, \dots) \tag{5.123}$$

to amplituda drgań jest równa 0, a odpowiednie punkty nazywamy węzłami fali stojącej.
Powyższe związki określają położenia strzałek i węzłów.

Takie same położenia jak dla przemieszczenia mają węzły i strzałki prędkości ruchu drgającego cząsteczek ośrodka.

Okazuje się, że kąt przesunięcia faz przy odbiciu fali na granicy dwóch ośrodków zależy ilorazu oporności falowych tych ośrodków.

Oporność falowa $R = \rho v$ (iloczyn gęstości ośrodka i prędkości fazowej).

Jeśli fala padająca odbija się na granicy dwóch ośrodków, to dla kąta padania i = 0

$$\begin{gathered}\varphi = 0 \text{ jeżeli } \gamma = \frac{\rho_2 v_2}{\rho_1 v_1} < 1 \\ \text{lub } \varphi = \pi \text{ jeżeli } \gamma = \frac{\rho_2 v_2}{\rho_1 v_1} > 1\end{gathered} \tag{5.124}$$

W pierwszym przypadku mówimy, że fala odbija się od ośrodka rzadszego, w drugim, że od gęstszego.
Związek amplitud fali padającej A_1, odbitej A_1' i przechodzącej A_2 do drugiego ośrodka płaskich fal sprężystych w przypadku prostopadłego padania na granicę rozdziału dwóch ośrodków ma postać:

$$A_1' = \left|\frac{1-\gamma}{1+\gamma}\right| A_1 \tag{5.125}$$

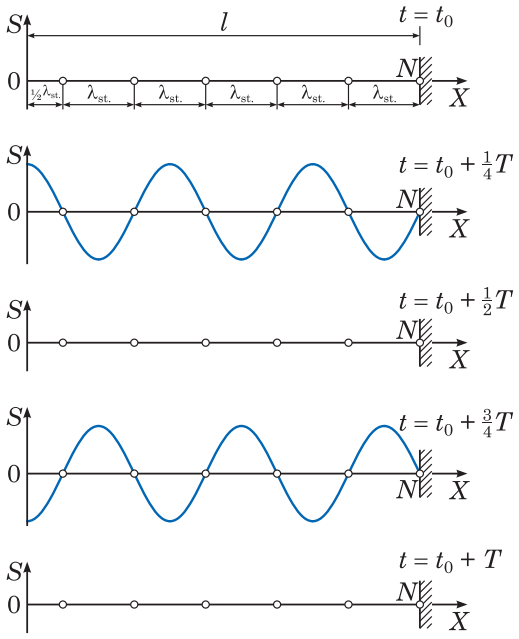
$$A_2 = \frac{2}{1+\gamma}A_1 \tag{5.126}$$

Dla $\gamma = 1$ nie zachodzi odbicie fali $A'_1 = 0$, dla $\gamma = \infty$ - fala nie przechodzi i $A_1' = A_1$.
Ten ostatni warunek zwykle jest dobrze spełniony przy odbiciu fal sprężystych rozchodzących się w gazach od po powierzchni ciał stałych lub cieczy.

Odległość między dwoma sąsiednimi węzłami lub strzałkami nazywa się długością fali stojącej, obowiązuje zatem relacja:

$$\lambda_{st} = \frac{\pi}{k} = \frac{\lambda}{2} \tag{5.127}$$

Widać też, że odległość węzła od najbliższej strzałki $\lambda_{st}/2 = \lambda/4$.
Przebieg przykładowej fali stojącej przedstawiono na rysunku.



Uwaga: w fali stojącej nie występuje przenoszenie energii gdyż całkowita energia drgań każdego fragmentu objętości ośrodka nie zależy od czasu.
Z rysunku widać też, że spełniona jest zależność:

$$l = (2m-1)\frac{\lambda_{st}}{2} \tag{5.128}$$
$$m = 1, 2, 3, \ldots$$

Dla umocowanych obu końców – mamy na końcach 2 węzły i zachodzi:

$$l = m\lambda_{st} \tag{5.129}$$

$\lambda_{st} = \lambda/2 = v/2\nu$ a częstości fal stojących zależą od zamocowania bądź nie końców np. pręta i spełniają jeden ze związków:

$$v = (2m-1)\frac{v}{4l} \tag{5.130}$$

$$v = 2m\frac{v}{4l} \tag{5.131}$$

Są to tzw. częstości własne drgań sprężystego pręta.

Wybrane elementy akustyki

Akustyka to nauka o dźwięku.
Wrażenia dźwiękowe, które odbieramy są spowodowane oddziaływaniem na narządy słuchu fal sprężystych rozchodzących się w danym ośrodku (np. powietrzu czy wodzie) pod wpływem drgań mechanicznych źródła dźwięku.
Typowe doświadczenie – zanikający dźwięk dzwonka w przezroczystym pojemniku w rozrzedzanym stopniowo powietrzu przez pompę próżniową.
Człowiek słyszy fale sprężyste w postaci dźwięku o częstościach 16Hz – 20kHz.
Czułość słuchu ludzkiego jest maksymalna dla częstości 1.5-3 kHz co wynika z budowy ludzkiego aparatu słuchu.
Inne niż ludzki organizmy mają zdolność odbierania nieco innego spektrum częstości.
Dźwiękiem nazywamy ogólnie dowolne fale sprężyste, przy czym dźwięki o częstości niższej niż 16 Hz nazywa się *infradźwiękami*, a wyższej niż 20kHz *ultradźwiękami* lub *naddźwiękami*.
Ultradźwięki o częstościach przekraczających bądź równych 1 GHz nazywa się *hiperdźwiękami*.
Górna granica częstości ok 10^{12} – 10^{13} Hz – długości fal dla takich częstości są już bliskie odległościom międzycząsteczkowym w sieciach krystalicznych.
Natężenie (siła dźwięku) nazywa się wielkość I równą modułowi średniej wartości wektora gęstości strumienia energii fali akustycznej:

$$I = |\overline{\boldsymbol{U}}| \tag{5.132}$$

lub

$$I = \overline{\omega} u \tag{5.133}$$

gdzie u – prędkość grupowa fali, zaś $\overline{\omega}$ oznacza średnią wartość gęstości objętościowej energii:

$$\overline{\omega} = \frac{1}{T}\int_0^T \omega \, dt \tag{5.134}$$

Dla fali sinusoidalnej $u = v$ i w ma postać 5.57 czyli:

$$w = \rho A^2 \omega^2 \cos^2(\omega t - kx + \alpha) \tag{5.135}$$

Zatem ostatnie wyrażenie można zapisać w postaci:

$$\bar{\omega} = \frac{1}{2}\rho A^2 \omega^2 \tag{5.136}$$

oraz

$$I = \frac{1}{2} A^2 \omega^2 \rho v \tag{5.137}$$

Natężenie dźwięku wyrażamy w jednostkach W/m^2

Ponieważ rozchodzenie się fal podłużnych akustycznych w ośrodku sprężystym związane jest z odkształcaniem objętościowym, to ciśnienie w każdym punkcie ośrodka zmienia się w sposób ciągły. Ciśnienie to jest sumą stałego ciśnienia ośrodka oraz zmiennego wywoływanego odkształcaniem ośrodka. Tę drugą składową nazywamy *ciśnieniem akustycznym*.
Ciśnienie akustyczne można wyrazić jako:

$$\Delta p = \rho v \frac{\partial s}{\partial t} \tag{5.138}$$

ρv – oporność falowa,
$\frac{\partial s}{\partial t}$ – prędkość drgań cząsteczek ośrodka.

Określimy teraz średnią wartość kwadratu ciśnienia akustycznego i korelację tej wielkości z natężeniem dźwięku (komentarz):

$$(\overline{\Delta p})^2 = \rho v^2 \left(\overline{\frac{\partial s}{\partial t}}\right)^2 \tag{5.139}$$

Dla fal płaskich i kulistych sinusoidalnych pokazaliśmy że zachodzi:

$$s = A \sin \phi \tag{5.140}$$

Przy czym A nie zależy od czasu zaś w fazie ϕod czasu zależy tylko składnik ωt. Stąd:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = A\omega \cos \phi \tag{5.141}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)^2 = A^2 \omega^2 \cos^2 \phi \tag{5.142}$$

Po okresie drgania T faza zmieni się o 2π i średnia wartość funkcji cos wynosi 1/2:

$$\overline{\cos^2 \phi} = \frac{1}{T}\int_0^T \cos^2 \phi \, dt = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \cos^2 \phi \, d\phi = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} (1 + \cos 2\phi) \, d\phi = \frac{1}{2} \tag{5.143}$$

Stąd:

$$\left(\overline{\frac{\partial s}{\partial t}}\right)^2 = \frac{1}{2} A^2 \omega^2 \quad \text{i} \quad (\overline{\Delta p})^2 = \frac{1}{2} A^2 \omega^2 (\rho v)^2 \tag{5.144}$$

Porównanie ostatniego wyrażenia z (5.137) daje:

$$(\overline{\Delta p})^2 = \rho v I \tag{5.145}$$

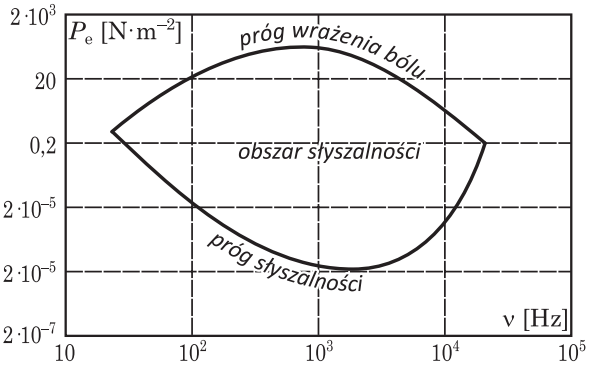
Zatem średnia wartość kwadratowa ciśnienia akustycznego:

$$p_e = \sqrt{(\overline{\Delta p})^2} = \sqrt{\rho v I} \tag{5.146}$$

Przykłady dla temperatury pokojowej i ciśnienia normalnego podaje tabelka.

Rodzaj dźwięku	Odległość od źródła [m]	Poziom ciśnienia akustycznego [dB]	Natężenie dźwięku [W/m^2]	Średnie kwadratowe ciśnienie [N/m^2]
Próg słyszalności przy ν = 1000 Hz	—	0	10^{-12}	$2\cdot10^{-5}$
Cicha rozmowa	1	40	10^{-8}	$2\cdot10^{-3}$
Głośna rozmowa	1	70 ÷ 80	$10^{-5} \div 10^{-4}$	0,06 ÷ 0,2
„Fortissimo” orkiestry symfonicznej	10	100	10^{-2}	2
Huk silnika lotniczego	5	120	1	20

W akustyce fizjologicznej wprowadza się terminy wysokości dźwięku, barwy dźwięku i głośności dźwięku by określić wrażenia dźwiękowe.
Wysokość dźwięku – określa jakość okresowego dźwięku zależną tylko od jego częstości i jest ona oceniana słuchem. Wysokość dźwięku maleje wraz ze zmniejszaniem jego częstości.
Głośność dźwięku jest zależna zarówno od średniej wartości kwadratowej ciśnienia p_e jak i od czułości ucha, która różni się dla dźwięków o różnym natężeniu i częstości – jest więc to wielkość subiektywna. Np. dla ciśnienia akustycznego poniżej wielkości granicznej – progu słyszalności dźwięku nie słyszymy. Próg słyszalności zależy od częstości dźwięku i jest najmniejszy dla ok. 1.5÷3 kHz i wynosi ok. 0.00002 N/m^2 .
Silne dźwięki mogą nie być odbierane przez ucho jako dźwięki, ale wywoływać wrażenie bólu. Minimalna wartość ciśnienia akustycznego dla odczucia bólu – próg wrażenia bólu. Jest on największy dla ok. 1 kHz i wynosi ok. 200 N/m^2.
Relacje między wprowadzonymi pojęciami pokazuje rysunek



Należy zwrócić uwagę, że w obszarze częstości rzędu 1 kHz ucho odbierać może dźwięki przy różnicy średnich kwadratowych ciśnień większej niż 10^7 razy. Dlatego do porównania różnych dźwięków o tej samej częstości wprowadza się wielkość L – poziom ciśnienia akustycznego:

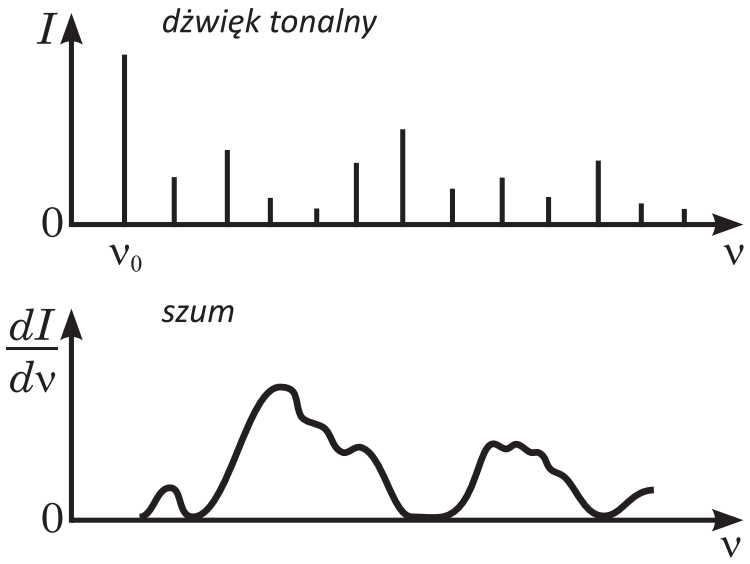
$$L = 2klg\frac{p_e}{p_0} \qquad (5.147)$$

p_0 – próg słyszalności dla danej częstości, k – współczynnik liczbowy – przy k = 1 wielkość L mierzy się w belach (B) dla k = 10 w decybelach (dB). Ze wzoru wynika, że poziom ciśnienia akustycznego odpowiadający progowi słyszalności wynosi 0.
Z doświadczenia wynika, że dwie fale akustyczne o jednakowych poziomach akustycznych lecz innych częstościach odbierane są jako dźwięki o różnej głośności. Wynika to z zależności czułości aparatu słuchowego od częstości dźwięku.
By porównywać głośności dźwięku o różnych częstościach wprowadza się poziom głośności. Jest to wielkość równa liczbowo odliczonemu od umownego zera poziomowi ciśnienia akustycznego słyszanego tak samo głośno jak dźwięk wzorcowy o częstości 1 kHz.
Umowne zero poziomu ciśnienia akustycznego dźwięku wzorcowego przyjęto jako 0.00002N/m^2.
Poziom głośności mierzymy w fonach. Poziom głośności wynosi 1 fon jeśli poziom ciśnienia akustycznego tak samo głośno słyszanego dźwięku wzorcowego wynosi 1dB.

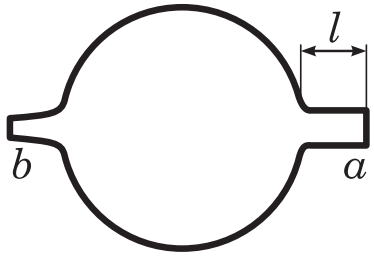
Prosty przykład fal okresowych dźwiękowych stanowią fale sinusoidalne.
Fale takie w akustyce nazywa się tonami czystymi lub prostymi.
Fale dźwiękowe są jednak na ogół złożeniem fal sinusoidalnych o różnych częstościach oraz amplitudach. Dokonać można następującej klasyfikacji:

1) Dźwięki tonalne (muzyczne) – które mają widmo liniowe i są emitowane przez np. różne instrumenty muzyczne
2) Szumy – dźwięki o złożonym widmie (np. szum morza, szum uliczny, wybuch itd.)

Rysunek przedstawia przykłady widma liniowego i złożonego jako zależność $I(\nu)$ lub $dI/d\nu(\nu)$



ν_0 - nazywa się *tonem podstawowym*, jest to ton o najmniejszej częstości znajdującej się w widmie liniowym częstości dźwięku muzycznego. Pozostałe tony tworzą wyższe częstości składowe.
W przypadku dźwięków okresowych częstości wyższe są wielokrotnościami częstości podstawowej – mówimy, że są *harmonicznymi*.
W zależności od natężeń i częstości harmonicznych – dźwięki muzyczne o tej samej częstości podstawowej mogą różnić się od siebie barwą (*tembrem*) dźwięku (np. gdy są emitowane przez różne instrumenty).
Widmo częstości można wyznaczyć w oparciu o zjawisko rezonansu akustycznego. Polega ono na znacznym wzroście amplitudy drgań jakichkolwiek ciał, gdy częstość fal akustycznych zbliża się pewnych charakterystycznych częstości dla ciał drgających, tzw. częstości rezonansowych.
Analizę dźwięku prowadzi się wykorzystując układy kamertonów lub rezonatory akustyczne Helmholtza.
Rezonator taki tworzy wydrążona metalowa kula, a układ rezonatorów kule o różnych średnicach. Fale dźwiękowe wnikają do kuli przez otwór *a* zaś koniec *b* umieszcza się w uchu i słuchem określa natężenie drgań. Rysunek



Dla częstości fal zgodnych z częstością rezonansową wzrasta silnie głośność dźwięku, przy czym trwa on przez pewien czas po ustaniu drgań źródła dźwięku.

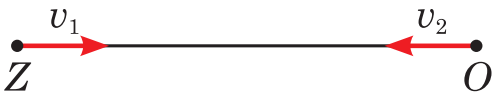
Okazuje się, że częstość rezonansowa: $\nu_r = \frac{v}{2\pi}\sqrt{\frac{S}{lV}}$

v – prędkość dźwięku w powietrzu, l, S – długość i przekrój poprzeczny rurki, V – objętość kuli.
Współcześnie stosuje się metody elektroakustyczne.

Efekt Dopplera

Stwierdzono, że zmierzona częstość fal akustycznych jest równa częstości drgań źródła $\nu = \nu_0$ tylko wtedy, gdy obserwator i źródło pozostają nieruchome względem ośrodka w którym fale się rozchodzą. W każdym innym przypadku częstości te są różne $\nu \neq \nu_0$, a ich wzajemną zależność zbadał jako pierwszy Doppler.

Rozważmy szczególny przypadek, gdy źródło punktowe Z i obserwator zbliżają się do siebie z jednakową prędkością (rysunek).



Rozchodzenie się podłużnych fal akustycznych związane jest z periodycznymi zmianami ciśnienia w każdym punkcie ośrodka. Drgania te działają na ucho i wywołują odczucie dźwięku, zaś ich częstość określa wysokość tonu. Obszary, w których ciśnienie akustyczne jest maksymalne w danej chwili nazywa się zgęszczeniami fali akustycznej, a te w których jest ono najmniejsze nazywa się jej rozrzedzeniami.

Gdy źródło jest nieruchome względem ośrodka i dla $t = 0$ jest w tym miejscu zgęszczenie fali, to dla $t = T_0$ (okres drgań) zgęszczenie przesunie się o vT_0, a w pobliżu źródła powstanie nowe zgęszczenie fali. Odległość między tymi zgęszczeniami, to długość fali akustycznej wzbudzonej w ośrodku przez nieruchome źródło.

Gdy jednak źródło porusza się jak na rysunku, to po czasie T_0 przesunie się ono o v_1T_0. Zatem odległości zanotowane przez nieruchomego obserwatora między dwoma kolejnymi zgęszczeniami fali dane przez długość fali i częstość:

$$\lambda_1 = vT_0 - v_1T_0 = \frac{v-v_1}{\nu_0} \text{ oraz } v_1 = \frac{v}{\lambda_1} = \nu_0 \frac{v}{v-v_1} \tag{5.148}$$

Gdy źródło zbliża się do obserwatora istotnie widać, że $v_1 > 0$ i $\nu_1 > \nu_0$, zaś gdy się oddala to $v_1 < 0$ i $\nu_1 < \nu_0$.

Gdy dodatkowo obserwator porusza się z prędkością v_2, to liczba zgęszczeń fali w rozważanym przypadku rejestrowanych przez obserwatora w jednostce czasu:

$$\nu = \nu_1 + \Delta\nu \tag{5.149}$$

gdzie

$$\Delta\nu = v_2/\lambda_1 = \nu_1 v_2/v \tag{5.150}$$

oznacza dodatkową liczbę zgęszczeń rejestrowanych przez obserwatora w wyniku jego ruchu. Stąd:

$$\nu = \nu_1\left(1 + \frac{v_2}{v}\right) = \nu_0 \frac{1 + v_2/v}{1 - \nu_1/v} \tag{5.151}$$

W ogólniejszym przypadku, gdy źródło i obserwator poruszają się w dowolnych kierunkach ze stałymi prędkościami (ćwiczenia):

$$\nu = \nu_0 \frac{1 + \frac{v_2}{v}\cos\vartheta_2}{1 + \frac{v_1}{v}\cos\vartheta_1} \tag{5.152}$$

ϑ_1 oraz ϑ_2 – kąty między wektorami odpowiednich prędkości, a wektorem łączącym obserwatora i źródło.

Zjawisko Dopplera ma bardzo szerokie zastosowania: stanowi m.in. Podstawę ultrasonografii dopplerowskiej pozwalającej określać nieprawidłowości w przepływie krwi w naczyniach. Dzięki badaniu tą metodą możliwe jest wczesne wykrycie zmian w tętnicach czy żyłach (np. wykrywanie zwężeń miażdżycowych w tętnicach szyjnych, tętnicach kończyn dolnych, wykrywanie guzów nowotworowych czy ocena potencjalnych powikłań w przebiegu ciąży.

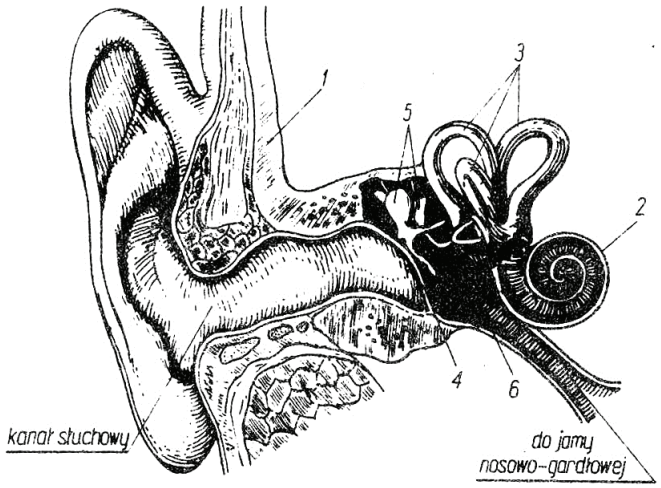
Kamerton – przykład wzorcowego źródła dźwięku



Widełki kamertonu wyprowadzone z położenia równowagi wykonują drgania w płaszczyźnie slajdu. Kamertony stanowią wzorce dźwięków o tonach czystych (np. strojenie instrumentów). Wzmocnieniu dźwięku służy pudełko rezonansowe. Pudła rezonansowe to ważna część instrumentów muzycznych.

Szczególny przykład dętego instrumentu – aparat mowy. Struny głosowe są pobudzane do drgań przez strumień powietrza płynącego z płuc. Te drgania przenoszą się do górnych dróg oddechowych wywołując powstanie fali dźwiękowej (głos). Rezonatorami są w tym przypadku: jama ustna, gardłowa i nosowa. Ich specyficzna budowa i układ decydują o barwie głosu.

Percepcja dźwięków – budowa ucha



W kościach (1) skroniowych czaszki znajduje się ślimak (2) – kostna jama wypełniona limfą. Wewnątrz ślimaka znajduje się organ Cortiego – zespół włókien do których przyłączone są końce nerwu słuchowego (3). Włókna te mają różne długości i wykazują różne naprężenia, odpowiadają im zatem różne częstości rezonansowe. Fala dźwiękowa przez kanał słuchowy (4) przechodzi do błony bębenkowej (5) po czym przez układ niewielkich kostek (6) do błonki owalnego okienka prowadzącego do jamy ślimaka.

Dźwięki o danej częstości prowadzą do drgań rezonansowych określonych włókien Cortiego wzbudzając określone zakończenia nerwowe, które przekazują odpowiednie impulsy do mózgu.

Dwoje uszu zapewnia zdolność do określania kierunków rozchodzenia się fal dźwiękowych (tzw. zjawisko binuralne). Natomiast za wyczucie kierunku rozchodzenia się fal dźwiękowych odpowiada zdolność mózgu do rozróżniania różnicy faz drgań dochodzących do naszych uszu. Świadomość kierunku może też powstać w wyniku sytuacji, gdy jest duża różnica amplitud sygnałów dochodzących do każdego ucha.

Rozchodzeniu się fal akustycznych w powietrzu towarzyszyć mogą silne zaburzenia ciśnienia w postaci tzw. fal uderzeniowych. Powstają one podczas procesów spalania detonacyjnego z wydzieleniem ciepła przy prędkości przemiany większej niż prędkość rozchodzenia się dźwięku. W ośrodku, przy ruchu obiektów w powietrzu z prędkością naddźwiękową czy bardzo szybkim hamowaniu cieczy płynącej w rurach.

Powstawanie fali uderzeniowej można zrozumieć rozpatrując ruchomy tłok działający na gaz w długim zamkniętym cylindrze. Wsuwanie ruchem przyspieszonym tłoka w głąb cylindra prowadzi do zaburzenia ciśnienia: przed tłokiem ciśnienie podwyższy się i w gazie rozchodzą się fale sprężenia. Amplituda tych fal w pobliżu tłoka jest tym większa im bardziej przyspieszony jest ruch tłoka.

Także przy niebyt wielkich przyspieszeniach jest możliwe powstanie fali uderzeniowej. Zaburzeniowe działanie tłoka na gaz wywołuje pojawienie się tzw. ruchu towarzyszącego czyli uporządkowanego ruchu cząsteczek gazu o kierunku zgodnym z kierunkiem rozchodzenia się fali sprężenia i prędkości zwiększającej się przy zwiększeniu prędkości ruchu tłoka. Podczas przyspieszania ruchu tłoka rośnie ciśnienie i temperatura gazu a więc i prędkość dźwięku w ośrodku. Zatem każda następna fala sprężenia porusza się szybciej od poprzedniej doganiając ja i tworząc w sumie falę o bardzo dużej amplitudzie, której działanie po przekroczeniu pewnej wartości granicznej ciśnienia na niezaburzony jeszcze obszar gazu przypomina uderzenie – gwałtowny skok ciśnienia (skok zgęszczenia, fala uderzeniowa).

Uwaga: silne fale dźwiękowe, np. grzmot, czy fale powstałe w wyniku zderzenia bywają mylone z falami uderzeniowymi.

Przejście fali uderzeniowej przez ciało stałe powoduje zmiany w stanie fizycznym materiału (np. przesunięcia atomów czy molekuł, przesunięcia poziomów energetycznych elektronów). Zastosowania fali uderzeniowej w medycynie – ogniskowanie wiązki ultradźwięków na kamieniach nerkowych i ich kruszenie (litotrypsja)