

SKRYPTY DLA SZKÓŁ WYŻSZYCH
POLITECHNIKA ŁÓDZKA

CECYLIA MALINOWSKA – ADAMSKA,
BARBARA WIKTOROWSKA,
BOLESŁAW WOJCIECHOWSKI

FIZYKA

Część I

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
POLITECHNIKA ŁÓDZKA

72966/S



000-072966-01-0

ŁÓDŹ 1993

NAKŁADEM POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ



Skrypt jest przeznaczony dla studentów Studium Magisterskiego, studiów wieczorowych i zaocznych wszystkich wydziałów Politechniki Łódzkiej

Opiniodawca

dr inż. Mieczysław Rogalski



72966/s

Poszczególne rozdziały opracowali:

- Bolesław Wojciechowski — rozdział 1, 2, 3, 4, 5, 6;
Cecylia Malinowska-Adamska — rozdział 7, 8, 9, 10, 11 oraz 15;
Barbara Wiktorowska — rozdział 12, 13, 14

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ

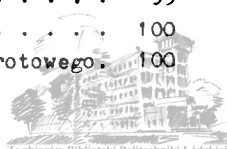
93-005 Łódź, ul. Wólczńska 223



SPIS TREŚCI

1. Wstęp.	13
1.1. Budowa materii.	13
1.1.1. Podstawowe składniki materii - cząstki elementarne	13
1.1.2. Materia a energia.	14
1.2. Fizyka klasyczna a fizyka kwantowa.	16
1.2.1. Poglądy na opis zjawisk fizycznych	16
1.2.2. Fizyka klasyczna	17
1.2.3. Zagadnienia fizyki kwantowej	18
1.2.4. Sposób opracowania materiału w skrypcie.	20
1.3. Wielkości fizyczne i ich pomiar. Układ jednostek	20
1.3.1. Rodzaje wielkości fizycznych	20
1.3.2. Jednostki wielkości fizycznych	22
1.3.3. Układ jednostek SI	23
2. Kinematyka.	31
2.1. Przedmiot mechaniki. Wielkości kinematyczne.	31
2.2. Podstawowe działania na wektorach	33
2.2.1. Dodawanie wektorów	33
2.2.2. Odejmowanie wektorów	35
2.2.3. Składowe wektora	35
2.2.4. Iloczyn skalarny dwóch wektorów.	36
2.2.5. Iloczyn wektorowy dwóch wektorów	37
2.2.6. Pochodna wektora	37
2.3. Prędkość punktu materialnego M w dowolnym ruchu	38
2.3.1. Wektor wodzący i przemieszczenie punktu materialnego w dowolnym ruchu.	38
2.3.2. Prędkość średnia	39
2.3.3. Prędkość chwilowa w ruchu dowolnym	40
2.3.4. Składowe wektora prędkości	41
2.4. Przyspieszenie punktu materialnego w dowolnym ruchu.	42
2.4.1. Definicja przyspieszenia	42
2.4.2. Składowe przyspieszenia w układzie kartezjańskim	44

2.4.3. Przyspieszenie styczne i normalne.	45
2.4.4. Wnioski.	47
2.5. Ruch po okręgu koła	48
3. Dynamika ruchu postępowego	51
3.1. Przedmiot dynamiki.	51
3.2. Pojęcie siły.	51
3.3. Zasady dynamiki Newtona	52
3.3.1. Pierwsza zasada dynamiki	52
3.3.2. Druga zasada dynamiki.	53
3.3.3. Trzecia zasada dynamiki.	56
3.4. Wnioski z praw Newtona.	58
3.4.1. Siły tarcia.	58
3.4.1.1. Tarcie suche.	59
3.4.1.2. Tarcie lepkie i opór ośrodka.	62
3.4.2. Pęd i popęd (impuls) siły.	63
3.4.3. Prawo zachowania pędu.	65
3.4.4. Związki wielkości dynamicznych i kine - matycznych; równania ruchu.	70
3.4.4.1. Przykład I.	71
3.4.4.2. Przykład II	72
3.5. Pole grawitacyjne	74
3.5.1. Spadek swobodny ciała. Masa i ciężar ciała	74
3.5.2. Prawo Keplera.	78
3.5.3. Prawo powszechnego ciążenia.	79
3.5.4. Natężenie pola grawitacyjnego.	81
3.6. Zasada względności w mechanice.	84
3.6.1. Przestrzeń i czas. Transformacje Galileusza	84
3.6.2. Prędkość, przyspieszenie i siła w układach inercjalnych i nieinercjalnych	85
3.6.3. Siła dośrodkowa i "odśrodkowa".	90
3.7. Teoria względności.	93
3.7.1. Najważniejsze różnice w stosunku do pojęć tradycyjnych mechaniki Newtona	93
3.7.2. Wnioski	95
4. Dynamika ruchu obrotowego bryły.	100
4.1. Podstawowe pojęcia kinematyczne ruchu obrotowego.	100



4.1.1. Prędkość kątowna.	100
4.1.2. Przyspieszenie kątowe.	101
4.1.3. Równania kinematyczne ruchu obrotowego bryły.	103
4.2. Zasadnicze równanie ruchu obrotowego bryły. . . .	104
4.2.1. Moment siły.	104
4.2.2. Moment bezwładności punktu materialnego po- ruszającego się po okręgu o promieniu r . . .	106
4.2.3. Równanie ruchu obrotowego bryły.	108
4.3. Prawo zachowania momentu pędu	111
4.3.1. Moment pędu punktu materialnego porusza- jącego się po okręgu o promieniu r	111
4.3.2. Moment pędu bryły.	112
4.3.3. Prawo zachowania momentu pędu.	113
5. Praca i energia mechaniczna.	115
5.1. Praca.	115
5.1.1. Określenie pracy	115
5.1.2. Praca siły dowolnej.	116
5.1.3. Wnioski	119
5.1.4. Siły zachowawcze i niezachowawcze.	120
5.2. Moc i sprawność	121
5.3. Energia mechaniczna	123
5.3.1. Energia kinetyczna	124
5.3.2. Energia potencjalna.	129
5.3.2.1. Energia potencjalna sprężystości. . . .	130
5.3.2.2. Energia potencjalna grawitacji. . . .	131
5.3.3. Zasada zachowania energii mechanicznej . .	135
5.4. Wnioski z prawa zachowania energii mechanicznej .	136
5.4.1. Zderzenia niesprężyste ciał	136
5.4.2. Zderzenie doskonale sprężyste.	137
6. Własności sprężyste ciał	140
6.1. Ogólna charakterystyka ciał odkształcalnych. . .	140
6.2. Odkształcenia sprężyste. Prawo Hooke'a.	142
6.2.1. Naprężenia	142
6.2.2. Prawo Hooke'a.	146
6.2.3. Odkształcenia objętości.	149
6.2.4. Odkształcenia postaci	151



6.3. Odkształcenia sprężyste włókna.	154
6.3.1. Budowa i własności fizyczne włókna	154
6.3.2. Odkształcenia włókna.	155
7. Dynamika cieczy i gazów (płynów)	158
7.1. Ogólna charakterystyka strumienia cieczy i gazów.	158
7.2. Linie strumienia płynu (linie prądu płynu).	160
7.3. Równanie ciągłości.	161
7.4. Równanie Bernoulliego	163
7.5. Zastosowanie równania Bernoulliego i równania ciągłości.	168
7.5.1. Pompa wodna.	168
7.5.2. Rurka Venturiego	169
7.5.3. Rurka Pitota	170
7.5.4. Siła nośna skrzydła samolotowego	171
7.6. Ruchy cieczy lepkiej. Prawo Newtona	172
7.7. Przepływ cieczy przez rurki włoskowate. Prawo Poiseuille'a.	175
7.8. Ruch ciał stałych w cieczach i gazach. Prawo Stokesa	178
8. Podstawy fizyki cząsteczkowej.	181
8.1. Prawo gazów doskonałych	181
8.1.1. Prawo Boyle'a - Marriotte'a.	181
8.1.2. Prawo Gay-Lussaca i Charlesa	182
8.1.3. Równanie stanu gazów doskonałych. Gęstość gazów.	186
8.2. Kinetyczna teoria gazów	189
8.2.1. Podstawowe równanie kinetycznej teorii gazów	189
8.2.2. Ciśnienie cząsteczkowe w mieszaninach gazów	194
8.2.3. Prawo rozkładu prędkości cząstek	195
8.2.4. Wewnętrzna energia gazu. Liczba stopni swobody. Zasada ekwipartycji energii.	199
8.2.5. Pojemność cieplna gazów.	202
8.2.6. Zjawiska przenoszenia w gazach. Prawa i współczynniki w zjawiskach przenoszenia	209
8.3. Zjawiska cząsteczkowe w cieczach.	216
8.3.1. Ciśnienie wewnętrzne cieczy.	216
8.3.2. Napięcie powierzchniowe cieczy	218



8.3.3. Zależność ciśnienia wewnętrznego (mole - kularnego) od kształtu powierzchni swo - bodnej	222
8.3.4. Zjawiska występujące na granicy między cie - czą i ciałem stałym.	224
9. Zmiany stanu skupienia	228
9.1. Zjawisko topnienia i krzepnięcia.	228
9.2. Zależność temperatury topnienia od ciśnienia.	229
9.3. Przechłodzenie cieczy.	230
9.4. Zjawisko parowania i skraplania. Ciepło właściwe parowanie i skraplanie.	232
9.5. Wrzenie cieczy.	234
10. Własności par	238
10.1. Para nasycona i nienasycona.	238
10.2. Wilgotność względna i bezwzględna.	239
10.3. Izotermy par	243
10.4. Stan krytyczny	245
10.5. Równanie Van der Waalsa.	249
11. Termodynamika	255
11.1. Ciepło i praca	255
11.2. Pierwsza zasada termodynamiki.	257
11.3. Graficzna metoda przedstawiania procesów termo - dynamicznych i pracy	259
11.4. Zastosowanie pierwszej zasady termodynamiki do przemian gazu doskonałego	261
11.4.1. Przemiana izochoryczna.	262
11.4.2. Przemiana izobaryczna	263
11.4.3. Przemiana izotermiczna.	264
11.4.4. Przemiana adiabatyczna.	266
11.5. Procesy kołowe. Cykl Carnota	268
11.6. Procesy odwracalne i nieodwracalne	273
11.7. Druga zasada termodynamiki	276
11.8. Entropia	280
11.9. Konsekwencje drugiej zasady termodynamiki.	286



11.9.1. Warunki zachodzenia procesów.	287
11.9.1.1. Energia swobodna	287
11.9.1.2. Entalpia swobodna	290
11.10. Funkcje charakterystyczne. Związki między fun - kcjami termodynamicznymi.	292
11.11. Trzecia zasada termodynamiki.	295
12. Ruch drgający	297
12.1. Drgania harmoniczne.	297
12.1.1. Oscylator harmoniczny	298
12.1.2. Prędkość i przyspieszenie w ruchu harmo- nicznym	303
12.1.3. Energia w ruchu harmonicznym.	305
12.2. Przykłady ruchów harmoniczných	307
12.2.1. Związek między prostym ruchem harmonicznym a ruchem po okręgu.	307
12.2.2. Wahadło fizyczne.	310
12.2.3. Wahadło matematyczne.	315
12.3.1. Składanie drgań harmoniczných liniowych	317
12.3.1.1. Składanie drgań o jednakowych okresach	317
12.3.1.2. Składanie drgań o różnych okresach	320
12.3.1.3. Składanie drgań o mało różniących się okresach. Dudnienia.	323
12.3.2. Składanie drgań wzajemnie prostopadłych	325
12.4. Ruch drgający tłumiony	330
12.5. Drgania wymuszone. Rezonans.	335
12.6. Drgania relaksacyjne	340
13. Fale w ośrodkach sprężystych.	342
13.1. Powstawanie i rozchodzenie się fal sprężystych	342
13.2. Rodzaje fal.	343
13.3. Równanie fali harmonicznej. Prędkość fazowa.	347
13.4. Równanie różniczkowe fali.	352



13.5. Prędkość rozchodzenia się fal sprężystych. . . .	353
13.5.1. Prędkość rozchodzenia się fali w na - prężonej strunie	356
13.6. Amplituda ciśnienia i prędkości drgań.	357
13.7. Strumień energii. Natężenie fali	359
13.8. Tłumienie fal sprężystych	362
13.9. Interferencja fal.	364
13.9.1. Superpozycja fal biegnących w przeciwnych kierunkach. Fala stojąca.	367
13.10. Prędkość grupowa.	370
13.11. Zasada Huygensa	372
13.12. Zjawisko odbicia i załamania fali	373
13.12.1. Współczynnik odbicia	376
14. Akustyka.	379
14.1. Fale dźwiękowe. Charakterystyka dźwięków	379
14.2. Rozchodzenie się dźwięków w atmosferze	381
14.3. Liniowe źródła fal dźwiękowych	384
14.3.1. Drgania własne struny	384
14.3.2. Drgania własne prętów	386
14.3.3. Drgania słupów powietrza.	389
14.4. Dwuwymiarowe źródła fal dźwiękowych. Drgania wła- sne membran i płyt	391
14.5. Drgania wymuszone prętów i płyt.	393
14.6. Drgania piezoelektryków.	394
14.7. Ultradźwięki	395
14.8. Odbieranie wrażeń dźwiękowych. Czułość ucha. . .	398
14.9. Akustyka wnętrza.	401
14.10. Zjawisko Dopplera w akustyce.	403
15. Tabele zawierające jednostki, wzory wymiarowania i zależności między jednostkami wielkości mechanicznych, fizyki molekularnej i akustyki w różnych układach je- dnostek	407
16. Skorowidz rzeczowy.	415
17. Literatura.	429





PRZEDMOWA

Praca ta stanowi pierwszą część skryptu pt. "Fizyka dla włókienników", który opracowano zgodnie z programem, jaki obowiązuje Studium Magisterskie Wydziału Włókienniczego oraz Studium Zawodowe Wieczorowe i Zaoczne wszystkich wydziałów Politechniki Łódzkiej.

Doświadczenie związane z wieloletnią pracą ze studentami przekonało nas, że znajdują się oni w dość trudnej sytuacji, nie posiadając jednolitego podręcznika pozwalającego utrwalić i pogłębić materiał wykładany. W tych warunkach zdecydowaliśmy przystąpić do opracowania skryptu ujmującego w logiczną całość wybrane zagadnienia fizyki klasycznej i elementy mechaniki kwantowej objęte programem studiów.

Niniejsza część zawiera materiał wykładowy z zakresu mechaniki punktu materialnego i bryły sztywnej, podstaw fizyki cząstekowej i termodynamiki oraz ruchu falowego i akustyki.

W opracowaniu powyższego materiału zastosowaliśmy obowiązujący obecnie Międzynarodowy Układ Jednostek SI zamieszczając jednocześnie w rozdziale 15 tabele zawierające relacje pomiędzy jednostkami najważniejszych wielkości fizycznych we wspomnianym układzie i w innych układach jednostek.

Całość materiału staraliśmy się ująć tak, aby studia nad fizyką pozwoliły studentom nie tylko zrozumieć pewne zjawiska zachodzące w przyrodzie i ująć je matematycznie, ale aby rozwinięły także nawyk logicznego myślenia niezbędnego w pracy przyszłego inżyniera.

Łódź, styczeń 1976 r.

Autorzy





7. DYNAMIKA CIECZY I GAZÓW (PŁYNÓW)

7.1. Ogólna charakterystyka strumienia cieczy i gazów (płynów)

Jednym ze sposobów opisanie ruchu płynu może być śledzenie ruchu każdej cząstki tego płynu. W tym wypadku każdej cząstce płynu należy przypisać współrzędne x, y, z , które zależą od czasu t . Jeżeli w chwili t_0 cząstka płynu miała współrzędne x_0, y_0, z_0 , to w chwili t jej współrzędne x, y, z będą określone przez funkcje:

$$x(x_0, y_0, z_0, t_0, t),$$

$$y(x_0, y_0, z_0, t_0, t),$$

$$z(x_0, y_0, z_0, t_0, t).$$

które opisują ruch płynu. Takie postępowanie jest bezpośrednim uogólnieniem koncepcji mechaniki punktu materialnego. Omówił je po raz pierwszy Lagrange.

Istnieje jednak inny sposób podejścia podany przez Eulera, w większości wypadków wygodniejszy od podanego. Zamiast śledzić historię poszczególnych cząstek płynu, określa się tu dla każdego momentu czasu gęstość i prędkość płynu w każdym punkcie przestrzeni.

W dalszych rozważaniach będzie zastosowana właśnie ta metoda. Ruch płynu opisany więc będzie przez podanie w chwili t gęstości $\rho(x, y, z, t)$ i prędkości $v(x, y, z, t)$ w punkcie x, y, z . W ten sposób kieruje się uwagę nie na to, co w danej chwili dzieje się z jakąś wybraną cząstką płynu, lecz na to co się dzieje w określonym punkcie przestrzeni. Dowlona wielkość opisująca stan płynu, np. ciśnienie p , będzie miała również w każdej chwili określoną wartość dla każdego punktu przestrzeni. Przy



tym, chociaż taki opis ruchu płynu koncentruje uwagę raczej na punktach przestrzeni niż na cząstkach płynu, nie można uniknąć śledzenia samych cząstek, przynajmniej w przeciągu krótkiego odstępu czasu dt . Prawa mechaniki stosują się bowiem do cząstek, a nie do punktów przestrzeni.

Aby zrozumieć rodzaj dokonanych uproszczeń, rozważmy pewne ogólne własności strumienia płynu.

Strumień płynu może być stacjonarny albo niestacjonarny. Strumień nazywa się stacjonarnym, jeśli w dowolnym punkcie prędkość płynu nie zależy od czasu. Oznacza to, że w dowolnym punkcie strumienia stacjonarnego prędkość przepływającej tam cząstki płynu jest zawsze taka sama. W innym punkcie cząstka ta może poruszać się z inną prędkością, ale każda inna cząstka przepływająca przez ten drugi punkt zachowuje się dokładnie tak samo, jak poprzednie. Warunek ten może być spełniony przy małych prędkościach strumienia. W strumieniach niestacjonarnych prędkość v jest funkcją czasu. W przypadku, gdy ruch strumienia jest burzliwy, prędkości zmieniają się przypadkowo, zarówno od punktu do punktu, jak i od chwili do chwili.

Ruch strumienia może być wirowy lub bezwirowy. Jeśli w dowolnym punkcie strumienia element płynu nie ma prędkości kątowej względem tego punktu, to ruch tego strumienia nazywa się bezwirowym.

Płyn może być ściśliwy albo nieściśliwy. Na ogół ciecze uważa się za nieściśliwe. Ale nawet strumienie gazów dających się łatwo ścisnąć, jeśli doznają nieznacznych zmian gęstości można traktować jako praktycznie nieściśliwe. W lotnictwie przy prędkościach dużo mniejszych od prędkości głosu w powietrzu, ruch powietrza względem skrzydeł jest niemalże przepływem nieściśliwym. W tym wypadku gęstość ρ traktuje się jako wielkość niezależną od x , y , z , t , dzięki temu matematyczne sformułowanie zagadnienia znacznie się upraszcza.

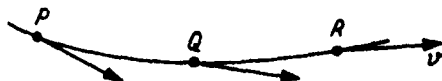
W końcu strumień płynu może być lepki lub nielepki. Lepkość płynu w ruchu odgrywa rolę analogiczną do tarcia w ruchu ciał stałych; jej obecność wprowadza styczne siły lepkości między warstwami cieczy i powoduje rozpraszanie się energii mechanicznej.



W dynamice płynów ograniczymy się w większości przypadków do strumieni laminarnych (stacjonarnych), bezwrotnych, nieściśliwych i nielepkich. Spowoduje to znaczne uproszczenia matematyczne. Zagadnienie to nawet w tak uproszczonej postaci ma, jak to się okaże, szerokie zastosowanie praktyczne.

7.2. Linie strumienia płynu (linie prądu płynu)

W strumieniu laminarnym prędkość v w dowolnym punkcie jest stała. Oznacza to, że np w punkcie P (rys. 70), znajdującym się wewnątrz płynu, prędkość nie zmieni się w czasie zarówno co do wartości jak i kierunku. To samo jest słuszne dla punktów Q i R (rys. 70). Jeśli więc narysować tor jednej cząstki przechodzącej przez P , to każda inna cząstka przechodząca przez ten punkt będzie się poruszać po tej samej krzywej.

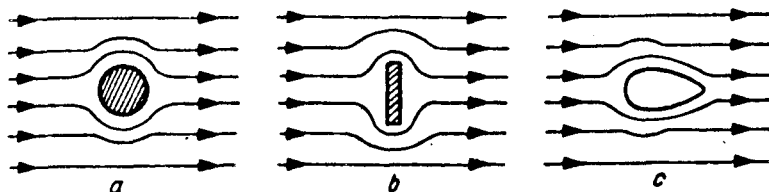


Rys. 70. Cząstka przechodząca przez punkty P , Q i R określa linię prądu; podczas przepływu stacjonarnego każda cząstka przechodząca przez punkt P musi poruszać się wzdłuż tej samej linii prądu

Krzywa ta nosi nazwę linii strumienia płynu albo linii prądu. Linia prądu jest w każdym punkcie równoległa do prędkości cząstki płynu. Przyjęto tak przeprowadzać linie prądu, aby ich zagęszczenie było większe tam, gdzie jest większa prędkość przepływu cieczy, a mniejsze tam, gdzie mniejsza prędkość przepływu. W przypadku przepływu stacjonarnego prędkość cieczy w każdym punkcie pozostaje niezmienna w czasie. W tym przypadku linie prądu także pozostają niezmiennie i pokrywają się z torami poszczególnych cząstek płynu. Można uwidocznic linie prądu cieczy wpuszczając do niej strumień barwnika lub jakąś dobrze widzialną zawiesinę.



Na rysunku 71a, b i c przedstawiono linie prądu otrzymane przy opływaniu przez ciecz walca, płytki ustawionej w poprzek strumienia oraz ciała o przekroju opływowym.

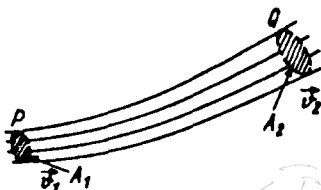


Rys. 71. Linie prądu otrzymane przy opływaniu przez ciecz:
a) walca, b) płytki ustawionej w poprzek strumienia, c) ciała o przekroju opływowym

Część płynu ograniczona liniami prądu nosi nazwę rukki prądu albo strugi prądu. Wszystkie cząsteczki znajdujące się w pewnym przekroju strugi prądu, nie przestają się poruszać wewnątrz strugi i jej nie opuszczają. Także żadne cząsteczki z zewnątrz nie przenikają do strugi prądu. Rurka taka zachowuje się więc jak przewód o tych samych wymiarach. Płyn, który wpłynął jednym jej końcem, musi wypłynąć drugim.

7.3. Równanie ciągłości

Na rysunku 72 przedstawiona jest cienka rurka prądu. Prędkość płynu w rurce, jakkolwiek równoległa do rurki, może mieć w różnych punktach różne wartości. Niech prędkość cząstki płynu w punkcie P będzie v_1 , a cząstki w punkcie Q - v_2 , zaś A_1 i A_2 - powierzchnie poprzeczne przekroju rurki odpowiednio w punktach P i Q. W odstępie czasu Δt element płynu w przybliżeniu przebywa drogę $v \Delta t$. Zatem masa płynu Δm przepływająca w odstępie czasu Δt przez przekrój A_1 wyrazi się w przybliżeniu wzorem:



Rys. 72. Rurka prądu płynu



$$\Delta m_1 = \rho_1 A_1 v_1 \Delta t,$$

lub używając pojęcia strumienia masy $\frac{\Delta m_1}{\Delta t}$ otrzymuje się w przybliżeniu:

$$\frac{\Delta m_1}{\Delta t} = \rho_1 A_1 v_1.$$

Należy przy tym wziąć Δt tak małe, by na drodze przebytej przez płyn w tym czasie v i A praktycznie w ogóle się nie zmieniły.

W granicy, gdy $\Delta t \rightarrow 0$, otrzymuje się dokładny wynik:

$$\frac{dm_1}{dt} = \rho_1 A_1 v_1 \quad \text{w punkcie P.}$$

Strumień masy zaś w punkcie Q wynosi:

$$\frac{dm_2}{dt} = \rho_2 A_2 v_2,$$

gdzie: ρ_1 i ρ_2 są odpowiednio gęstościami płynu w punktach P i Q.

Ponieważ płyn nie może przeciekać przez ścianki rurki, a w rurce nie ma ani "źródeł" ani "upływów", gdzie płyn mógłby pojawiać się lub znikać, więc masa płynu przepływającego przez każdy poprzeczny przekrój rurki w jednostce czasu musi być taka sama, zatem:

$$\frac{dm_1}{dt} = \frac{dm_2}{dt},$$

lub

$$\rho_1 A_1 v_1 = \rho_2 A_2 v_2,$$

$$\rho A v = \text{const.} \quad (175)$$

Równanie (175) nazywa się równaniem ciągłości strumienia masy. Wyraża ono prawo zachowania masy płynów.

Jeśli płyn jest nieściśliwy, to $\rho_1 = \rho_2$ i równanie przyjmuje prostszą postać:

$$A v = \text{const}$$

lub

$$A_1 v_1 = A_2 v_2.$$



Iloczyn Av określa wielkość, którą często nazywa się strumieniem objętościowym.

Z powyższego wzoru wynika, iż dla laminarnego przepływu nieściśliwego płynu prędkość strumienia zmienia się tak, jak zmienia się odwrotność powierzchni przekroju poprzecznego i jest największa w najwęższych częściach rurki. Fakt, że wzdłuż rurki iloczyn Av pozostaje niezmienny, pozwala zinterpretować pojęcie linii prądu. W wąskich częściach rurki linie prądu muszą zbliżać się do siebie bardziej niż w szerokich jej częściach. Jeśli jednak odległość linii zmniejsza się, to prędkość cieczy musi wzrastać. Stąd można wyciągnąć wniosek, że rzadko rozmieszczone linie prądu wskazują obszary małej prędkości płynu i na odwrót, gęsto rozmieszczone linie prądu - wskazują obszary dużych prędkości.

Inny interesujący wynik można otrzymać stosując drugą zasadę dynamiki do przepływu płynu między punktami P i Q. Jeżeli w punkcie Q prędkość liniowa v_2 cząstki płynu jest mniejsza niż jej prędkość v_1 w punkcie P, to cząstka ta musiała być zahamowana. Czyli w tym przypadku płyn płynący od P do Q jest hamowany. Hamowanie to może być spowodowane przez różnicę ciśnień działających na cząstki płynu w punktach P i Q albo przez siły ciężkości. W poziomej rurce prądu siły ciężkości nie powodują zmian. Zatem należy wyciągnąć wniosek, że przy poziomym, stacjonarnym przepływie, tam gdzie jest mniejsza prędkość, ciśnienie jest większe.

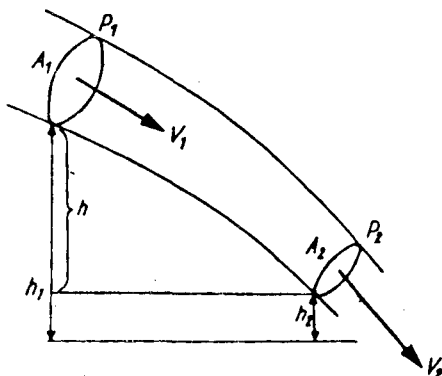
7.4. Równanie Bernoulliego

Podstawowym równaniem dynamiki płynów jest równanie Bernoulliego. Jest to prawo zachowania energii dla strumienia płynu.

Weźmy pod uwagę nielepek, stacjonarny i nieściśliwy strumień płynu przepływający przez rurę albo rurkę prądu zwężającą się w kierunku przepływu (rys. 73); gdy płyn dostaje się do węższej części rurki prądu, zaczyna płynąć szybciej, czyli następuje przyspieszenie. A więc na płyn wpływający do węższej czę-



ści rurki prądu działa pewna siła ze strony płynu znajdującego się jeszcze w części szerokiej. Siła ta, powstająca wewnątrz objętości płynu, może pojawić się tylko kosztem różnicy ciśnień w różnych częściach płynu. Ponieważ siła ta jest skierowana ku węższej części rurki, zatem ciśnienie w szerokiej części rurki jest większe niż w wąskiej.



Rys. 73. Struga prądu cieczy

Wydzielmy z płynącego strumienia płynu pewną masę Δm przepływającą najpierw przez przekrój A_1 rurki prądu, a następnie przez przekrój A_2 . Prędkość płynu w miejscu przekroju A_1 niech będzie v_1 , a ciśnienie p_1 , zaś prędkość i ciśnienie w miejscu przekroju A_2 - odpowiednio - v_2 i p_2 . Załóżmy jeszcze, że rurka prądu nie jest pozioma, lecz ma pewne nachylenie, przy czym wysokość na jakiej znajduje się przekrój A_1 równa jest h_1 , a wysokość, na której leży przekrój A_2 wynosi h_2 . Przy przepływie masy płynu Δm zostaje wykonana pewna praca, ponieważ na tę masę płynu działa siła uwarunkowana istnieniem w płynie ciśnienia p .

Niech E_1 będzie całkowitą energią masy płynu Δm wówczas, gdy przepływa on przez przekrój A_1 , zaś E_2 - całkowitą energią masy płynu Δm wówczas, gdy przepływa on przez przekrój A_2 . Na podstawie zasady zachowania energii - zmiana energii $E_2 - E_1$ równa się pracy sił zewnętrznych przesuwających masę Δm z przekroju A_1 do przekroju A_2 :

$$E_2 - E_1 = L.$$

Energie E_1 i E_2 składają się z energii kinetycznych i potencjalnych masy płynu Δm :

$$E_1 = \frac{\Delta m v_1^2}{2} + \Delta m g h_1,$$

$$E_2 = \frac{\Delta m v_2^2}{2} + \Delta m g h_2.$$

Aby przenieść masę Δm przez pierwszy przekrój A_1 , płyn musi się przesunąć o odcinek $\Delta l_1 = v_1 \Delta t$, przez drugi zaś przekrój - o odcinek $\Delta l_2 = v_2 \Delta t$. Siły działające na oba końce wydzielonej części cieczy są odpowiednio równe $F_1 = p_1 A_1$ oraz $F_2 = -p_2 A_2$. Pierwsza siła jest dodatnia, ponieważ jest skierowana w stronę przepływu płynu; druga jest ujemna, ponieważ jest to siła działająca na rozważaną masę od strony płynu znajdującego się na prawo od przekroju A_2 , więc skierowana w stronę przeciwną do przepływu cieczy. W rezultacie:

$$L = F_1 \Delta l_1 + F_2 \Delta l_2 = p_1 A_1 v_1 \Delta t - p_2 A_2 v_2 \Delta t.$$

Podstawiając znalezione wartości E_1 , E_2 i L do (177) otrzymuje się:

$$\frac{\Delta m v_2^2}{2} + \Delta m g h_2 - \frac{\Delta m v_1^2}{2} - \Delta m g h_1 = p_1 A_1 v_1 \Delta t - p_2 A_2 v_2 \Delta t$$

lub

$$\frac{\Delta m v_2^2}{2} + \Delta m g h_2 + p_2 A_2 v_2 \Delta t = \frac{\Delta m v_1^2}{2} + \Delta m g h_1 + p_1 A_1 v_1 \Delta t. \quad (178)$$

Z równania ciągłości strugi wynika, że objętość zajmowana przez masę płynu Δm jest stała i równa:

$$\Delta V = A_1 v_1 \Delta t = A_2 v_2 \Delta t.$$

Dzieląc stronami równanie (178) przez objętość ΔV i biorąc pod uwagę, że $\frac{\Delta m}{\Delta V}$ jest gęstością płynu ρ , otrzymuje się ostatecznie:

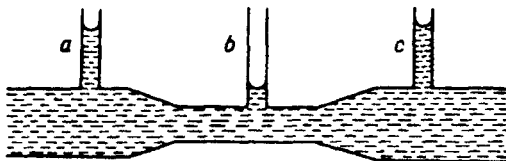
$$\frac{\rho v_1^2}{2} + \rho g h_1 + p_1 = \frac{\rho v_2^2}{2} + \rho g h_2 + p_2. \quad (179)$$



Równanie to po raz pierwszy wyprowadził Daniel Bernoulli w roku 1738. Nosi ono nazwę równania Bernoulliego.

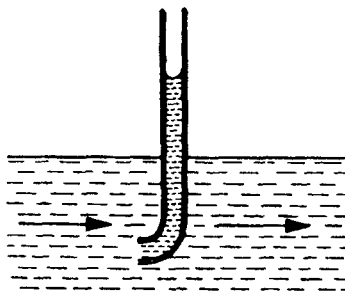
Dla rurki prądu położonej poziomo ($h_1 = h_2$) równanie Bernoulliego daje:

$$\frac{\rho v_1^2}{2} + p_1 = \frac{\rho v_2^2}{2} + p_2. \quad (180)$$



Rys. 74. Zależność ciśnienia od szerokości rurki

Ze wzoru (180) i warunku ciągłości strugi wynika, że przy przepływie płynu w rurze poziomej o różnych przekrojach prędkość płynu jest większa w miejscach węższych, ciśnienie zaś jest



Rys. 75. Rurka manometryczna z otworem skierowanym przeciw prądowi płynu

większe w miejscach szerszych. To ostatnie można zademonstrować umieszczając wzdłuż rury z cieczą szereg rurek manometrycznych a, b, c (rys. 74). Wysokość słupków cieczy w tych rurkach jest miarą ciśnienia p w rurze. Zgodnie z prawem Bernoulliego doświadczenie wykazuje, że w rurce manometrycznej b, przymocowanej do wąskiej części rury, poziom cieczy jest niższy niż w rurkach manometrycznych umocowanych w szerokich częściach rury.

Jeżeli w strumień cieczy wstawić nieruchomą rurkę manometryczną, zagłętą na dolnym końcu w stronę przeciwną prądowi (rys.

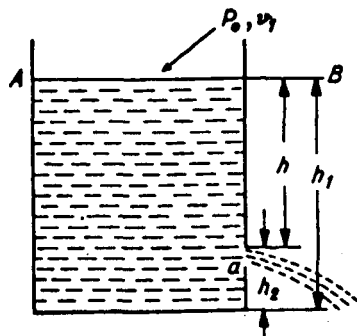
75), to linie prądu będą się zmieniać w pobliżu takiej rurki. Prędkość cieczy przed otworem będzie równa zero. Stosując do tego przypadku wzór (180) i kładąc $v_2 = 0$ otrzyma się:

$$p_2 = p_1 + \frac{\rho v_1^2}{2}.$$

Rurka manometryczna z otworem skierowanym przeciw prądowi zmierzy ciśnienie p_2 , które jest, jak widać, większe od p_1 o wielkość $\frac{\rho v_1^2}{2}$ (ciśnienie p_1 zmierzyłby manometr poruszający się razem z prądem). Znając p_1 można z pomiaru p_2 znaleźć prędkość cieczy v_1 .

Wielkość $\frac{\rho v_1^2}{2}$ nazywa się ciśnieniem dynamicznym.

Za pomocą równania Bernoulliego można znaleźć prędkość wypływu cieczy z otworów. Jeżeli naczynie jest szerokie, a otwór mały (rys. 76), to prędkości w naczyniu są małe i cały strumień można traktować jako jedną strugę prądu. Ciśnienie tak w górnym przekroju (na powierzchni AB), jak i w dolnym (w otworze a), jest równe ciśnieniu atmosferycznemu p_0 . Przeto równanie Bernoulliego przybiera postać:



Rys. 76. Wypływ strumienia z otworu bocznego

$$\frac{v_1^2}{2} + g(h_1 - h_2) = \frac{v_2^2}{2}.$$

W szczególnym przypadku, gdy wypływ strumienia cieczy odbywa się przy prędkości $v_1 = 0$, a $h_1 - h_2 = h$, to:

$$v_2 = \sqrt{2gh}. \quad (181)$$

Oznacza to, że prędkość jakiej nabierze strumień spływający z wysokości h , równa się prędkości, jakiej nabierze ciało spadające swobodnie z tej samej wysokości. Wzór (181) nosi nazwę wzoru Tor-



ricellego, który można również stosować i do gazów. Gdy gaz sprężony w naczyniu zamkniętym wypływa z niego przez otworek, prędkość jego jest określona wzorem:

$$v = \sqrt{\frac{2(p - p_0)}{\rho}}, \quad (182)$$

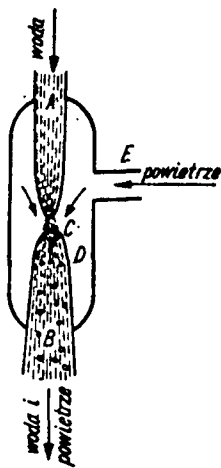
przy tym dla gęstości ρ gazu trzeba wziąć wartość tej ostatniej w zbiorniku. Jest ona inna niż na zewnątrz zbiornika, gdzie gaz się rozpręża.

Jak wskazuje wzór (182), prędkość wypływu gazu jest wprost proporcjonalna do pierwiastka z różnicy ciśnień, a odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z gęstości gazu.

7.5. Zastosowanie równania Bernoulliego i równania ciągłości

7.5.1. Pompka wodna

Składa się ona z dwóch rurek szklanych lub metalowych A i B ustawionych osiowo, jak na rysunku 77. Górny koniec rurki A łączy się z kranem wodociągowym. Gdy przez rurki A i B przepuści się silny strumień wody, w miejscu przewężonym C wytwarza się bardzo niskie ciśnienie. Powietrze zawarte w zbiorniczku D wchodzi przez otwór C do wnętrza rurki B i zostaje wyrzucone z prądem wody na zewnątrz. Naczynie, z którego należy wypompować powietrze, łączy się z pompką rurką E. Za pomocą takiej pompki można uzyskać ciśnienie równe ciśnieniu pary nasyconej wody w danej temperaturze, tj. zazwyczaj kilkuna-

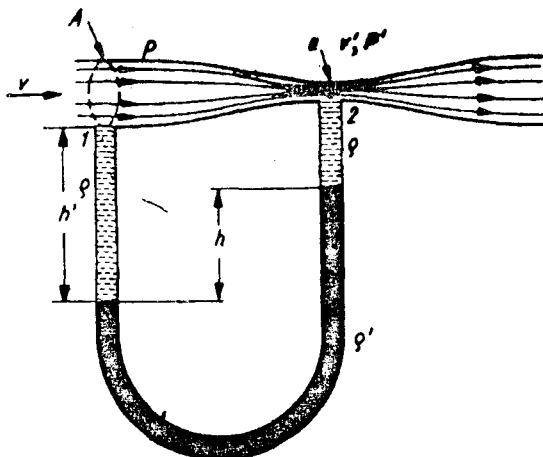


Rys. 77. Pompka wodna



7.5.2. Rurka Venturiego

Przedstawiona jest ona na rysunku 78. Umieszczona w strumieniu cieczy mierzy prędkość jej przepływu. Ciecz o gęstości ρ wpływa do rurki, która na początku ma przekrój o powierzchni A .



Rys. 78. Rurka Venturiego używana do pomiaru prędkości przepływu płynu

Dalej powierzchnia przekroju rurki maleje do wielkości a . Do rurki tej przymocowany jest manometr w sposób pokazany na rysunku. Niech ciecz, np. rtęć wypełniająca manometr, ma gęstość ρ' . Stosując równanie Bernoulliego i równanie ciążkości dla punktów 1 i 2 otrzymuje się:

$$\frac{\rho v^2}{2} + p = \frac{\rho v'^2}{2} + p'; \quad v A = v' a,$$

przy czym, jak widać z rysunku 78:

$$p + h' \rho g = p' + \rho (h' - h) g + \rho' h g,$$

czyli:

$$\frac{\rho v^2}{2} + (\rho' - \rho) g h = \frac{\rho A^2}{2 a^2} v^2,$$



skąd prędkość cieczy na początku rurki:

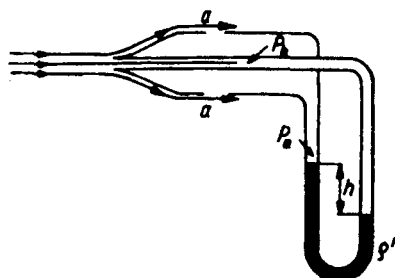
$$v = a \sqrt{\frac{2 \cdot (\rho' - \rho) gh}{\rho (A^2 - a^2)}}.$$

Chcąc obliczyć objętość V cieczy przepływającej przez dolny przekrój rurki w ciągu jednej sekundy wystarczy obliczyć iloczyn:

$$V = vA.$$

7.5.3. Rurka Pitota

Służy ona do pomiaru prędkości przepływu gazu. Niech gaz, np. powietrze, przepływa obok otworów a (rys. 79). Otwory te są równoległe do kierunku przepływu i tak rozmieszczone, że prędkość i ciśnienie na zewnątrz nich ma wartość taką samą jak w swo-



Rys. 79. Przekrój rurki Pitota

obodnym strumieniu. Ciśnienie w lewym ramieniu manometru, który jest połączony z tymi otworami, jest równe statycznemu ciśnieniu p_a w strumieniu gazu. Otwór prawego ramienia manometru jest prostopadły do kierunku przepływu gazu. Prędkość w punkcie b jest równa zero, czyli gaz jest tam nieruchomy. Ciśnienie p_b w punkcie b jest pełnym ciśnieniem wywieranym przez strumień gazu. Stosując równanie Bernoulliego w punktach a i b otrzymuje się:

$$p_a + \frac{1}{2} \rho v^2 = p_b,$$

gdzie, jak widać z rysunku, p_b jest większe od p_a . Jeżeli h jest różnicą wysokości cieczy w ramionach manometru, a ρ' - jej gęstością, to:

$$p_a + \rho' gh = p_b.$$



Porównując dwie ostatnie równości otrzymuje się:

$$\frac{1}{2} \rho v^2 = \rho' gh$$

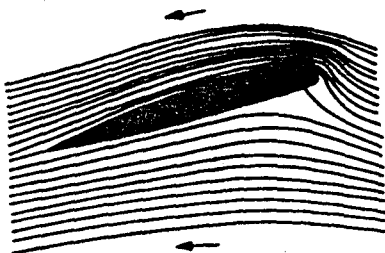
lub

$$v = \sqrt{\frac{2gh\rho'}{\rho}}$$

co daje prędkość gazu. Urządzenie to może być wyskalowane tak, aby dawało od razu prędkość gazu. Otrzymuje się wówczas miernik prędkości powietrza.

7.5.4. Siła nośna skrzydła samolotowego

Rysunek 80 przedstawia w przekroju obraz stacjonarnego strumienia powietrza opływającego w tunelu aerodynamicznym skrzydło samolotu. Charakterystyczną cechą takiego skrzydła jest ostre zakończenie i większa krzywizna powierzchni górnej niż dolnej. Kształt ten powoduje, że prędkość strumienia powietrza obok górnej powierzchni skrzydła jest większa niż obok dolnej, co widać z przebiegu linii prądu na rysunku. Zagęszczenie linii prądu nad skrzydłem wskazuje na to, że prędkość powietrza jest tam większa niż w swobodnym strumieniu. Zgodnie więc z prawem



Rys. 80. Linie prądu wokół skrzydła samolotu

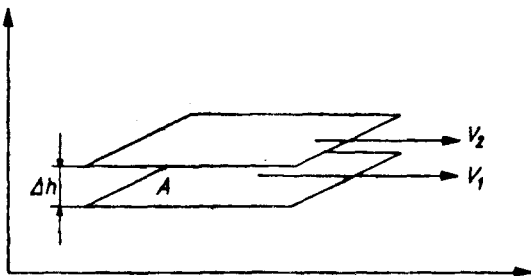
Bernoulliego ciśnienie wywierane na skrzydło od góry jest mniejsze niż w swobodnym strumieniu. U dołu skrzydła prędkość powietrza jest na ogół mniejsza niż w strumieniu swobodnym, a zatem ciśnienie musi być tam większe. Różnica ciśnień wywieranych od dołu i od góry na skrzydło daje siłę skierowaną ku górze, zwaną siłą nośną skrzydła.

Jeżeli kąt między kierunkiem strumienia i powierzchnią skrzydła jest zbyt wielki, strumień może przestać być stacjonarny i

mogą pojawić się wiry. Prawo Bernoulliego przestaje wtedy obowiązywać, ciśnienie nad skrzydłem wzrasta, siła nośna maleje i samolot może spaść.

7.6. Ruch cieczy lepkiej. Prawo Newtona

We wszystkich cieczach lepkich przy przesuwaniu się jednych warstw względem drugich powstają mniejsze lub większe siły tarcia. Siła przyspieszająca działa na warstwę poruszającą się wolniej od strony warstwy poruszającej się szybciej. I odwrotnie - od strony warstwy poruszającej się wolniej na warstwę szybszą działa siła hamująca. Siły te zwane siłami tarcia wewnętrzznego skierowane są stycznie do powierzchni warstw. Siła tarcia wewnętrzznego F jest tym większa, im większe jest pole A powierzchni warstwy, którą bierze się pod uwagę i zależy od prędkości przepływu cieczy v odniesionych do odległości warstw.



Rys. 81. Powstawanie sił tarcia wewnętrznego

Niech dwie warstwy (rys. 81) o powierzchni A , odległe od siebie o Δh poruszają się względem siebie z różnicą prędkości v_1 - $v_2 = \Delta v$. Kierunek, wzdłuż którego mierzy się odległość warstw Δh , jest prostopadły do prędkości ich przepływu. Wielkość $\frac{\Delta v}{\Delta h}$ wskazująca, jak się zmienia prędkość przy przechodzeniu od jednej warstwy do drugiej, nazywa się gradientem (spadem) prędkości. Siła tarcia wewnętrzznego F jest proporcjonalna do gradientu prędkości:



$$F = \eta \frac{\Delta v}{\Delta h} A. \quad (183)$$

Wyrażenie (183) nazywa się prawem Newtona. Wielkość η , zależna od rodzaju cieczy, jest współczynnikiem tarcia wewnętrzznego lub współczynnikiem lepkości dynamicznej cieczy.

Ze wzoru (183) wynika, że współczynnik lepkości jest równy jednostce, jeżeli dwie warstwy cieczy o jednostkowej powierzchni i jednostkowej odległości poruszają się względem siebie tak, że różnica prędkości między nimi równa jednostce, jest wywołana jednostkową siłą tarcia wewnętrzznego. Wymiarem tej jednostki w układzie SI jest:

$$1 [\eta] = 1 \left[\frac{F \cdot \Delta h}{\Delta v A} \right] = 1 \frac{\frac{N \cdot m}{m^2}}{\frac{m}{s}} = 1 \frac{N \cdot s}{m^2},$$

$$1 \frac{N \cdot s}{m^2} = 1 \frac{kg \cdot m \cdot s^{-2} \cdot s}{m^2} = 1 \frac{kg}{m \cdot s}. \quad (184)$$

W układzie CGS lepkość mierzy się w $cm^{-1} g s^{-1}$. Nazwą tej jednostki lepkości dynamicznej jest puaz (od nazwiska francuskiego uczonego Poiseuille'a).

1 puazem nazywa się lepkość takiej cieczy, w której pod działaniem siły 1 dyny dwie warstwy cieczy każda o powierzchni $1 cm^2$, odległe od siebie o 1 cm, przesuwają się względem siebie z prędkością $1 \frac{cm}{s}$:

$$1 \text{ puaz} = 1 \frac{\text{dyna} \cdot cm}{\frac{cm}{s} \cdot cm^2} = 1 \frac{\text{dyna} \cdot s}{cm^2} =$$

$$= 1 \frac{cm \cdot g \cdot s^{-2} \cdot s}{cm^2} = 1 \frac{g}{cm \cdot s}. \quad (185)$$

Łatwo sprawdzić, że $1 N \cdot \frac{s}{m^2} = 10 \text{ puazów}$.

Poza współczynnikiem lepkości dynamicznej mówi się o współczynniku lepkości kinematycznej ν . Ta ostatnia wielkość równa jest ilorazowi lepkości dynamicznej i gęstości cieczy:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}. \quad (186)$$



Zatem w układzie SI:

$$1 [\eta] = 1 \frac{\text{N} \cdot \text{s}}{\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}} = 1 \frac{\text{kg} \cdot \text{ms}^{-2} \cdot \text{s}}{\text{kg} \cdot \text{m}^{-1}} = 1 \frac{\text{m}^2}{\text{s}}. \quad (187)$$

czyli jednostką współczynnika lepkości kinematycznej jest metr kwadratowy na sekundę. W układzie CGS lepkość kinematyczną mierzy się w stokсах (St):

$$1 \text{ St} = 1 \frac{\text{puaz}}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 1 \frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 1 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}. \quad (188)$$

Lepkość cieczy w bardzo znacznym stopniu zależy od temperatury; przy tym zmniejsza się ona wraz z podwyższeniem temperatury. Na przykład lepkość dynamiczna wody w temperaturze 0°C jest $\eta_0 = 0,001775 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}$, a w temperaturze 90°C wynosi $\eta_{90} = 0,000320 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}$.

Szczególnie wrażliwa na zmianę temperatury jest lepkość olejów, na przykład lepkość oleju rycynowego maleje czterokrotnie przy podwyższeniu temperatury od 18°C do 40°C .

W roku 1938 Kapica odkrył zjawisko nadpłynności helu w bardzo niskich temperaturach. Hel należy do grupy gazów o bardzo niskiej temperaturze krytycznej (rozdział 10.4); przy ciśnieniu atmosferycznym skrapla się w temperaturze $4,22^\circ\text{K}$ i pozostaje cieczą aż do zera bezwzględnego. W temperaturze $2,19^\circ\text{K}$ w ciekłym helu zachodzi przejście fazowe - ciekły hel I, istniejący w temperaturze $T > 2,19^\circ\text{K}$, przechodzi bez wydzielienia ciepła w ciekły hel II istniejący w temperaturze $T < 2,19^\circ\text{K}$. Takie przejście fazowe nosi nazwę przejścia fazowego II rodzaju. Przewodnictwo cieplne i lepkość helu II i helu I różnią się zasadniczo, Hel I zachowuje się w przybliżeniu tak jak inne skroplone gazy w niskich temperaturach (wodór, neon, powietrze). Przewodnictwo cieplne i lepkość tych ciał są niewielkie. Na przykład, współczynnik lepkości helu I w pobliżu temperatury $4,22^\circ\text{K}$ jest rzędu $10^{-6} \frac{\text{N} \cdot \text{s}}{\text{m}^2}$ (współczynnik lepkości wodoru w temperaturze $T=293^\circ\text{K}$ wynosi $10^{-3} \frac{\text{N} \cdot \text{s}}{\text{m}^2}$).

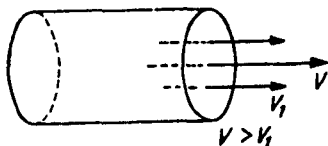


Najbardziej znaną właściwością helu II jest brak lepkości tej cieczy - przepływa on przez rurki włoskowate bez tarcia. Tę właściwość helu II nazywa się nadpłynnością helu. Pomiary współczynnika lepkości helu II wykazały, że wielkość ta jest mniejsza od $10^{-12} \frac{\text{N s}}{\text{m}^2}$.

7.7. Przepływ cieczy przez rurki włoskowate.

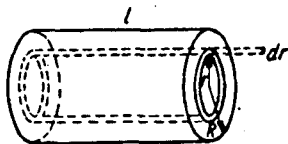
Prawo Poiseuille'a

Stosunkowo prosto przedstawia się zjawisko przepływu cieczy przez rurki wąskie, tzw. rurki włoskowate. W takich rurkach ciecz płynie w ten sposób, że poszczególne cząstki cieczy poruszają się po liniach prostych równoległych do osi rurki. Taki ruch nazywa się ruchem laminarnym. Cząstki cieczy poruszającej się takim ruchem mają na skutek sił tarcia wewnętrznych, rozmaite prędkości. Największą prędkość mają cząstki poruszające się wzdłuż osi rurki. Im bliżej ścianek, tym prędkość ich jest mniejsza. Przy samej ścianie prędkość równa się zero (rys. 81a).



Rys. 81a. Ciecz lepka płynie z największą prędkością v wzdłuż osi rury

Niech ciecz płynie ruchem laminarnym przez rurkę o promieniu R i długości l (rys. 82). Niech będzie wydzielona pewna objętość cieczy w kształcie walca o promieniu r i osi pokrywającej się z osią rury. Na powierzchnię boczną walca działa siła styczna F , będąca wynikiem tarcia wewnętrznego. W wypadku ruchu jednostajnego cieczy, siła F musi być zrównoważona siłą F_p , wynikającą z różnicy ciśnień $\Delta p = p_1 - p_2$, panujących na końcach rury. Tak więc $F = -F_p$. Ponieważ



Rys. 82. W warstwie cylindrycznej o promieniu r ciecz płynie z jednokąową prędkością

$F_p = (p_1 - p_2) \pi r^2$ oraz $F = \eta \frac{dv}{dr} A$, gdzie A oznacza powierzchnię boczną warstwy cylindrycznej równą $2\pi r l$, to:

$$(p_1 - p_2) \pi r^2 = -2\pi r l \eta \frac{dv}{dr}.$$

Stąd:

$$dv = - \frac{(p_1 - p_2)}{4 \eta l} r \, dr.$$

Jest to równanie różniczkowe wyrażające prędkość przepływu cieczy v jako funkcję odległości od osi rurki r . Całkowanie ostatniego wyrażenia prowadzi do wyniku:

$$v = - \frac{(p_1 - p_2)}{4 \eta l} r^2 + C.$$

Stała C jest stałą całkowania. Jej wartość można wyznaczyć posługując się następującym rozumowaniem. Największą prędkość ma ciecz na osi rurki. Przy jej ściankach prędkość jest równa zero, tzn. $v = 0$, gdy $r = R$. Uwzględniając powyższe zależności w równaniu dla v otrzymuje się:

$$C = \frac{(p_1 - p_2)}{4 \eta l} R^2,$$

a zatem:

$$v = \frac{(p_1 - p_2)}{4 \eta l} (R^2 - r^2). \quad (189)$$

Wzór (189) jest słuszny tylko wówczas, gdy przepływ cieczy odbywa się ruchem laminarnym. Wyraża on zależność pomiędzy prędkością przepływu cieczy i odległością od osi rurki.

Aby obliczyć objętość cieczy wypływającej z rurki w czasie t , należy podzielić ciecz w rurce na warstwy cylindryczne współśrodkowe, o tak małej grubości dr , aby prędkość w obrębie warstwy można było uważać za stałą. Z warstwy cylindrycznej o promieniu wewnętrznym r i grubości dr w czasie t wypływa objętość (rys. 82):

$$dV = v \cdot t \cdot 2\pi r \, dr.$$

Podstawiając tu zamiast v wyrażenie (189) otrzymuje się:

$$dV = \frac{\pi (p_1 - p_2) t}{2 \eta l} (R^2 r - r^3) \, dr.$$



Całkując powyższe wyrażenie w granicach od 0 do R dostaje się objętość V cieczy wypływającej przez cały przekrój poprzeczny rury w czasie t:

$$V = \frac{\pi (p_1 - p_2) t}{2 l \eta} \int_0^R (R^2 r - r^3) dr,$$

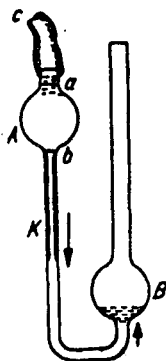
skąd:

$$V = \frac{\pi (p_1 - p_2) t}{2 l \eta} \left(\frac{R^4}{2} - \frac{R^4}{4} \right),$$

wobec czego:

$$V = \frac{\pi R^4}{8 \eta l} (p_1 - p_2) t. \quad (190)$$

Wyrażenie (190) nosi nazwę wzoru Poiseuille'a. Wskazuje ono na bardzo znaczną zależność ilości wypływającej cieczy od promienia wewnętrznego rury (proporcjonalność do R^4). Posługując się wzorem Poiseuille'a można z objętości cieczy wypływającej z rurki o danym promieniu R i długości l obliczyć współczynnik lepkości dynamicznej η . Używany do tego przyrząd - wiskozymetr kapilarny - jest przedstawiony na rysunku 83. Przez rurkę połączoną z naczyniem B nalewa się do wiskozymetru badaną ciecz w takiej ilości, aby jej poziom był w obu ramionach poniżej kreski b. Następnie przez rurkę gumową C odsysa się powietrze tak, żeby poziom cieczy w lewym ramieniu podniósł się powyżej kreski a. Jeżeli teraz rurkę C połączymy z atmosferą, to ciecz zacznie pod wpływem własnego ciężaru przeciekać przez kapilarę K do naczynia B. Wyznacza się czas, w którym przez kapilarę przejdzie całość cieczy wypełniającej objętość V, naczynia A pomiędzy kreskami a i b. Aby uniknąć konieczności wyznaczania pozostałych wielkości wchodzących do wzoru (190), stosuje się zwykle metodę względną, tj. powtarza doświadczenie dwu-



Rys. 83. Wiskozymetr kapilarny



krotnie: jeden raz z cieczą wzorcową, której współczynnik lepkości η_0 jest znany (np. z wodą), a drugi raz z cieczą badaną.

Stosując wzór (190) do wyrażenia wyników obu pomiarów otrzymuje się:

$$\frac{V_{ab}}{t_0} = \frac{\Delta p_0 \pi \cdot R^4}{8 \eta_0 l}$$

1

$$\frac{V_{ab}}{t} = \frac{\Delta p \pi R^4}{8 \eta l},$$

skąd:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\Delta p}{\Delta p_0} \cdot \frac{t}{t_0}.$$

Ciecz przepływa przez kapilarę pod wpływem swojego ciężaru, dlatego też spadek ciśnienia w kapilarze jest proporcjonalny do gęstości cieczy:

$$\frac{\Delta p}{\Delta p_0} = \frac{\rho}{\rho_0}$$

1

$$\eta = \eta_0 \cdot \frac{\rho}{\rho_0} \cdot \frac{t}{t_0},$$

gdzie ρ i ρ_0 są gęstościami badanej i wzorcowej cieczy.

7.8. Ruch ciał stałych w cieczach i gazach.

Prawo Stokesa

Każde ciało poruszające się w cieczy czy gazie doznaje pewnej hamującej siły wskutek tego, że warstewki cieczy przylegającej do ciała będącego w ruchu pociągają za sobą coraz dalsze warstewki sąsiednie. Podobnie jak w przypadku przepływu cieczy przez rurki włoskowate następuje tutaj przesuwanie się jednych warstw cieczy względem drugich (rys. 84). Istnieje gradient prędkości cząsteczek cieczy w kierunku prostopadłym do kierunku ruchu. Siła, która wywołuje ten gradient prędkości, ma swe źródło



w przyciąganiu międzycząsteczkowym. Jest ona czynnikiem hamującym ruch, przypisuje się jej zatem zwrot przeciwny kierunkowi ruchu i nazywa się ją tarcie wewnętrzne cieczy albo lepkością.

Według prawa Stokesa, siła oporu jest wprost proporcjonalna do prędkości, współczynnika lepkości dynamicznej i liniowych rozmiarów ciała.

Dla kul poruszających się w cieczy lepkiej według prawa Stokesa siła oporu:

$$F = 6 \pi \eta r v, \quad (191)$$

gdzie: η - oznacza współczynnik lepkości dynamicznej cieczy,

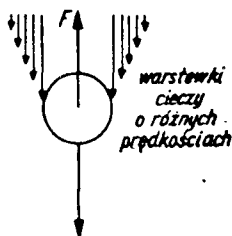
r - promień kuli,

v - prędkość jej ruchu.

Ze wzoru (191) można wyznaczyć prędkość jednostajnego spadania kuli w cieczy lepkiej. Ciężka kula w cieczy lepkiej tylko w pierwszej chwili zaczyna spadać ruchem przyspieszonym; w miarę jednak wzrostu prędkości jej spadania rośnie i siła tarcia F , która wreszcie równoważy działającą na kulę siłę ciężkości G . Gdy taka równowaga sił zostanie osiągnięta, wówczas kula spada już ruchem jednostajnym ze stałą prędkością v wyznaczoną według równania (191) przez warunek:

$$G = 6 \pi \eta r v. \quad (192)$$

Siła działająca na kulę znajdującą się w cieczy jest według prawa Archimedesesa równa $G_0 - G_1$, gdzie: G_0 jest to rzeczywisty ciężar kuli, a G_1 - ciężar cieczy o objętości kuli. Stąd: $G = G_0 - G_1 = (\rho - \rho') g \frac{4}{3} \pi r^3$, gdzie: ρ jest to gęstość kuli, ρ' - gęstość cieczy. Podstawiając wartość G do (192) otrzymuje się:



Rys. 84. Ruch kulki w ośrodku lepkim

$$v = \frac{2(\rho - \rho') g r^2}{9\eta}. \quad (193)$$

Ze wzoru (193) widać, że prędkość spadania kuli w cieczy lepkiej jest proporcjonalna do kwadratu jej promienia r . Wzór (193) jest słuszny tylko wówczas, gdy ruch kuli nie wywołuje ruchu burzliwego.



Badania wykazują, że ważnym parametrem charakteryzującym przepływ cieczy jest bezwymiarowa wielkość Re , która nazywa się liczbą Reynoldsa i dla przepływu cieczy w okrągłej rurze jest równa:

$$Re = \frac{\bar{v} d \rho}{\eta} = \frac{\bar{v} d}{\nu},$$

gdzie: d - jest średnicą rury,

$\bar{v}$ - średnią w przekroju rury prędkością cieczy ($\bar{v} = \frac{4V}{\pi d^2}$,

V_s - strumieniem objętościowym),

ρ i η - gęstością i lepkością dynamiczną cieczy,

$\nu = \frac{\eta}{\rho}$ - lepkością kinematyczną cieczy.

Przejście przepływu laminarnego w burzliwy zachodzi, gdy $Re > Re_{kr}$. Wielkość Re_{kr} zależy od szeregu czynników: gładkości ścianek rury, sposobu wprowadzenia cieczy do rury itd. Dla gładkich okrągłych rur $Re_{kr} \approx 2300$.



8. PODSTAWY FIZYKI CZĄSTECZKOWEJ

8.1. Prawa gazów doskonałych

Doskonałym nazywa się taki gaz, w którym między cząsteczkami nie działają siły wzajemnego przyciągania. Przyjmuje się, że przy zderzeniach cząsteczki takiego gazu zachowują się jak doskonale sprężyste kulki o znikomo małych rozmiarach. Te dwa założenia są kryteriami doskonałości gazu.

Doświadczenia wykazały, że gazy rzeczywiste w niezbyt niskich temperaturach i pod wystarczająco niskimi ciśnieniami mają właściwości zbliżone do właściwości gazów doskonałych. Na przykład, wodór, a w szczególności hel, już przy ciśnieniu atmosferycznym w temperaturze pokojowej praktycznie zachowują się jak gazy doskonałe.

Daną ilość gazu można scharakteryzować za pomocą następujących czterech wielkości:

1. jego masy M ,
2. zajmowanej przezeń objętości V ,
3. ciśnienia p ,
4. temperatury t .

Wszystkie te wielkości są wzajemnie od siebie zależne; przy zmianie jednej z nich zmieniają się na ogół pozostałe. Wzór wiążący w sposób prawidłowy te wszystkie wielkości nazywa się równaniem stanu.

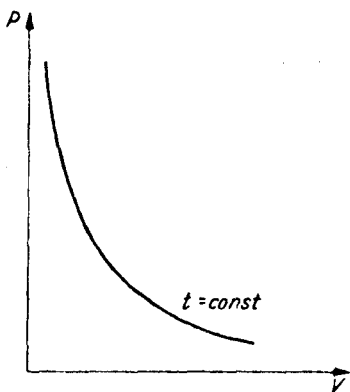
Przed podaniem wyrażenia ogólnego prawa stanu gazowego, przytoczone będą prostsze empiryczne zależności odnoszące się do przypadku, gdy dwie z wymienionych czterech wielkości pozostają stałe.

8.1.1. Prawo Boyle'a - Mariotte'a

Dla danej masy gazu w stałej temperaturze (M i t stałe) ciśnienie gazu zmienia się odwrotnie proporcjonalnie do jego objętości:

$$pV = \text{const.}$$

Graficznie zależność p od V dla danej masy gazu M w stałej temperaturze t przedstawia hiperbola równoboczna (rys. 85). Po-



Rys. 85. Izoterma Boyle'a - Mariotte'a

nieważ krzywa będąca wykresem prawa Boyle'a - Mariotte'a odnosi się do stałej temperatury, przeto nazywa się ją izotermą. Prawo Boyle'a - Mariotte'a jest prawem przybliżonym. Wszystkie gazy przy bardzo dużych ciśnieniach kurczą się mniej, niżby to wynikało z prawa Boyle'a - Mariotte'a. Jednak większość gazów w temperaturach bliskich pokojowej i pod ciśnieniami niezbyt różniącymi się od atmosferycznego spełnia prawo Boyle'a - Mariotte'a z dość dużą dokładnością.

8.1.2. Prawo Gay - Lussaca i Charlesa

Ciśnienie danej masy gazu w stałej objętości zmienia się liniowo ze zmianą temperatury:

$$p_t = p_0 (1 + \beta t), \quad (195)$$

gdzie: p_t - jest to ciśnienie gazu w temperaturze t ,
 p_0 - jego ciśnienie w temperaturze $t_0 = 0^\circ\text{C}$,
 β - stały współczynnik zwany termicznym współczynnikiem rozprężliwości.

Również objętość danej masy gazu pod stałym ciśnieniem zmienia się liniowo wraz z temperaturą:

$$V_t = V_0 (1 + \gamma t), \quad (196)$$

gdzie: V_0 - objętość gazu w temperaturze $t_0 = 0^\circ\text{C}$,
 γ - termiczny współczynnik rozszerzalności objętościowej.



Zależności (195) i (196) ustalone na drodze doświadczalnej odpowiednio przez Charlesa i Gay - Lussaca, spełniają się w sposób przybliżony dla wszystkich gazów, przy czym dla wszystkich gazów w przybliżeniu:

$$\beta = \gamma = \frac{1}{273,15} \text{ deg}^{-1}. \quad (197)$$

Oznaczając zmianę ciśnienia gazu $p_t - p_0$ przez Δp otrzymuje się ze wzoru (195):

$$\Delta p = p_0 \beta t, \quad (198)$$

ze wzoru (196) zaś otrzymuje się w ten sam sposób zmianę objętości:

$$\Delta V = V_0 \gamma t. \quad (199)$$

Ze wzoru (198) wynika, że ciśnienie gazu doskonałego ze wzrostem temperatury o 1°C wzrasta (przy stałej objętości) o $\frac{1}{273,15}$ tego ciśnienia jakie miał ów gaz w 0°C .

Analogicznie ze wzorów (199) i (197) wynika, że objętość gazu doskonałego ze wzrostem temperatury o 1°C wzrasta (pod stałym ciśnieniem) o $\frac{1}{273,15}$ tej objętości jaką miał on w 0°C .

Zależność ciśnienia gazu od temperatury w stałej objętości przedstawia na wykresie prosta, przecinająca oś rzędnych w punkcie dającym wartość p_0 (rys. 86). Prosta ta nazywa się izochorą, co oznacza, że odnosi się ona do stałych objętości. Dla różnych mas gazu p_0 będzie miało różne wartości, a izochory utworzą rodzinę prostych przecinających oś rzędnych na różnej wysokości (rys. 87). Jednakże wszystkie te proste przecinają oś odciętych w jednym punkcie A, odpowiadającym wartości $t = -\frac{1}{\beta} = -273,15^\circ\text{C}$, ponieważ ze wzoru (195) $p_t = 0$ dla $t = -\frac{1}{\beta}$ niezależnie od wartości p_0 .

Podobnie zależność objętości gazu od temperatury pod stałym ciśnieniem przedstawia prosta przecinająca oś rzędnych w punkcie dającym wartość V_0 (izobara). Dla różnych mas gazu otrzymuje się rodzinę prostych przecinających oś rzędnych na różnych wysokościach i przecinających się w jednym punkcie A, leżącym na osi odciętych przy $t = -\frac{1}{\gamma} = -273,15^\circ\text{C}$ (rys. 88).



Z rysunków 87 i 88 widać wyraźnie, że wyrażenia zależności ciśnienia lub objętości gazu od temperatury będą prostsze, gdy początek układu współrzędnych zostanie przeniesiony do punktu A. Istotnie, wprowadzając nową skalę temperatur (temperaturę według tej skali oznacza się przez T), w której wielkość stopnia jest taka sama jak w skali Celsjusza, ale zero mieści się przy $-273,15^{\circ}\text{C}$, otrzymuje się:

$$T = t + 273,15^{\circ}, \quad (200)$$

stąd:

$$t = T - 273,15^{\circ} = T - \frac{1}{t} = T - \frac{1}{\beta},$$

a na podstawie (195):

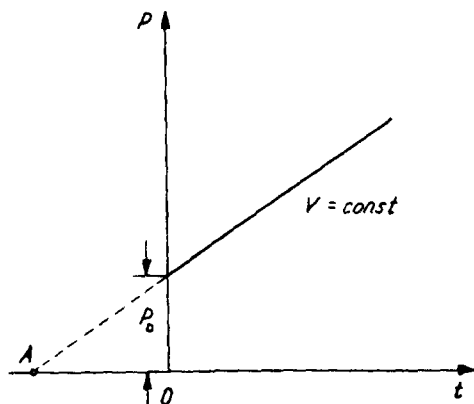
$$p_T = p_0 \left[1 + \beta \left(T - \frac{1}{\beta} \right) \right],$$

to jest:

$$p_T = p_0 \beta T. \quad (201)$$

W ten sam sposób będzie:

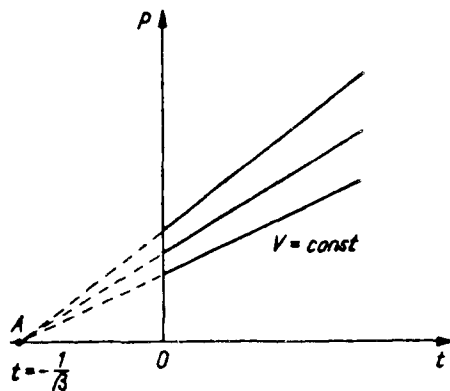
$$V_T = V_0 \beta T. \quad (202)$$



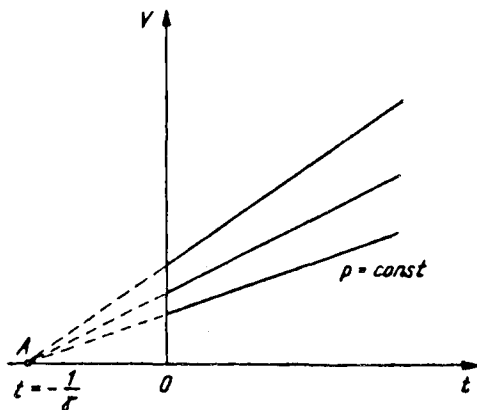
Rys. 86. Zależność ciśnienia gazu p od temperatury t przedstawia prosta (izochora)



Zastosowana tu skala temperatur nazywa się skalą Kelvina. Ze wzoru (201) wynika, że ciśnienie gazu w stałej objętości jest wprost proporcjonalne do temperatury w skali Kelvina.



Rys. 87. Wszystkie izochory odniesione do dowolnej ilości gazu, przecinają oś odciętych w jednym punkcie A



Rys. 88. Wszystkie proste, przedstawiające zależność objętości gazu V od temperatury t , odniesione do dowolnej ilości gazu, przecinają oś odciętych w jednym punkcie A

Ze wzoru (202) zaś widać, że objętość gazu pod stałym ciśnieniem jest wprost proporcjonalna do temperatury w skali Kelvina.



Przy $T = 0$ otrzymuje się odpowiednio z (201) i (202), że $p = 0$ i $V = 0$; jednak w rzeczywistości objętość substancji nigdy nie może stać się równa zeru. Taki niedorzeczny wniosek otrzymuje się wskutek nieprawidłowego ekstrapolowania praw Gay - Lussaca i Charlesa na bardzo niskie temperatury. Każdy gaz rzeczywisty przechodzi w ciecz i zestala się, zanim jeszcze zbliży się do temperatury $T = -273,15^{\circ}\text{C}$. Niemniej jednak skala Kelvina i wartość zerowa temperatury mają w tej skali określony sens fizyczny. W związku z tym skalę Kelvina nazywa się skalą bezwzględną, zero zaś w skali Kelvina (leżące w $-273,15^{\circ}$ skali Celsjusza) - bezwzględnym zerem temperatur.

8.1.3. Równania stanu gazów doskonałych. Gęstość gazów

Niech będzie dana określona masa gazu M , która zajmuje objętość V_1 , wywiera ciśnienie p_1 i znajduje się w temperaturze T_1 . Niech w innym stanie tę samą masę gazu charakteryzują: objętość V_2 , ciśnienie p_2 i temperatura T_2 . Na podstawie praw Boyle'a - Mariotte'a i Gay - Lussaca można ustalić zależność między: V_1 , p_1 , T_1 i V_2 , p_2 , T_2 .

Stanem wyjściowym jest V_1 , p_1 , T_1 . Najpierw należy ogrzać gaz pod stałym ciśnieniem p_1 do temperatury T_2 . Zajmie on wtedy objętość V' , która na podstawie wzoru (202) równa się:

$$V' = V_1 \frac{T_2}{T_1}. \quad (203)$$

Wskutek ogrzania gaz znajdzie się w stanie charakteryzującym się objętością V' , ciśnieniem p_1 i temperaturą T_2 ; przeto, zgodnie z prawem Boyle'a - Mariotte'a, można go przeprowadzić za pomocą izotermicznej zmiany objętości w stan końcowy V_2 , p_2 , T_2 :

$$p_1 V' = p_2 V_2.$$

Podstawiając do ostatniego równania wartość V' z (203) otrzymuje się:

$$p_1 V_1 \frac{T_2}{T_1} = p_2 V_2,$$



czyli:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2},$$

z czego wynika, że przy zmianach stanu danej masy gazu wielkość $\frac{pV}{T}$ pozostaje stała:

$$\frac{pV}{T} = B. \quad (204)$$

Równanie (204) wyprowadził inżynier francuski Clapeyron w 1834 roku. Wartość liczbowa stałej B w tym równaniu zależy od ilości gazu oraz od jednostek, w jakich mierzy się p, V i T.

Według prawa podanego przez Avogadra kilomole różnych gazów pod jednakowym ciśnieniem i w jednakowej temperaturze zajmują jednakową objętość. W temperaturze $T = 273,15^\circ\text{K}$ i pod ciśnieniem $p = 1,0132 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mm}$ słupa rtęci kmol dowolnego gazu zajmuje objętość $22,415 \text{ m}^3$.

Wobec tego, jeżeli równanie (204) zapisze się nie dla dowolnej masy gazu, lecz dla jednego kmola, to stała B będzie miała taką samą wartość dla wszystkich gazów. Tę jednakową dla wszystkich gazów stałą oznacza się literą R i nazywa uniwersalną stałą gazową. Wprowadzając do wzoru (204) zamiast objętości V objętość jednego kmola - V_0 otrzymuje się:

$$pV_0 = RT. \quad (205)$$

Jest to równanie stanu gazu doskonałego dla 1 kmola.

Równanie (205), będące uogólnieniem równania (204), podał Mendelejew w 1875 r. W związku z tym wzór (205) nazywa się wzorem Mendelejewa-Clapeyrona.

Wartość liczbową R znajduje się z warunku, że w $T = 273,15^\circ\text{K}$ i przy $p = 1 \text{ atm}$, objętość 1 kmola wynosi $V_0 = 22,415 \text{ m}^3$, a więc:

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV_0}{T} = \frac{22,415 \cdot 1,0132 \cdot 10^5}{273,15} \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{kmol} \cdot \text{deg}} = \\ &= 8,31 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{deg}} = 848 \frac{\text{kGm}}{\text{kmol} \cdot \text{deg}} = 1,99 \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} \cdot \text{deg}} = \\ &= 0,0821 \frac{\text{m}^3 \cdot \text{atm}}{\text{kmol} \cdot \text{deg}}. \end{aligned} \quad (206)$$



Wzór (205) słuszny tylko dla 1 kilomola gazu można z łatwością uogólnić na dowolną masę gazu. Niech μ oznacza masę cząsteczkową gazu wyrażoną w kg; wówczas, jeżeli pod pewnym danym ciśnieniem i w pewnej danej temperaturze 1 kmol gazu zajmuje objętość V_0 , to M kilogramów gazu zajmie w tych samych warunkach objętość $V = \frac{M}{\mu} V_0$. Z tego wynika, że dla M kilogramów gazu przy danym ciśnieniu i temperaturze wyrażenie $\frac{pV}{T}$ będzie także $\frac{M}{\mu}$ razy większe od stałej gazowej R , ponieważ zaś $\frac{pV}{T}$ pozostaje stałe przy wszystkich przemianach gazu, więc ogólnie dla M kilogramów gazu będzie:

$$pV = \frac{M}{\mu} RT. \quad (207)$$

Wzór (207) jest uogólnieniem wzoru Mendelejewa - Clapeyrona i jest słuszny dla dowolnej masy M dowolnego gazu; przy tym stała R jest jednakowa dla wszystkich gazów i ma wartość liczbową podaną w (206).

Ostatni wzór można zapisać nieco inaczej, a mianowicie: jeśli m będzie masą pojedynczej cząsteczki gazu, to masa M całego gazu będzie równa:

$$M = m \cdot N,$$

gdzie N jest liczbą cząsteczek gazu zajmujących objętości V , pod ciśnieniem p .

Na tej samej podstawie, masa cząsteczkowa $\mu = m \cdot N_A$, gdzie N_A jest liczbą cząsteczek w 1 kmolu gazu. Uwzględniając powyższe związki we wzorze (207) otrzymuje się:

$$pV = \frac{R}{N_A} NT.$$

Ponieważ R jest uniwersalną stałą, N_A - na podstawie prawa Avogadra - jest również stałą ($N_A = 6,023 \cdot 10^{26}$ 1/kmol), zatem wielkość $k = \frac{R}{N_A}$ jest także stałą; nazywa się ona stałą Boltzmanna. Wartość liczbowa stałej Boltzmanna jest:

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,31 \cdot 10^3 \text{ J/kmol} \cdot \text{deg}}{6,02 \cdot 10^{26} \text{ 1/kmol}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{deg}}. \quad (208)$$



Z uwagi na (208) równanie stanu gazu dla N cząstek gazu przyjmijmy postać:

$$pV = NkT. \quad (209)$$

Ze wzoru (209) można bezpośrednio wyznaczyć gęstość gazu:

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{m \cdot p}{k \cdot T}. \quad (210)$$

8.2. Kinetyczna teoria gazów

8.2.1. Podstawowe równanie kinetycznej teorii gazów

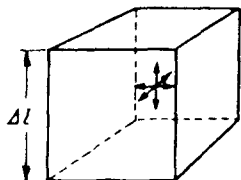
Gęstość gazów w warunkach normalnych (tj. w $273,15^{\circ}\text{K}$ i przy ciśnieniu 1 atm) jest około 1000 razy mniejsza niż gęstość cieczy; w cieczy cząsteczki są ułożone ściśle jedno obok drugich. Wynika stąd, że w gazach cząsteczki znajdują się jedno od drugich w odległościach około $\sqrt[3]{1000}$, tj. dziesiątki razy większych niż ich własne rozmiary.

Można wobec tego przyjąć, że gaz jest zbiorem cząsteczek znajdujących się w dosyć dużych odległościach jedna od drugiej. Cząsteczki poruszają się bezładnie przebiegając swobodnie drogę między dwoma kolejnymi zderzeniami wzajemnymi lub zderzeniami ze ściankami naczynia, w którym znajduje się gaz. Siły wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami są na ogół, z wyjątkiem chwili zderzenia, tak małe, że można je pominąć. Zderzenia cząsteczek między sobą i ze ściankami naczynia zachodzą bez straty energii według praw zderzenia kul doskonale sprężystych. Taki mechaniczny model gazu, jako zbioru swobodnie i bezładnie poruszających się sprężystych cząsteczek – kulek, jest może nadto uproszczony, ale pozwala przede wszystkim bezpośrednio wyjaśnić zdolność gazów do rozprzestrzeniania się w całej dostępnej im objętości oraz do wzajemnego przenikania (dyfuzji). Uderzenia cząsteczek wywołują ciśnienie gazu na ścianki naczynia, w którym on się znajduje.

Wyjaśnienie ciśnienia gazu na ścianki jako wyniku uderzeń poszczególnych cząsteczek pierwszy podał Bernoulli w 1738 r.



W latach 1744 - 1748 Łomonosow opracował rozszerzoną teorię atomowo - cząsteczkowej budowy materii, pierwszy wykazał słuszność cząsteczkowo-kinetycznej teorii ciepła i wyjaśnił z tego punktu widzenia wiele zjawisk. Później rozwijali cząsteczkowo - kinetyczną teorię gazów dopiero w drugiej połowie XIX wieku liczni fizycy z Clausiusem, Boltzmannem i Maxwelllem na czele.



Rys. 89. W naczyniu w kształcie sześciannu porusza się bezładnie n cząsteczek gazu

Obliczymy ciśnienie powstałe wskutek uderzeń cząsteczek o ścianki naczynia. Niech w naczyniu w kształcie sześciannu o krawędzi Δl (rys. 89) porusza się bezładnie n cząsteczek, których rozmiary własne można pominąć. Wobec całkowicie bezładnego ruchu cząsteczek skutek ich uderzeń o ścianki będzie taki, jakby $\frac{1}{3}$ wszystkich cząsteczek poruszała się prostopadłowo pomiędzy przednią i tylną ścianką sześciannu, $\frac{1}{3}$ - między ścianką górną i dolną, oraz $\frac{1}{3}$ - między ścianą prawą i lewą. Pojedyncza cząsteczka biegnąca z prędkością v prostopadłe ku jednej ze ścianek, na przykład ku przedniej, odskoczy przy zderzeniu w tył, wskutek czego jej pęd zmieni się o wielkość $mv - m(-v) = 2 mv$, gdzie m jest to masa cząsteczki. Tę zmianę pędu wyznacza popęd siły działającej ze strony ścianki na cząsteczkę w chwili zderzenia:

$$\Delta F \delta t = 2 mv,$$

gdzie: ΔF - jest to siła uderzenia, a δt - trwanie zderzenia.

Według trzeciej zasady Newtona na ściankę działać będzie siła równa co do wartości ΔF . Odeskoczywszy od ścianki cząsteczka pobiegnie do ścianki przeciwległej; a odskoczywszy z kolei od niej - powróci do pierwszej ścianki po pewnym czasie Δt . Średnią siłę $\overline{\Delta F}$, działającą na ściankę w czasie między dwoma kolejnymi uderzeniami cząsteczki, znajduje się z warunku, że jej popęd $\overline{\Delta F} \Delta t$ musi być liczbowo równy popędowi siły ΔF działającej przez czas zderzenia δt , stąd:

$$\overline{\Delta F} \Delta t = 2 mv.$$

(211)



Wielkość Δt jest to czas potrzebny na to, aby cząsteczka po odskoczeniu od przedniej ścianki sześciianu mogła dotrzeć do tylnej ścianki i powrócić. Przeto:

$$\Delta t = \frac{2 \Delta l}{v}.$$

Podstawiając tę wartość Δt do (211) otrzymuje się:

$$\overline{\Delta F} = \frac{mv^2}{\Delta l}.$$

Jest to średnia, w danym czasie, wartość siły uderzenia jednej cząsteczki. Różne cząsteczki poruszają się z różnymi prędkościami $v_1, v_2, v_3 \dots$ i wypadkowa siła uderzeń cząsteczek o przednią ściankę równa się:

$$\overline{F} = \frac{mv_1^2}{\Delta l} + \frac{mv_2^2}{\Delta l} + \frac{mv_3^2}{\Delta l} + \dots + \frac{mv_{n'}^2}{\Delta l},$$

gdzie n' oznacza liczbę cząsteczek poruszających się między przednią i tylną ścianką. Wylączając $\frac{m}{\Delta l}$ jako stałą przed nawias oraz mnożąc i dzieląc prawą stronę przez n' otrzymuje się:

$$F = \frac{n'm}{\Delta l} \frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_{n'}^2}{n'}.$$

Wielkość:

$$\frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_{n'}^2}{n'} = \overline{v^2},$$

jest średnią wartością kwadratów prędkości cząsteczek, czyli innymi słowy średnią prędkością kwadratową. Wobec tego:

$$\overline{F} = \frac{n'm}{\Delta l} \overline{v^2}.$$

Można, jak to powiedziano, przyjąć, że liczba cząsteczek poruszających się między przednią i tylną ścianką wynosi $\frac{1}{3}$ ogólnej liczby cząsteczek n . Stąd:

$$\overline{F} = \frac{1}{3} \frac{n}{\Delta l} m \overline{v^2}.$$



Dzieląc obie strony równości przez Δl^2 dostaje się:

$$\frac{\bar{F}}{\Delta l^2} = \frac{1}{3} \frac{n}{\Delta l^3} m \bar{v}^2, \quad (212)$$

ale Δl^2 jest polem ścianki sześcianu, więc $\frac{\bar{F}}{\Delta l^2}$ jest ciśnieniem p na ściankę, Δl^3 zaś - objętością sześcianu, stąd $\frac{n}{\Delta l^3}$ jest równie liczbie cząsteczek n_0 w jednostce objętości. Ostatecznie równanie (212) przybiera postać:

$$p = \frac{1}{3} n_0 m \bar{v}^2. \quad (213)$$

Wobec tego ciśnienie p wywierane przez gaz na ścianki naczynia jest wyznaczone przez liczbę cząsteczek n_0 w jednostce objętości, masę cząsteczek m i średnią wartość kwadratów ich prędkości $\bar{v}^2$. Wzorowi (213) można nadać inną postać mnożąc i dzieląc prawą jego stronę przez 2, a więc:

$$p = \frac{2}{3} n_0 \left(\frac{m \bar{v}^2}{2} \right),$$

ale

$$\frac{m \bar{v}^2}{2} = \bar{E}_k$$

jest średnią energią kinetyczną ruchu postępowego jednej cząsteczki, więc:

$$p = \frac{2}{3} n_0 \bar{E}_k, \quad (214)$$

tj. ciśnienie gazu można także wyrazić za pomocą średniej energii kinetycznej ruchu postępowego cząsteczek gazu.

Wzór (213) lub równoważny mu wzór (214) nazywa się podstawowym wzorem kinetycznej teorii gazów.

Pomnożenie obydwu stron wzoru (214) przez objętość V_0 1 kilomola gazu prowadzi do następującego wyniku:

$$pV_0 = \frac{2}{3} n_0 V_0 \bar{E}_k.$$

Ale $n_0 V_0$ jest to liczba cząsteczek w objętości kmola V_0 , czyli jest ona równa liczbie Avogadra: $n_0 V_0 = N_A$, stąd:

$$pV_0 = \frac{2}{3} N_A \bar{E}_k.$$



Wobec tego, że $pV_0 = RT$, gdzie T - to temperatura gazu w skali Kelvina, a R - uniwersalna stała gazowa, zatem:

$$pV_0 = \frac{2}{3} N_A \bar{E}_k = RT. \quad (215)$$

Wzór (215) wiąże bezpośrednio średnią energię kinetyczną ruchu postępowego cząsteczek $\bar{E}_k$ z wielkościami makroskopowymi charakteryzującymi gaz: z jego ciśnieniem, objętością i temperaturą. Z (215) wynika, że:

$$\bar{E}_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T. \quad (216)$$

Podstawiając stałą Boltzmanna z równania (208) do wzoru (216) otrzymuje się:

$$\bar{E}_k = \frac{3}{2} kT. \quad (217)$$

Wzory (216) i (217) świadczą o tym, że średnia energia kinetyczna ruchu postępowego cząsteczek zależy tylko od temperatury, przy czym jest ona wprost proporcjonalna do temperatury bezwzględnej T .

W ten sposób bezwzględna skala temperatur nabiera bezpośredniego sensu fizycznego. W temperaturze zera bezwzględnego zgodnie ze wzorem (217), zanika całkowicie postępowy ruch cząsteczek. Jednakże i w tej temperaturze niektóre postaci ruchu wewnątrz cząsteczek i atomów zachowują się tak, że wewnętrzny ruch materii nie zanika całkowicie nawet w temperaturze zera bezwzględnego.

Przytoczone rozumowanie pozwala obliczyć nie tylko średnią energię kinetyczną ruchu postępowego cząsteczek, ale i szereg innych wielkości charakteryzujących cząsteczkowo - kinetyczną naturę gazu.

Ze wzorów (216) i (217) otrzymuje się średnią wartość kwadratu prędkości cząsteczek:

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

oraz średnią prędkość kwadratową postępowego ruchu cząsteczek:

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (218)$$



Ze wzoru (218) wynika, że średnia prędkość kwadratowa ruchu postępowego cząsteczek gazowych jest wprost proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z temperatury bezwzględnej gazu i odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z masy pojedynczej cząsteczki rozpatrywanego gazu.

Z wyrażenia (214) otrzymuje się liczbę cząsteczek n_0 w jednostce objętości:

$$n_0 = \frac{3}{2} \frac{p}{\bar{E}_k}.$$

Podstawienie do tego wzoru wartości $\bar{E}_k$ z (217) daje:

$$n_0 = \frac{p}{kT}. \quad (219)$$

Ze wzoru (219) wynika, że wszystkie gazy o jednakowym ciśnieniu i temperaturze zawierają jednakową liczbę cząsteczek w jednostce objętości (taki wniosek wypływa także bezpośrednio z prawa Avogadra).

8.2.2. Ciśnienie cząsteczkowe w mieszaninach gazów

Zgodnie z podstawowym wzorem kinetycznej teorii gazów ciśnienie gazu:

$$p = \frac{2}{3} n_0 \bar{E}_k, \quad (220)$$

gdzie: n_0 - oznacza liczbę cząsteczek w jednostce objętości,
 $\bar{E}_k$ - średnią energię kinetyczną cząsteczki w danej temperaturze T .

Przy tym wzór powyższy nie zależy od rodzaju cząsteczek, tak że wszystkie cząsteczki w danej temperaturze T mają jednakową średnią energię kinetyczną $\bar{E}_k$.

Jeśli w naczyniu znajduje się mieszanina różnych gazów, przy czym liczba cząsteczek w jednostce objętości jednego gazu wynosi n_{01} , drugiego n_{02} , trzeciego n_{03} itd, to całkowita liczba n_0 cząsteczek w jednostce objętości będzie:

$$n_0 = n_{01} + n_{02} + n_{03} + \dots$$



i na podstawie wzoru (220) ciśnienie wywierane na ścianki naczynia przez całą mieszaninę gazów wyniesie:

$$p = \frac{2}{3} n_{O_1} \bar{E}_k + \frac{2}{3} n_{O_2} \bar{E}_k + \frac{2}{3} n_{O_3} \bar{E}_k + \dots \quad (221)$$

ale oczywiście:

$$p_1 = \frac{2}{3} n_{O_1} \bar{E}_k,$$

jest ciśnieniem, jakie wywierałby pierwszy gaz, gdyby znajdował się sam w danym naczyniu, w takiej ilości, w jakiej zawiera się w mieszaninie. Także:

$$p_2 = \frac{2}{3} n_{O_2} \bar{E}_k,$$

jest ciśnieniem, jakie wywierałby drugi gaz, gdyby znajdował się sam w danym naczyniu w takiej ilości, w jakiej zawiera się w mieszaninie itd.

Ciśnienia p_1 , p_2 , p_3 nazywa się ciśnieniami cząstkowymi. Ze wzoru (221) otrzymuje się:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots \quad (222)$$

Wzór (222) jest to tak zwane prawo Daltona: w przypadku gazów doskonałych suma ciśnień cząstkowych równa się ciśnieniu całkowitemu mieszaniny gazów.

Z prawa Daltona wynika, co następuje: jeżeli różne gazy doskonałe, znajdujące się pod jednakowym ciśnieniem p i zajmujące różne objętości V_1 , V_2 , V_3 , ... , doprowadzić do zetknięcia się przez usunięcie dzielących je przegród, to po całkowitym zmieszaniu się gazów dzięki dyfuzji ich ogólne ciśnienie nie zmieni się; innymi słowy, przy zmieszaniu gazów doskonałych, pod stałym ciśnieniem sumaryczna objętość nie zmieni się, tj. objętości gazów dodają się.

8.2.3. Prawo rozkładu prędkości cząstek

Wyprowadzając podstawowe równanie kinetycznej teorii gazów zakłada się, że cząsteczki mają różne prędkości. Doświadczenie potwierdza to przypuszczenie. Średnia prędkość kwadratowa, wy-



zej wykorzystana (wzór 218), jest jedną z charakterystyk całego zbioru cząsteczek. Oczywiście nie można jej przypisywać jakiegokolwiek jednej cząsteczce albo niewielkiej liczbie cząsteczek.

Maxwell teoretycznie rozwiązał zagadnienie rozkładu cząsteczek gazu doskonałego według ich prędkości ruchu postępowego. Ustalił prawo, które pozwala określić, jaka liczba cząsteczek dn z całej ilości n_0 cząsteczek gazu doskonałego w jednostce objętości w danej temperaturze jest obdarzona prędkościami zawartymi w przedziale od u do $u + du$. Przy tym Maxwell zakładał, że wszystkie cząsteczki gazu są jednakowe, temperatura we wszystkich częściach naczynia z gazem też jednakowa i że nie ma działania zewnętrznego na gaz.

Okazało się, że każdej temperaturze gazu odpowiada taka wartość prędkości cząsteczek u_{pr} , że prędkością u_{pr} i przybliżonymi do niej prędkościami jest obdarzona największa liczba cząsteczek. Dlatego u_{pr} nazywa się prędkością najbardziej prawdopodobną.

Prawo rozkładu prędkości cząsteczek ma postać następującą:

$$dn = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) 4\pi u^2 du, \quad (223)$$

gdzie: m – masa cząsteczki,

k – stała Boltzmanna,

T – temperatura bezwzględna.

Ze wzoru (223) można wyznaczyć prędkość najbardziej prawdopodobną u_{pr} . W tym celu należy wykorzystać warunek dla maksimum wyrażenia $\frac{dn}{du}$:

$$\left\{ \frac{d}{du} \left[u^2 \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) \right] \right\}_{u=u_{pr}} = 0.$$

Rozwiązanie tego równania ma postać:

$$u_{pr} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2}{3}} v^2, \quad (224)$$

a zatem najbardziej prawdopodobna prędkość cząsteczek zależy tylko od temperatury gazu i masy.

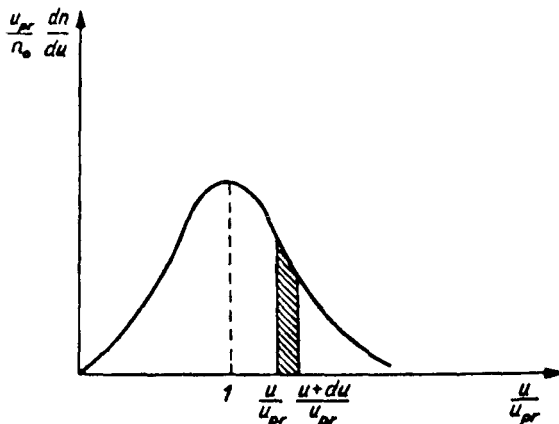


Prawo maxwellowskiego rozkładu prędkości cząsteczek może być przedstawione również w postaci następującej:

$$dn = \frac{4n_0}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{u}{u_{pr}} \right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{u^2}{u_{pr}^2}\right) \cdot \frac{du}{u_{pr}}. \quad (225)$$

Krzywa na rysunku 90 przedstawia prawo rozkładu prędkości cząsteczek. Udział cząsteczek gazu $\frac{dn}{n_0}$, których prędkości zawarte są w granicach od u do $u + du$, liczbowo równa się polu dA zakreskowanego trapezu krzywoliniowego:

$$dA = \left(\frac{u}{u_{pr}} \cdot \frac{dn}{n_0} \right) \frac{du}{u_{pr}} = \frac{dn}{n_0}$$



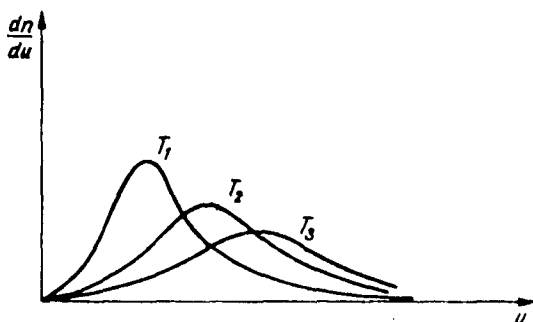
Rys. 90. Prawo rozkładu prędkości cząsteczek

Całe pole, ograniczone krzywą rozkładu i osią odciętych, liczbowo równa się udziałowi cząsteczek, których prędkości mają wszystkie możliwe wartości od 0 do ∞ . Ponieważ temu warunkowi podlegają wszystkie n_0 cząsteczek, więc należy przyjąć, że rozpatrywane pole jest równe jedności.

Na rysunku 91 na osi odciętych odłożono u , a na osi rzędnych $\frac{dn}{du}$; otrzymane krzywe przedstawiają rozkład prędkości cząsteczek w różnych temperaturach $T_1 < T_2 < T_3$. Ze wzrostem tempera-



tury gazu maksimum krzywej przesuwają się w stronę większych prędkości, a wielkość bezwzględna maksimum zmniejsza się. A zatem, przy ogrzewaniu gazu udział cząsteczek obdarzonych małymi prędkościami zmniejsza się; a udział cząsteczek o większych prędkościach powiększa się.



Rys. 91. Rozkład prędkości cząsteczek w różnych temperaturach
 $T_1 < T_2 < T_3$

Prawo rozkładu prędkości pozwala znaleźć wielkość średniej arytmetycznej prędkości $\bar{u}$ ruchu postępowego cząsteczek gazu doskonałego. Rachunek prowadzi do następującego wyrażenia:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \cdot v^2. \quad (226)$$

Wobec tego istnieją trzy prędkości charakteryzujące stan gazu:

- 1) najbardziej prawdopodobna:

$$u_{pr} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \approx 1,41 \sqrt{\frac{kT}{m}};$$

- 2) średnia arytmetyczna:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \approx 1,60 \sqrt{\frac{kT}{m}};$$

- 3) średnia kwadratowa:

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \approx 1,73 \sqrt{\frac{kT}{m}}.$$



Prawo Maxwella jest prawem statystycznym, otrzymanym przy pomocy metod teorii prawdopodobieństwa, a więc jest tym dokładniejsze, im większą liczbę cząsteczek n_0 rozpatruje się. Należy zaznaczyć, że prawo to jest słuszne tylko dla bezładnego, cieplnego ruchu cząsteczek gazu doskonałego. Można je uogólnić na te przypadki, gdy gaz jako całość znajduje się w stanie uporządkowanego ruchu makroskopowego. Prawo Maxwella nie jest słuszne w przypadku, gdy gaz podlega działaniu zewnętrznego pola sił. Dlatego, posługując się prawem Maxwella, zaniedbuje się działanie pola ciężkości na gaz.

8.2.4. Wewnętrzna energia gazu. Liczba stopni swobody.

Zasada ekwipartycji energii

Cząsteczkowo - kinetyczna teoria gazów prowadzi do bardzo ważnego wniosku: cząsteczki gazu wykonują bieżące ruchy, przy czym średnia energia kinetyczna $\bar{E}_k$ cząsteczki w ruchu postępowym w temperaturze T równa się:

$$\bar{E}_k = \frac{3}{2} kT, \quad (227)$$

gdzie k jest stałą Boltzmann. Wobec tego średnia energia kinetyczna ruchu postępowego cząsteczek jest wyznaczona całkowicie przez temperaturę gazu T , podczas gdy pozostałe wielkości występujące w równaniu powyższym są stałe. Przy ogrzewaniu lub oziębianiu gazu, tj. przy udzielaniu mu lub pobieraniu od niego pewnej ilości ciepła, zmienia się energia ruchu jego cząsteczek.

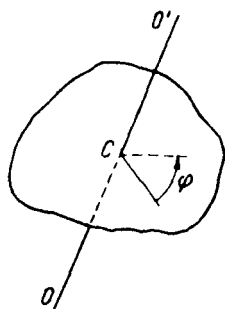
Jeżeli chodzi o gaz doskonały, to energia kinetyczna bezładnego ruchu wszystkich jego cząsteczek stanowi jego energię wewnętrzną. Dla gazów rzeczywistych trzeba jeszcze wziąć pod uwagę wzajemną energię potencjalną cząsteczek, ponieważ w przypadku gazów rzeczywistych energia wewnętrzna jest sumą energii kinetycznej ruchu cząstek i ich energii potencjalnej.

Energia kinetyczna ruchu cząsteczek nie ogranicza się na ogół do energii kinetycznej ich ruchu postępowego: może się na nią składać także energia kinetyczna obrotu i drgań cząsteczek.

Aby obliczyć energię przypadającą na wszystkie rodzaje ruchu cząsteczek, należy wprowadzić pojęcie liczby stopni swobody.



Przez liczbę stopni swobody ciała rozumie się liczbę niezależnych współrzędnych, które należy wprowadzić, aby określić położenie ciała w przestrzeni. Tak więc np. punkt materialny ma trzy stopnie swobody, ponieważ jego położenie w przestrzeni określają trzy współrzędne, na przykład współrzędne x , y , z prostokątnego prostoliniowego układu współrzędnych.



Rys. 92. Bryła sztywna posiada sześć stopni swobody

Położenie bryły sztywnej będzie wyznaczone (rys. 92), jeżeli będą dane: 1) położenie jej środka ciężkości C w przestrzeni, 2) kierunek pewnej określonej osi OO' i 3) kąt obrotu bryły sztywnej wokół tej osi w stosunku do pewnego położenia początkowego. Aby określić położenie środka ciężkości, trzeba wprowadzić trzy współrzędne x , y , z . Aby określić kierunek osi OO' w przestrzeni, trzeba wprowadzić jeszcze dwie współrzędne, na przykład dwa kąty ϑ i ψ , jakie ona tworzy z dwiema z trzech osi współrzędnych. Wreszcie kąt obrotu ciała wokół osi OO' określa jeszcze jedna współrzędna (kąt φ na rys. 92). Tak więc bryła sztywna posiada sześć stopni swobody.

Jeżeli poszczególne części ciała mogą poza tym przesuwając się (drgać) względem siebie, to dla zbadania tych ruchów trzeba wprowadzić, oprócz wymienionych, dodatkowe stopnie swobody. I odwrotnie, jeżeli bryła sztywna z jakiegoś powodu (np. z powodu całkowitej symetrii) nie obraca się wokół określonej osi, to będzie ona mieć nie sześć, tylko pięć stopni swobody.

Kulę, która nie obraca się, a tylko porusza się ruchem postępowym, można traktować jako punkt materialny o trzech stopniach swobody. Każda cząsteczka gazu posiada określoną liczbę stopni swobody, z których trzy odpowiadają jej ruchowi postępowemu w przestrzeni.



Podstawową przesłanką cząsteczkowo - kinetycznej teorii gazów jest założenie całkowitej bezładności ruchu cząsteczek. Bezładność ta odnosi się nie tylko do ruchu postępowego, ale i do wszystkich innych postaci ruchu cząsteczek (obrotów, drgań). Żaden rodzaj ruchu nie jest uprzywilejowany w stosunku do innych, można więc założyć, że średnio na każdy stopień swobody cząsteczki przypada jednakowa ilość energii $\bar{E}_k$. Założenie to jest znane pod nazwą twierdzenia o równomiernym rozkładzie (ekwipartycji) energii pomiędzy stopnie swobody. Na podstawie tego twierdzenia można łatwo otrzymać średnią energię $\bar{E}_{ko}$ przypadającą na jeden stopień swobody. W ruchu postępowym cząsteczek, któremu odpowiadają trzy stopnie swobody energia według (227) równa się:

$$\bar{E}_k = \frac{3}{2} kT,$$

a więc na jeden stopień swobody przypada średnia energia:

$$\bar{E}_{ko} = \frac{1}{2} kT.$$

Jeśli gaz składa się z jednakowych cząsteczek, z których każda posiada z stopni swobody, wówczas na każdą cząsteczkę (na wszystkie rodzaje jej ruchu) przypada średnio energia:

$$\bar{E}_k = \frac{z}{2} kT. \quad (228)$$

Aby otrzymać całkowity zasób energii wewnętrznej gazu U , należy pomnożyć powyższą wartość dla $\bar{E}_k$ przez liczbę cząsteczek N , z których składa się gaz. W ten sposób:

$$U = \frac{z}{2} NkT. \quad (229)$$

Ze wzoru (229) wynika, że energia wewnętrzna gazu zależy od liczby stopni swobody cząsteczek z oraz od temperatury bezwzględnej gazu T , a nie zależy od jego objętości i - co za tym idzie - od ciśnienia. W przypadku gazów rzeczywistych całkowita energia wewnętrzna, która składa się z energii kinetycznej ruchu cząsteczek i ich energii potencjalnej, zależy od objętości zajmowanej przez gaz. W tym przypadku do energii wewnętrznej gazu rzeczywistego zalicza się również i niemechaniczne formy energii.



8.2.5. Pojemność cieplna gazów

Na podstawie pojęcia energii wewnętrznej można znaleźć wyrażenie na pojemność cieplną gazów.

Ciepłem właściwym c jakiejś substancji nazywa się wielkość fizyczną, liczbowo równą ilości ciepła ΔQ , jaką należy doprowadzić do jednostki masy tej substancji, aby podwyższyć jej temperaturę o 1°K :

$$c = \frac{\Delta Q}{M \cdot \Delta T}. \quad (230)$$

Oprócz ciepła właściwego często bierze się pod uwagę molowe ciepło właściwe C , które w odróżnieniu od ciepła właściwego odnosi się nie do jednostki masy (kg), lecz do jednego kilomola substancji. Oczwicie:

$$C = \mu c, \quad (231)$$

gdzie μ - masa cząsteczkowa substancji.

Dla gazów trzeba zaznaczyć, w jakich warunkach się ogrzewa ją, czy w stałej objętości V , czy pod stałym ciśnieniem p .

W przypadku ogrzewania gazu w stałej objętości praca sił zewnętrznych równa się zero i całe ciepło dostarczone z zewnątrz zużywa się na zwiększenie wewnętrznej energii gazu ΔU . Zatem, zgodnie z (229):

$$\Delta U = \frac{z}{2} N k \Delta T, \quad (232)$$

lecz równocześnie, jak wynika to z równania (230):

$$\Delta Q = c_v \cdot M \cdot \Delta T, \quad (233)$$

gdzie: $M = N \cdot m$ jest masą N cząsteczek gazu,

m - masą pojedynczej cząsteczki gazu,

c_v - ciepłem właściwym w stałej objętości.

Po porównaniu prawych stron równań (232) i (233) otrzymuje się:

$$c_v = \frac{N}{M} \cdot \frac{z}{2} \cdot k = \frac{z}{2} \cdot \frac{k}{m}. \quad (234)$$



Jeśli ogrzewać gaz pod stałym ciśnieniem, to dostarczona energia cieplna ΔQ zostanie zużytkowana nie tylko na wzrost energii wewnętrznej gazu, określony równaniem (232), lecz także na wykonanie pracy ΔL , związanej ze zmianą objętości. Tak więc:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta L. \quad (235)$$

W tym przypadku, zgodnie z (230):

$$\Delta Q = c_p \cdot M \cdot \Delta T, \quad (236)$$

gdzie: c_p - ciepło właściwe gazu pod stałym ciśnieniem.

Przy ogrzewaniu gazu w naczyniu pod tłokiem (rys. 93) wykonana on pracę przeciw ciśnieniu zewnętrznemu, działającemu na tłok. Jeśli zmiana objętości będzie zachodziła powoli, to ciśnienie gazu w każdej chwili będzie równe ciśnieniu zewnętrznemu. Praca ΔL wykonana przy przesunięciu o odcinek Δh tłoka o powierzchnię A , wskutek wywartego przez gaz ciśnienia p wyrazi się wzorem:

$$\Delta L = p \cdot A \cdot \Delta h = p \cdot \Delta V, \quad (237)$$

gdzie: ΔV oznacza zmianę objętości gazu.

Ciśnienie, objętość i temperatura N cząsteczek gazu są współzależne. Zależność tę opisuje równanie stanu gazu:

$$pV = NkT.$$

Stąd dla ogrzewania gazu pod stałym ciśnieniem otrzymuje się:

$$p\Delta V = Nk\Delta T. \quad (238)$$

Porównując wzory (237) i (238), można pracę ΔL wyrazić następująco:

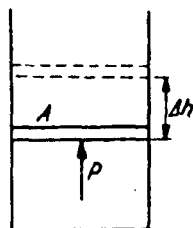
$$\Delta L = Nk\Delta T. \quad (239)$$

Wstawiając (236), (232) i (239) do (235), otrzymuje się:

$$c_p \cdot M \cdot \Delta T = \frac{z}{2} Nk \Delta T + Nk \Delta T,$$

skąd ostatecznie:

$$c_p = \frac{N}{M} k \left(\frac{z}{2} + 1 \right) = \frac{k}{m} \left(\frac{z}{2} + 1 \right). \quad (240)$$



Rys. 93. Praca wykonana przez gaz równa się $p \cdot \Delta V$



Dzielać stronami (240) przez (234) otrzymuje się:

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{z + 2}{z}. \quad (241)$$

Stosunek ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem do ciepła właściwego w stałej objętości oznacza się literą κ ; stosunek ten zależy tylko od liczby stopni swobody cząsteczek, z których składa się gaz.

Na podstawie równań (231), (234) oraz (208) nie trudno przekonać się, że ciepło molowe gazu w stałej objętości C_v równa się:

$$C_v = \mu c_v = m \cdot N_A \cdot \frac{z}{2} \frac{k}{m} = \frac{z}{2} R, \quad (242)$$

gdzie: R - jest uniwersalną stałą gazową,

N_A - liczbą Avogadra.

Z wyrażeń (231), (240) oraz (208) wynika zaś, że ciepło molowe gazu pod stałym ciśnieniem C_p jest równe:

$$C_p = \mu c_p = m \cdot N_A \cdot \frac{k}{m} \left(\frac{z}{2} + 1 \right) = \left(\frac{z}{2} + 1 \right) R. \quad (243)$$

Dzielać stronami (243) przez (242) otrzymuje się, że również stosunek ciepła molowego pod stałym ciśnieniem do ciepła molowego w stałej objętości $\frac{C_p}{C_v}$ zależy tylko od liczby stopni swobody cząsteczek, z których składa się gaz.

Aby przypisać cząsteczce określoną liczbę stopni swobody, trzeba wyjść z określonego modelu cząsteczki. I tak, jeśli w najprostszym przypadku przyjąć cząsteczki za kulki nie wykonujące obrotów, to należy przypisać im trzy stopnie swobody, wówczas, stosując wartość $k = 8,31 \cdot 10^3 \text{ J/kmol} \cdot \text{deg}$, otrzymuje się z (242), (243) i (241):

$$z = 3 \quad \left[\begin{array}{l} C_v = \frac{3}{2} R \approx 12,5 \cdot 10^3 \text{ J/kmol} \cdot \text{deg}, \\ C_p = \frac{5}{2} R \approx 20,8 \cdot 10^3 \text{ J/kmol} \cdot \text{deg}, \\ \kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} \approx 1,67. \end{array} \right.$$



Powyższe wartości ciepła molowego wykazują dobrą zgodność z doświadczalnymi wartościami ciepła molowego dla takich gazów jak hel i neon (porównaj tabela 8). Gazy te są jednoatomowe, tj. cząsteczki, z których się one składają, są pojedynczymi atomami, nie zaś grupami atomów połączonych w cząsteczki. A zatem dla gazów jednoatomowych wartości ciepła molowego obliczone z kinetycznej teorii gazów są zgodne z wartościami otrzymanymi doświadczalnie, jeżeli liczbę stopni swobody przyjąć za trzy.

T a b e l a 8

Doświadczalne wartości ciepła molowego gazów

Gaz lub para	Tempe- ratura w °K	$C_v \cdot 10^3$ J/kmol · deg	$C_p \cdot 10^3$ J/kmol · deg	κ	z
hel He	288,15	12,54	20,90	1,67	3
neon Ne	288,15	12,54	20,90	1,67	3
wodór H_2	273,15	20,27	28,55	1,41	5
azot N_2	273,15	20,78	29,05	1,40	5
tlen O_2	273,15	20,90	29,20	1,395	5
tlenek węgla CO	273,15	20,78	29,05	1,40	5
dwutlenek węgla CO_2	273,15	27,50	35,78	1,305	6
para wodna H_2O	273,15	25,16	33,44	1,33	6
metan CH_4	273,15	26,38	34,69	1,315	6
para benzenu C_6H_6	273,15	65,25	73,57	1,13	6
para alkoholu etylowego C_2H_5OH	273,15	61,65	69,97	1,135	6

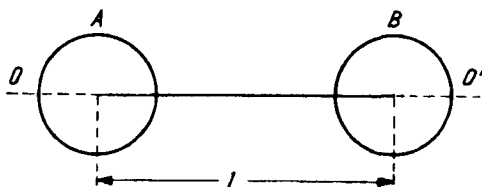
Dla gazów dwuatomowych jak wodór, tlen, azot, tlenek węgla itd. można przyjąć model następujący: dwa atomy A i B są sztywno połączone ze sobą tak, że ich środki znajdują się w stałej od siebie odległości l (rys. 94).

Ponieważ żaden z atomów nie obraca się, więc trzeba przyjąć, że model ten nie obraca się względem osi OO' przechodzącej przez środki obu atomów. Wobec tego cząsteczce dwuatomowej trzeba przypisać pięć stopni swobody. Wówczas z (242), (243) i (241):



$$z = 5 \quad \left[\begin{array}{l} C_v = \frac{5}{2} R = 20,8 \cdot 10^3 \text{ J/kmol} \cdot \text{deg}, \\ C_p = \frac{7}{2} R = 29,1 \cdot 10^3 \text{ J/kmol} \cdot \text{deg}, \\ \kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} = 1,40. \end{array} \right.$$

Wartości te są zgodne z danymi doświadczalnymi dla wodoru, tlenu, azotu i tlenku węgla (tabela 8), a więc cząsteczkom tych gazów dwuatomowych rzeczywiście należy przypisać pięć stopni swobody.



Rys. 94. Model cząstki dwuatomowej

Jeżeli przyjąć bardziej złożone (trzy i wieloatomowe) cząsteczki za niesymetryczne bryły sztywne, należy przypisać im sześć stopni swobody. Wówczas otrzymuje się ciepło molowe:

$$z = 6 \quad \left[\begin{array}{l} C_v = \frac{6}{2} R = 24,93 \cdot 10^3 \text{ J/kmol} \cdot \text{deg}, \\ C_p = \frac{8}{2} R = 33,24 \cdot 10^3 \text{ J/kmol} \cdot \text{deg}, \\ \kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{8}{6} = 1,33. \end{array} \right.$$

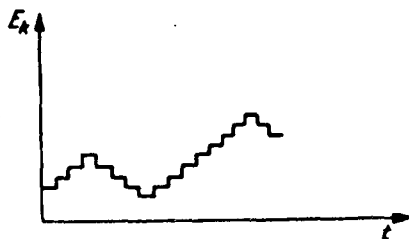
Wartości te są zbliżone do wartości doświadczalnych dla pary wodnej i metanu, natomiast dla tak złożonych cząsteczek jak C_2H_5CH i C_6H_6 otrzymuje się znacznie większe ciepło molowe. Cząsteczka w postaci bryły sztywnej nie może mieć więcej niż sześć stopni swobody, przeto dla cząsteczek złożonych, mających C_v większe od $25 \cdot 10^3 \text{ J/kmol} \cdot \text{deg}$, trzeba na równi ze stopniami swobody w ruchu postępowym i obrotowym uwzględnić jeszcze stopnie swobody w ruchu drgającym.



Przedstawiona tu teoria ciepła molowego, oparta w całości na pojęciach klasycznych, jest przybliżona. Z teorii tej wynika na przykład niezależność ciepła molowego gazów od temperatury. Doświadczenie tymczasem wykazuje, że w rzeczywistości ciepło molowe zależy od temperatury; ciepło molowe wszystkich substancji w niskich temperaturach jest mniejsze niż w wysokich.

Prawidłową teorię ciepła właściwego daje mechanika kwantowa.

Według pojęć klasycznych przypadająca na dowolny stopień swobody energia $\bar{E}_{ko}$ może zmieniać się w sposób ciągły. Według teorii kwantowej energia obrotu cząsteczek, a także energia ich drgań może zmieniać się tylko skokami; graficznie zmiany energii ruchu obrotowego lub drgającego w czasie t przedstawia krzywa schodkowa (rys. 95). Dla energii obrotu zwykłych cząstek dwuatomowych (azot, tlen) te schodki przedstawiają wielkość rzędu 10^{-22} J. Średnia energia przypadająca na jeden stopień swobody $\frac{1}{2} kT$ przy $T = 300^\circ K$ jest $\bar{E}_{ko} = 2,17 \cdot 10^{-21}$ J, wobec tego skoki energii obrotu cząsteczek w temperaturze pokojowej są małe w porównaniu ze średnią energią przypadającą na jeden stopień swobody. Dzięki temu można obliczać ciepło molowe z klasycznego punktu widzenia. W niskich temperaturach, gdy energia $\bar{E}_{ko}$ jest porównywalna z wielkością skoku energii, nie można stosować poglądów klasycznych.



Rys. 95. Zmiany energii obrotu (lub drgań) cząsteczki w zależności od czasu t

Okazuje się przy tym, że energia obrotu cząsteczek przestaje zmieniać się z temperaturą. Ostatecznie ciepło molowe wszystkich gazów w niskiej temperaturze dąży do wartości $C_v = \frac{3}{2} R$.

W bardzo niskiej temperaturze gaz krzepnie i zamienia się na ciało stałe. Ciepło właściwe ciał stałych dąży do zera, gdy temperatura zbliża się do zera bezwzględnego.

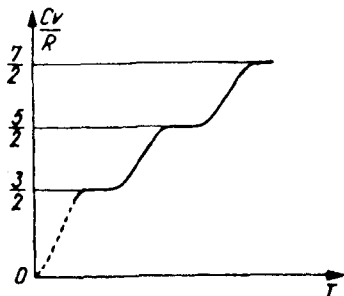
Jeżeli chodzi o energię drgań, to jej skoki są znacznie większe; dla nie bardzo złożonych cząsteczek są one rzędu $2 \cdot 10^{-20}$ J,



tj. w przybliżeniu 10 razy większe od średniej energii $\bar{E}_{ko}$ przypadającej na jeden stopień swobody w temperaturze pokojowej. Dzięki temu w temperaturze pokojowej można nie brać pod uwagę energii drgań, pojawi się ona dopiero w wysokich temperaturach.

Kwantowa teoria cząsteczek wykazuje bowiem, że w cząsteczkach istnieje tak zwana zerowa energia drgań, która nie zanika nawet w temperaturze zera bezwzględnego.

Jednak następny – po tym "zerowym" – poziom energii drgań leży o tyle wyżej, że trzeba go uwzględnić dopiero w bardzo wysokich temperaturach. Wobec tego, chociaż w niskich i średnich temperaturach zachodzą pewne drgania w cząsteczkach, to jednak nie zależą one od temperatury, a więc nie wpływają na ciepło właściwe. Dla cząsteczek złożonych skoki energii drgań bywają mniejsze i wówczas energia drgań cząsteczek przejawia się już w średnich temperaturach.



Rys. 96. Zależność ciepła molowego gazu dwuatomowego od temperatury

Na rysunku 96 przedstawiono zależność ciepła molowego gazów dwuatomowych od temperatury. W wysokich temperaturach odgrywają znaczną rolę drgania (przypadają na nie dwa stopnie swobody) i ciepło molowe $C_v = \frac{7}{2} R$, w średnich temperaturach $C_v = \frac{5}{2} R$ i w bardzo niskich temperaturach $C_v = \frac{3}{2} R$.

Przerywana część krzywej, dążąca do zera, przedstawia wykres ciepła molowego po zestaleniu gazu.

Przy obliczaniu zależności ciepła molowego gazów wieloatomowych od temperatury w bardzo wysokich temperaturach należy brać pod uwagę dysocjację cząsteczek. Na przykład przy dysocjacji cząsteczki dwuatomowej powstają dwa atomy, z których każdy ma trzy stopnie swobody. Przy całkowitej dysocjacji gaz dwuatomowy przekształci się w mieszaninę dwóch gazów jednoatomowych, których suma ciepła molowego równa się $\frac{6}{2} R$.



8.2.6. Zjawiska przenoszenia w gazach. Prawa i współczynniki w zjawiskach przenoszenia

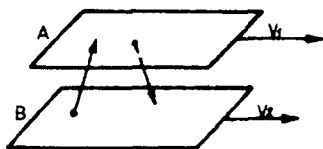
Beładność ruchu cieplnego cząsteczek gazu (ciągłe zde-
rzenia między nimi) doprowadza do stałego mieszania się
cząsteczek oraz zmiany ich prędkości i energii. Jeśli w
gazie istnieje przestrzenna niejednorodność gęstości, tempe-
ratury albo prędkości uporządkowanego przemieszczenia od-
dzielnych warstw gazu, to ruch cząsteczek wyrównuje te nie-
jednorodności. Przy tym w gazie pojawiają się specjalne
procesy, objęte ogólną nazwą zjawisk przenoszenia. Do tych
zjawisk należą przewodnictwo cieplne, tarcie wewnętrzne i
dyfuzja.

Przewodnictwo cieplne zachodzi wtedy, kiedy w gazie
istnieje różnica temperatur wywołana jakimiś przyczynami
zewnętrznymi. Cząsteczki gazu w różnych miejscach obję-
tości mają różne średnie energie kinetyczne. Dlatego przy
beładnym ruchu cieplnym cząsteczek występuje skierowane
przenoszenie energii. Cząsteczki, które z ogrzanych czę-
ści gazu przedostały się do chłodniejszych, oddają nad-
miar swojej energii otaczającym cząsteczkom. I odwrotnie,
wolno poruszające się cząsteczki, gdy przedostaną się z
chłodnych części do gorętszych, zwiększają swoją energię
na skutek zderzeń z cząsteczkami obdarzonymi dużymi prę-
dkościami.

Zjawisko tarcia wewnętrznego (lepkości) jest związane
z powstawaniem sił tarcia pomiędzy warstwami gazu (albo
cieczy - rozdział 7.6), przemieszczającymi się równolegle
jedne względem drugich z prędkościami różnymi co do wiel-
kości. Warstwa poruszająca się szybciej działa siłą
przyspieszającą na warstwę, która porusza się wolniej. I
odwrotnie, warstwa poruszająca się wolniej, opóźnia ruch
warstwy poruszającej się szybciej. Siły tarcia, które przy
tym powstają, są skierowane stycznie do powierzchni przyle-
gania warstw.



Z punktu widzenia kinetycznej teorii gazów przyczyną tarcia wewnętrznego jest nałożenie się uporządkowanego ruchu warstw gazu o różnych prędkościach $\vec{v}$ i bezładnego, cieplnego ruchu cząsteczek, którego intensywność zależy od temperatury.



Rys. 96. Cząsteczki gazu przechodzą z warstwy B do warstwy A

Dzięki ruchowi ciepinemu cząsteczki przechodzą z warstwy B /rys. 96/, która porusza się z prędkością $\vec{v}_2$, do warstwy A, która porusza się z prędkością $\vec{v}_1$. Przy tym cząsteczki z warstwy B "przenoszą" do warstwy A pęd $m\vec{v}_2$ swego uporządkowanego ruchu.

Jeżeli $\vec{v}_1 > \vec{v}_2$, to takie cząsteczki przy zderzeniach z cząsteczkami warstwy A przyspieszają swój uporządkowany ruch, a cząstki warstwy A- opóźniają. I odwrotnie, cząsteczki z warstwy A, poruszające się szybciej przechodzą do warstwy B przenosząc większe pędy $m\vec{v}_1$, a zderzenia między cząsteczkami powodują przyspieszenie uporządkowanego ruchu cząsteczek warstwy B.

Trzecie zjawisko przenoszenia - dyfuzja - polega na samorzutnym, wzajemnym przenikaniu i wymieszaniu się cząsteczek dwóch stykających się gazów, cieczy, a także ciał stałych. W gazach chemicznie czystych dyfuzja występuje wskutek niejednakowej gęstości w różnych częściach objętości gazu. W przypadku mieszaniny gazu przyczyną dyfuzji jest różnica koncentracji poszczególnych gazów w różnych częściach objętości mieszaniny.

Ogólnie, wszystkie zjawiska przenoszenia w gazach powstają w wyniku naruszenia całkowitego bezładu ruchu cząsteczek. Naruszenia te są wywołane kierunkowym działaniem na gaz: w przypadku dyfuzji powinna być wytworzona niejednorodność gęstości, w przypadku przewodnictwa cieplnego - niejednorodność temperatury, w przypadku tarcia wewnętrznego - uporządkowanie ruchu cząsteczek gazu z prędkościami niejednakowymi w różnych jego warstwach.



Powstawaniu zjawisk przenoszenia, związanemu z zakłóceniem całkowitego bezładu w ruchu cząsteczek towarzyszy zakłócenie maxwellowskiego rozkładu prędkości cząsteczek. Właśnie odchyleniami od prawa Maxwella wyjaśnia się skierowane przenoszenie masy, pędu albo energii w gazach.

Zbadanie zjawisk przenoszenia ma duże znaczenie, ponieważ zjawiska te pozwalają na drodze doświadczalnej wyznaczyć ważniejsze wielkości charakterystyczne cząsteczek, jak średnią długość drogi swobodnej, średnicę efektywną.

Średnia droga swobodna $\bar{\lambda}$ jest średnią odległością jaką przebywa cząsteczka prostoliniowo i jednostajnie między dwoma kolejnymi zderzeniami. Prawdopodobieństwo $dw(x)$, że cząsteczka przebędzie bez zderzenia drogą x a następnie zderzy się na nieskończenie małym odcinku dx drogi, wynosi:

$$dw(x) = e^{-n_0 \delta x} n_0 \delta dx,$$

gdzie: n_0 - liczba cząsteczek w jednostce objętości,

δ - przekrój czynny na zderzenie /gdy zderzają się cząsteczki o średnicach d , to kinetyczno-cząsteczkowy przekrój czynny na zderzenie $\delta = \pi d^2$./

Średnia droga swobodna $\bar{\lambda}$ jest równa:

$$\bar{\lambda} = \int_0^{\infty} x dw(x) = \int_0^{\infty} x e^{-n_0 \delta x} n_0 \delta dx = \frac{1}{n_0 \delta}.$$

Uwzględniając rozkład prędkości względnej zderzających się cząsteczek /średnia prędkość względna dwóch cząsteczek gazu jednorodnego $\bar{u}_{wzgl}$ jest $\sqrt{2}$ razy większa od średniej arytmetycznej prędkości $\bar{u}$ /, otrzymuje się:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} n_0 \delta} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n_0 d^2}, \quad (243a)$$

gdzie: $\delta = \pi d^2$ - traktuje się jako niezależne od $\bar{u}_{wzgl}$.



W przypadku danego gazu średnia droga swobodna jest odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia gazu p /przy $T = \text{const}/$:

$$p_1 \bar{\lambda}_1 = p_2 \bar{\lambda}_2 \quad ; \quad (243b)$$

wskaźniki 1 i 2 odpowiadają dwóm stanom gazu.

Doświadczalnie zostało stwierdzone, że przenoszenie masy substancji w zjawisku dyfuzji podlega prawu A. Ficka: masa gazu dM , która przenosi się w jednostce czasu ($dt = 1$) przez rozpatrywany wewnątrz gazu element powierzchni dS o polu jednostkowym, jest wprost proporcjonalna do prędkości zmiany gęstości gazu ρ na jednostce długości x w kierunku normalnej n do rozpatrywanej powierzchni

$$dM = -D \left(\frac{d\rho}{dx} \right) dS \cdot dt.$$

Jeżeli element powierzchni jest wybrany tak, że normalna n zgadza się z kierunkiem najszybszego zmniejszania się gęstości ρ , to $d\rho/dx$ liczbowo równa się gradientowi gęstości. Wielkość D nazywa się współczynnikiem dyfuzji – jest to wielkość fizyczna, liczbowo równa masie substancji przeniesionej przez jednostkową powierzchnię w jednostce czasu przy gradiencie gęstości równym jedności. W układzie jednostek SI współczynnik dyfuzji mierzy się w m^2/s .

Zgodnie z kinetyczną teorią gazów

$$D = \frac{1}{3} \frac{\bar{u}}{\sqrt{2} n_0 \sigma} = \frac{1}{3} \bar{u} \bar{\lambda}. \quad (243c)$$

Współczynnik dyfuzji jest odwrotnie proporcjonalny do ciśnienia gazu i wprost proporcjonalny do $\sqrt{T}$, jeśli stała jest objętość, oraz wprost proporcjonalny do $T^{3/2}$, jeśli stałe jest ciśnienie.

Zjawisko tarcia wewnętrzznego, jak wykazały doświadczenia podlega prawu Newtona:

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



gdzie: dF - jest to siła tarcia wewnętrznej działająca na element powierzchni warstwy dS ,

$\frac{dv}{dx}$ - zmiana prędkości ruchu warstw na jednostkę długości x w kierunku wewnętrznej normalnej do powierzchni warstwy.

Znak minus w ostatnim wzorze wskazuje, że siła $\overline{dF}$ ma kierunek przeciwny do kierunku pochodnej względem x wektora $\vec{v}$ prędkości ruchu gazu.

Wielkość η nazywa się współczynnikiem tarcia wewnętrznego albo lepkością dynamiczną, którą w układzie jednostek SI mierzy się w $N \cdot s / m^2$ albo w $kg / m \cdot s$.

Zgodnie z kinetyczną teorią gazów

$$\eta = \frac{1}{3} \bar{u} \varrho \bar{\lambda}, \quad (243d)$$

gdzie: ϱ - gęstość gazu,

$\bar{u}$ - średnia prędkość cząsteczek w ruchu cieplnym,

$\bar{\lambda}$ - średnia droga swobodna.

Współczynnik η nie zależy od gęstości gazu, gdyż $\bar{\lambda}$ jest odwrotnie proporcjonalne do ϱ /wzór 243b/. Ze wzrostem temperatury lepkość gazów rośnie proporcjonalnie do $\sqrt{T}$.

Zjawisko przewodnictwa ciepła występuje, gdy różne warstwy gazu mają różną temperaturę, czyli są obdarzone różną energią wewnętrzną. Proces przekazania energii wewnętrznej w postaci ciepła przebiega w ten sposób, że ilość ciepła dQ , przenoszona w czasie dt przez powierzchnię o polu dS jest wprost proporcjonalna do prędkości zmiany temperatury na jednostkę długości x w kierunku normalnej n do tej powierzchni.

$$dQ = -K \left(\frac{dT}{dx} \right) dS \, dt.$$

W tym wzorze K jest współczynnikiem przewodnictwa cieplnego, a znak minus oznacza, że energia przenosi się w kierunku malejącej temperatury. Współczynnik przewodnictwa cieplnego wskazuje, jaka ilość ciepła przenosi się przez jednostkową powierzchnię w jednostce czasu przy gradiencie



temperatury równym jednostce. W układzie jednostek SI współczynnik przewodnictwa cieplnego mierzy się w $J/m \cdot s \cdot K$.

Zgodnie z kinetyczną teorią gazów

$$K = \frac{1}{3} \bar{u} \bar{\lambda} \varrho c_v, \quad (243e)$$

gdzie: $\bar{u}$ - średnia prędkość cząsteczek w ruchu cieplnym,

$\bar{\lambda}$ - średnia droga swobodna,

ϱ - gęstość gazu,

c_v - ciepło właściwe gazu w stałej objętości.

Na podstawie doświadczalnego badania zjawisk przenoszenia w gazach chemicznie jednorodnych można ocenić wielkość "czynną" /efektywną/ średnic d cząsteczek. Z równania /243a/ otrzymuje się:

$$d = \left(\frac{1}{\sqrt{2} \bar{\lambda} n_0} \right)$$

Uwzględniając, że liczba cząsteczek w jednostce objętości gazu n_0 równa się stosunkowi gęstości ϱ do masy m jednej cząsteczki

$$n_0 = \frac{\varrho}{m} = \frac{\varrho N_A}{\mu},$$

gdzie: N_A - liczba Avogadra, μ - masa jednego kilomola gazu, dostaje się:

$$d = \left(\frac{\mu}{\sqrt{2} \cdot \bar{\lambda} \cdot N_A \cdot \varrho} \right)$$

Z drugiej strony, z równań /243d/ i /243e/ wynika, że

$$\bar{\lambda} \varrho = \frac{3}{2} \frac{K}{\bar{u} c_v} \quad \text{ i } \quad \bar{\lambda} \varrho = \frac{3\eta}{\bar{u}}.$$



Po podstawieniu tych wyrażeń do równania dla d , otrzymuje się:

$$d = \left(\frac{\bar{u} C_v}{3\sqrt{2} \pi N_A K} \right),$$

oraz

$$d = \left(\frac{\bar{u} \mu}{3\sqrt{2} \pi N_A \eta} \right),$$

gdzie: $C_v = \mu c_v$

Na podstawie wzorów /226/ i /242/

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\mu \pi}} \quad \text{ i } \quad C_v = \frac{z}{2} R,$$

gdzie: k - stała Boltzmann, z - liczba stopni swobody cząsteczek gazu.

W ten sposób ostatecznie otrzymuje się następujące wzory na "czynną" średnicę cząsteczek gazu:

$$d = \left(\frac{z \cdot \sqrt{R^3} \cdot \sqrt{T}}{3 N_A \sqrt{\mu \pi^3} \cdot K} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (243f)$$

oraz

$$d = \left(\frac{2 \sqrt{R \mu} \cdot \sqrt{T}}{3 N_A \sqrt{\pi^3} \cdot \eta} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (243g)$$

Wyznaczając doświadczalnie wartości współczynników przewodnictwa cieplnego albo tarcia wewnętrznego gazu przy różnych temperaturach, można ze wzorów /243f/ i /243g/ znaleźć średnicę "czynną" d jego cząsteczek.



8.3. Zjawiska cząsteczkowe w cieczech

8.3.1. Ciśnienie wewnętrzne cieczy

Na podstawie teorii kinetyczno - molekularnej tłumaczy się szereg zjawisk zachodzących w pobliżu powierzchni swobodnej cieczy.

Jak wiadomo, istnienie powierzchni swobodnej jest jedną z cech odróżniających ciecze od gazów. Gazy wykazują zdolność do nieograniczonego rozprzestrzeniania się, ciecze zaś w danej temperaturze i pod stałym ciśnieniem zajmują ściśle określone objętości. Te różnice własności związane są z różnymi wielkościami sił międzycząsteczkowych w cieczech i gazach.



Rys. 97. Zależność sił międzycząsteczkowych od odległości

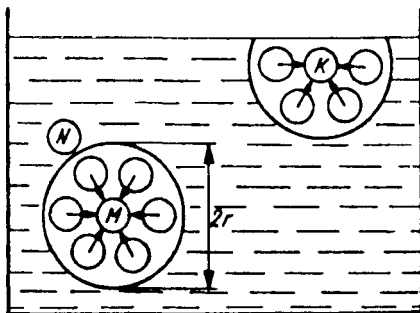
Zależność sił międzycząsteczkowych od odległości jest przedstawiona na rysunku 97. Gdy odległości cząstek są rzędu 1 nm, siły wzajemnego oddziaływania są znikome. Gdy odległości zmniejszają się do rzędu 0,1 nm, siły te są już znaczne. Dalszemu zmniejszaniu odległości odpowiada gwałtowny wzrost sił do maksimum, po czym siły maleją do zera, a przy dalszym zmniejszaniu odległości przekształcają się na siły odpychania. Odległości międzycząsteczkowe w cieczech są tego rzędu, że siły przyciągania międzycząsteczkowego są duże, natomiast w gazach te siły są nieznaczne.



Niech cząsteczka M znajduje się na pewnej głębokości pod powierzchnią swobodną cieczy (rys. 98), r oznacza maksymalną odległość, przy której jeszcze występuje wzajemne przyciąganie cząsteczek. Odległość tę nazywa się promieniem oddziaływania cząsteczkowego, a kulę o promieniu r - sferą oddziaływania cząsteczkowego.

Jeżeli cała sfera działania znajduje się pod powierzchnią swobodną cieczy, to wobec symetrii występowania cząsteczek w otoczeniu M wypadkowa siła działań międzycząsteczkowych na M równa się zeru.

Inaczej przedstawia się sprawa, jeżeli część sfery działania znajduje się poza powierzchnią swobodną cieczy. Takie warunki zachodzą w odniesieniu do cząstki K na rysunku 98. Symetria roz-



Rys. 98. Wewnątrz kuli określonej promieniem r ze środka cząsteczki M znajdują się wszystkie cząsteczki objęte działaniem cząstki M . Odległość r jest promieniem sfery działania

miejszczenia cząstek cieczy w sferze działania cząstki K jest zakłócona wobec nadmiaru cząstek w półkuli dolnej - cząsteczka K podlega sile wypadkowej skierowanej pionowo w dół. Siła ta usiłuje wciągnąć cząsteczkę K w głąb cieczy. Takiemu działaniu podlegają wszystkie cząsteczki znajdujące się na powierzchni swobodnej cieczy, jak również cząsteczki odsunięte od powierzchni swobodnej na odległość mniejszą od r .

Siła wypadkowa odniesiona do cząsteczek cieczy związanych z 1 metrem kwadratowym jej powierzchni swobodnej wyraża liczbowo wielkość tzw. ciśnienia wewnętrznego albo ciśnienia molekularnego cieczy. Ciśnienie to jest skierowane w głąb cieczy prostopadle do powierzchni swobodnej.

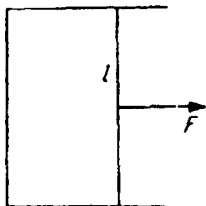
Wartości ciśnienia wewnętrznego w cieczach są olbrzymie, rzędu tysięcy atmosfer. Występowanie tak wielkich ciśnień wewnętrznych w cieczach tłumaczy ich małą ściśliwość. Zastosowanie

ciśnienia zewnętrznego rzędu kilka czy nawet kilkudziesięciu atmosfer ma minimalny wpływ na objętość cieczy, której powierzchnia już jest poddana działaniu ciśnień wewnętrznych rzędu tysięcy atmosfer.

8.3.2. Napięcie powierzchniowe cieczy

Omawiając zjawiska zachodzące na powierzchni swobodnej można posłużyć się analogią między warstwą powierzchniową cieczy i napiętą sprężystą błoną.

Siły przyciągania międzycząsteczkowego, istniejące w warstwie powierzchniowej, skierowane są do wewnątrz cieczy. Jeżeli na ciecz nie działają żadne inne siły, to powierzchnia znajduje się w położeniu równowagi wówczas, gdy siły te będą do niej prostopadłe. Wynika z tego, że masa cieczy, na którą nie działają siły zewnętrzne pod wpływem sił ciśnienia wewnętrznego, winna przybrać kształt kulisty. Powierzchnia kuli, jak wiadomo, ma najmniejsze pole spośród wszelkich kształtów geometrycznych powierzchni. Zatem zmianie kształtu powierzchni niesferycznej obejmującej daną masę cieczy na powierzchnię sferyczną towarzyszy zmniejszenie pola powierzchni, czyli działanie sił ciśnienia wewnętrznego, dążących do nadania cieczy kształtu kulistego, jest



analogiczne do działania rozciągniętej idącej do skurczenia się błonki cieczy. Ażeby rozciągnięta na ramce błonka mogła pozostać w równowadze, trzeba do jej brzegu przyłożyć siłę F styczną do powierzchni cieczy (rys. 99), nazywaną siłą napięcia powierzchniowego.

Rys.99. Na ramce z drutu rozpięta jest cienka błonka cieczy

Siła ta jest tym większa, im większa jest długość brzegu l błonki:

$$F = \delta l. \quad (244)$$

Współczynnik δ nazywa się napięciem powierzchniowym.

Ze wzoru (244) wynika, że wartość liczbowa współczynnika napięcia powierzchniowego jest równa sile działającej na jednostkę



długości otwodu, ograniczającego powierzchnię cieczy. Ta siła jest spowodowana przyciąganiem wzajemnym między cząsteczkami warstwy powierzchniowej, dlatego jest skierowana wzdłuż stycznej do powierzchni cieczy i jest prostopadła do otwodu. W układzie jednostek SI miarą napięcia powierzchniowego jest N/m, a w układzie CGS - dyna/cm.

Współczynnik napięcia powierzchniowego δ zależy od składu chemicznego cieczy i jej temperatury. Przy wzroście temperatury, δ zmniejsza się osiągając zerow temperaturze krytycznej (patrz 10.4).

Napięcie powierzchniowe można zdefiniować jeszcze inaczej. W tym celu należy obliczyć pracę, którą wykonuje się, aby powiększyć pole błonki o ΔA . Niech pod wpływem siły F granica błonki (rys. 100) ulegnie równoległemu przesunięciu o długość Δs . Praca wykonana wyniesie:

$$\Delta L = F \cdot \Delta s,$$

ale według (244) $F = \delta \cdot l$, stąd:

$$\Delta L = \delta \cdot l \cdot \Delta s.$$

Iloczyn $l \cdot \Delta s$ równy jest przyrostowi pola błonki ΔA , wobec czego:

$$\Delta L = \delta \cdot \Delta A.$$

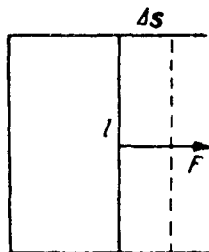
Praca ta zostaje zużyta na przyrost energii błonki ΔE , a więc:

$$\Delta E = \delta \cdot \Delta A$$

lub

$$\delta = \frac{\Delta E}{\Delta A}. \quad (245)$$

Energia ΔE jest tą częścią energii wewnętrznej błonki, którą można zamienić na pracę. Ta część energii nosi w termodynamice nazwę energii swobodnej.

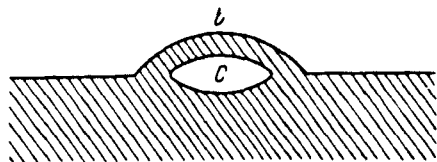


Rys.100. Pod wpływem siły F powierzchnia błonki powiększyła się o ΔA



Z równania (245) otrzymuje się więc następujące określenie napięcia powierzchniowego: napięcie powierzchniowe δ jest równe liczbowo stosunkowi zmiany powierzchniowej energii swobodnej do zmiany pola powierzchni tej błonki.

Napięcie powierzchniowe wyjaśnia wiele charakterystycznych zjawisk stanu ciekłego substancji, np. powstawanie kropli podczas wypływu cieczy przez mały otwór, powstawanie piany itd. Wyobraźmy sobie pęcherz powietrzny C wypływający na powierzchnię cieczy (rys. 101). Gdy dotrze on do powierzchni, wówczas zaczy-



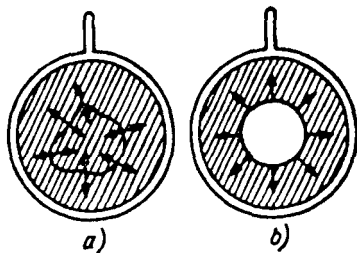
Rys. 101. Pęcherz powietrzny pod powierzchnią cieczy

na unosić nad sobą warstwę cieczy o kształcie kopuły. Jeżeli pęcherz powietrza jest dostatecznie mały, to nie będzie on mógł przerwać warstwy powierzchniowej i pozostanie pod powierzchnią cieczy. Skupisko wielkiej ilości takich pęcherzyków tworzy pianę.

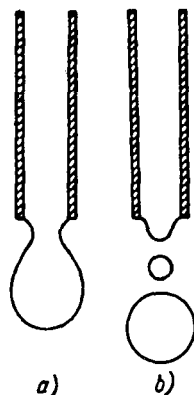
Wiadomo ogólnie, że z wody mydlanej powstają bardzo łatwo cienkie błonki, chociaż napięcie powierzchniowe wody mydlanej ($45 \cdot 10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}}$) jest znacznie mniejsze od napięcia powierzchniowego czystej wody ($73 \cdot 10^{-3} \frac{\text{N}}{\text{m}}$). Takie zachowanie się wody mydlanej przypisuje się dużej lepkości, dzięki której ścieka ona pod wpływem sił ciężkości wolniej niż czysta woda i wobec tego utrzymuje się łatwiej między warstwami powierzchniowymi. Zjawiska napięcia powierzchniowego występują bardzo wyraźnie w cienkich błonkach, ponieważ powierzchnia ich jest bardzo duża, a masa cieczy zawartej między powierzchniami jest mała. Cienka błonka mydlana jest bardzo podobna do rozciągniętej błonki gumowej i nadaje się do pokazów zjawisk napięcia powierzchniowego. Na przykład, na pętli z drutu można uformować błonkę mydlaną (rys. 102), jeżeli na powierzchni takiej błonki umieści się pętelkę z nitki, to pętelka zachowa przypadkowy kształt jaki miała w pierwszym momencie. Na każdy odcinek nici działają z obu jej stron równe i przeciwnie skierowane siły, które się równoważą.



Jeżeli jednak przebije się część błonki znajdującej się wewnątrz pętelki nie poruszywszy pozostałej części błonki, to wspomniane wyżej siły nie będą się już równoważyć i część zewnętrzna błonki rozciągnie pętлкę, nadając jej kształt okrągły (rys. 102 b).



Rys. 102. Niciana pętelka przybiera kształt kolisty pod wpływem sił wybieranych przez błonkę mydlaną



Rys. 103. Powstawanie kropli

Na zakończenie omówione będzie formowanie się kropli podczas powolnego wyciekania cieczy z pionowej rurki. Napięcie powierzchniowe nie pozwoli na natychmiastowe wylanie się cieczy z rurki. W miarę wypływu cieczy błonka powierzchniowa kropli przewęża się (rys. 103a), a następnie w miejscu przewężenia ulega rozzerwaniu; z dolnej części cieczy formuje się główna kropla spadająca, a przewężenie przekształca się w małą dodatkową kroplę, (rys. 103b). Jeżeli otwór jest bardzo mały, a ciśnienie wywierane przez pozostałą w rurce część cieczy niedostateczne, kropla może się w ogóle nie oderwać. Napięcie powierzchniowe jest przyczyną tego, że ciecz nie przecieka przez powierzchnię drobnej siatki, np. przez powierzchnię parasola lub tkaninę namiotu.



8.3.3. Zależność ciśnienia wewnętrznego (molekularnego) od kształtu powierzchni swobodnej

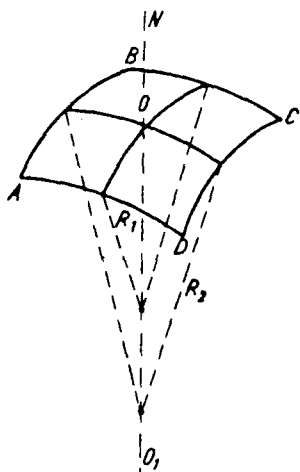
Podczas omawiania własności warstwy powierzchniowej cieczy wprowadzone zostało pojęcie ciśnienia wewnętrznego (molekularnego) cieczy. Nasuwa się pytanie, czy wielkość tego ciśnienia jest zależna od kształtu powierzchni swobodnej?

Na początku ubiegłego stulecia Laplace podał teorię i wzory określające wielkość ciśnienia wewnętrznego w zależności od krzywizny powierzchni. Niech ciśnienie wewnętrznego na płaskiej powierzchni swobodnej będzie p_0 ; według Laplace'a ciśnienie wewnętrzne p na zakrzywionej (wklęsłej lub wypukłej) powierzchni cieczy można wyrazić wzorem:

$$p = p_0 + \delta \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (246)$$

gdzie: δ - współczynnik napięcia powierzchniowego,

R_1 i R_2 - główne promienie krzywizny danej powierzchni.



Rys. 104. Wyznaczanie głównych promieni krzywizny danej powierzchni

Główne promienie krzywizny określa się następująco: niech ABCD (rys. 104) przedstawia część powierzchni zakrzywionej. W punkcie O tej powierzchni wystawiona jest normalna ON. Przez tę normalną można poprowadzić nieskończenie wiele par płaszczyzn przecięcia, wzajemnie do siebie prostopadłych. Każdej z płaszczyzn przecięcia odpowiada na powierzchni badanej pewna krzywa o określonym promieniu krzywizny. Można tak dobrać parę płaszczyzn przecięcia, aby wspomniane promienie krzywizny miały wartości ekstremalne: jeden - wartość największą, drugi - wartość najmniejszą.

Takie promienie krzywizny nazywa się głównymi promieniami krzywizny danej powierzchni.



Łatwo sprawdzić, że dla powierzchni płaskiej ($R_1 = R_2 = \infty$) wzór Laplace'a redukuje się do wyrażenia:

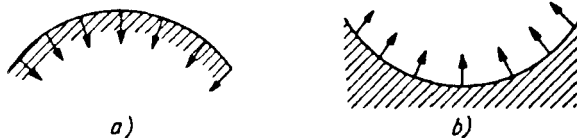
$$P = P_0.$$

Na powierzchni wypukłej oba promienie krzywizny są dodatnie, czyli:

$$P > P_0.$$

Ciśnienie wewnętrzne wywierane przez powierzchnię wypukłą jest większe od ciśnienia wywieranego przez powierzchnię płaską. Innymi słowy, od strony wypukłej powierzchni swobodnej działa na ciecz dodatkowe ciśnienie wewnętrzne (rys. 105a) równe:

$$\delta \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$



Rys. 105. Działanie zakrzywionej powierzchni cieczy

Dla powierzchni wklęsłej obserwuje się sytuację odwrotną, gdyż oba promienie krzywizn są ujemne, a więc:

$$P < P_0,$$

czyli od wklęsłej strony powierzchni swobodnej ciecz jest poddana ciśnieniu skierowanemu od cieczy na zewnątrz (rys. 105b). W przypadku szczególnym, gdy badana powierzchnia jest kulista $R_1 = R_2 = R$:

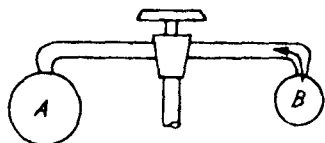
$$P = P_0 + \frac{2\delta}{R}, \quad (247)$$

czyli wartość dodatkowego ciśnienia $\left(\frac{2\delta}{R}\right)$ wywieranego przez powierzchnię kulistą jest wprost proporcjonalne do napięcia powierzchniowego δ i odwrotnie proporcjonalna do promienia krzy-



wizny R . Im bardziej powierzchnia jest zakrzywiona, tym mniejszy jest jej promień R i tym większe jest ciśnienie dodatkowe.

Występowanie pod wygiętą powierzchnią dodatkowego ciśnienia powoduje, że wewnątrz bańki mydlanej panuje większe ciśnienie niż na zewnątrz. Różnica między ciśnieniem powietrza wewnątrz i na zewnątrz bańki jest tym większa im mniejszy jest promień bańki. Można to zademonstrować przez wydęcie na końcach rurki



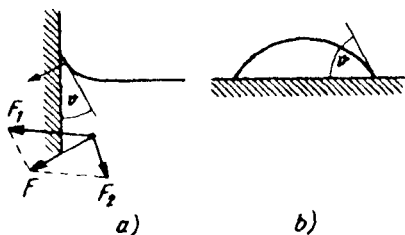
Rys. 106. Powietrze przepływa z pęcherzyka mniejszego od większego

(rys. 106) dwóch mydlanych pęcherzyków A i B o różnych promieniach. Nastąpi przepływ powietrza przez rurkę z mniejszego pęcherzyka B (większe ciśnienie) do większego A (mniejsze ciśnienie), przy czym pęcherzyk A będzie się powiększał, a pęcherzyk B będzie malał aż do zupełnego zaniku.

8.3.4. Zjawiska występujące na granicy między cieczą i ciałem stałym

W przypadku zetknięcia się cieczy z ciałem stałym należy uwzględnić zarówno siły, jakie wywierają wzajemnie na siebie cząsteczki cieczy, jak i siły, jakie wywierają na siebie cząsteczki cieczy i ciała stałego. Możliwe są tu dwa przypadki:

1. Gdy siły wywierane przez cząsteczki ciała stałego na bliskie cząsteczki cieczy są bardzo duże, również duża będzie ich wypadkowa F_1 (rys. 107a). Siły wywierane na rozpatrywaną cząsteczkę przez otaczającą ją cząsteczki cieczy dają wypadkową F_2 znacznie mniej-

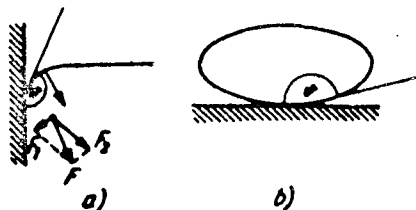


Rys. 107. Kąt graniczny cieczy zwilżającej

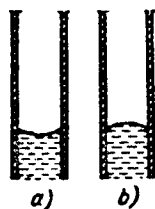
szą od F_1 . W rezultacie wypadkowa F sił F_1 i F_2 (rys. 107a) jest skierowana ku ścianie i tym więcej nachylona do poziomu, im bliżej ściany cząsteczka się znajduje. W tym przypadku zachodzi zwilżanie ciała stałego przez ciecz.

Kąt ϑ utworzony przez styczne do powierzchni cieczy i do powierzchni ciała stałego nosi nazwę kąta granicznego. Gdy zachodzi zwilżanie, kąt graniczny jest ostry, czyli $\vartheta < \frac{\pi}{2}$. Zwilżanie jest zupełne, gdy $\vartheta = 0$.

Na rysunku 107a pokazany jest kształt powierzchni cieczy zwilżającej przy prostopadłej ścianie ciała stałego, a na rysunku 107b pokazana jest kropla cieczy zwilżającej znajdującej się na powierzchni poziomej.



Rys. 108. Kąt graniczny cieczy nie zwilżającej



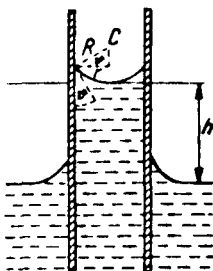
Rys. 109. Kształt menisków: a) cieczy zwilżającej, b) cieczy nie zwilżającej

2. Gdy siły działające między cząsteczkami cieczy są większe od sił działających między cząsteczkami ciała stałego i cieczy, mamy przypadek przedstawiony na rysunku 108a. Siła F_1 jest mała, F_2 - znaczna. Wypadkowa F tych sił jest odchylona od ścianki, powierzchnia cieczy przy ścianie staje się wypukła, kąt ϑ jest kątem rozwartym: $\vartheta > \frac{\pi}{2}$. Niezwilżanie jest zupełne, gdy $\vartheta = \pi$. Kropla cieczy nie zwilżającej położona na powierzchni poziomej przybierze kształt spłaszczonej kuli (rys. 108b). Ta sama ciecz może zwilżać pewne ciała stałe, a nie zwilżać innych. Na przykład woda ma zdolność zwilżania praktycznie zupełnego czystej powierzchni szkła, a nie zwilża parafiny. Rtęć nie zwilża szkła, a zwilża czystą powierzchnię żelaza itd.

Powierzchnia cieczy zwilżającej, która znajduje się w wąskiej rurce cylindrycznej, przyjmuje kształt wklęsły (rys. 109a) a powierzchnia cieczy nie zwilżającej - wypukły (rys. 109b). Takie wygięte powierzchnie cieczy nazywają się meniskami.



Wąską rurkę zanurzamy jednym z końców w cieczy znajdującej się w naczyniu o dużej średnicy. Jeśli ciecz zwilża materiał, z którego wykonana jest rurka, wówczas menisk cieczy znajdującej się w rurce jest wklęsły i gdy rurka ma przekrój kołowy, stanowi on w przybliżeniu część powierzchni kulistej (rys. 110).



Rys. 110. Podnoszenie się cieczy zwilżającej w rurce włoskowatej

Pod wklęsłą powierzchnią cieczy wystąpi dodatkowe ciśnienie ujemne (wzór 247):

$$\Delta p = \frac{2\delta}{R},$$

gdzie: R - jest to promień krzywizny powierzchni cieczy,

δ - napięcie powierzchniowe.

Ponieważ pod płaską powierzchnią cieczy w naczyniu o dużej średnicy dodatkowe ciśnienie nie występuje, to ciecz w wąskiej rurce podniesie się na taką wysokość h , przy której ciśnienie słupa cieczy zrównoważy ciśnienie Δp . Ciśnienie wywierane przez słup cieczy o wysokości h równa się ρgh , gdzie ρ oznacza gęstość cieczy, g - przyspieszenie ziemskie, stąd warunek równowagi można przedstawić następującym równaniem:

$$\frac{2\delta}{R} = \rho gh. \quad (248)$$

Oznaczając przez r promień rurki, przez ψ - kąt graniczny, z rysunku 110 otrzymuje się:

$$R = \frac{r}{\cos \psi}.$$

Uwzględniając powyższe we wzorze (248) znajduje się h :

$$h = \frac{2\delta \cos \psi}{r \rho g}. \quad (249)$$

Ze wzoru (249) widać, że wysokość podniesienia się cieczy h jest tym większa, im mniejszy jest promień r , tzn. im węższa jest rurka. W ten sposób staje się jasne, dlaczego w bardzo wąskich rurkach ciecz zwilżająca podnosi się szczególnie wysoko.

Takie bardzo wąskie rurki noszą nazwę kapilarnych. Określenie to pochodzi od łacińskiego słowa "capillus", co znaczy włos. Zjawisko zmiany wysokości powierzchni swobodnej cieczy w wąskich rurkach nazywa się włoskowatością.

Dla danego promienia rurki kapilarnej r podniesienie się poziomu cieczy jest tym większe, im napięcie powierzchniowe δ jest większe, im silniejsze jest zwilżanie (im mniejszy jest kąt graniczny ϑ) i im mniejsza jest gęstość cieczy ρ . Przy zwilżaniu zupełnym ($\vartheta = 0$), wzór (249) przybiera następującą postać:

$$h = \frac{2 \delta}{r \rho g} . \quad (250)$$

Wzór (250) można zastosować do wyznaczania napięcia powierzchniowego δ . W tym celu należy wybrać materiał, dla którego zwilżanie lub niezwilżanie jest zupełne. Znając promień rurki r , gęstość cieczy ρ i zmierzwszy wysokość h wzniesienia lub obniżenia cieczy znajduje się napięcie powierzchniowe:

$$\delta = \frac{h r \rho g}{2} .$$

Zjawiska włoskowatości odgrywają bardzo ważną rolę w przyrodzie i w życiu praktycznym. Wsiąkanie wody w ziemię i w wszelkiego rodzaju materiały porowate zachodzi dzięki włoskowatości.

W technice na zjawisku zwilżania i niezwilżania jest oparta tak zwana flotacja. Proces flotacji polega na rozbijaniu w cieczy zmielonej mieszaniny rudy oraz skały macierzystej. Do przeprowadzenia procesu należy wybrać taką ciecz, która zwilża rudę, a nie zwilża "jałowej" skały. Przepuszczone przez ciecz pęcherzyki powietrza osiadają na nie zwilżonych przez ciecz ziarenkach skały i powodują ich wypływanie na powierzchnię cieczy; zwilżone ziarenka rudy opadają na dno. W ten sposób przeprowadza się oddzielnie rudy od "jałowej" skały.



9. ZMIANY STANU SKUPIENIA

9.1. Zjawisko topnienia i krzepnięcia

Jak wiadomo, ciała stałe przy dostatecznym ogrzaniu przechodzą ze stanu stałego w stan ciekły. Znany powszechnie tego przykładem jest topnienie lodu.

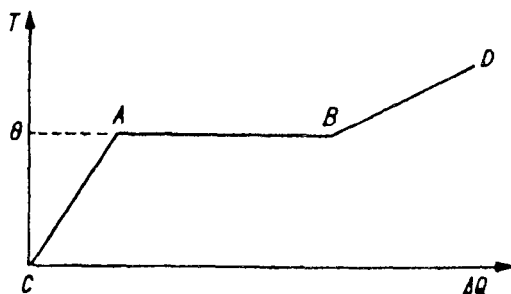
Niektóre ciała przechodzą powoli ze stanu stałego w stan ciekły, mięknać stopniowo, tak że w pewnej temperaturze T_1 ciało jest stałe, w innej, wyższej - T_2 - ciekłe. Własność taką mają ciała tzw. bezpostaciowe, nie posiadające budowy krystalicznej, np. szkło, воск, lak, żywice. Natomiast ciała o budowie krystalicznej, jak lód, metale mają tę własność, że proces topnienia rozpoczyna się dopiero wtedy, gdy zostaje osiągnięta temperatura ściśle określona, charakterystyczna dla danego ciała krystalicznego pod danym ciśnieniem. Temperaturę tę nazywa się temperaturą topnienia. Od chwili osiągnięcia temperatury topnienia, mimo ciągłego doprowadzania ciepła, temperatura ciała nie ulega zmianie. Energia doprowadzona z zewnątrz w postaci ciepła wywołuje zmianę budowy wewnętrznej powodując zanik sieci krystalicznej. Gdy całe ciało ulegnie stopnieniu, następuje dalszy wzrost temperatury przy ciągłym doprowadzaniu ciepła. Zależność temperatury od ilości doprowadzonego ciepła w ciele krystalicznym charakteryzuje wykres (rys. 111).

Odcinek prostoliniowy AB odpowiada przebiegowi procesu topnienia w stałej temperaturze topnienia θ . Odcinek CA odpowiada ogrzewaniu ciała stałego, odcinek BD - ogrzewaniu cieczy. Bardziej stromy przebieg odcinka AC przypomina o tym, że ciała w postaci stałej mają na ogół mniejsze ciepło właściwe niż powstające z nich ciecze.

Podczas odbierania ciepła od ciała ciekłego przechodzi się przez te same punkty wykresu tylko w odwrotnej kolejności, a mianowicie przez D, B, A do C. Tym razem odcinek BA odpowiadać będzie procesowi krzepnięcia.



Ogrzanie do temperatury topnienia nie wystarcza do wywołania procesu topnienia. Konieczne jest dalsze doprowadzanie ciepła.



Rys. 111. Zależność temperatury od ilości doprowadzonego ciepła dla ciała krystalicznego

Ilość ciepła potrzebna do stopienia m kilogramów danego ciała stałego doprowadzonego już do temperatury topnienia jest proporcjonalna do jego masy:

$$\Delta Q = L_t \cdot m. \quad (251)$$

Współczynnik proporcjonalności L_t nazywa się ciepłem właściwym topnienia lub po prostu ciepłem topnienia danego ciała.

Jak widać z równania (251) ciepło topnienia wyraża liczbowo ilość ciepła potrzebnego do zamiany 1 kg ciała stałego w temperaturze topnienia na 1 kg cieczy o tej samej temperaturze. Ponieważ jednostką ilości ciepła w układzie SI jest dżul (J), zatem ciepło topnienia w tym układzie jednostek należy wyrażać w J/kg.

9.2 Zależność temperatury topnienia od ciśnienia

Temperatura topnienia θ zależy od ciśnienia, przy którym zachodzi przemiana ciała stałego w ciecz. Zmiana ciśnienia, o dp powoduje zmianę temperatury przemiany o $d\theta$. Zależność temperatury topnienia opisuje równanie Clapeyrona-Clausiusa

$$\frac{d\theta}{dp} = \frac{\theta(v_c - v_s)}{L_t}, \quad (251a)$$



gdzie: v_c i v_s - objętości właściwe cieczy i ciała stałego,
 L_t - ciepło właściwe topnienia.

Topnienie substancji z reguły prowadzi do zmniejszenia jej gęstości i zwiększenia objętości właściwej (objętości zajmowanej przez jednostkę masy substancji). Dlatego zwykle $(v_c - v_s) > 0$, a ponieważ $L_t > 0$, więc $d\theta/dp > 0$ tzn przy zwiększaniu ciśnienia temperatura topnienia wzrasta. Na przykład wzrost ciśnienia od 1 atm do 500 atm powoduje wzrost temperatury topnienia cynku mniej więcej o 1 stopień. Ta sama zmiana ciśnienia zastosowana do fosforu daje wzrost temperatury około 15 stopni.

Dla nielicznych ciał, których temperatury topnienia maleją ze wzrostem ciśnienia należy lód, żelazo lane, stop czcionkowy. Dla tych substancji $(v_c - v_s) < 0$ i odpowiednio $d\theta/dp < 0$. Tabela 9 podaje zmiany temperatury topnienia lodu i cyny w zależności od ciśnienia.

T a b e l a 9

Zależność temperatury topnienia od ciśnienia

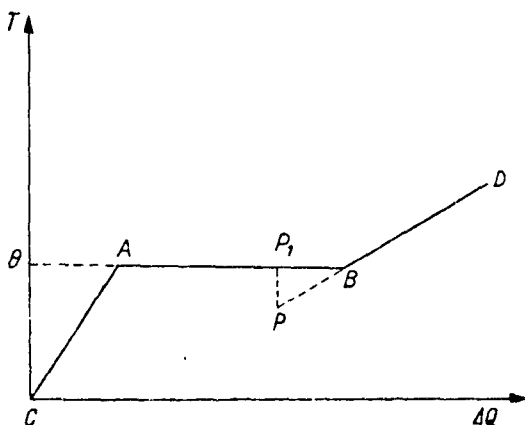
Lód		Cyna	
Ciśnienia w $N/m^2 \cdot 10^4$	Temperatura topnienia w $^{\circ}K$	Ciśnienie w $N/m^2 \cdot 10^4$	Temperatura topnienia w $^{\circ}K$
10	273,15	10	504,65
3360	270,65	4900	505,55
6150	268,15	12550	507,55
11550	263,15	23000	509,95
22000	251,05	31250	561,35

Z tabeli tej wynika bezpośrednio, że zwiększenie ciśnienia na powierzchnię lodu może spowodować jego topnienie nawet wtedy, gdy otoczenie ma temperaturę niższą od $273,15^{\circ}K$. Średnio, zwiększenie ciśnienia o 1 atm obniża temperaturę topnienia lodu o $7 \cdot 10^{-3}^{\circ}K$, czyli do obniżenia temperatury topnienia lodu o 1 stopień trzeba powiększyć ciśnienie w przybliżeniu o 130 atm.

9.3. Przechłodzenie cieczy

Przy omawianiu krzepnięcia należy wspomnieć o tym, że niekiedy przy oziębianiu można otrzymać ciało w stanie ciekłym po-

niżej temperatury krzepnięcia. Osiąga się to stosując stopniowo bardzo powolne oziębianie cieczy bez mechanicznych wstrząsów. Uzyskuje się w ten sposób ciecz tzw. przechłodzoną. Jest to stan raczej wyjątkowy, stan przekroczenia warunków równowagi w cieczy. Wystarczy do takiej cieczy przechłodzonej wrzucić kryształek ciała stałego, by wywołać gwałtowne krzepnięcie, np. tworzenie się lodu w wodzie przechłodzonej. Linia kreskowana BP na rysunku 112 odnosi się do wody przechłodzonej. W chwili, gdy stan wody jest określony współrzędnymi, np. punktu P, należy wrzucić do wody kawałek lodu, który będzie stanowił tzw. zarodek krystalizacyjny. Niezwłocznie po wrzuceniu lodu rozpocznie się gwałtowne krzepnięcie wody. Towarzyszyć temu będzie wzrost temperatury do $273,15^{\circ}\text{K}$ (na wykresie odcinek PP_1).



Rys. 112. Stosując stopniowe, bardzo powolne oziębianie cieczy bez mechanicznych wstrząsów uzyskuje się ciecz tzw. przechłodzoną. Linia kreskowana BP odnosi się do cieczy przechłodzonej

W doświadczeniach z naftaliną lub tiosiarczanem sodu można łatwo demonstrować występowanie stanu przechłodzenia cieczy i gwałtowny wzrost temperatury do temperatury krzepnięcia po wrzuceniu zarodka krystalizacyjnego.



9.4 Zjawisko parowania i skraplania. Ciepło właściwe parowania i skraplania

Proces parowania cieczy polega na jej przejściu ze stanu ciekłego w stan gazowy. Rozpatrzmy ten proces z punktu widzenia teorii kinetyczno - molekularnej.

Wiadomo, że w wyniku działania sił międzycząsteczkowych, tzw. sił spójności, na cząsteczkę znajdującą się w warstwie powierzchniowej cieczy działa siła skierowana od powierzchni w głąb cieczy. Aby cząsteczka taka mogła opuścić ciecz, jej energia kinetyczna musi być większa od pracy potrzebnej na pokonanie sił spójności. Ponadto proces parowania związany jest ze znaczną zmianą objętości danego ciała. Wiadomo jednak, że, aby zwiększyć objętość dowolnego ciała o ΔV , należy wykonać pracę $p \cdot \Delta V$ przeciw siłom ciśnienia zewnętrznego p . Ogólnie więc, parowanie związane jest z utratą energii cieczy na pokonanie sił spójności i ciśnienia zewnętrznego.

Jeśli średnia energia kinetyczna przypadająca na jedną cząsteczkę cieczy jest E_k , to energia chwilowa poszczególnych cząsteczek będzie się wahać w przedziale od zera do dużo większych od E_k . Pewna ilość cząsteczek zawsze będzie posiadać energię wystarczającą do opuszczania cieczy (do wyparowania), ale tylko te z nich przejdą w stan pary, których prędkości mają dostatecznie dużą składową w kierunku powierzchni cieczy i znajdują się tak blisko niej, że w czasie ruchu nie tracą swej energii w zderzeniach z innymi cząsteczkami. Widać stąd, że wyjście z cieczy każdej cząsteczki związane jest ze zmniejszeniem się średniej energii kinetycznej pozostałych cząsteczek, co jest równoważne z ubytkiem energii cieplnej zawartej w cieczy.

Jeśli więc ciecz paruje, to albo obniża się jej temperatura, albo przy stałej temperaturze niezbędne jest ciągle dostarczanie ciepła.



Ilość ciepła ΔQ , którą należy dostarczyć dla wyparowania pewnej masy m cieczy ogrzanej do temperatury wrzenia jest wprost proporcjonalna do tej masy:

$$\Delta Q = L_p \cdot m. \quad (252)$$

Współczynnik proporcjonalności L_p jest różny dla różnych cieczy i nosi nazwę ciepła właściwego parowania lub po prostu ciepła parowania.

Ze wzoru (252) widać, że ciepło parowania jest liczbowo równe ilości ciepła, którą należy dostarczyć jednemu kilogramowi cieczy doprowadzonej do stanu wrzenia, aby zamienić tę ciecz w parę bez zmiany temperatury. Jednostką ciepła parowania jest J/kg (dżul na kilogram).

Oczywiście, skraplanie musi być związane z oddawaniem ciepła. Ciepło właściwe skraplania, które mierzy się stosunkiem ciepła oddanego przez parę w procesie skraplania w stałej temperaturze do masy skroplonej pary, musi być bezwzględnie równe ciepłu parowania. Wynika to z zasady zachowania energii.

Ciepło właściwe parowania maleje przy wzroście temperatury wrzenia i jest równe zeru w temperaturze krytycznej (rozdział 10.4).

W tabeli 9a podane są wartości L_p dla wody w zależności od temperatury wrzenia.

T a b e l a 9a

Ciepło właściwe parowania wody L_p

w zależności od temperatury T wrzenia

$T[^\circ\text{K}]$	373	423	473	523	573	623	647
$L_p \left[\frac{\text{J}}{\text{kg}} \right]$	$2,26 \cdot 10^6$	$2,11 \cdot 10^6$	$1,94 \cdot 10^6$	$1,71 \cdot 10^6$	$1,40 \cdot 10^6$	$8,92 \cdot 10^5$	$1,15 \cdot 10^5$



Wartości numeryczne ciepła właściwego parowania oraz niektórych stałych cieplnych innych ciał zawiera tabela 10

T a b e l a 10

Stałe cieplne niektórych ciał w układzie międzynarodowym

Substancja	Ciepło właściwe $\cdot 10^3 [\text{J/kg} \cdot ^\circ\text{K}]$	Ciepło właściwe topnien. $\cdot 10^3 [\text{J/kg}]$	Ciepło właściwe parowan $\cdot 10^3 [\text{J/kg}]$
alkohol metylowy	2,5	68,642	1099,949
alkohol etylowy	2,4	120,889	853,842
cynk	0,387	117,738	
glin	0,910	321,446	
lód	2,1	333,626	
miedź	0,39	175,791	
mosiądz	0,39	175,791	
nikiel	0,457	308,890	
ołów	0,128	23,773	
platyna	0,135	113,845	
rtęć /293°K/	0,140	11,803	295,496
srebro	0,23	88,188	
stal	0,449	23,020	
woda /288,16°K/	4,1868	333,626	2258,286
		/273°K/	
woda /293°K/	4,1809	-	
złoto	0,13	66,131	
żelazo	0,473	23,020	

9.5 Wrzenie cieczy

Wrzenie tym się różni od zwykłego parowania, że para wytwarza się nie tylko na powierzchni cieczy, lecz także w jej wnętrzu w postaci pary nasyconej.



Parą nasyconą nazywa się parę znajdującą się w stanie równowagi dynamicznej z cieczą.

Jeśli na głębokości h pod powierzchnią cieczy znajduje się pęcherzyk pary, który nie zmienia swej objętości, to ciśnienie wewnątrz niego musi być zrównoważone sumą ciśnień zewnętrznych, tzn. ciśnieniem atmosferycznym (jeśli przestrzeń nad cieczą połączona jest z atmosferą), hydrostatycznym i ciśnieniem pochodzącym od sił napięcia powierzchniowego. Tak więc ciśnienie pary nasyconej w pęcherzyku będzie:

$$p = b + h \rho g + p_{\sigma}, \quad (253)$$

gdzie: b - ciśnienie atmosferyczne,

$h \rho g$ - ciśnienie hydrostatyczne słupa cieczy o gęstości ρ i wysokości h ,

p_{σ} - ciśnienie pochodzące od sił napięcia powierzchniowego:

$$p_{\sigma} = \frac{2\sigma}{R},$$

gdzie: σ - współczynnik napięcia powierzchniowego,

R - promień pęcherzyka.

Dwa ostatnie równania wyjaśniają fakt, że pęcherzyki pary powstają we wrzącej cieczy przy ściankach naczynia, gdzie przylegają bardzo małe pęcherzyki gazów. Jeśli ścianki naczynia pozbawione są tych pęcherzyków, może nastąpić przegrzanie cieczy i wrzenie wybuchowe. Aby zapobiec przegrzewaniu, dosypuje się do cieczy drobno tłuczonej porcelany lub innej nierozpuszczalnej substancji, bogatej w pęcherzyki gazów. Innym sposobem zapobiegania przegrzaniu stosowanym w przypadku, gdy wrzenie następuje pod ciśnieniem niższym od ciśnienia zewnętrznego, jest wprowadzanie do wrzącej cieczy drobnych pęcherzyków gazu przez rurkę kapilarną.

Ze wzoru (253) widać, że aby doprowadzić ciecz do stanu wrzenia, należy podgrzać ją do takiej temperatury, aby ciśnienie jej pary nasyconej było co najmniej równe ciśnieniu na zewnątrz cieczy.



Temperaturę taką nazywa się temperaturą wrzenia pod danym ciśnieniem.

Wrzenie cieczy i skraplanie pary wodnej są przykładami tzw. przejść fazowych pierwszego rodzaju. Wszystkie przejścia fazowe pierwszego rodzaju charakteryzuje to, że ciśnienie i temperatura w tych procesach są stałe, natomiast zmienia się stosunek mas w dwóch fazach. Drugą właściwość tych procesów jest następująca: w celu zrealizowania ich należy doprowadzić do układu lub odprowadzić od niego pewną ilość ciepła, którą nazywa się ciepłem przejścia fazowego.

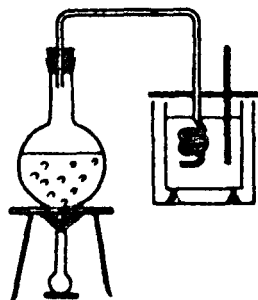
W termodynamice dowodzi się, że ciepło L przejścia fazowego jednostki masy substancji wyraża się wzorem:

$$L = (v_2 - v_1) T \frac{dp}{dT}, \quad (253a)$$

gdzie: v_1 i v_2 - objętości właściwe substancji odpowiednio w fazach początkowej i końcowej,

T i p - temperatura i ciśnienie przejścia fazowego.

Równanie to jest słuszne dla dowolnego przejścia fazowego pierwszego rodzaju. Ma ono szerokie zastosowanie w technice cieplnej przy wyznaczaniu ciepła właściwego parowania, ciepła właściwego topnienia w oparciu o znane z doświadczeń zależności temperatury przejścia fazowego od ciśnienia.



Rys. 113. Zestaw przyrządów do wyznaczania ciepła właściwego skraplania pary wodnej

W przypadku wrzenia cieczy równanie (253a) ma postać:

$$L_p = (v_p - v_c) T \frac{dp}{dT} ,$$

skąd

$$\frac{dT}{dp} = \frac{(v_p - v_c) T}{L_p} , \quad (253b)$$

gdzie: v_c i v_p - objętości właściwe cieczy i pary w temperaturze wrzenia T .

Ponieważ $v_p > v_c$ i $L_p > 0$, to z (253b) wynika, że $dT/dp > 0$, tzn., że temperatura wrzenia wzrasta ze wzrostem ciśnienia.

Zależność temperatury wrzenia wody od ciśnienia podaje tabela 11.

T a b e l a 11

Zależność temperatury wrzenia wody od ciśnienia

Ciśnienie w mm Hg	Temperatura wrzenia w °K	Ciśnienie w $N/m^2 \cdot 10^6$	Temperatura wrzenia w °K
5	274,15	0,2	393,75
6	277,15	0,5	425,45
9,2	283,15	1,0	453,65
17,5	293,15	1,5	472,10
92,5	323,15	2,5	497,75
760,0	373,15	21,7	647,30

Podczas ogrzewania wody w kotłach hermeticznie zamkniętych następuje gromadzenie się pary nad powierzchnią swobodną cieczy a tym samym wzrasta ciśnienie. W ten sposób można doprowadzić wodę do wrzenia w temperaturze znacznie wyższej od 373°K. Ma to zastosowanie między innymi w kotłach parowych, autoklawach, w kotłach do przerabiania szmat na papier itd.

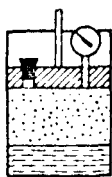


10. WŁASNOŚCI PAR

10.1. Para nasycona i nienasycona

Obserwując parowanie cieczy w naczyniu zamkniętym przy stałej temperaturze, można zauważyć, że po pewnym czasie parowanie ustaje i ustala się stan równowagi pomiędzy cieczą a parą. Parę znajdującą się w równowadze z cieczą, z której powstała, nazywa się parą nasyconą.

Para ta posiada największą możliwą ilość danej temperatury prężność i gęstość. Prężność pary nasyconej jest niezależna od objętości. Zmniejszenie jej objętości w stałej temperaturze powoduje skraplanie pary, a stan równowagi w dalszym ciągu istnieje. Zwiększenie objętości powoduje wyparowanie cieczy bez obniżenia ciśnienia pary nasyconej. O tym można przekonać się na podstawie następującego doświadczenia: należy wziąć cylinder z ruchomym szczelnym tłokiem. W tłoku powinien być otwór oraz osadzony na nim manometr (rys. 114). Wlać do cylindra ciecz. Przesunąć



Rys. 114. Ciśnienie pary nasyconej nie zależy od objętości, w której znajduje się para i ciecz

tłok przy otwartym otworze tak, aby stykał się on z powierzchnią cieczy. Następnie zamknąć otwór szczelnie korkiem gumowym i podnieść tłok do góry na pewną wysokość. Ciecz zacznie parować, po czym ustali się równowaga między cieczą i parą. Manometr wskaże pewne określone ciśnienie p . Przy dalszym podnoszeniu tłoka do góry objętość, w której zawarta jest ciecz i para będzie się powiększać. Jednocześnie ciecz będzie szybko parować, masa cieczy będzie się zmniejszać, a masa pary powiększać.

Jednakże ciśnienie wskazywane przez manometr nie będzie się zmieniać, jeśli tylko temperatura się nie zmieni. Gdy z powrotem tłok powoli opuszczać w dół, zjawisko się odwróci: para będzie się skraplać, jej ilość będzie się zmniejszać, masa cieczy zaś powiększać. Doświadczenie to wykazuje jasno, że do danej objętości nie można wtłoczyć więcej pary niż ilość pa-

ry nasyconej, której prężność i gęstość nie zależą od objętości naczynia, w którym znajduje się para w równowadze z cieczą.

Parę, która w danej temperaturze posiada prężność niższą od prężności pary nasyconej w tej temperaturze nazywa się parą nienasyconą albo przegrzaną. Prężność pary nienasyconej zależy od objętości i, jak wykazują doświadczenia, zależność ta jest w przybliżeniu odwrotnie proporcjonalna.

Z uwagi na powyższe, można stwierdzić, że do pary nasyconej nie stosuje się prawo Boyle'a - Mariotte'a ani prawo Gay-Lussaca. Pary nienasycone natomiast zachowują się zupełnie analogicznie do gazów, a więc w przybliżeniu czynią zadość równaniu gazu doskonałego. Jednakże odchylenia od równania gazu doskonałego są dla nich większe niż dla innych gazów.

10.2. Wilgotność powietrza

Istnienie naturalnych zbiorników wody decyduje o tym, że w otaczającej ziemię atmosferze występuje zawsze pewna ilość pary wodnej. Ilość ta jest zmienna i zależy głównie od czynników meteorologicznych i klimatycznych.

Niech w objętości V powietrza znajduje się masa m pary wodnej. Stosunek

$$\rho = \frac{m}{V}$$

określa wilgotność bezwzględną powietrza. Wilgotność bezwzględna równa jest, jak widać, gęstości pary wodnej zawartej w powietrzu.

Wilgotność względną mierzy się stosunkiem wilgotności bezwzględnej ρ powietrza w danej temperaturze do gęstości ρ_s nasyconej pary wodnej w tej samej temperaturze:

$$W = \frac{\rho}{\rho_s}. \quad (254)$$

Cisnienie (prężność) pary wodnej zawartej w powietrzu jest proporcjonalne do jej gęstości, zatem (254) można zastąpić wyrażeniem:

$$W = \frac{p}{p_s},$$



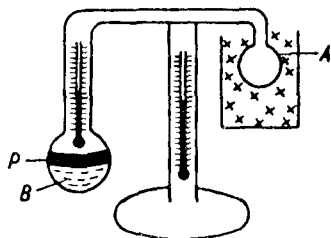
gdzie: p - ciśnienie pary wodnej znajdującej się w powietrzu w danej temperaturze,

p_s - ciśnienie nasyconej pary wodnej w tej samej temperaturze.

Najłatwiejszym sposobem określania ciśnienia p pary wodnej zawartej w powietrzu jest wyznaczanie tzw. punktu rosy. Na ogół powietrze otaczające ziemię nie jest nasycone parą wodną, czyli prężność pary p jest mniejsza od prężności pary nasyconej p_s odpowiadającej danej temperaturze. Jeżeli stopniowo obniżać temperaturę powietrza, to mimo niezmienniej zawartości pary wodnej w powietrzu, będziemy się coraz bardziej zbliżać do stanu nasycenia. Temperatura, w której osiągnięty zostaje stan nasycenia powietrza parą wodną, nosi nazwę temperatury punktu rosy. Na przedmiotach oziębionych do tej temperatury, umieszczonych w powietrzu, para wodna będzie się skraplała.

Dokonanie pomiaru temperatury punktu rosy wystarcza do wyznaczenia wilgotności bezwzględnej powietrza, ponieważ odpowiednie tabele pozwalają ustalić gęstość i prężność nasyconej pary wodnej w danej temperaturze (patrz M. Jeżewski Tablice wielkości fizycznych).

Pomiar temperatury punktu rosy jest zazwyczaj przeprowadzany za pomocą higrometru (rys. 115). Rurka szklana zgięta dwukrotnie pod kątem prostym zakończona jest bańkami A i B. Wewnątrz bańki znajduje się eter i para nasycona eteru. Przed przystąpieniem do pomiaru eter winien być przelany do banieczki B. Ilość ciekłego eteru zazwyczaj odpowiada mniej więcej połowie pojemności banieczki. Na środkowej części banieczki B znajduje



Rys. 115. Higrometr

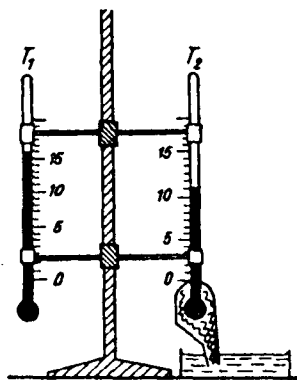
się wąski błyszczący pasek nalotu metalicznego P. Przez umieszczenie bańki A w mieszaninie mrożącej oziębiona zostaje para eteru w jej wnętrzu. Część pary ulega skropleniu, a prężność pary zmniejsza się. Zmniejszeniu prężności w bańce A towarzyszy przepływ pary z B do A.

W związku z tym maleje prężność pary w bańce B, co pociąga

za sobą parowanie eteru w B kosztem ciepła pobieranego z najbliższego otoczenia, a więc od pozostałej ilości eteru, ścianek bańki B i przylegającego powietrza. Obniżenie temperatury jest widoczne na termometrze umieszczonym wewnątrz bańki. W końcu osiągnięta zostaje taka temperatura, w której prężność pary wodnej zawartej w otaczającym powietrzu staje się równa prężności pary nasyconej. Wtedy na pasku metalowym daje się zauważyć kropelki mgiełki. W tym momencie należy odczytać temperaturę na termometrze. Jest to właśnie temperatura punktu rosy.

Do szybkiej, przybliżonej oceny wilgotności względnej może służyć tzw. higrometr włosowy. Działanie jego opiera się na tym, że dokładnie odtłuszczony włos ludzki wydłuża się przy wzroście wilgotności.

Inny sposób pomiaru wilgotności wiąże się z przyrządem zwanym psychrometrem. Składa się on z dwóch termometrów T_1 i T_2 (rys. 116), przy czym jeden z nich (T_2) posiada zbiornik owinięty gazą, której końce zanurzone są w zbiorniku z wodą. Zwilżona wodą gazą otaczająca zbiornik termometru paruje pobierając ciepło z otoczenia. Odczytywana na termometrze (T_2) temperatura obniża się od temperatury początkowej T do temperatury T_w . Podczas parowania odbywa się ciągła wymiana ciepła między wilgotnym termometrem i otoczeniem. Prędkość dopływu ciepła $\frac{dQ}{dt}$ do wilgotnego termometru jest w przybliżeniu proporcjonalna do różnicy temperatur $(T - T_w)$ oraz pola powierzchni parowania S :



Rys. 116. Psychrometr

$$\frac{dQ}{dt} = k (T - T_w) \cdot S, \quad (254a)$$

gdzie k oznacza współczynnik proporcjonalności zależny od rodzaju powierzchni.

Odpiływ zaś ciepła z wilgotnego termometru jest proporcjonalny do szybkości parowania. Szybkość parowania $\frac{dm}{dt}$ jest proporcjonalna do wielkości powierzchni parowania, różnicy ($p_s - p$)

prężności (p_s) pary nasyconej w temperaturze T_w i rzeczywistej prężności (p) pary w temperaturze T suchego termometru (T_1) oraz odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia atmosferycznego b :

$$\frac{dm}{dt} = k' \frac{(p_s - p)}{b} \cdot S, \quad (254b)$$

gdzie: k' - współczynnik proporcjonalności.

Ciepło niezbędne do odparowania masy dm wody, zgodnie ze wzorem (252), jest równe:

$$dQ = L_p \cdot dm,$$

a więc:

$$dm = \frac{dQ}{L_p}.$$

Uwzględniając ostatnie wyrażenie we wzorze (254 b) otrzymuje się:

$$\frac{dQ}{dt} = k' \frac{(p_s - p)}{b} L_p \cdot S. \quad (254c)$$

Jeżeli w pewnej osiągniętej przez termometr (T_2) (rys. 116) temperaturze T_w odpływ ciepła równy jest dopływowi, osiągnięty zostaje stan równowagi. W stanie równowagi strony prawe równań (254a) i (254c) będą równe, czyli:

$$k (T - T_w) = k' \frac{(p_s - p)}{b} L_p,$$

skąd:

$$p = p_s - Ab (T - T_w), \quad (254d)$$

gdzie:

$$A = \frac{k}{k' L_p}.$$

Korzystając z tego, że ciśnienie pary wodnej jest proporcjonalne do jej gęstości ρ , równanie (254d) można zapisać w postaci:

$$\rho = \rho_s - Bb (T - T_w), \quad (254e)$$

gdzie: ρ_s - gęstość nasyconej pary wodnej w temperaturze T_w ,
 B - stała różna od A .

Wzór (254e) pozwala wyznaczyć wilgotność powietrza na podstawie pomiaru wskazań termometrów (T_1) i (T_2), jeśli znane jest ciśnienie atmosferyczne b i stała B . Gęstość ρ_s odczytuje się z tablic.

Utrzymywanie odpowiedniej wilgotności powietrza ma pierwszo-

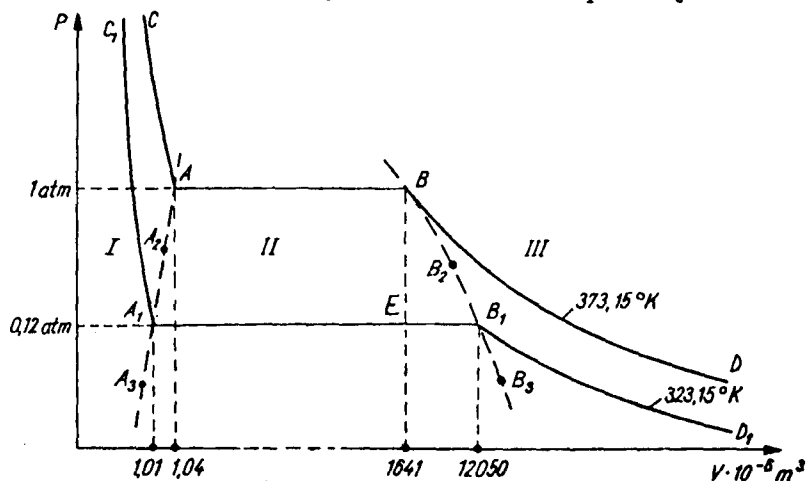


rzędne znaczenie dla przebiegu wielu procesów chemicznych i technologicznych. Samopoczucie człowieka również w dużym stopniu zależy od wilgotności. Normalne funkcjonowanie płuc i skóry wymaga bowiem wilgotności względnej powyżej 40%.

10.3. Izotermy par

Ogólnie przyjętą metodą przedstawiania własności par jest kreślenie krzywych zależności ciśnienia od objętości w stałych temperaturach. Krzywe te noszą nazwę izoterm.

W celu dokładnego zapoznania się ze sposobem kreślenia i sensem fizycznym wymienionych wyżej krzywych, na rysunku 117 w układzie współrzędnych $p - V$, wykreślone są 2 zależności odnoszące się do temperatur $373,15^{\circ}\text{K}$ oraz $323,15^{\circ}\text{K}$ a przedstawiające zachowanie się 0,001 kg wody utrzymywanej w stałej temperaturze i zamkniętej w naczyniu o ściśle dopasowanym tłoku.



Rys. 117. Izotermy odpowiadające temperaturom $373,15^{\circ}\text{K}$ i $323,15^{\circ}\text{K}$ dla wody

Dopóki tłok jest silnie obciążony, ciśnienie jest większe od 1 atm, woda występuje w stanie ciekłym. Objętość jej, mimo dużego ciśnienia, mało się różni od wartości $1,04 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ odpowiadającej objętości 0,001 kg wody w temperaturze $373,15^{\circ}\text{K}$ pod ciśnieniem normalnym. Wynika to z małej ściśliwości cieczy. Podczas



zmniejszania ciśnienia na tłok następuje minimalne zwiększenie się objętości wody. Na wykresie odpowiada to przesuwaniu się wzdłuż stromo opadającej linii CA. Punkt A o współrzędnych $V_A = 1,04 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ i $p_A = 1 \text{ atm}$ określa taki stan, kiedy jeszcze pod tłokiem istnieje tylko ciecz a nie ma pary. Wystarczy jednak, doprowadzając ciepło, choć trochę powiększyć objętość, aby dzięki procesowi wrzenia znalazła się pod tłokiem obok cieczy jej para nasycona.

Ciśnienie przy tym nie ulega zmianie. Odcinek prostoliniowy sięgający od A do B odpowiada równoczesnemu istnieniu pod tłokiem (współistnieniu) cieczy i jej pary nasyconej. Punkt B o współrzędnych $V_B = 1641 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ i $p_B = 1 \text{ atm}$ (skala na wykresie nie jest zachowana) określa występowanie tylko pary nasyconej. Dalsze zwiększenie objętości powoduje przekształcenie się pary nasyconej na parę nienasyconą. Ciśnienie pary nienasyconej maleje ze wzrostem objętości. Na wykresie przedstawia to linia BD przechodząca w hiperbolę w części dalszej odnoszącej się do pary nienasyconej odległej od stanu nasycenia.

Analogiczny przebieg ma izoterma odnosząca się do temperatury $323,15^\circ\text{K}$. Widać na niej stromy przebieg linii C_1A_1 wyrażający małą ściśliwość cieczy. Punkt A_1 o współrzędnych $V_{A_1} = 1,01 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$, $p_{A_1} = 0,12 \text{ atm}$ odpowiada ostatniemu momentowi występowania pod tłokiem samej tylko cieczy. Odcinek od A_1 do B_1 określa współistnienie cieczy i pary nasyconej. Punkt B_1 o współrzędnych $V_{B_1} = 12050 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ i $p_{B_1} = 0,12 \text{ atm}$ odnosi się do samej pary nasyconej. Krzywa B_1D_1 wyraża własności pary nienasyconej w temperaturze $323,15^\circ\text{K}$.

Na wykresie zaznaczone są tylko dwie izotermy odpowiadające temperaturom $373,15^\circ\text{K}$ oraz $323,15^\circ\text{K}$. Można byłoby nakreślić ich bardzo wiele przechodząc stopniowo od temperatur niskich do coraz wyższych. W przedziale $323\text{--}373^\circ\text{K}$ na każdej z takich izoterm wystąpiłby odcinek odpowiadający cieczy, taki jak CA, odcinek współistnienia cieczy i pary nasyconej, jak AB i linia krzywa typu BD wyrażająca własności pary nienasyconej. Połączenie punktów A, A_1 , A_2 , A_3 ... oraz B, B_1 , B_2 , B_3 zaznaczone na rysunku liniami kreskowymi wydziela na wykresie trzy obszary:

- I. - obszar cieczy,
- II - obszar współistnienia cieczy i pary,
- III - obszar pary nienasyconej.

Jak widać z wykresu, w miarę przechodzenia do temperatur wyższych obszar współistnienia cieczy i pary coraz bardziej się zwęża, gdyż odcinek AB staje się coraz krótszy.

Z wykresu można odczytać i inne fakty. Tak np. można sprawdzić, jakie są możliwości skroplenia pary nasyconej. Stan pary nasyconej określają na wykresie punkty typu B. Dla skroplenia wystarczy:

1 przesunąć się wzdłuż BA, tzn. izotermicznie zmniejszyć objętość pary nasyconej, albo

2 przesunąć się wzdłuż linii BE, tzn. izochorycznie obniżyć temperaturę. Punkt E leży na odcinku współistnienia cieczy i pary izotermy odpowiadającej $323,15^{\circ}\text{K}$, a więc po osiągnięciu stanu E część pary jest już skroplona.

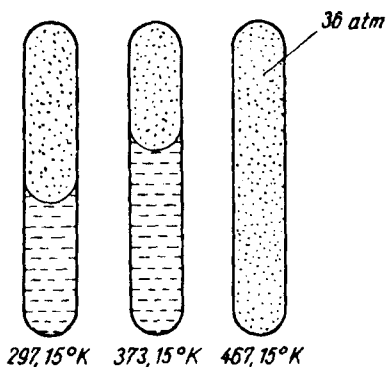
Z wykresu można wyciągnąć inny jeszcze wniosek, a mianowicie przed skropleniem para nienasycona musi dojść do stanu nasycenia. W tym celu można zastosować np. zgęszczanie izotermiczne, oziębianie izochoryczne lub oziębianie izobaryczne.

10.4. Stan krytyczny

Wykres podany na rysunku 117 nasuwa do rozważenia nowe zagadnienie, a mianowicie, jaki będzie przebieg izoterm w temperaturach coraz wyższych? Czy nawet w dowolnie wysokich temperaturach możliwe jest współistnienie każdej substancji w stanie ciekłym i w stanie pary, tzn. czy w każdej temperaturze wystąpi na wykresie odpowiedniej izotermy odcinek typu AB?

Aby odpowiedzieć na postawione pytania należy nawiązać do klasycznego doświadczenia Cagnard de la Tour (z roku 1822). W grubościenną szklaną probówkę podtrzymywano przez czas dłuższy wrzenie eteru w celu usunięcia powietrza oraz rozpuszczonych i zaadsorbowanych na ściankach gazów. Następnie probówkę zataplano pozostawiając w niej odpowiednią ilość ciekłego eteru i parę nasyconą eteru. Obie te postaci eteru były wyraźnie rozgraniczone powierzchnią swobodną cieczy (rys. 118). Zaczniemy pro-

bówkę ostrożnie stopniowo ogrzewać. Towarzyszy temu rozszerzanie się cieczy, dalsze jej parowanie i zagęszczanie się pary nasyconej. Gęstość cieczy stopniowo maleje, gęstość pary rośnie. Powierzchnia swobodna cieczy staje się coraz bardziej płaska. Gdy podczas ogrzewania dochodzi się do temperatury $467,15^{\circ}\text{K}$, zanika powierzchnia swobodna rozdzielająca dotychczas eter ciekły (rys. 118) i eter w postaci gazowej. Cała probówka będzie wypełniona jednolitą substancją. W temperaturze wymienionej zanika różnica między cieczą i parą danej substancji: wyrównały się gęstości (wszak ciecz stawała się podczas ogrzewania coraz rzadsza, a para coraz gęstsza), stały się identyczne własności optyczne. Gdyby można było w tej temperaturze zmierzyć panujące w probówce ciśnienie okazałoby się, że jego wartość wynosi oko-



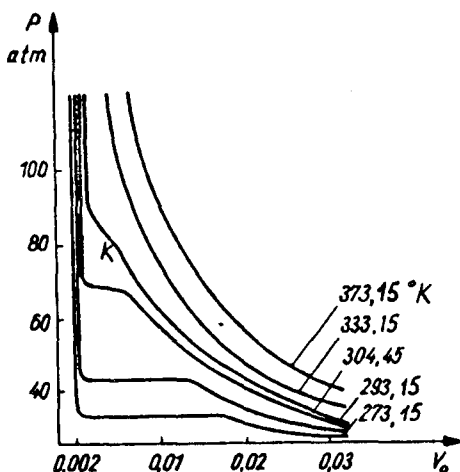
Rys. 118. W temperaturze $467,15^{\circ}\text{K}$ zanika powierzchnia swobodna rozdzielająca eter ciekły i eter w postaci gazowej

ło 36 atm. Gdyby zawartość probówki ogrzać nieco powyżej temperatury $467,15^{\circ}\text{K}$, a następnie pozwolić jej powoli się oziębiać, to znów w temperaturze $467,15^{\circ}\text{K}$ pojawiłaby się granica rozdzielająca substancję w stanie ciekłym i w stanie gazowym. Dalsze przemiany postępowałyby tak jak poprzednio tylko w odwrotnej kolejności, od małych gęstości cieczy i stosunkowo dużych objętości przechodziłoby się do gęstości coraz większych, a objętości coraz mniejszych.

Temperatura $467,15^{\circ}\text{K}$ w przypadku eteru jest temperaturą, w której zanika różnica między cieczą i parą. Temperaturę tę nazywa się krytyczną. Odkrycie temperatury krytycznej miało duże znaczenie dla rozwoju techniki skraplania gazów oraz uzyskiwania bardzo niskich temperatur.

Problem temperatury krytycznej badał również, jako jeden z pierwszych, fizyk angielski Andrews (r. 1863). Badania swe przeprowadził Andrews nad dwutlenkiem węgla. Wyniki Andrewsa przed-

stawione są na rysunku 119. Są tu izotermy wykreślone dla pewnej masy dwutlenku węgla w różnych temperaturach. Na osi objętości odłożono tysięczne części objętości zajmowane przez dwutlenek węgla pod ciśnieniem normalnym w temperaturze $273,15^{\circ}\text{K}$, na osi ciśnień - ciśnienie w atmosferach. Izoterma dla temperatury $373,15^{\circ}\text{K}$ jest bardzo podobna do izotermy gazu doskonałego. W temperaturze $273,15^{\circ}\text{K}$ izoterma dwutlenku węgla ma wygląd charakterystyczny dla izotermy pary nasyconej i cieczy. W temperaturach pomiędzy $273,15^{\circ}\text{K}$ a $373,15^{\circ}\text{K}$ izotermy typu gazu doskonałego przechodzą zatem w izotermy typu pary. W pewnej określonej temperaturze prostoliniowy odcinek izotermy pary redukuje się do punktu, a zatem gęstość pary staje się równa gęstości cieczy. Temperatura ta jest więc temperaturą krytyczną; dla dwutlenku węgla wynosi ona $304,45^{\circ}\text{K}$. (Temperatury krytyczne dla innych substancji zestawione są w tabeli 12).



Rys. 119. Izotermy Andrewsa dla dwutlenku węgla dla różnych temperatur (K - punkt krytyczny)

Dla izotermy odpowiadającej tej temperaturze linia pary spotyka się z linią cieczy w punkcie K. Punktem temu, tzw. punktowi krytycznemu, odpowiada zupełnie określone ciśnienie krytyczne p_K i określona gęstość ρ_K oraz objętość krytyczna V_K . Dla przykładu, gdy masa badana dwutlenku węgla wynosi około 0,002 kg,

Wartości numeryczne wielkości krytycznych
niektórych ciał

C i a ł o	Temp.krytyczna T_K °K	Ciśnienie krytyczne p_K atm	Gęstość krytyczna $\rho_K \cdot 10^3$ kg/m ³
aceton	508,7	47,0	0,268
acytylen	309,2	62,0	0,231
alkohol etylowy	516,2	63,1	0,275
alkohol metylowy	513,2	78,7	0,272
amoniak	405,5	111,5	0,235
azot	126,0	33,5	0,311
chlor	417,1	76,1	0,573
dwutlenek siarki	430,3	77,1	0,520
dwutlenek węgla	304,45	72,9	0,460
hel	5,25	2,26	0,0693
powietrze	122,5	37,2	0,310
tlen	154,3	49,7	0,430
woda	647,2	217,72	0,400
wodór	33,23	12,8	0,031

$V_K = 4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$, $p_K = 73 \text{ atm}$. Objętość tej masy CO_2 w warunkach normalnych wynosi 10^{-3} m^3 , (wartości p_K i ρ_K dla niektórych ciał podane są również w tabeli 12).

W punkcie krytycznym materia znajduje się w stanie krytycznym. W temperaturach wyższych od krytycznej zawsze występuje jednolita substancja gazowa niezależnie od ciśnienia jakiemu jest ona poddana. W temperaturach tych zatem nie może już zachodzić skroplenie pod żadnym ciśnieniem.

Zupełnie analogicznie do dwutlenku węgla zachowują się wszystkie gazy i pary. W szczególności dowiodły tego badania Wróblewskiego i Olszewskiego, który w roku 1883 w laboratorium Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie uzyskali skroplenie powietrza.



10.5. Równanie Van der Waalsa

Z uwagi na ciągłość, jaka faktycznie istnieje pomiędzy stanem gazowym i stanem ciekłym, powinno istnieć wspólne dla obu tych faz równanie stanu, tzn. zależność pomiędzy ciśnieniem, temperaturą i objętością. Tego rodzaju równanie stanu jest znane już dla gazu doskonałego. Jest nim równanie Clapeyrona, które dla 1 kmola ma postać:

$$pV_0 = R T.$$

Wiadomo, że równanie to można tylko w przybliżeniu zastosować do gazów rzeczywistych. Wypisane wyżej równanie stanu powinno bowiem uwzględniać odstępstwa gazów rzeczywistych od praw gazu doskonałego. Zagadnienie równania stanu gazów i cieczy nie jest dotychczas rozwiązane w sposób ogólny i ścisły; jest znanych kilka przybliżonych postaci równań stanu. Największe znaczenie spośród nich osiągnęło równanie podane przez badacza holenderskiego Van der Waalsa.

Van der Waals w równaniu swym uwzględnił dwie ważne cechy, które różnią gaz rzeczywisty od gazu doskonałego. Po pierwsze, rozpatrując gaz doskonały traktuje się jego cząsteczki jako punkty materialne nie przypisując im żadnych skończonych wymiarów. W rzeczywistości cząsteczki posiadają razem pewną skończoną objętość B . A zatem dla swobodnego ruchu cząsteczek jest dostępna nie cała objętość gazu V_0 , lecz objętość mniejsza. Na pierwszy rzut oka mogłoby się wydawać, że ta pusta przestrzeń jest dana przez $V_0 - B$. Jednak, gdy uwzględni się ruch cząsteczek, okaże się, że objętość swobodna wynosi tylko $V_0 - b$, gdzie $b = 4B$.

Po wtóre, dla gazu doskonałego zakłada się, że cząsteczki działają na siebie tylko w chwili zderzenia, w rzeczywistości jednak pomiędzy cząsteczkami działają pewne siły bardzo szybko malejące w miarę wzrostu odległości, a zatem osiągnające dostreżalne wartości tylko wówczas, gdy cząsteczki znajdują się bardzo blisko siebie. Siły te zwane są siłami Van der Waalsa; są to te same siły, które wywołują spójność cieczy. Wskutek występowania tych sił w gazie rzeczywistym istnieje dodatkowe ciśnienie, które jest odwrotnie proporcjonalne do kwadratu gęstości gazu. Proporcjonalność ciśnienia dodatkowego do kwadratu gęsto-



ści gazu wynika stąd, że w grę wchodzi wzajemne działanie na siebie cząstek parami. Liczba n_0 cząstek gazu w jednostce objętości jest proporcjonalna do gęstości gazu, a wobec tego liczba par cząsteczek w jednostce objętości, równa $\frac{n_0(n_0-1)}{2}$, jest proporcjonalna do kwadratu gęstości. Zamiast ciśnienia p należy zatem wprowadzić ciśnienie $p + \frac{a}{V_0^2}$, a wobec tego równanie Van

der Waalsa dla gazów rzeczywistych przybierze postać:

$$\left(p + \frac{a}{V_0^2}\right) (V_0 - b) = RT. \quad (255)$$

Równanie Van der Waalsa w tej postaci odnosi się do jednego kilomola gazu.

Aby równanie (255) można było stosować do dowolnej masy M kilogramów gazu o objętości V , należy zauważyć, że:

$$V = \frac{M}{\mu} V_0, \quad (256)$$

gdzie μ i V_0 oznaczają odpowiednio masę i objętość kmola gazu.

Podstawiając do równania (255) zamiast V_0 jej wartość wyrażoną przez V według (256) oraz mnożąc obydwie strony równania przez $\frac{M}{\mu}$ otrzymuje się:

$$\left(p + \frac{M^2}{\mu^2} \frac{a}{V^2}\right) \left(V - \frac{M}{\mu} b\right) = \frac{M}{\mu} RT. \quad (257)$$

Wyrażenie (257) jest właśnie równaniem Van der Waalsa odniesionym do dowolnej masy gazu M , przy czym poprawki a i b mają te same wartości liczbowe co dla 1 kmola gazu.

T a b e l a 13
Wartości stałych równania Van der Waalsa

C i a ł o	$a \cdot 10^5$ $\frac{J \cdot m^3}{kmol^2}$	$b \cdot 10^{-3}$ $\frac{m^3}{kmol}$
hel	0,034	23,4
wodór	0,24	26,6
argon	1,30	30,2
azot	1,35	38,5
tlen	1,36	32,6
dwutlenek węgla	3,96	42,7
para wodna	5,5	30,5



Równanie (257) można zapisać w innej postaci. W tym celu należy zauważyć, że jeśli m jest masą pojedynczej cząsteczki gazu, N_A - liczbą Avogadra a N - liczbą cząsteczek gazu w objętości V , to $\mu = m \cdot N_A$, $M = m \cdot N$, $k = \frac{R}{N_A}$ i równanie (257) przyjmie postać:

$$\left(p + \frac{N^2 m^2}{N_A^2 m^2} \cdot \frac{a}{V^2}\right) \left(V - \frac{N m}{N_A m} b\right) = \frac{N m}{N_A m} k N_A T.$$

Z uwagi na to, że N_A jest stałą, iloraz $\frac{a}{N_A^2}$ oraz $\frac{b}{N_A}$ będzie również stały, zatem powyższe równanie przyjmie ostatecznie postać:

$$\left(p + N^2 \cdot \frac{a'}{V^2}\right) (V - b') = NkT,$$

gdzie: $a' = \frac{a}{N_A^2}$, $b' = \frac{b}{N_A}$.

Chociaż uzasadnienie prawa Van der Waalsa nie jest całkowicie ścisłe, równanie to oddaje jednak stosunkowo bardzo dobrze własności gazów rzeczywistych, a co więcej, okazuje się, że opisuje ono również w pewnym przybliżeniu własności par nasyconych i cieczy. Dla dostatecznie wysokich temperatur i niezbyt wysokich ciśnień objętości molowe V_0 gazów są duże i wobec tego można zaniedbać poprawki $\frac{a}{V_0^2}$ oraz b . Równanie Van der Waalsa przechodzi wówczas w równanie Clapeyrona gazów doskonałych.

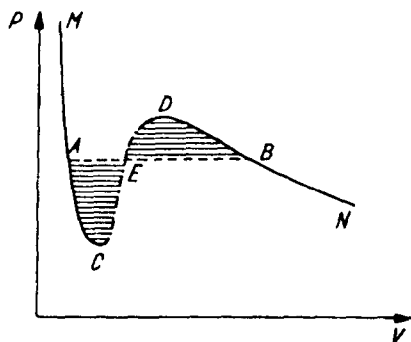
Inaczej jednak wygląda sprawa temperatur znacznie niższych od krytycznych. Jeśli w równaniu (255) pomnożyć obie strony przez V_0^2 , a następnie wyrazy uporządkować według potęg V_0 , to otrzyma się wyrażenie postaci:

$$pV_0^3 - (pb + RT) V_0^2 + aV_0 - ab = 0. \quad (258)$$

Jest to równanie trzeciego stopnia względem V_0 . Wyznaczając z niego przy stałym T wartości p odpowiadające różnym wartościom V_0 , otrzymuje się wykres izotermy Van der Waalsa. Izoterma ta ma kształt podany na rysunku 120.



Wiadomo z algebry, że jeśli są podane wartości p i T , to równanie powyższe, które jest równaniem trzeciego stopnia względem V_0 , posiada albo trzy pierwiastki rzeczywiste, albo jeden. Oznacza to, że każda prosta równoległa do osi objętości przecina izotermę Van der Waalsa albo w trzech punktach, albo w jednym.



Rys. 120. Izoterma Vander Waalsa dla $T < T_K$

Trzy punkty przecięcia można oznaczyć literami A, B i E. Punkt A odpowiada objętości molowej cieczy w temperaturze T pod ciśnieniem p , punkt B objętości molowej pary nasyconej pod tym samym ciśnieniem p i w tej samej temperaturze T . Punkt E nie ma realnego znaczenia fizycznego, gdyż znajduje się w części izotermi Van der Waalsa, na której wzrostowi ciśnienia odpowiada przyrost objętości. Oczywiście tego rodzaju przypadków nie spo-

tyka się w przyrodzie. Para nasycona w danej temperaturze posiada zupełnie określone ciśnienie, jeśli więc prosta AB ma odpowiadać skropleniu pary nasyconej, musi przebiegać na określonej wysokości. W rzeczywistości więc izoterma składa się z odcinka MA izotermi Van der Waalsa, prostoliniowego odcinka AB i odcinka BN izotermi Van der Waalsa. Odcinek MA przy odpowiednim doborze stałych a i b zupełnie dobrze oddaje właściwości cieczy, podobnie odcinek BN - właściwości pary nienasyconej, odcinek AB odpowiada współistnieniu pary nasyconej z cieczą.

Falista część izotermi Van der Waalsa (część A C E D B z rys. 120) różni się znacznie od odpowiedniego poziomego odcinka izotermi doświadczalnej (przerwany odcinek AB). Opierając się na drugiej zasadzie termodynamiki (rozdział 11.7) można wykazać, że prosta pozioma przecina falistą część izotermi A C E D B tak, że zakreskowane na rysunku 120 powierzchnie ACEA i EDBE mają równe pola.



Doświadczenia wykazują, że pewne stany odpowiadające części ACEDB izotermy Van der Waalsa są praktycznie możliwe do zrealizowania. Można np. opóźnić wrzenie cieczy po uprzednim dokładnym usunięciu mechanicznych zanieczyszczeń, ogrzewając ją w naczyniu o gładkich ściankach. Otrzymuje się wówczas ciecz przegrzaną, której stan charakteryzują punkty krzywej AC. Analogicznie przy powolnym izotermicznym sprężeniu gazu nie zawierającego pyłków, jonów i innych ośrodków kondensacji można otrzymać parę przesyconą odpowiadającą łukowi izotermy BD. Przy wprowadzeniu do pary przesyconej pyłków lub jonów następuje szybka kondensacja pary. Zjawisko to wykorzystuje się w komorze Wilsona w celu obserwowania torów, po których poruszają się naładowane cząstki. Łuk CED izotermy jest praktycznie nie do zrealizowania.

W miarę przechodzenia do wyższych temperatur długość odcinka AB staje się coraz mniejsza (patrz: rys. 119). Wreszcie w temperaturze krytycznej punkty A, B i E zbiegają się w jeden. W tym przypadku trzy pierwiastki rzeczywiste rozwiązane równania sześciennego stają się równe sobie i równe objętości krytycznej. W temperaturze tej zatem równanie:

$$v^3 - \left(b + \frac{RT_k}{p_k}\right) v^2 + \frac{a}{p_k} v - \frac{ab}{p_k} = 0 \quad (259)$$

musi być identyczne z równaniem:

$$(v - v_k)^3 = v^3 - 3v_k v^2 + 3v_k^2 v - v_k^3 = 0. \quad (260)$$

Porównując (259) i (260) znajduje się:

$$b + \frac{RT_k}{p_k} = 3v_k, \quad (261)$$

$$\frac{a}{p_k} = 3v_k^2, \quad (262)$$

$$\frac{ab}{p_k} = v_k^3. \quad (263)$$



Dzieląc stronami równania (263) i (262) otrzymuje się:

$$\frac{V_k}{3} = b,$$

skąd

$$V_k = 3b. \quad (264)$$

Z równania (262) wynika natomiast, że

$$p_k = \frac{a}{3V_k^2},$$

a zatem, z uwagi na (264),

$$p_k = \frac{a}{27b^2}. \quad (265)$$

Z równania (261), uwzględniając (264) oraz (265), otrzymuje się ostatecznie

$$T_k = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}. \quad (266)$$

Wielkości T_k , p_k , V_k są to parametry krytyczne danej substancji. Znając z pomiarów doświadczalnych T_k i p_k można określić wielkości a i b dla gazów rzeczywistych.

Znaczenie równania Van der Waalsa wiąże się nie tylko z tym, że jest to jedna z bardziej udanych prób ujęcia własności gazów rzeczywistych. Istotne znaczenie tego równania polega na tym, że stosuje się ono zarówno do stanu ciekłego jak i do stanu pary. Doświadczenie uczy, że można w sposób ciągły przejść do stanu ciekłego i odwrotnie. Teoria podana przez Van der Waalsa jest próbą ujęcia własności cieczy i gazów w jeden wzór matematyczny.



11. TERMODYNAMIKA

11.1. Ciepło i praca

Pojęcie pracy jest związane z procesem przekazywania ruchu. O pracy można mówić tylko wtedy, kiedy zachodzi zmiana stanu układu.

Energia zaś nie jest bezpośrednio związana z procesem zmiany stanu. Równa się ona pracy, którą mógłby wykonać układ przy przejściu z jednego stanu w jakiś drugi, którego energię umownie przyjmuje się za zerową. Dlatego energia układu jest jednoznaczna funkcją jego stanu i nie zależy od tego, w jaki sposób układ został doprowadzony do tego stanu.

Praca, wykonana przez układ w tym lub innym procesie, jest miarą jego energii w tym procesie. Wykonanie pracy jest formą przekazania energii.

Jedno ciało może przekazywać energię drugiemu pod dwiema postaciami. Pierwsza z nich sprowadza się do tego, że energia uporządkowanego ruchu jednego ciała przechodzi w energię uporządkowanego ruchu drugiego ciała albo jego części. To może zachodzić przy wzajemnym działaniu ciał makroskopowych o wymiarach znacznie większych od wymiarów oddzielnych atomów lub cząsteczek. Ten rodzaj przekazywania energii w termodynamice i mechanice nazywa się pracą. Na przykład, gaz rozszerzając się w cylindrze silnika spalinowego przesuwając tłok i przekazuje mu energię w postaci pracy.

Drugą postać przekazywania energii realizuje się przy bezpośredniej wymianie energii między bezładnie poruszającymi się cząsteczkami ciał działających wzajemnie na siebie, przy czym kosztem przekazanej ciału energii wzrasta się nieuporządkowany ruch jego cząstek, czyli zwiększa się energia wewnętrzna ciała. Tę formę przekazywania energii w termodynamice nazywa się cie-



płem. Na przykład, przy zetknięciu ciała zimnego z gorącym szybko poruszające się cząsteczki gorącego ciała zderzają się z cząsteczkami ciała zimnego, poruszającymi się wolniej i przekazują im część swojej energii kinetycznej. Przy tym energia wewnętrzna zimnego ciała zwiększa się, a energia wewnętrzna ciała gorącego zmniejsza się aż do chwili wyrównania się temperatur tych ciał. Taka wymiana ciepła między dwoma ciałami jest typowym przykładem przekazywania energii w postaci ciepła.

Między ciepłem i pracą istnieje głęboka jakościowa różnica. Ciepło i praca są dwoma różnymi sposobami przekazywania energii. Praca jest przekazaniem energii uporządkowanego ruchu. Wykonanie pracy nad układem może bezpośrednio doprowadzić do zwiększenia dowolnego rodzaju energii (kinetycznej, potencjalnej, wewnętrznej), natomiast dostarczenie układowi (albo ciału) ciepła, czyli powiększenie energii bezładnego cieplnego ruchu jego cząsteczek, prowadzi bezpośrednio tylko do powiększenia energii wewnętrznej. Aby wskutek doprowadzenia ciepła do układu wystąpiło powiększenie innych rodzajów energii oprócz wewnętrznej, należy koniecznie choćby częściowo przekształcić ciepło w pracę. Dzieje to się np. w maszynach cieplnych.

Ciepło i praca ściśle są ze sobą związane. Obydwie te formy przekazywania energii przechodzą jedna w drugą i w warunkach realnych towarzyszą sobie wzajemnie. Na przykład, podczas ogrzewania pręta metalowego nie tylko powiększa się jego energia wewnętrzna, lecz zachodzi także jego wydłużenie, a zatem zostaje wykonana praca wydłużania. Doświadczenia wykazują, że ciepło przemienia się w pracę albo praca w ciepło zawsze w dokładnie odpowiednich ilościach, niezależnie od sposobu tej przemiany. Jedna kaloria jest zawsze równoważna 4,1868 dżuli pracy. Tę wielkość $J = 4,1868 \text{ dżul/cal}$ nazywa się mechanicznym równoważnikiem ciepła.

Równoważność ciepła i pracy ma olbrzymie znaczenie dla nauki i techniki, a w szczególności dla ustalenia zasady zachowania i przemiany energii. W 1845 Joule po raz pierwszy wyznaczył mechaniczny równoważnik ciepła. Wielkość, która jest odwrotnością mechanicznego równoważnika ciepła, $1/J = 0,2388 \text{ cal/dżul}$ nazywa się cieplnym równoważnikiem pracy.



W układzie jednostek SI pracę i ciepło mierzy się w tych samych jednostkach - w dżulach, i dlatego przy zapisie wzorów nie ma potrzeby stosowania mechanicznego równoważnika ciepła i cieplnego równoważnika pracy.

11.2. Pierwsza zasada termodynamiki

Pierwsza zasada termodynamiki wyraża jedno z podstawowych praw przyrody - prawo zachowania i przemiany energii. W postaci ogólnej to prawo można sformułować następująco:

Zmiana ΔE całkowitej energii układu przy jego przejściu z jednego stanu do drugiego równa się sumie pracy L' wykonanej nad układem i dostarczonego układowi ciepła Q .

$$\Delta E = L' + Q. \quad (267)$$

Wszystkie wielkości wchodzące do tego równania powinny być wyrażone w tych samych jednostkach. Jeśli ograniczyć się do rozpatrzenia tylko takich układów, dla których energia mechaniczna (kinetyczna i potencjalna) nie zmienia się, to $\Delta E = \Delta U$. (U - energia wewnętrzna układu).

Jeżeli zamiast pracy L' wykonanej nad układem wprowadzić równą jej co do wielkości, ale przeciwną co do znaku, pracę L wykonaną przez układ nad ciałami zewnętrznymi ($L = -L'$), to zamiast (267) otrzymuje się:

$$Q = \Delta U + L. \quad (268)$$

Z tego wynika następujące sformułowanie pierwszej zasady termodynamiki:

Ciepło doprowadzone do układu zostaje zużyte na zwiększenie energii wewnętrznej układu i na wykonanie przez układ pracy przeciw siłom zewnętrznym.

Bardzo ważny jest przypadek, gdy układ jest maszyną działającą okresowo, w której gaz, para lub inne "ciało robocze" w wyniku jakiegoś procesu wraca do stanu pierwotnego. W tym przypadku ΔE , a zatem i ΔU równają się zeru, więc

$$L = Q.$$



Praca, którą wykonuje maszyna w jednym cyklu, równa się doprowadzonemu do niej ciepłu. Ten wniosek pozwala na sformułowanie pierwszej zasady termodynamiki w następujący sposób:

Nie można zbudować silnika, działającego okresowo, który wykonywałby pracę bez doprowadzenia do niego energii lub wykonywałby pracę większą od ilości doprowadzonej do niego energii.

Taki silnik, pracujący okresowo, który byłby zdolny do wykonywania pracy większej od ilości doprowadzonej energii nazywa się perpetuum mobile pierwszego rodzaju, czyli wiecznym silnikiem pierwszego rodzaju.

Dopóki nie był gruntownie wyjaśniony sens pierwszej zasady termodynamiki wielu ludzi w różnych krajach usiłowało zbudować taki wieczny silnik.

Wzór (268) praktyczniej jest napisać dla niewielkiej zmiany stanu układu, spowodowanej doprowadzeniem do niego małej ilości ciepła δQ i wykonaniem przez układ elementarnej pracy δL :

$$\delta Q = dU + \delta L. \quad (269)$$

Różnica w oznaczeniu małego przyrostu energii wewnętrznej dU i elementarnej ilości ciepła δQ a także elementarnej pracy δL (δ zamiast d) ma głęboki sens fizyczny. Energia wewnętrzna układu jest jednoznaczna funkcją jego stanu. A zatem, podczas dowolnego procesu, w wyniku którego układ powraca do stanu wyjściowego, całkowita zmiana jego energii wewnętrznej jest równa zeru. Matematycznie wyraża to następująca tożsamość:

$$\oint dU = 0,$$

która jest koniecznym i wystarczającym warunkiem, aby wyrażenie dU było tzw. różniczką zupełną. Praca i ciepło takim warunkom nie odpowiadają (patrz następny paragraf). Dlatego δQ i δL nie są różniczkami zupełnymi.



11.3. Graficzna metoda przedstawiania procesów termodynamicznych i pracy

Wyobraźmy sobie, że gaz jest zamknięty w cylindrze posiadającym ruchomy, nieważki, przesuwający się bez tarcia tłok o powierzchnię A (rys. 121). Na tłok działa tylko ciśnienie zewnętrzne p . Niech początkowe parametry gazu będą p_1 , V_1 , T_1 , a tłok znajduje się w równowadze ze środowiskiem otaczającym ($p_1 = p$). Gdy do gazu doprowadzić ciepło δQ gaz się ogrzeje i jego ciśnienie wzrośnie. Równowaga tłoka zostaje naruszona. Tłok przesunie się na odległość dx tak, aby ciśnienie gazu znów stało się równe ciśnieniu zewnętrznemu p . Gaz rozszerzając się wykonuje pracę δL przeciw sile zewnętrznego ciśnienia:

$$\delta L = p \delta x = p dV, \quad (270)$$

gdzie $dV = A dx$ - przyrost objętości gazu.

Jeżeli wziąć jednostkę masy gazu, to

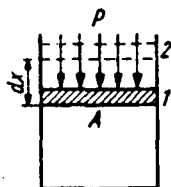
$$\delta L = p dv, \quad (271)$$

gdzie: $v = \frac{V}{M}$ jest objętością właściwą,
 M - masą gazu.

Okazuje się, że wzory (270) i (271) na pracę wykonaną przeciw zewnętrznemu ciśnieniu są słuszne nie tylko dla gazów, lecz ogólnie dla dowolnego ciała termodynamicznego, podlegającego pewnemu procesowi.

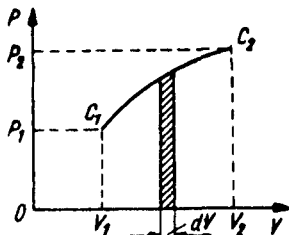
W celu zbadania i porównania różnych procesów termodynamicznych jest wygodnie przedstawić je graficznie. Znając równanie stanu danego ciała termodynamicznego i rozwiązując je względem T , można z dowolną parą wartości p i V zestawić określoną wartość trzeciego parametru stanu - temperatury T . Dlatego przedstawiając proces graficznie, wystarcza wykazać, jak zmieniają się przy tym dwa parametry, np. ciśnienie i objętość.

W dwuwymiarowym układzie współrzędnych, w którym na osiach odmierzone są: ciśnienie i objętość, zależność p od V w procesie



Rys. 121. W cylindrze posiadającym ruchomy, nieważki tłok o powierzchni A znajduje się gaz

przedstawia pewna krzywa (rys. 122). Punkty $C_1 (p_1, V_1)$ i $C_2 (p_2, V_2)$ charakteryzują początkowy i końcowy stan ciała, a krzywa C_1C_2 obrazuje rozpatrywany proces termodynamiczny.



Rys. 122. Zależność p od V w procesie termodynamicznym obrazuje krzywa C_1C_2 . Pole zakreskowanego krzywoliniowego trapezu równa się elementarnej pracy $\delta L = p dV$

Poza najczęściej stosowanym wykresem (p - V) stosuje się także wykresy (p - T) i (V - T). Należy podkreślić, że graficznie można przedstawiać tylko procesy zrównoważone.

Procesami zrównoważonymi nazywa się takie procesy, podczas których zmiana stanu ciała zachodzi bardzo wolno, ściśle mówiąc, nieskończenie wolno, tzn. ciało przechodzi przez szereg stanów nieskończenie bliskich stanowi równowagi ze środowiskiem otaczającym.

Wszystkie procesy rzeczywiste przebiegają ze skończoną prędkością i dlatego nie są zrównoważone. Jed-

nak w wielu przypadkach można nie uwzględniać niezrównoważenia procesów rzeczywistych. Na przykład, w rozpatrzonym wyżej procesie sprężenia gazu (rys. 121) można to zrobić, jeżeli prędkość ruchu tłoka jest bardzo mała, ściśle mówiąc wielokrotnie mniejsza od prędkości dźwięku w gazie i, jeżeli wymiary cylindra nie są duże.

Wykres (p - V) może być graficzną interpretacją elementarnej pracy δL . Z rysunku (122) widać, że iloczyn $p dV$ mierzy się polem zakreskowanego krzywoliniowego trapezu, a praca rozszerzania się gazu od stanu C_1 do stanu C_2 - polem $A_{V_1C_1C_2V_2}$, które się równa całce oznaczonej:

$$A_{V_1C_1C_2V_2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (272)$$

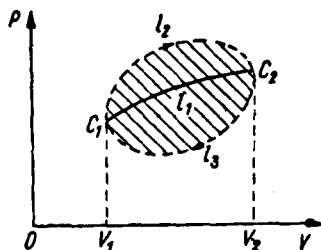
Jest rzeczą zrozumiałą, że wielkość pracy L zależy nie tylko od początkowego i końcowego stanu ciała (C_1 i C_2), lecz i od tego, jaki to był proces termodynamiczny, czyli po jakiej krzywej odbywa się zmiana stanu.

W procesach przedstawionych na rysunku 123 za pomocą krzywych $C_1l_2C_2$, $C_1l_1C_2$ i $C_1l_3C_2$ pracy gazu odpowiadać różne pola (są to odpowiednio: $L_{12} = A_{V_1l_2V_2}$, $L_{11} = A_{V_1l_1V_2}$ oraz $L_{13} = A_{V_1l_3V_2}$), tak że:

$$L_{12} > L_{11} > L_{13}.$$

Jeżeli proces przebiega wzdłuż zamkniętej krzywej $C_1l_2C_2l_3C_1$ (rys. 123) i gaz powraca do pierwotnego stanu, to całkowita praca wykonana przez gaz nie równa się zero. W wyniku sumowania dodatniej pracy rozszerzania ($dV > 0$), którą przedstawia pole $A_{V_1C_1l_2C_2V_2}$ i ujemnej pracy zgęszczania (pole $A_{V_2C_2l_3C_1V_1}$) otrzymuje się całkowitą pracę podczas tego procesu; wyobraża ją na rysunku 123 zakreskowane pole $A_{C_1l_2C_2l_3C_1}$.

Z równania (268) widać, że Q , tak jak praca L , są funkcjami nie tylko początkowego i końcowego stanu układu, lecz również rodzaju procesu. W celu przeprowadzenia układu z jednego stanu do drugiego należy doprowadzić różne ilości ciepła zależnie od rodzaju procesu termodynamicznego.



Rys. 123. Pracę wykonaną podczas procesu termodynamicznego przebiegającego wzdłuż zamkniętej krzywej $C_1l_2C_2l_3C_1$ wyobraża zakreskowane pole $A_{C_1l_2C_2l_3C_1}$.

11.4. Zastosowanie pierwszej zasady termodynamiki do przemian gazu doskonałego

Spośród licznych zastosowań praktycznych termodynamiki (obliczenia silników cieplnych, maszyn chłodniczych itp.) najczęściej ma się do czynienia z izoprocesami w gazach, czyli przemianami, podczas których jeden z trzech parametrów stanu (p , V albo T) pozostaje stały.



11.4.1. Przemiana izochoryczna

Przebiega ona przy stałej objętości ($V = \text{const}$), a zatem $dV = 0$ i gaz nie wykonuje pracy nad ciałami zewnętrznymi:

$$\delta L = p dV = 0.$$

Na wykresie ($p - V$) ten proces przedstawia prosta równoległa do osi rzędnych. Rysunek 124 przedstawia procesy izochoryczne ogrzewania (1 - 2) i oziębiania (1 - 3).

Proces izochoryczny można zrealizować ogrzewając lub oziębiając gaz w grubościennym zbiorniku o stałej objętości. Z pierwszej zasady termodynamiki wynika, że ciepło doprowadzone do gazu w procesie izochorycznym w całości zużywa się na powiększenie energii wewnętrznej gazu:

$$\delta Q = dU.$$

Wynika stąd, że jeśli ciepło właściwe gazu w tym procesie jest c_v , masa jednej cząsteczki gazu równa się m , zaś N jest ilością cząsteczek, to z uwagi na podstawowy wzór na ilość ciepła zmiana energii wewnętrznej wyniesie:

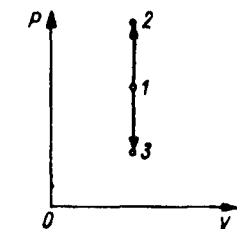
$$dU = M c_v dT = N m c_v dT. \quad (273)$$

Gdyby zamiast ciepła właściwego wziąć molowe ciepło właściwe gazu w stałej objętości C_v , to dla dowolnej masy M gazu wzór (273) przyjmie postać:

$$dU = \frac{M}{\mu} C_v dT,$$

gdzie: μ jest cząsteczkową masą gazu.

Ze wzoru (273) widać, że energia wewnętrzna gazu doskonalego zależy od jego ciepła właściwego i temperatury. W przypadku gazu doskonałego wzór ten jest słuszny dla dowolnego procesu.



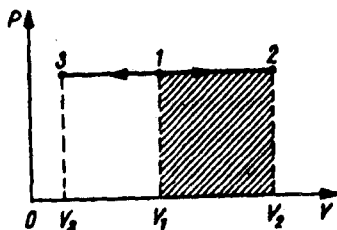
Rys.124. Procesy izochoryczne ogrzewania (1 - 2) i oziębiania (1 - 3)



11.4.2. Przemiana izobaryczna

Przebiega ona pod stałym ciśnieniem ($p = \text{const}$). Rysunek 125 przedstawia w układzie ($p - V$) wykres rozszerzania się (1 - 2) i zgęszczania (1 - 3) w procesie izobarycznym.

Gas zamknięty w cylindrze, posiadającym swobodnie przesu-
wający się tłok, przy ogrzewa-
niu lub oziębianiu bierze udział
w procesie izobarycznym. Jeśli
ciepło właściwe gazu w procesie
izobarycznym jest c_p , to ilość
ciepła, niezbędną do ogrzania
dowolnej masy M gazu od tempe-
ratury T do $T + dT$, oblicza się
ze wzoru:



Rys. 125. Zakreskowane pole prostokąta V_1 i V_2 przedstawia pracę wykonaną przez gaz przy izobarycznym rozszerzaniu się od stanu 1 do stanu 2

$$\delta Q = M c_p dT = N m c_p dT = \frac{M}{\mu} C_p dT, \quad (274)$$

gdzie: C_p - molowe ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, pozostaje wielkośći mają takie samo znaczenie jak we wzorze (273).

Pracę wykonaną przez gaz przy izobarycznym rozszerzaniu się od stanu 1 do stanu 2 wyraża wzór:

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p (V_2 - V_1). \quad (275)$$

Na rysunku 125 pracę tę przedstawia zakreskowane pole prostokąta V_1 i V_2 .

Z uwagi na (273), (274) oraz (275) pierwsza zasada termodynamiki zastosowana do procesu izobarycznego prowadzi do następującego związku:

$$N m c_p dT = N m c_v dT + p dV, \quad (276)$$

ale z równania stanu gazu doskonałego ($pV = NkT$) przy $p = \text{const}$:

$$p dV = Nk dT,$$

gdzie: k jest stałą Boltzmann.



Wobec tego równanie (276) przyjmie postać:

$$c_p - c_v = \frac{k}{m}. \quad (277)$$

Z równania (277) widać, że ciepło właściwe w procesie izobarycznym jest większe niż w procesie izochorycznym. Łatwo można to wyjaśnić: w procesie izochorycznym ciepło doprowadzone do gazu idzie na zwiększenie jego energii wewnętrznej, a w procesie izobarycznym na zwiększenie energii wewnętrznej i oprócz tego na wykonanie pracy rozszerzania się gazu.

Mnożąc i dzieląc lewą stronę wzoru (277) przez masę cząsteczkową gazu μ oraz uwzględniając, że $\frac{\mu}{m} = N_A$ zaś $k = \frac{R}{N_A}$ (patrz równ. 208) otrzymuje się:

$$C_p - C_v = R. \quad (278)$$

Jest to równanie Mayera dla gazu doskonałego. Uniwersalna stała gazowa równa się różnicy molowego ciepła właściwego gazu doskonałego przy stałym ciśnieniu i przy stałej objętości.

Podstawiając wartości V_1 i V_2 z równania stanu gazu doskonałego dla 1 kilomola ($pV = RT$) do wzoru (275) otrzymuje się:

$$L = R (T_2 - T_1),$$

skąd

$$R = \frac{L}{T_2 - T_1}. \quad (279)$$

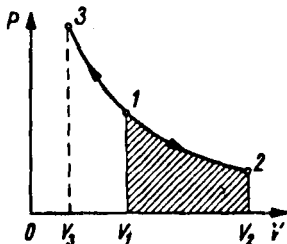
Uniwersalna stała gazowa, wyrażona w jednostkach układu SI, liczbowo równa się pracy izobarycznego rozszerzenia jednego kilomola gazu doskonałego przy ogrzewaniu go o jeden stopień. W tym jest zawarty sens fizyczny uniwersalnej stałej gazowej.

11.4.3. Przemiana izotermiczna

Przebiega ona przy stałej temperaturze ($T = \text{const}$). Aby ją praktycznie zrealizować, należy zapewnić kontakt cieplny między gazem i jakimś ciałem o dużej pojemności cieplnej, mającym sta-

łą temperaturę. Izotermiczny proces sprężania i kondensacji pary, która już wykonała pracę, odbywa się w kondensatorze maszyny parowej.

Na wykresie ($p - V$) proces izotermiczny przedstawia hiperbola (rys. 126). Całe ciepło, doprowadzone do gazu doskonałego w procesie izotermicznym, jest zużyte na wykonanie pracy, natomiast energia wewnętrzna gazu pozostaje niezmienną ($dU = N m c_V dT = 0$).



$$Q = L = \int_{V_1}^{V_2} p dV,$$

Rys. 126. Zakreskowane pole prostokąta V_1 i V_2 przedstawia pracę wykonaną przez gaz przy izotermicznym rozszerzaniu się od stanu 1 do stanu 2

ale na podstawie równania stanu gazu

$$p = \frac{NkT}{V},$$

wobec czego

$$L = NkT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = NkT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

lub, z uwagi na prawo Boyle'a - Mariotte'a

$$L = NkT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (280)$$

Z ostatniego wzoru oraz związku (277) wynika, że w szczególnym przypadku praca L_1 , którą wykona jednostka masy gazu doskonałego ($N m = M = 1$) podczas izotermicznego rozszerzania się będzie równa:

$$L_1 = (c_p - c_v) T \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (281)$$

Praca rozszerzania się gazu ($V_2 > V_1$) jest dodatnią; na rysunku 126 przedstawia ją zakreskowane pole V_1 i V_2 . W przypadku sprężania gazu (proces 1 - 3) praca L wykonana przez gaz jest ujemna, natomiast siły zewnętrzne - siły ciśnienia - wykonują pracę dodatnią $L' = -L$. Przy tym $Q < 0$, tzn., że ciepło zostaje odprowadzone od gazu.



11.4.4. Przemiana adiabatyczna

Oprócz rozpatrzonych przemian w gazach duże znaczenie praktyczne posiada przemiana adiabatyczna. Ma ona szerokie zastosowanie w cyklach silników spaliniowych, w urządzeniach chłodniczych itp.

Przemianą adiabatyczną układu nazywa się taki proces, podczas którego nie zachodzi wymiana ciepła między układem i otoczeniem. Proces adiabatyczny podlega warunkowi $\delta Q = 0$.

Praktycznie proces adiabatyczny realizuje się przy wystarczająco szybkim rozszerzaniu lub sprężaniu gazu. Warunek adiabatyczności będzie spełniony, jeżeli proces przebiega tak prędko, że nie zdąży zajść wymiana ciepła między gazem i otoczeniem.

Pierwszą zasadę termodynamiki dla procesu adiabatycznego wyraża wzór:

$$dU + \delta L = 0, \quad (282)$$

albo, w odniesieniu do N cząstek o masie m (każda)

$$N m c_v dT + p dV = 0. \quad (283)$$

Z ostatniego równania wynika, że przy adiabatycznym rozszerzaniu ($dV > 0$) gaz oziębia się ($dT < 0$). Pracę rozszerzania gaz wykonuje kosztem ubytku swojej energii wewnętrznej. Gdy poddziałaniem sił zewnętrznych gaz ulega adiabatycznemu sprężeniu ($dV < 0$), to jednocześnie ogrzewa się ($dT > 0$). Przy tym praca wykonana przez siły zewnętrzne jest zużyta w całości na zwiększenie zapasu energii wewnętrznej gazu.

Związek między ciśnieniem i objętością gazu w procesie adiabatycznym można wyprowadzić w sposób następujący: z równania (283) eliminuje się dT , opierając się na równaniu Mendelejewa - Clapeyrona

$$p V = N k T,$$

skąd po zróżniczkowaniu:

$$N k dT = p dV + V dp$$

oraz na podstawie (277)

$$dT = \frac{p dV + V dp}{N k} = \frac{p dV + V dp}{N m (c_p - c_v)}.$$



Podstawiając to wyrażenie na dT do równania (283) otrzymuje się:

$$pdV + \frac{c_v}{c_p - c_v} (pdV + Vdp) = 0,$$

skąd:

$$c_p p dV + c_v V dp = 0.$$

Dzieląc wyrazy tego równania przez iloczyn pV ($c_p \frac{dV}{V} + c_v \frac{dp}{p} = 0$) i całkując dostaje się:

$$\ln p + \frac{c_p}{c_v} \ln V = \ln C; \quad \ln C = C',$$

gdzie C' oznacza stałą całkowania.

Przechodząc od logarytmów do liczb, otrzymuje się ostatecznie równanie procesu adiabatycznego w gazie doskonałym:

$$pV^{\frac{c_p}{c_v}} = \text{const.} \quad (284)$$

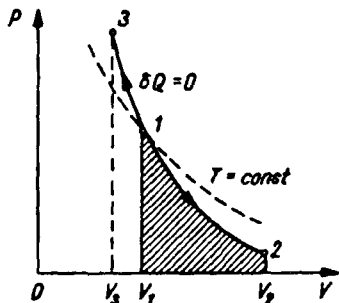
Stosunek $\frac{c_p}{c_v} = \kappa$ nazywa się wykładnikiem adiabaty albo współczynnikiem Poissona, a równanie:

$$pV^{\kappa} = \text{const}$$

równaniem Poissona.

Na rysunku 127 w układzie ($p - V$) linią ciągłą wykreślona jest krzywa odpowiadająca procesowi adiabatycznemu (adiabata).

Rys. 127. W układzie ($p - V$) linią ciągłą wykreślona jest krzywa odpowiadająca procesowi adiabatycznemu, linią przerywaną - izoterma, odpowiadająca temperaturze gazu w stanie początkowym 1. Zakreślone pole V_1 i V_2 wyobraża pracę rozprężania adiabatycznego od stanu 1 do stanu 2



Krzywa 1 - 3 odpowiada adiabatycznemu sprężeniu. Linia przerywaną jest wykreślona izoterma, odpowiadająca temperaturze gazu w stanie początkowym 1. Z rysunku widać, że adiabata ($pV^{\kappa} = \text{const}$) jest bardziej stroma niż izoterma ($pV = \text{const}$). Można to uzasadnić w następujący sposób: przy sprężaniu adiabatycznym zwiększenie ciśnienia gazu jest spowodowane nie tylko zmniejszeniem jego objętości, jak to ma miejsce przy sprężaniu izotermicznym, lecz i podwyższeniem temperatury. Przy adiabatycznym rozprężaniu gazu, jego temperatura obniża się i dlatego ciśnienie gazu zmniejsza się szybciej niż przy rozprężaniu izotermicznym.

Często stosuje się równanie Poissona również w takich postaciach:

$$p T^{\frac{\kappa}{1-\kappa}} = \text{const} \text{ oraz } V T^{\frac{1}{\kappa-1}} = \text{const}, \quad (285)$$

które łatwo można wyprowadzić ze wzoru (284), posługując się równaniem Mendelejewa-Clapeyrona.

Pracę wykonaną przez gaz przy rozprężaniu adiabatycznym od stanu 1 do stanu 2 przedstawia na rysunku 127 zakreskowane pole $V_1, 1, 2, V_2$.

11.5. Procesy kołowe. Cykl Carnota

Procesem kołowym albo cyklem nazywa się taki proces, w wyniku którego ciało termodynamiczne powraca do stanu wyjściowego. Procesy kołowe na wykresach stanów w układach współrzędnych $p - V$, $p - T$ i innych przedstawiają się w postaci krzywych zamkniętych. Jest to związane z tym, że na dowolnym wykresie dwom stanom tożsamościowym (w rozpatrywanym przypadku początek i koniec procesu kołowego) odpowiada ten sam punkt płaszczyzny.

Procesy kołowe są podstawą wszystkich maszyn cieplnych: silników spalinowych, turbin parowych i gazowych, maszyn parowych i chłodniczych itd. Dlatego zbadanie właściwości różnych procesów kołowych jest jednym z ważniejszych zadań fizyki. Tutaj przedstawione będą tylko niektóre ogólne prawa takich procesów.



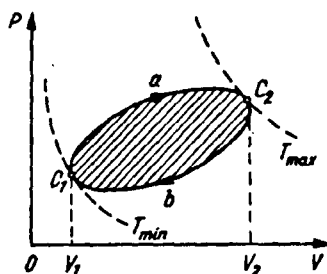
Na rysunku 128 przedstawiony jest proces kołowy C_1 a C_2 b C_1 , wykonywany przez gaz doskonały. Można go rozbić na dwa procesy - rozszerzanie się gazu ze stanu C_1 do stanu C_2 (krzywa C_1 a C_2) i sprężanie gazu ze stanu C_2 do stanu C_1 (krzywa C_2 b C_1). Przy rozszerzaniu gaz wykonuje pracę dodatnią L_1 , która jest równa polu figury $V_1 C_1$ a $C_2 V_2$ na rysunku 128. I odwrotnie, aby sprężyć gaz, siły zewnętrzne muszą wykonać pracę dodatnią $L'_2 = -L_2$ mierzoną polem figury $V_1 C_1$ b $C_2 V_2$. Z rysunku 128 widać, że $L_1 > L'_2$. Dlatego w całym cyklu gaz wykonuje pracę dodatnią $L = L_1 + L_2 = L_1 - L'_2$, którą na rysunku 128 przedstawia zakreskowane pole ograniczone krzywą procesu C_1 a C_2 b C_1 . Taki cykl nazywa się prostym. Gdyby proces kołowy przebiegał w kierunku odwrotnym przeciw ruchowi wskazówek zegara, to całkowita praca gazu wykonana w cyklu byłaby ujemną. Liczbowo i tę pracę przedstawiłoby pole C_1 a C_2 b C_1 . Taki cykl nazywa się odwrotnym.

Ponieważ energia wewnętrzna ciała zależy tylko od jego stanu, zatem całkowita zmiana energii wewnętrznej gazu w wyniku procesu kołowego równa się zero. Wobec tego, zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki, otrzymuje się:

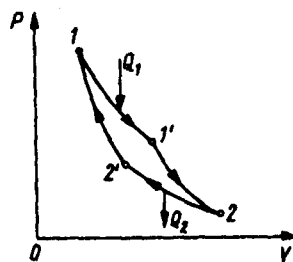
$$Q = \Delta U + L = L, \quad (286)$$

gdzie: Q - ogólna ilość ciepła, dostarczona gazowi w procesie kołowym,

L - praca gazu w tym procesie.



Rys. 128. Dowolny proces kołowy C_1 a C_2 b C_1 . Zakreskowane pole równe jest pracy wykonanej przez gaz w tym procesie



Rys. 129. Prosty cykl Carnota



W cyklu prostym $L > 0$ i $Q > 0$, czyli w prostym cyklu gaz wykonuje pracę kosztem dostarczonego mu ciepła. W cyklu odwrótnym, nad gazem jest wykonana praca $L' = -L$ ($L < 0$) i od gazu zostaje odprowadzona ilość ciepła równoważna tej pracy. W silniku cieplnym ciało robocze (w termodynamice ciałem roboczym nazywa się gaz lub jakiekolwiek inne ciało termodynamiczne, które wykonuje proces kołowy i wymienia energię z innymi ciałami) wykonuje cykl prosty, w maszynie chłodniczej - cykl odwrótny.

Przykładem procesu kołowego jest cykl Sadi Carnota. Cykl ten odegrał wielką rolę w rozwoju termodynamiki i techniki cieplnej. Cyklem Carnota nazywa się taki proces kołowy, który składa się z dwóch przemian izotermicznych i dwóch przemian adiabatycznych. Rysunek 129 przedstawia prosty Cykl Carnota, składający się z czterech kolejnych procesów:

- 1 - 1' - izotermicznego rozprężania się w temperaturze T_1 ($T_1 = T_1$),
- 1' - 2 - adiabatycznego rozprężania się,
- 2 - 2' - izotermicznego sprężania w temperaturze T_2 ($T_2' = T_2$) i
- 2' - 1 - adiabatycznego sprężania.

Praktycznie można by zrealizować proces Carnota w następujący sposób: pewna ilość gazu zamknięta jest w cylindrze z ruchomym tłokiem przesuwającym się bez tarcia. W procesie izotermicznego rozszerzania się 1 - 1' gaz znajduje się w kontakcie cieplnym i równowadze z ciałem o stałej temperaturze T_1 . Takim ciałem może być np. wielki zbiornik z wodą, której stałą temperaturę podtrzymuje się. To ciało nazywa się źródłem ciepła. W procesie 1 - 1' gaz pobiera od niej ilość ciepła Q_1 ($Q_1 > 0$). Oczywiście, pojemność cieplna źródła powinna być, ściśle mówiąc, nieskończenie wielka. W przeciwnym przypadku oddanie gazowi ilości ciepła Q_1 wpłynęłoby na obniżenie temperatury źródła ciepła, a zatem naruszenie izotermiczności procesu rozszerzania gazu. W procesie 1' - 2 gaz całkowicie odizolowany cieplnie powinien rozszerzać się adiabatycznie. To znaczy, że w części 1' - 2 gaz oddzielony od źródła ciepła powinien znajdować się w osłonie adiabatycznej. Na przykład, cylinder z gazem powinien być pokryty grubą warstwą wójki. Dalej, w części 2 - 2' gaz znów jest w kontakcie z drugim ciałem o temperaturze niższej T_2 ($T_2 < T_1$). To

ciało nazywa się chłodnicą. W procesie 2 - 2' gaz spręża się izotermicznie, przy czym oddaje chłodnicy ciepło - Q_2 . W stanie 2' gaz znów całkowicie izoluje się cieplnie i następnie spręża się adiabatycznie do początkowego stanu 1.

Jeśli w przedstawionym wyżej procesie kołowym ciałem roboczym jest gaz doskonały, to proces taki nazywa się doskonałym cyklem Carnota. Praca L , którą wykona jednostka masy gazu doskonałego wyrazi się wzorem:

$$L = Q = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|. \quad (287)$$

Podstawiając Q_1 i Q_2 z równania (281) otrzymuje się następujące wyrażenie:

$$L = (c_p - c_v) T_1 \ln \frac{p_1}{p_1'} + (c_p - c_v) T_2 \ln \frac{p_2}{p_2'}. \quad (288)$$

Można wykazać, że

$$\frac{p_1}{p_1'} = \frac{p_2'}{p_2}.$$

W tym celu należy przedstawić stosunek $\frac{p_1}{p_1'}$ w następującej postaci:

$$\frac{F_1}{p_1'} = \frac{p_1}{p_2'} \cdot \frac{p_2'}{p_2} \cdot \frac{p_2}{p_1'}.$$

Zastępując stosunki ciśnień w adiabatycznych procesach sprężania $\frac{p_1}{p_2'}$ i rozprężania $\frac{p_2}{p_1'}$ stosunkami temperatur, zgodnie z równaniem (285).

$$\frac{p_1}{p_2'} = \left(\frac{T_1}{T_2'} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \quad \text{i} \quad \frac{p_2}{p_1'} = \left(\frac{T_2}{T_1'} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} = \left(\frac{T_2}{T_1'} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}$$

otrzymuje się:

$$\frac{F_1}{p_1'} = \left(\frac{T_1}{T_2'} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \cdot \frac{p_2'}{p_2} \left(\frac{T_2}{T_1'} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} = \frac{p_2'}{p_2}.$$

Dlatego równanie (288) można ostatecznie napisać w postaci:

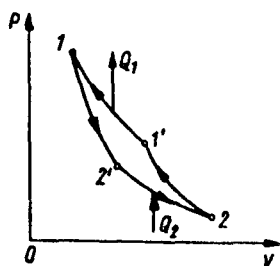
$$L = (c_p - c_v) (T_1 - T_2) \ln \frac{p_1}{p_1'}. \quad (289)$$



Jak widać ze wzoru (287) $L < Q_1$, tzn., że gdy ciało robocze wykonuje cykl Carnota, praca użyteczna jest mniejsza od energii pobranej ze źródła ciepła. Część tej energii w postaci ciepła przechodzi bezużytecznie do chłodnicy. Tak przebiega dowolny proces kołowy. Silnik cieplny jest tym doskonalszy, im większa część ciepła Q_1 przemienia się w nim na pracę użyteczną L :

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}. \quad (290)$$

Wprowadzona wielkość η nazywa się sprawnością termodynamiczną maszyny cieplnej. Sprawność termodynamiczna zależy od tego, jaki cykl wykonuje ciało robocze. Dla przykładu sprawność termodynamiczna η_c doskonałego cyklu Carnota jest (jak wynika bezpośrednio ze wzorów (290), (289) oraz (281)) równa:



Kys. 130. Odwrotny cykl Carnota

$$\eta_c = \frac{(c_p - c_v) (T_1 - T_2) \ln \frac{p_1}{p_1'}}{(c_p - c_v) T_1 \ln \frac{p_1}{p_1'}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

albo

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (291)$$

A zatem sprawność termodynamiczna doskonałego cyklu Carnota zależy tylko od temperatur źródła ciepła (T_1) i chłodnicy (T_2).

Na rysunku 130 jest przedstawiony odwrotny cykl Carnota, odbywający się w kierunku przeciwnym do kierunku ruchu wskazówek zegara. W tym przypadku, w procesie izotermicznym rozszerzania się $2' - 2$, doprowadza się do gazu ciepło Q_2 od ciała o temperaturze T_2 ; natomiast podczas procesu izotermicznego sprężania $1' - 1$ odprowadza się od gazu ciepło Q_1 do ciała o wyższej temperaturze T_1 . W ten sposób w odwrotnym cyklu Carnota $Q_1 < 0$, $Q_2 > 0$, a praca L , wykonana przez gaz w ciągu jednego cyklu, jest ujemna. Ten wynik jest słuszny dla dowolnego cyklu odwrotnego. Z powyższego cyklu widać, że gdy ciało robocze wykonuje cykl od-

wrotny, wtedy można od ciała chłodnego do gorącego przenosić energię w postaci ciepła kosztem odpowiedniej pracy, wykonanej przez siły zewnętrzne. Ta metoda ma szerokie zastosowanie w technice chłodnictwa. Maszyna chłodnicza jest tym bardziej ekonomiczna, im mniejsza jest praca zewnętrzna $L'_1 = -L$, niezbędna do odpro-
wadzenia ciepła Q od ciała chłodnego. Z równań (287) i (290) wynika, że

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

albo

$$Q_2 = \frac{\eta-1}{\eta} L,$$

gdzie η oznacza sprawność termodynamiczną dokładnie takiego samego cyklu prostego.

11.6. Procesy odwracalne i nieodwracalne

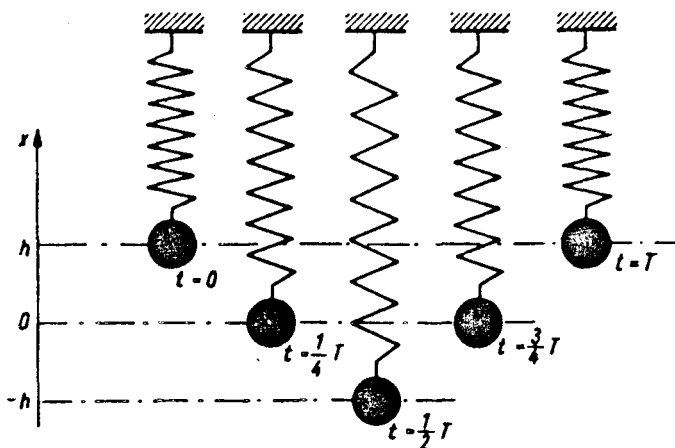
Proces termodynamiczny nazywa się odwracalnym, jeżeli możliwy jest powrót układu do stanu początkowego bez spowodowania jakichkolwiek zmian w otoczeniu. Inaczej mówiąc proces jest odwracalny, jeżeli przy jego wykonywaniu w jednym a następnie w przeciwnym kierunku, zarówno układ biorący udział w procesie, jak i wszystkie ciała zewnętrzne, z którymi ten układ współdziała, wracają do stanu początkowego. Proces nie spełniający tych warunków jest nieodwracalny.

Przykładem procesu odwracalnego mogą być niegasnące drgania ciała zawieszonego w próżni na idealnie sprężystej sprężynie. Na rysunku 131 pokazane są położenia drgającego ciała w różnych momentach czasu. W rozpatrywanym układzie nie istnieje tarcie; drgania zachodzą jedynie pod wpływem ciężaru ciała i reakcji elastycznie zdeformowanej sprężyny. Drgania takie nie mogą zmienić charakteru chaotycznego ruchu i średniej prędkości mikrocząsteczek układu. Dlatego zmiana stanu tego układu jest związana ze zmianą jedynie jego ruchu mechanicznego. Z rysunku 131 widać, że po upływie czasu, równego okresowi T pełnego drgania, dokładnie powtarzają się wzajemne położenia i prędkości ruchu



ciała, sprężyny i ziemi. Inaczej mówiąc, po upływie czasu T układ ciało – sprężyna – ziemia wraca do stanu wyjściowego. Układ ten jest układem odosobnionym, a więc zachodzący w nim proces oscylacyjny nie zmienia stanu innych ciał, a zatem jest procesem odwracalnym.

Przykładem procesu nieodwracalnego może być hamowanie ruchu ciała pod wpływem siły tarcia. Jeżeli na ciało poruszające się w jakimś ośrodku nie działają żadne inne siły, poza siłami tarcia, to prędkość ciała stopniowo zmniejsza się; w końcu ciało zatrzymuje się. W tym przypadku energia mechanicznego ruchu ciała jako całość zostaje zużyta na zwiększenie energii ruchu cieplnego cząstek ciała i otaczającego środowiska. A więc kosztem energii kinetycznej ciała E_k wzrasta energia wewnętrzna ciała i środowiska, ogrzewających się przy tarcu ($\Delta U = E_k$). Ten prosty proces zachodzi zupełnie samorzutnie; dla jego urzeczywistnienia nie są potrzebne jakiegokolwiek inne procesy w otaczających ciałach. Inaczej wygląda sytuacja w przypadku procesu odwrótnego.



Rys. 131. Niegasnące drgania ciała zawieszonego w próżni na idealnie sprężystej sprężynie – przykład procesu odwracalnego

Aby układ powrócił do stanu wyjściowego, konieczne jest wprowadzenie zatrzymanego ciała znowu w ruch kosztem odpowiedniego ochłodzenia jego samego i otaczającego środowiska. Doświadcze-

nia wykazują, że chaotyczny ruch cząstek ciała nie może samorzutnie spowodować uporządkowanego ruchu ciała jako całości. Dla zrealizowania takiego ruchu konieczny jest dodatkowy proces, tzw. kompensujący. Procesem takim jest ochłodzenie ciała i środowiska do początkowej temperatury, tj. oddanie przez nie dodatkowego ciepła $Q = -E_k$ ($Q < 0$) i wykonanie nad ciałem pracy $L' = E_k$. Chociaż w wyniku prostego i odwrotnego procesu układ ciało-środowisko wraca do stanu wyjściowego, stany ciał zewnętrznych ulegają zmianie. Wobec tego, wszystkie procesy towarzyszące tarcia są nieodwracalne.

Jak wynika z rozważań rozdziału 8.2 temperatura ciała jest miarą średniej energii chaotycznego ruchu cieplnego cząstek wchodzących w skład ciała. Dlatego proces wymiany ciepła między dwoma ciałami, różniącymi się temperaturą, prowadzi do wyrównania średnich energii cząstek obu ciał. Energia cząstek ciała cieplejszego maleje, a energia cząstek ciała zimniejszego wzrasta - temperatura ciał wyrównuje się. Proces ten zachodzi samorzutnie, skoro tylko jest zapewniony kontakt cieplny między ciałami. Inaczej jest w przypadku odwrotnego procesu - procesu ogrzewania jednego ciała kosztem ochłodzenia drugiego, mającego początkowo taką samą temperaturę jak pierwsze ciało. Wiadomo, że proces taki samorzutnie nie zachodzi. Aby go zrealizować, konieczne jest zastosowanie urządzenia chłodniczego, którego praca koniecznie musi być związana ze zmianą stanu ciał zewnętrznych. Tak więc proces wymiany ciepła w przypadku istnienia skończonej różnicy temperatur jest również procesem nieodwracalnym.

Jak widać z rozpatrzonych przykładów procesów nieodwracalnych, w jednym kierunku zachodzą one samorzutnie, ale dla zrealizowania procesu w odwrotnym kierunku konieczna jest obecność jakiegokolwiek innego kompensującego procesu. Rzeczywiste procesy nie zachodzą nieskończenie powoli, lecz z pewną skończoną prędkością. Wobec tego, towarzyszy im tarcie i zachodzą wówczas, gdy istnieje skończona różnica temperatur między ciałem roboczym a źródłem ciepła lub chłodnicą. Tak więc, wszystkie procesy rzeczywiste są procesami nieodwracalnymi.



11.7. Druga zasada termodynamiki

Wyniki doświadczeń omówione wyżej, w celu wykazania nieodwracalności procesów ruchu z udziałem tarcia i wymiany ciepła przy istnieniu skończonej różnicy temperatur ciał, zostały przedstawione nie przypadkowo. Chodzi mianowicie o to, że do opisanie procesów termodynamicznych nie wystarczy pierwsza zasada termodynamiki. Mówiąc o ogólnej zasadzie zachowania i przemiany energii, pierwsza zasada nie określa kierunku przebiegu procesu. I tak np. proces samorzutnego przekazania energii w postaci ciepła ciału cieplejszemu przez ciało zimniejsze nie jest sprzeczny z pierwszą zasadą termodynamiki, jeżeli tylko obniżenie energii wewnętrznej pierwszego ciała (zimniejszego) jest równe energii otrzymanej przez ciało drugie (cieplejsze). A jednak nigdy, przy zanurzeniu rozgrzanego kawałka żelaza w zimnej wodzie, nie obserwuje się dalszego ogrzewania się żelaza kosztem odpowiedniego ochłodzenia wody.

Pierwsza zasada termodynamiki nie wyklucza również możliwości procesu, którego jedynym rezultatem byłaby zamiana ciepła, otrzymanego od jakiegoś ciała, na równoważną mu pracę. I tak np. opierając się na pierwszej zasadzie, można by było usiłować zbudować silnik działający cyklicznie, wykonujący pracę kosztem ochłodzenia jednego źródła ciepła (np. kosztem wewnętrznej energii oceanów). Silnik taki nazywa się perpetuum mobile drugiego rodzaju.

Uogólnienie ogromnego materiału doświadczalnego prowadzi do wniosku, że niemożliwe jest zbudowanie perpetuum mobile drugiego rodzaju. Wniosek ten otrzymał nazwę drugiej zasady termodynamiki. Istnieje szereg różnych, jeżeli chodzi o formę, a w istocie rzeczy zupełnie jednakowych sformułowań drugiej zasady. A oto dwa następujące sformułowania:

1 niemożliwy jest proces, którego jedynym rezultatem jest zamiana ciepła otrzymanego ze źródła ciepła na równoważną mu pracę;

2 niemożliwy jest proces, którego jedynym rezultatem jest przekazanie energii w postaci ciepła od ciała zimniejszego do ciała cieplejszego.



Można udowodnić, że z zaprzeczenia słuszności pierwszego twierdzenia wynika zaprzeczenie słuszności drugiego i odwrotnie. W ten sposób udowadnia się całkowitą równoważność obu sformułowań prawa.

Druga zasada termodynamiki wskazuje, że proces zamiany jednej formy przekazywania energii - pracy - na inną formę przekazywania energii - ciepło - jest procesem nieodwracalnym. Twierdzi ona, że proces zamiany uporządkowanego ruchu ciał, jako całości, na nieuporządkowany ruch jego cząsteczek jest nieodwracalny. Uporządkowany ruch może zamienić się na chaotyczny bez żadnych dodatkowych kompensujących procesów, jak to np. ma miejsce w przypadku tarcia wewnętrznego. Jednakże proces odwrotny - - zamiana ruchu chaotycznego cząstek na uporządkowany ruch ciała lub, jak się często niezbyt ściśle mówi, "zamiana ciepła na pracę", możliwy jest pod warunkiem, że towarzyszy mu jakiś dodatkowy proces kompensujący. I tak np. podczas izotermicznego rozszerzania się gaz doskonały wykonuje pracę całkowicie równoważną ciepłu dostarczonemu gazowi. W ten sposób ciepło otrzymane ze źródła ciepła zamienia się całkowicie na równoważną pracę. Ale w procesie tym gaz rozszerza się i wzrasta jego objętość. Dlatego gaz nie wraca do stanu wyjściowego i "zamiana ciepła na pracę" nie jest jedynym wynikiem rozpatrywanego procesu.

Maszyna cieplna, pracująca na zasadzie prostego cyklu Carnota, wykonuje pracę kosztem ciepła dostarczonego przez źródło ciepła. Ale część tego ciepła oddaje chłodnicy. Wobec tego praca wykonana w cyklu Carnota nie jest równoważna doprowadzonemu ciepłu.

W maszynie chłodniczej, pracującej na zasadzie odwrotnego cyklu Carnota, ciepło jest przekazywane od ciała zimniejszego do cieplejszego. Jednakże dla zrealizowania tego procesu konieczny jest proces kompensujący - wykonanie pracy przez siły zewnętrzne.

Opierając się na drugiej zasadzie termodynamiki można udowodnić, że współczynnik wydajności odwracalnego cyklu Carnota nie zależy od składu ciała roboczego i wyraża się wzorem (291).



Twierdzenie to, zwane twierdzeniem Sadi Carnota, stanowi podstawę do ustalenia tak zwanej termodynamicznej skali temperatury. Z porównania wzorów (290) i (291) wynika, że:

$$\frac{T_2}{T_1} = -\frac{Q_2}{Q_1} \quad (292)$$

Uwzględniając, że $Q_2 < 0$, otrzymuje się:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{|Q_2|}{Q_1} \quad (293)$$

Wobec tego, w celu wyrównania temperatur dwu ciał T_1 i T_2 , należy zrealizować odwracalny cykl Carnota, w którym ciała te będą odgrywać role źródła ciepła i chłodziwy. Stosunek temperatur obu ciał jest równy stosunkowi wartości liczbowych ciepła oddanego i pobranego przez ciała w tym cyklu. Zgodnie z twierdzeniem Carnota, skład chemiczny ciała roboczego, poddanego przemianie cyklicznej, nie wpływa na wyniki zrównania temperatur. Dlatego tak wybrana termodynamiczna skala temperatury nie jest związana z własnościami jakiegokolwiek określonego ciała termodynamicznego i stąd nazywa się ją bezwzględną skalą temperatur. W bezwzględnej termodynamicznej skali temperatur punktowi potrójnemu wody (tj. punktowi, w którym współistnieją równowadze lód, woda i para wodna) przypisuje się wartość $273,16^\circ$.

Przeliczenia temperatur w skali bezwzględnej do innych skal termometrycznych (Celsjusza, Reáumura i Fahrenheita) dokonuje się według następującej tabeli:

T a b e l a 14

Przeliczenie temperatur według różnych skal termometrycznych

Skala bezwzględna (Kelvina)	Skala Celsjusza	Skala Reáumura	Skala Fahrenheita
$273,15^\circ\text{K}$	0°C	0°R	32°F
$373,15^\circ\text{K}$	100°C	80°R	212°F
$273,15 + t$	t	$\frac{4}{5} t$	$\frac{9}{5} t + 32$
T	$T - 273,15$	$\frac{4}{5} (T - 273,15)$	$\frac{9}{5} (T - 273,15) + 32$
$\frac{4}{5} t_R + 273,15$	$\frac{5}{4} t_R$	t_R	$\frac{9}{4} t_R + 32$
$\frac{5}{9} (t_F - 32) + 273,15$	$\frac{5}{9} (t_F - 32)$	$\frac{4}{9} (t_F - 32)$	t_F

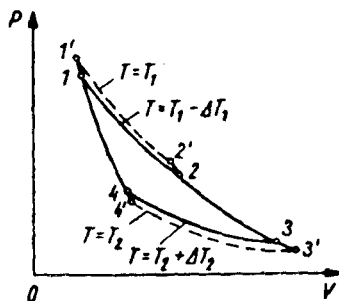
W termodynamice dowodzi się, że termiczny współczynnik wydajności η_{cdw} dowolnego cyklu odwracalnego (np. cyklu $C_1 a C_2 b C_1$, przedstawionego na rys. 128) nie jest większy od współczynnika wydajności η_c odwracalnego cyklu Carnota, zachodzącego między źródłem ciepła o temperaturze T_1 i chłodnicą o temperaturze T_2 . T_1 i T_2 są tu równe odpowiednio maksymalnej i minimalnej temperaturze ciała roboczego uczestniczącego w rozpatrywanym cyklu ($T_1 - T_2 = T_{\text{max}} - T_{\text{min}}$).

$$\eta_{\text{odwr}} \leq \eta_c = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{T_{\text{max}} - T_{\text{min}}}{T_{\text{max}}}.$$

Termiczny współczynnik sprawności nieodwracalnego cyklu Carnota jest mniejszy od współczynnika sprawności odwracalnego cyklu Carnota

$$\eta_c \text{ nieodwr} < \eta_c \text{ odwr}.$$

A oto dowód tego twierdzenia. Rysunek 132 przedstawia dwa cykle Carnota, realizowane przez ciało robocze między źródłami ciepła o temperaturach T_1 i T_2 : odwracalny cykl ($1'-2'-3'-4'$) i nieodwracalny ($1-2-3-4$). (Dla uproszczenia zakłada się, że nieodwracalność cyklu jest uwarunkowana tylko tym, iż wymiana ciepła między ciałem roboczym i źródłami ciepła zachodzi przy skończonych różnicach temperatur, które w izotermicznych procesach sprężenia i rozszerzenia ciała roboczego wynoszą odpowiednio ΔT_1 i ΔT_2). Zgodnie ze wzorem (291) współczynniki sprawności równają się:



Rys. 132. Dwa cykle Carnota, realizowane przez ciało robocze między źródłami ciepła o temperaturach T_1 i T_2 : odwracalny cykl ($1'-2'-3'-4'$) i nieodwracalny ($1-2-3-4$)

$$\eta_c \text{ odwr} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$



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

$$= 1 - \frac{T_2 + \Delta T_2}{T_1 - \Delta T_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

czyli:

$$\eta_{C \text{ nieodwr}} < \eta_{C \text{ odwr}} \quad (294)$$

Wniosek ten jest słuszny niezależnie od przyczyn powodujących nieodwracalność cyklu Carnota. Można udowodnić również, że termiczny współczynnik sprawności η_{nieodwr} dowolnego cyklu nieodwracalnego jest zawsze mniejszy od współczynnika sprawności odwracalnego cyklu Carnota, zachodzącego między dwoma źródłami ciepła o temperaturach T_1 i T_2 , równych doświadczalnym wartościom temperatur źródeł ciepła, biorących udział w rozpatrywanym cyklu nieodwracalnym

$$\eta_{\text{nieodwr}} < \eta_C = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

11.8. Entropia

Jak wiadomo (rozdział 11.2) energia wewnętrzna układu U jest jednoznaczna funkcją jego stanu. Druga zasada termodynamiki pozwala rozpatrzyć inną jednoznaczna funkcję stanu - entropię, która posiada praktyczne znaczenie.

Stosunek ilości ciepła Q otrzymanego przez ciało w procesie izotermicznym do temperatury procesu T nazywa się zredukowaną ilością ciepła Q^* .

$$Q^* = \frac{Q}{T}. \quad (295)$$

Podczas ogrzewania ciała ($Q > 0$) ciepło zredukowane Q^* jest dodatnie.

Gdy ciało otrzymuje ciepło w dowolnym procesie, należy rozłożyć ten proces na nieskończenie małe, elementarne cykle Carnota, aby w ich granicach można było pominąć zmiany temperatu-

ry. Ciepło zredukowane dostarczone ciału w takim elementarnym procesie równe jest $\frac{\delta Q}{T}$. Sumując te wielkości dla wszystkich elementarnych procesów dowolnego procesu $C_1 C_2$ otrzymuje się następujące wyrażenie na ciepło zredukowane Q_{1-2}^* :

$$Q_{1-2}^* = \int_{C_1}^{C_2} \frac{\delta Q}{T}. \quad (296)$$

Na przykład, aby obliczyć ciepło zredukowane Q_C^* dostarczone ciału w odwracalnym prostym cyklu Carnota (rys. 129) należy zależność (296) zastosować do każdego z czterech kolejnych procesów tego cyklu:

$$Q_C^* = \int_1^{1'} \frac{\delta Q}{T} + \int_{1'}^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^{2'} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2'}^1 \frac{\delta Q}{T}.$$

W adiabatycznych procesach $(1' - 2)$ i $(2' - 1)$ $\delta Q = 0$. A więc druga i czwarta całka po prawej stronie powyższego wyrażenia równa jest zeru. W procesach izotermicznych $(1 - 1')$ i $(2 - 2')$ temperatura jest stała i równa odpowiednio T_1 i T_2 . A więc:

$$Q_C^* = \frac{1}{T_1} \int_1^{1'} \delta Q + \frac{1}{T_2} \int_2^{2'} \delta Q = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}, \quad (297)$$

gdzie: Q_1 - ilość ciepła otrzymanego przez ciało od źródła ciepła,

Q_2 - ilość ciepła otrzymanego przez ciało robocze odchłodnicy ($Q_2 < 0$).

Z równania (293) wynika, że prawa strona (297) równa się zeru, zatem.

$$Q_C^* = 0.$$

A więc ciepło zredukowane, w odwracalnym prostym cyklu Carnota, jest równe zeru. Można wykazać, że ten wynik jest słuszny dla dowolnego odwracalnego cyklu - ciepło zredukowane - w dowolnym odwracalnym procesie kołowym, jest równe zeru:

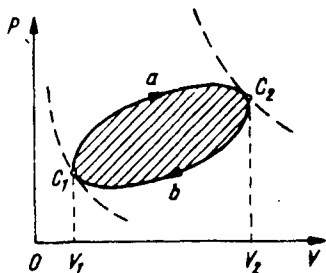
$$Q^* = \oint_{\text{odwr}} \frac{\delta Q}{T} \equiv 0. \quad (298)$$



Z tożsamości (298) wynika, że wyrażenie podcałkowe $\frac{\delta Q}{T}$, w od-
różnieniu od δQ , jest różniczką zupełnej pewnej funkcji S:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{odwr}} \quad (299)$$

Wprowadzoną funkcję S nazywa się entropią. Z (299) widać, że dS i δQ mają jednakowy znak. Tak więc na podstawie zmian entropii można wnioskować o kierunku procesu wymiany ciepła (podczas ogrzewania ciała entropia jego wzrasta, podczas ochładzania - maleje).



Rys. 132a. Przyrost entropii w odwracalnym procesie przejścia ze stanu C_1 do C_2 nie zależy od rodzaju procesu $S_{C_1-a-C_2} = S_{C_1-b-C_2}$

W dowolnym odwracalnym procesie kołowym $C_1 a C_2 b C_1$, przedstawionym na rysunku 132a ciepło zredukowane jest równe:

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

$$= \int_{C_1}^{C_2} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_a - \int_{C_1}^{C_2} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_b,$$

gdzie:

$$\int_{C_1}^{C_2} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_a \quad \text{ i } \quad \int_{C_1}^{C_2} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_b \quad - \text{ ciepło}$$

zredukowane

dla procesów odwracalnych odpowiednio $C_1 a C_2$ i $C_1 b C_2$.

Z uwagi na (299) otrzymuje się:

$$\oint_{\text{odwr}} \frac{\delta Q}{T} = \Delta S_{1-a-2} - \Delta S_{1-b-2}; \quad (300)$$

ΔS_{1-a-2} i ΔS_{1-b-2} oznaczają przyrosty entropii w procesach $C_1 a C_2$ i $C_1 b C_2$.

Lewa strona (300) równa się zeru (na podstawie 298), dlatego

$$\Delta S_{1-a-2} = \Delta S_{1-b-2}, \quad (301)$$



czyli przyrost entropii w odwracalnym procesie przejścia ze stanu C_1 do C_2 nie zależy od rodzaju procesu. Przyrost ten jest całkowicie określony przez początkowy i końcowy stan ciała. A więc entropia ciała, podobnie jak energia wewnętrzna, jest jednoznaczna funkcją jego stanu.

Entropia układu równa się sumie entropii wszystkich ciał wchodzących do układu.

Niech będzie dany układ zamknięty złożony ze źródła ciepła, ciała roboczego i "odbiornika wykonywanej pracy", tj. ciała, które z ciałem roboczym wymienia energię jedynie w postaci pracy. Odbiornikiem pracy może być np. sprężyna lub ciężarek uniesiony nad powierzchnią ziemi. Podobnie jak poprzednio T_1 i T_2 będą oznaczać odpowiednio temperaturę źródła ciepła i chłodnicy.

Zmiana entropii ΔS układu przy wykonywaniu przez ciało robocze cyklu Carnota wyniesie:

$$\Delta S = \Delta S_r + \Delta S_z + \Delta S_{ch} + \Delta S_o, \quad (302)$$

gdzie: ΔS_r - zmiana entropii ciała roboczego,

ΔS_z i ΔS_{ch} - zmiana entropii źródła ciepła i chłodnicy,

ΔS_o - zmiana entropii "odbiornika pracy".

Po wykonaniu cyklu Carnota ciało robocze wraca do stanu wyjściowego, a więc:

$$\Delta S_r = 0. \quad (303)$$

Zmiana entropii "odbiornika pracy" też równa jest zeru, gdyż otrzymuje on energię w postaci pracy:

$$\Delta S_o = 0. \quad (304)$$

W procesach izotermicznych zmiany entropii źródła ciepła i chłodnicy równają się:

$$\Delta S_z = Q_z^* = -\frac{Q_1}{T_1}, \quad \Delta S_{ch} = Q_{ch}^* = -\frac{Q_2}{T_2}, \quad (305)$$

gdzie Q_1 i Q_2 - ilość ciepła pobrana przez ciało robocze podczas jednego cyklu odpowiednio ze źródła ciepła i chłodnicy ($Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$).



Z wyrażeń (302) - (305) wynika, że

$$\Delta S = -\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right). \quad (306)$$

W przypadku, gdy ciało robocze wykonuje odwracalny cykl Carnota, prawa strona równania (306) równa się zeru (patrz. równ. (292)). Dlatego:

$$\Delta S_{\text{odwr}} = 0 \quad \text{czyli} \quad S_{\text{odwr}} = \text{const.}$$

tj. entropia układu zamkniętego, wykonującego odwracalny cykl Carnota, nie zmienia się.

Jeżeli ciało robocze wykonuje nieodwracalny cykl Carnota, to z równań (290) i (294) wynika, że:

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

lub

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

Jeśli obie strony tej nierówności pomnożyć przez dodatni ułamek $\frac{Q_1}{T_2}$, to otrzymuje się:

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

Uwzględniając powyższy wynik w (306) otrzymuje się ostatecznie:

$$\Delta S_{\text{nieodwr}} > 0,$$

tj. entropia układu zamkniętego, wykonującego nieodwracalny cykl Carnota, wzrasta.

W termodynamice udowadnia się, że sformułowane wyżej wnioski można uogólnić na przypadek dowolnego procesu zachodzącego w układzie zamkniętym. Entropia układu nie może zmniejszać się przy dowolnych procesach zachodzących w układach zamkniętych

$$\Delta S > 0. \quad (307)$$

Znak równości dotyczy procesów odwracalnych, znak nierówności - nieodwracalnych.



Przy nieskończeniu małych zmianach stanu układu nierówność (307) można napisać w następującej postaci:

$$dS \geq 0. \quad (308)$$

Wniosek ten, otrzymany w oparciu o drugą zasadę termodynamiki, zastosowaną do układów zamkniętych, jest bardzo ważny i sam może być jednym ze sformułowań drugiej zasady termodynamiki.

Na zakończenie rozważań o entropii - dwa przykłady obliczania tej wielkości.

1. Jeśli jakieś ciało stałe o masie m [kg] ulega stopieniu, a wartość ciepła topienia wynosi L_t [J/kg] wówczas do stopienia ciała, posiadającego temperaturę topnienia T , potrzeba $m L_t$ [J] ciepła.

W takim razie przyrost entropii ΔS przy stopieniu wyniesie:

$$\Delta S = \frac{m L_t}{T}.$$

2. Entropia gazu doskonałego.

Weźmy pod uwagę M kg gazu. Z pierwszej zasady termodynamiki (równ. 269).

$$dU = \delta Q - p dV.$$

Ponieważ: $dU = Mc_v dT$ (patrz równ. (232) i (234)), zatem otrzymujemy:

$$\delta Q = Mc_v \cdot dT + p dV.$$

Podstawiając tę wartość na δQ do równania (299) otrzymamy:

$$dS = \frac{Mc_v \cdot dT + p dV}{T} = Mc_v \cdot \frac{dT}{T} + p \frac{dV}{T}.$$

Z równania stanu gazu doskonałego

$$p = \frac{M}{\mu} \cdot \frac{R T}{V},$$

tak, że

$$dS = Mc_v \cdot \frac{dT}{T} + \frac{M}{\mu} R \frac{dV}{V}.$$

Całkując otrzymamy:

$$S = Mc_v \cdot \ln T + \frac{M}{\mu} R \ln V + S_0,$$

gdzie S_0 jest stałą całkowania równą entropii gazu w dowolnym stanie początkowym.



Ze wzoru tego można wnioskować, że gaz zajmujący małą objętość wpuszczony do pustego naczynia musi się rozprężyć, jest to bowiem połączone z powiększeniem objętości V , a więc i ze wzrostem entropii (gdyż temperatura T przy tym się nie zmienia). Natomiast gaz nie może samodzielnie skupić się w mniejszej objętości, gdyż byłoby to połączone ze zmniejszeniem się entropii S .

11.9. Konsekwencje drugiej zasady termodynamiki

Rozważmy układ, którego entropia wynosi S . Niech w układzie tym dokona się dowolna elementarna przemiana. Entropia układu zmieni się o dS . Z otoczeniem wymieniona zostanie w procesie izotermicznym energia cieplna δQ .

Wartość ilorazu $\delta Q/T$ będzie w przypadku przemiany nieodwracalnej mniejsza aniżeli zmiana dS , a w przypadku przemiany odwracalnej będzie jej równa (rozdział 11.8.). Obydwie powyższe możliwości można zapisać krótko w postaci:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T},$$

gdzie T oznacza temperaturę układu.

Ostatnią nierówność można zapisać:

$$dS - \frac{\delta Q}{T} > 0.$$

Ponieważ δQ zostaje wymienione z otoczeniem zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki, przeto

$$\delta Q = dU + \delta L,$$

gdzie dU jest zmianą energii wewnętrznej układu, a δL pracą wykonaną przez układ.

Można więc powiedzieć, że w elementarnej przemianie układu, dla zachowania pierwszej i drugiej zasady termodynamiki, musi być spełniony warunek:

$$dS - \frac{(dU + \delta L)}{T} > 0 \quad (307a)$$

Wzór (307a) stanowi matematyczne sformułowanie obu zasad termodynamiki równocześnie dla jakichkolwiek przemian układu.



Wynika z niego, że jakakolwiek przemiana może być

1. Odwracalna i wtedy:

$$dS = \frac{(dU + \delta L)}{T} = 0,$$

lub

2. Nieodwracalna i wówczas:

$$dS = \frac{(dU + \delta L)}{T} > 0.$$

Nie może być natomiast takiej przemiany, w której

$$dS = \frac{(dU + \delta L)}{T} < 0.$$

Byłoby to bowiem równoznaczne z istnieniem perpetuum mobile drugiego rodzaju.

11.9.1. Warunki zachodzenia procesów

Warunek (307a) streszczający obie zasady termodynamiki jest najbardziej ogólnym warunkiem, jaki musi spełniać jakikolwiek proces w przyrodzie. Podobnie, jak przy dedukowaniu wniosków z pierwszej zasady termodynamiki, ten ogólny warunek można zastosować do przemian bardziej specjalnych takich jak: przemiany izotermiczne, izotermiczno-izobaryczne, izo-entropowe itp.

11.9.1.1. Energia swobodna

Żałujemy, że przemiana odbywa się izotermicznie. T oznacza wówczas zarówno temperaturę otoczenia biorącego udział w przemianie, jak i samego układu. Mnożąc przez T otrzymuje się z (307a) nierówność:

$$TdS = (dU + \delta L) \geq 0.$$



Ponieważ $T = \text{const}$, można warunek ten napisać w postaci:

$$d(U - TS) \geq \delta L \quad (307b)$$

U i S są funkcjami stanu a T jego parametrem, zatem i wielkość

$$U - TS = F \quad (307c)$$

jest funkcją stanu.

Funkcję stanu F nazywa się energią swobodną.

Jeżeli zamiast pracy δL , wykonanej przez układ nad ciałami zewnętrznymi wprowadzić równą jej co do wielkości, ale przeciwną co do znaku pracę $\delta L'$ ($\delta L = -\delta L'$), wykonaną nad układem, to zamiast (307b) otrzymuje się:

$$d(U - TS) \leq \delta L'$$

lub, zgodnie z (307c),

$$dF \leq \delta L' \quad (312)$$

Wzór (307d) jest warunkiem zachodzenia procesu izotermicznego. Dla przemiany skończonej pomiędzy stanem 1 a stanem 2 warunek ten ma postać:

$$F_2 - F_1 \leq L'$$

i oznacza, że w przypadku procesu izotermicznego nieodwracalnego przyrost energii swobodnej jest mniejszy aniżeli praca zewnętrzna wykonana nad układem. Jeżeli proces izotermiczny jest odwracalny przyrost energii swobodnej równa się pracy sił zewnętrznych. Inaczej mówiąc, przyrost energii swobodnej spowodowany daną pracą zewnętrzną jest największy w przypadku procesu odwracalnego od określonego stanu początkowego do określonego stanu końcowego.



Dla gazu doskonałego elementarna zmiana energii swobodnej w odwracalnej przemianie izotermicznej wynosi:

$$dF = d(U - TS) = dU - dT \cdot S - T \cdot dS = -p \cdot dV,$$

gdyż dla procesu izotermicznego $dT = 0$, $dU = 0$, $dS = \frac{\delta Q}{T}$ oraz, na podstawie I zasady termodynamiki, $\delta Q = \delta L = p \, dV$.

Całkowitą zmianę energii swobodnej można znaleźć całkując wyrażenie

$$\int_1^2 dF = - \int_1^2 p \cdot dV.$$

Albo

$$pV = \frac{M}{\mu} \cdot R \cdot T \quad (\text{wzór 207}), \quad \text{skąd} \quad p = \frac{M}{\mu} R \frac{T}{V},$$

zatem

$$\int_1^2 dF = - \int_1^2 \frac{M}{\mu} \cdot R \cdot T \cdot \frac{dV}{V} = - \frac{M}{\mu} \cdot R \cdot T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V},$$

czyli

$$F_2 - F_1 = \frac{M}{\mu} \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_1}{V_2},$$

gdzie V_1 , V_2 - objętości gazu w obu stanach.
Ponieważ dla przemiany izotermicznej

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1}$$

więc

$$F_2 - F_1 = \frac{M}{\mu} R \cdot T \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}.$$



11.9.1.2. Entalpia swobodna

Rozważmy z kolei własności funkcji zwanej entalpią swobodną (albo potencjałem termodynamicznym Gibbsa), która jest szczególnie użyteczna w przypadku procesów izotermiczno-izobarycznych. Ciśnienie zewnętrzne p i temperatura T są tu stałe i równe ciśnieniu i temperaturze własnej układu. Nierówność (307d) można w tym przypadku, wobec $p = \text{const}$, napisać w postaci:

$$dF \leq - p dV,$$

gdzie $(- p \cdot dV) = \delta L'$ jest pracą wykonaną przez siły zewnętrzne przy zmianie objętości układu o $(- dV)$. Ostatnią nierówność można zapisać:

$$d(F + p V) \leq 0. \quad (307e)$$

Ponieważ F jest funkcją stanu a V i p są parametrami stanu, przeto wielkość:

$$F + p \cdot V = G \quad (307f)$$

też jest funkcją stanu. Funkcja ta nazywa się entalpią swobodną. Uwzględniając (307f) w (307e) otrzymuje się warunki zachodzenia procesów izotermiczno-izobarycznych:

$$dG \leq 0.$$

Z definicji (307f) oraz (307c) wynika, że:

$$G = F + p \cdot V = U - T \cdot S + p \cdot V = U + p \cdot V - T \cdot S \quad (307g)$$

Oznaczając $U + p \cdot V = H$, wzór (319) można przedstawić w postaci:

$$G = H - T \cdot S,$$



gdzie H nazywa się entalpią i też jest funkcją stanu (gdyż U jest funkcją a p i V są parametrami stanu).

Zmianę entalpii swobodnej gazu doskonałego w odwracalnej przemianie izobarycznej znajduje się w następujący sposób: Różniczkując wyrażenie (307f) otrzymuje się:

$$dG = dU + p \cdot dV + V \cdot dp - T \cdot dS - S \cdot dT. \quad (307h)$$

Biorąc pod uwagę, że w procesach odwracalnych $dS = \delta Q/T$ oraz, że zgodnie z I zasadą termodynamiki $\delta Q = dU + p \cdot dV$, równanie (307h) można zapisać:

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT = - S \cdot dT,$$

gdyż w przemianie izobarycznej $dp = 0$.

Entropia stanu gazu o temperaturze T względem stanu, w którym gaz miał temperaturę T_0 wynosi (rozdział 11.8.):

$$S = \int \frac{M}{\mu} \cdot C_v \cdot \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} \cdot dV, \quad (307i)$$

przy czym, zgodnie z równaniem Mendelejewa - Clapeyrona (wzór 207) oraz Mayera (wzór 278)

$$p \cdot dV = \frac{M}{\mu} R \cdot dT, \quad C_p = C_v + R. \quad (307j)$$

Uwzględniając (307j) w (307i) i całkując otrzymuje się:

$$S = \int_{T_0}^T \frac{M}{\mu} C_p \cdot \frac{dT}{T} = \frac{M}{\mu} \cdot C_p \cdot \ln \frac{T}{T_0} = M \cdot c_p \cdot \ln \frac{T}{T_0}.$$

Podstawiając ostatnie wyrażenie do dG i całkując, dostaje się całkowitą zmianę entalpii swobodnej (potencjału termodynamicznego):

$$\int_1^2 dG = - \int_{T_0}^{T_1} S \cdot dT = - \int_{T_0}^{T_1} M \cdot c_p \cdot \ln \frac{T}{T_0} dT.$$



czyli

$$G_2 - G_1 = M \cdot c_p (T_1 - T_0) + M \cdot c_p \cdot T_1 \cdot \ln \frac{T_0}{T_1}.$$

Temperaturę T_1 gazu po przemianie izobarycznej można wyznaczyć z równania stanu

$$\frac{p V_0}{T_0} = \frac{p V_1}{T_1},$$

gdzie V_0 i V_1 - objętości gazu odpowiednio w stanie 1 i 2.

11.10. Funkcje charakterystyczne. Związki między funkcjami termodynamicznymi

Można wykazać, jak to uczynił po raz pierwszy Massieu w latach 1869 - 1876, że wszystkie własności termodynamiczne układu znajdującego się w równowadze mogą być wyznaczone jeżeli jest znana funkcja stanu układu, którą Massieu nazywał funkcją charakterystyczną. Przy tym każdy zespół zmiennech użyty do określenia stanu termodynamicznego ma właściwą mu funkcję charakterystyczną. Ograniczymy się do układów, których stan określają dwie zmienne.

1. Energia wewnętrzna jest funkcją charakterystyczną, gdy entropię S i objętość V uważa się za zmienne niezależne.

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV,$$

skąd

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p.$$



2. Entropia jest funkcją charakterystyczną w tym przypadku, gdy za zmienne niezależne służą energia wewnętrzna U i objętość V .

Wtedy

$$dS = \frac{dU + p \cdot dV}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV,$$

czyli

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T},$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}.$$

Jeżeli funkcja S jest znana w zależności od U i V , z dwu ostatnich równań znajduje się T i p .

3. Energia swobodna F będzie funkcją charakterystyczną w przypadku wyboru temperatury T i objętości V za zmienne niezależne. Z definicji energii swobodnej wynika:

$$F = U - T \cdot S,$$

$$dF = dU - T \cdot dS - S \cdot dT.$$

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV;$$

zatem

$$dF = - S \cdot dT - p \cdot dV = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV,$$

skąd

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - p,$$

(307k)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - S.$$



4. Entalpia jest funkcją charakterystyczną przy zmierzalnych niezależnych S i p . Ponieważ

$$H = U + p \cdot V,$$

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp = T \cdot dS + V \cdot dp =$$

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp,$$

skąd

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T,$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V.$$

5. Entalpia swobodna (potencjał termodynamiczny Gibbsa) G jest funkcją charakterystyczną, jeśli wybrać ciśnienie p i temperaturę T jako zmienne niezależne. Zgodnie z (307g):

$$G = U + p \cdot V - T \cdot S,$$

$$dG = dU + p \cdot dV + V \cdot dp - T \cdot dS - S \cdot dT =$$

$$= V \cdot dp - S \cdot dT,$$

zatem

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad \text{ i } \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (307l)$$

Znając G w zależności od T i p można z (307l) znaleźć V i S .



11.11. Trzecia zasada termodynamiki

Zasady termodynamiki pierwsza i druga nie pozwalają określić wartości S_0 entropii układu w temperaturze zera bezwzględnego ($T = 0^\circ\text{K}$). W związku z tym nie można obliczyć teoretycznie wartości bezwzględnych entropii, energii swobodnej i potencjału termodynamicznego Gibbsa.

Uogólniając wyniki doświadczalnych badań właściwości różnych materiałów w bardzo niskich temperaturach ustanowiono zasadę, która usunęła powyższą trudność; otrzymała ona nazwę zasady Nernsta lub trzeciej zasady termodynamiki.

W dowolnym procesie izotermicznym przebiegającym w temperaturze zera bezwzględnego zmiana entropii układu jest równa zero, tzn. $(\Delta S)_T = 0$, $S = S_0 = \text{const}$, niezależnie od zmiany jakichkolwiek innych parametrów stanu (np. objętości, ciśnienia, natężenia zewnętrznego pola sił itp.). Inaczej mówiąc w temperaturze zera bezwzględnego proces izotermiczny jest także procesem izoentropowym.

Z trzeciej zasady termodynamiki wynika, że w temperaturze $T = 0^\circ\text{K}$ pojemności cieplne C_p i C_v oraz współczynnik rozszerzalności objętościowej są równe zero dla wszystkich ciał. Z zasady tej wynika także wniosek o niemożliwości zrealizowania takiego procesu, w wyniku którego ciało ochłodziłoby się do temperatury $T = 0^\circ\text{K}$.

Zasadę Nernsta rozszerzył Planck, zakładając, że w temperaturze zera bezwzględnego entropia $S_0 = 0$. Warunek ten jest konsekwencją kwantowego charakteru procesów zachodzących w każdym układzie w niskiej temperaturze; jest on przy tym spełniony tylko w przypadku takich układów, które w temperaturze $T = 0^\circ\text{K}$ znajdują się w stanie równowagi trwałej. Na podstawie hipotezy Plancka można określić bezwzględną wartość entropii układu w dowolnym stanie równowagi. Na przykład, w przypadku układu o stałym składzie

$$S(p, T) = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT,$$



gdzie całkowanie przeprowadza się przy założeniu że $p = \text{const}$ ($M = \mu = 1$). Z warunku $S_0 = 0$ oraz wzorów (307k) i (307l) wynika, że:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = 0.$$



15. TABELE ZAWIERAJĄCE JEDNOSTKI, WZORY WYMIAROWANIA
I ZALEŻNOŚCI MIĘDZY JEDNOSTKAMI WIELKOŚCI MECHANICZNYCH,
FIZYKI MOLEKULARNEJ I AKUSTYKI W RÓŻNYCH UKŁADACH JEDNOSTEK





Jednostki, wzory wymiarowania i zależności między jednostkami wielkości mechanicznych, fizyki molekularnej i akustyki w różnych układach jednostek

	Wielkość	Ozna- czenie	Wymiar w układzie		Jednostki miary			Zależność między jedno- stkami w różnych układach
			SI. CGS	techni- cznym	SI	CGS	techniczny	
Wielkości mechaniczne	długość	l	L	L	m	cm	m	1 m = 100 cm
	masa	m	M	$L^{-1}PT^2$	kg	g	t.j.m.	1 kg = 10^3 g = 0,102 t.j.m (t.j.m. - techniczna jednostka masy)
	czas	t	T	T	s	s	s	
	pole powierzchni	A	L^2	L^2	m^2	cm^2	m^2	1 m^2 = 10^4 cm^2
	objętość	V	L^3	L^3	m^3	cm^3	m^3	1 m^3 = 10^6 cm^3
	gęstość (masa właściwa)	ρ	$L^{-3}M$	$L^{-4}PT^2$	kg/m^3	g/cm^3	t.j.m./ m^3	1 kg/m^3 = 10^{-3} g/cm^3 = = 0,102 t.j.m./ m^3
	kąt	α, β, γ	1	1	rad	rad	rad	
	prędkość	v	LT^{-1}	LT^{-1}	m/s	cm/s	m/s	1 m/s = 10^2 cm/s
	przyspieszenie	a	LT^{-2}	LT^{-2}	m/s^2	cm/s^2	m/s^2	1 m/s^2 = 10^2 cm/s^2
prędkość kątowna	ω	T^{-1}	T^{-1}	rad/s	rad/s	rad/s		

Wielkość	Ozna- czenie	Wymiar w układzie		Jednostki miary			Zależność między jedno- stkami w różnych układach
		SI., CGS	techni- cznym	SI	CGS	techniczny	
przyspie- szenie kątowe	ϵ	T^{-2}	T^{-2}	rad/s^2	rad/s^2	rad/s^2	
okres	T	T	T	s	s	s	
często- tliwość	ν	T^{-1}	T^{-1}	Hz(herc)	Hz	Hz	
siła	F	LMT^{-2}	F	N(niuton)	dyna	kg	$1 \text{ N} = 10^5 \text{ dyn} = 0,102 \text{ kg}$
ciężar właściwy	γ	$L^{-2}MT^{-2}$	$L^{-3}F$	N/m^3	dyna/cm^3	kg/m^3	$1 \text{ N/m}^3 = 0,1 \text{ dyn/cm}^3 =$ $= 0,102 \text{ kg/m}^3$
pęd	p	LMT^{-1}	FT	$\frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}}$	$\frac{\text{g} \cdot \text{cm}}{\text{s}}$	$\frac{\text{t} \cdot \text{j.m.} \cdot \text{m}}{\text{s}}$	$1 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}} = 10^5 \frac{\text{g} \cdot \text{cm}}{\text{s}} =$ $= 0,102 \frac{\text{t} \cdot \text{j.m.} \cdot \text{m}}{\text{s}}$
praca i energia	L, E	L^2MT^{-2}	LF	J(dżul)	erg	kg.m	$1 \text{ J} = 10^7 \text{ ergów} =$ $= 0,102 \text{ kg.m (kg.m -}$ kilogramometr)
moc	P	L^2MT^{-3}	LFT^{-1}	W(wat)	erg/s	kg.m/s	$1 \text{ W} = 10^7 \text{ erg/s} =$ $= 0,102 \text{ kgm/s}$ $75 \text{ kgm/s} = 736 \text{ W} = 1 \text{ KM}$ (KM - koń mechaniczny)



moment siły	M	L^2MT^{-2}	LF	N.m	dyna.cm	kG.m	$1 \text{ N.m} = 10^7 \text{ dyna.cm} = 0,102 \text{ kG.m}$
moment bezwładności	I	L^2M	LFT^2	kg.m^2	g.cm^2	$\text{t.j.m.} \cdot \text{m}^2$	$1 \text{ kg.m}^2 = 10^7 \text{ g.cm}^2 = 0,102 \text{ t.j.m.} \cdot \text{m}^2$
moment pędu(kręt)	K	L^2MT^{-1}	LFT	$\frac{\text{kg.m}^2}{s}$	$\frac{\text{g.cm}^2}{s}$	$\frac{\text{t.j.m.} \cdot \text{m}^2}{s}$	$\frac{1 \text{ kg.m}^2}{s} = 10^7 \frac{\text{g.cm}^2}{s} = 0,102 \frac{\text{t.j.m.} \cdot \text{m}^2}{s}$
ciśnienie	p	$L^{-1}MT^{-2}$	$L^{-2}F$	N/m^2	dyna/cm ²	kG/m ²	$1 \text{ N/m}^2 = 10 \text{ dyn/cm}^2 = 0,102 \text{ kG/m}^2$
temperatura	T, t	θ	-	$^{\circ}\text{K, deg}$	$^{\circ}\text{C, degC}$	-	$t_c = T_k - 273,15 \text{ deg}$
ciśnienie	p	$L^{-1}MT^{-2}$	$L^{-2}F$	N/m^2	dyna/cm ²	kG/m ² (atm mm Hg (pozaukładowe jednostki))	$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ $1 \text{ dyna/cm}^2 = 0,1 \text{ N/m}^2$
objętość właściwa	v	L^3M^{-1}	$L^4F^{-1}T^{-2}$	m^3/kg	cm^3/g	$\text{m}^3/\text{t.j.m}$	$1 \text{ m}^3/\text{kg} = 10^3 \text{ cm}^3/\text{g} = 9,806 \text{ m}^3/\text{t.j.m.}$
masa cząsteczkowa	μ	M, kmol^{-1} M, mol^{-1}	-	kg/kmol	g/mol	-	<u>pozaukładowe</u>
ilość ciepła	Q	L^2MT^{-2}	-	J	erg	1 cal 1 kcal	$1 \text{ J} = 0,238844 \text{ cal}$ $1 \text{ cal} = 4,1868 \text{ J}$ $1 \text{ kcal} = 1000 \text{ cal}$

	Wielkość	Ozna- czenie	Wymiar w układzie			Jednostki miary			Zależność między jedno- stkami w różnych układach
			SI., CGS	techni- cznym	SI	CGS	techniczny		
Wielkości fizyki molekularnej	pojemność ciepłna	C	$L^2 \theta^{-1} T^{-2}$	-	J/deg	erg/deg	cal/deg	1 cal/deg = 4,1868 J/deg	
	ciepło właściwe	c	$L^2 T^{-2} \theta^{-1}$	-	J/kg.deg	erg/g.deg	cal/g.deg	1 J/kg.deg = = 10^4 erg/g.deg = 0,238844 x x 10^3 cal/g.deg	
	entropia	S	$L^2 M T^{-2} \theta^{-1}$	-	J/deg	erg/deg	cal/deg	1 J/deg = 10^7 erg/deg = = 0,238844 cal/deg	
	energia wewnętrz- na	U	$L^2 M T^{-2}$	-	J	erg	cal kcal	1 J = 10^7 ergów = = 0,238844 cal	
	ciepło molowe	C	$\frac{L^2 M T^{-2}}{\theta \text{ kmol}}$	-	J/kmol x x deg	erg/ /mol. deg	cal/mol x x deg kcal/kmol deg	1 kcal/kmol.deg = = 4186,8 J/kmol.deg	
	ciepło przemiany właściwe	L	$L^2 T^{-2}$	-	J/kg	erg/g	cal/g; kcal/kg	1 kcal/kg = 4186,8 J/kg	
	współczyn- nik lep- kości (dy- namicznej)	η	$L^{-1} M T^{-1}$	-	$\frac{N.s}{m^2}$	$\frac{\text{dyna.s}}{cm}$	-	1 $\frac{N.s}{m^2}$ = 10 $\frac{\text{dyn.s}}{cm^2}$	



Wielkości fizyki molekularnej

współczynnik lepkości kinematycznej	ν	$L^2 T^{-1}$	-	m^2/s	cm^2/s	-	-
współczynnik napięcia powierzchniowego	σ	MT^{-2}	-	N/m	dyna/cm	-	1 N/m = 10^3 dyn/cm
współczynnik rozszerzalności objętościowej	γ	θ^{-1}	-	1/deg	1/deg	-	
współczynnik rozprężalności	β	θ^{-1}	-	1/deg	1/deg	-	
uniwersalna stała gazowa	R	$\frac{L^2 MT^{-2}}{\theta \text{ kmol}}$	-	J/deg x x kmol	erg/ deg x mol	cal/deg x x mol l.atm/deg x x mol	1 l.atm/deg.mol = = 24,2 cal/deg.mol = = 1,01 $\cdot 10^9$ erg/deg x x mol = 1,01 $\cdot 10^5$ J/deg.kmol.
poprawki w równaniu Van der Waalsa	a	$\frac{L^5 MT^{-2}}{(\text{kmol})^2}$	-	$\frac{J \cdot m^3}{(\text{kmol})^2}$	$\frac{\text{erg} \cdot \text{cm}^3}{(\text{mol})^2}$	$\frac{\text{atm} \cdot l^2}{(\text{mol})^2}$	1 atm.l ² /mol ² = = 1,0 $\cdot 10^5$ J.m ³ /kmol ²
	b	$\frac{L^5 MT^{-2}}{(\text{mol})^2}$	-	m^3/kmol	cm^3/mol	1/mol	1 l/mol = 10^3 cm ³ /mol = = 1 m ³ /kmol

	Wielkość	Oznaczenie	Wymiar w układzie		Jednostki miary			Zależność między jednostkami w różnych układach
			SI., CGS	technicznym	SI	CGS	techniczny	
Wielkości akustyki	przesunięcie cząstki	X	L	L	m	cm	m	$1 \text{ m} = 10^2 \text{ cm}$
	prędkość cząstki	v	LT^{-1}	LT^{-1}	m/s	cm/s	m/s	$1 \text{ m/s} = 10^2 \text{ cm/s}$
	natężenie dźwięku	I	MT^{-3}	-	W/m^2	$\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \cdot s}$	-	$1 \text{ erg/cm}^2 \cdot s = 10^{-3} \text{ W/cm}^2$
	oporność akustyczna	Z_a	$L^{-4} MT^{-1}$	-	$N \cdot s/m^5$	$\frac{\text{dyn} \cdot s}{\text{cm}^5}$	-	$1 \text{ dyn} \cdot s/\text{cm}^5 = 10^5 \text{ N} \cdot s/m^5$
	poziom natężenia dźwięku	λ	-	-	-	dB = =decybel	-	$1 \text{ dB} = 10 \lg \frac{I}{I_0}$ gdzie: I - natężenie dźwięku, $I_0 = 10^{-12} \text{ W/m}^2$ - - natężenie dźwięku odniesienia