

Ciała stałe, ciecze i gazy

Ciśnienie (naprężenie wewnętrzne) p stanowi stosunek siły *parcia* (siły naprężenia wewnętrznego) F do powierzchni S , na którą ona prze (działa):

$$p \equiv \frac{F}{S}, \quad [p] = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \text{Pa}.$$

Gęstość (masa właściwa) ρ (d) ciała o masie m i objętości V to

$$\rho \equiv \frac{m}{V}, \quad [\rho] = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}.$$

Przykłady:

A. Oszacuj na podstawie gęstości ρ i masy molowej M substancji, średnią odległość pomiędzy cząsteczkami.

Zakładając, że objętość jednego mola substancji wynosi V_M , mamy:

$$\rho \equiv \frac{m}{V} = \frac{M}{V_M}.$$

Założmy, że jeden mol składa się z liczby Avogadro sześcianów o krawędzi a , w których znajduje się jedna cząsteczka substancji mamy:

$$\rho = \frac{M}{N_A \cdot a^3}.$$

Stąd krawędź tego elementarnego sześcianu ma długość:

$$a = \sqrt[3]{\frac{M}{N_A \cdot \rho}}.$$

I jest to średnia odległość pomiędzy cząsteczkami ciała.

Wykonaj obliczenia dla:

azotu cząsteczkowego w powietrzu atmosferycznym ($M = 28 \text{ g/mol}$, $\rho = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$), około 3,4 nm,
wody ($M = 18 \text{ g/mol}$, $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$), około 0,31 nm,
miedzi ($M = 63,5 \text{ g/mol}$, $\rho = 8,92 \text{ g/cm}^3$) około 0,23 nm.

B. W którym przypadku można jednocześnie oszacować rozmiar cząsteczek tworzących daną substancję? W przypadku cieczy i ciał stałych obliczoną odległość można przyjąć za równą średnicy cząsteczki. W przypadku gazów oczywiście nie.

Elementy hydrostatyki

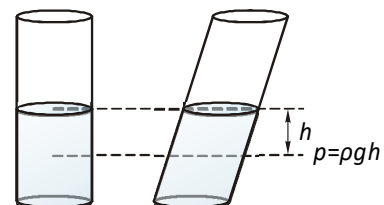
Ciśnienie hydrostatyczne:

Słup cieczy o gęstości ρ wywiera na głębokości h ciśnienie p :

$$p \equiv \frac{F_{\text{parcia}}}{S} = \rho \cdot g \cdot h,$$

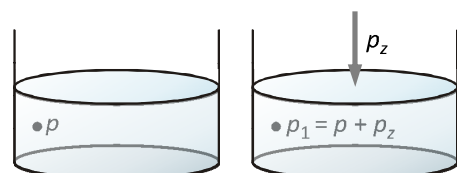
A ciecz działa we wszystkich kierunkach siłą *parcia* F_{parcia} :

$$F_{\text{parcia}} = p \cdot S = S \cdot \rho \cdot g \cdot h.$$



Prawo Pascala:

jeżeli na ciało działa dodatkowe, zewnętrzne ciśnienie p_z , to w każdym punkcie ciała ciśnienie wzrośnie o wartość p_z .

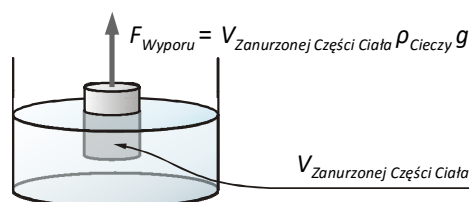


Siła wyporu hydrostatycznego, prawo Archimidesa:

Z uwagi na istniejącą na różnych głębokościach cieczy różnicę ciśnień na ciało zanurzone w cieczy działa skierowana w górę siła wyporu:

$$F_{\text{Wyporu}} = V_{\text{Zanurzonej Części}} \cdot \rho_{\text{Cieczy}} \cdot g.$$

Jak widać siła wyporu jest równa ciężarowi wypartej cieczy.



Przykłady:

A. Wyznaczanie gęstości i objętości ciała:

Uzasadnij, że pomiary ciężaru ciała w powietrzu i cieczy o znanej gęstości wystarczą do wyznaczenia gęstości i objętości ciała.

B. Naczynia połączone:

Na jakiej wysokości w U rurce, w której znajdują się dwie nie mieszające się cieczy panuje takie samo ciśnienie.

C. Paradoks hydrostatyczny:

Czy siła nacisku na dno spoczywającego lub poruszającego się ruchem jednostajnym w kierunku pionowym naczynia wypełnionego cieczą jest równa ciężarowi tej cieczy?

D. Warunek pływania spoczywających ciał w cieczach:

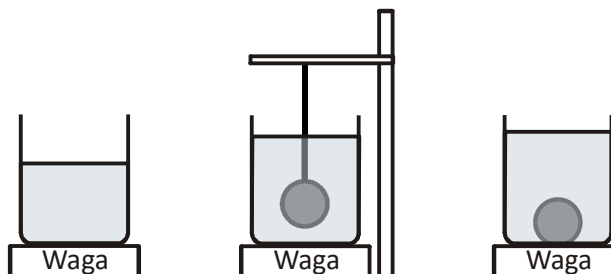
$$F_{\text{Wyporu}} = F_{\text{Ciężkości}}$$

$$V_{\text{Zanurzonej Części}} \cdot \rho_{\text{Cieczy}} \cdot g = V_{\text{Całkowita Ciąta}} \cdot \rho_{\text{Ciała}} \cdot g$$

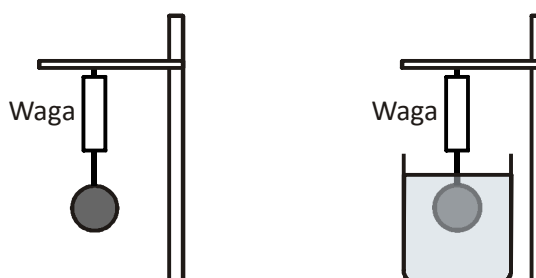
$$\rho_{\text{Cieczy}} \geq \rho_{\text{Ciała}}$$

E. Co wskazują wagi pokazane na poniższych rysunkach?

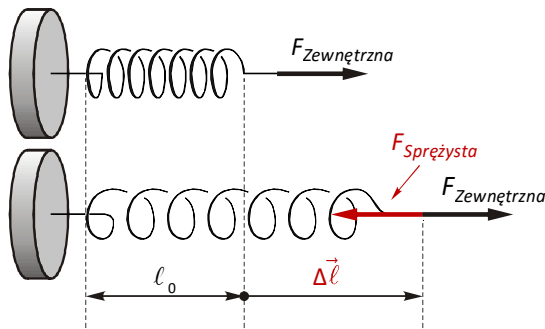
Na wadze ustawiono naczynie z wodą. Następnie na nieważkim sznurku zawieszono kulkę o gęstości większej niż gęstość wody i zanurzono ją w wodzie, a w końcu położyło ją na dnie naczynia.



Na wadze sprężynowej zawieszono kulkę o gęstości większej od gęstości wody. Następnie kulkę tę zanurzono w wodzie.



Właściwości sprężyste ciał



Przyłożenie $F_{Zewnętrznej}$ do zamocowanego ciała powoduje jego odkształcenie, tutaj zmianę długości sprężyny.

Odkształcenie wywołuje powstanie w ciele siły sprężystości (naprężenie wewnętrzne). Gdy siła sprężystości zrównoważy siłę zewnętrzną odkształcenie ciała ustanie.

Dla niewielkich odkształceń zazwyczaj spełnione jest prawo Hooke'a:

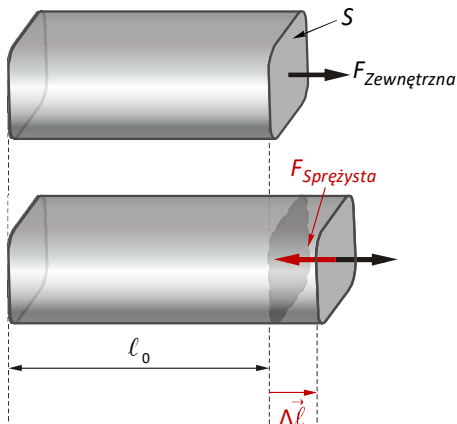
$$\vec{F}_{Zewnętrzna} = k \cdot \vec{\Delta l} \quad [k] = \frac{\text{N}}{\text{m}} \quad \text{oraz} \quad \vec{F}_{Sprężysta} = -k \cdot \vec{\Delta l}$$

gdzie k oznacza współczynnik sprężystości, który zależy nie tylko od materiału z którego wykonano ciało, ale także od kształtu pręta, czy sprężyny. Jaki sens ma znak minus w powyższym wzorze?

Gdy odkształcany jest pręt, prawo Hooke'a można zapisać w postaci:

$$p_{wew} = \frac{F}{S} = E \cdot \frac{\Delta l}{l_0} \quad [E] = \text{Pa},$$

gdzie p_{wew} oznacza naprężenie wewnętrzne wywołane odkształceniem o Δl ciała o początkowej długości l_0 , a E oznacza moduł Younga. Patrz rysunek poniżej



Jeżeli jest spełnione prawo Hooke'a (patrz rysunek poniżej), wartość E zależy tylko od rodzaju materiału, temperatury i liczbowo jest równa naprężeniu wewnętrznemu, które powstaje w wyniku jednostkowego odkształcenia względnego $\Delta l/l_0$ (czyli gdy $\Delta l = l_0$). Wartości E są zazwyczaj bardzo duże, rzędu GPa.

Związek pomiędzy E i k :

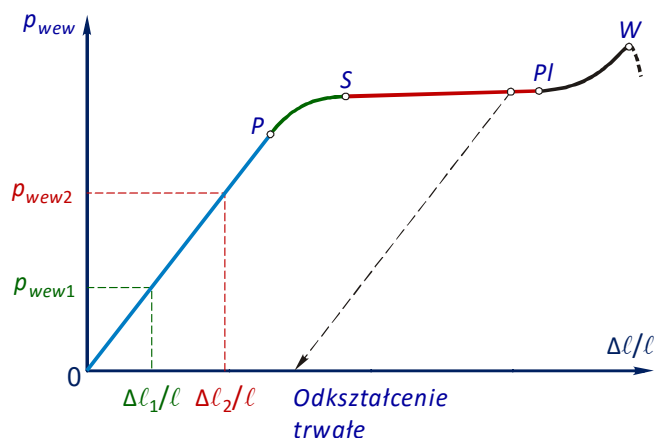
$$\frac{F}{S} = E \cdot \frac{\Delta l}{l_0} \Rightarrow F = \underbrace{\frac{E \cdot S}{l_0}}_k \cdot \Delta l$$

OP zakres proporcjonalności, spełnione jest prawo Hooke'a, moduł Younga jest stały,

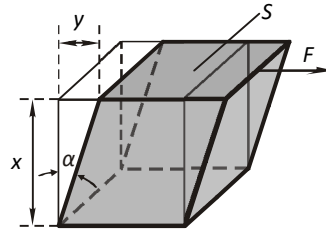
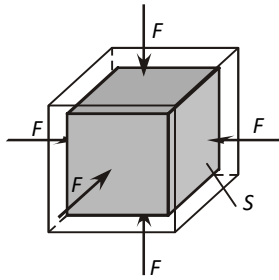
PS zakres, w którym prawo Hooke'a nie jest spełnione; moduł Younga zmienia się; S wyznacza granicę sprężystości,

SP zakres odkształceń plastycznych; przekroczenie S wywołuje w ciele trwałe odkształcenia,

W – granica wytrzymałości; większe odkształcenia (naprężenia) powodują rozerwanie ciała.



Oprócz naprężeń osiowych ciała można poddawać naprężeniom hydrostatycznym i ścinającym, patrz rysunki poniżej.



Także w tym przypadku, dla niewielkich odkształceń, zazwyczaj spełnione jest *prawo Hooke'a*, które w tym przypadku przyjmuje postaci odpowiednio:

$$p_{wew} \equiv \frac{F}{S} = E_{ob} \cdot \frac{\Delta V}{V_0} \quad [E_{ob}] = \text{Pa},$$

$$p_{sci} \equiv \frac{F}{S} = E_{po} \cdot \alpha \simeq E_{po} \cdot \text{tg } \alpha = E_{po} \cdot \frac{y}{x} \quad [E_{po}] = \text{Pa},$$

gdzie E_{ob} i E_{po} oznaczają odpowiednio moduły sprężystości *objętościowej* i *postaciowej*, α – kąt ścięcia wyrażony w radianach. Sprężystość objętości wykazują ciała we wszystkich stanach skupienia, przy czym

$$E_{ob \text{ stałych}} \geq E_{ob \text{ cieczy}} \gg E_{ob \text{ gazów}},$$

Sprężystość postaci posiadają tylko ciała stałe.

Przykłady:

A. Wyznaczanie modułu Younga z odpowiedniego wykresu.

B. Wyznaczenie zastępczego współczynnika sprężystości sprężyn o współczynnikach sprężystości k_1 i k_2 połączonych szeregowo i równolegle:

Przy połączeniu równoległym zastępcza siła:

$$F_z = F_1 + F_2 \quad \text{oraz} \quad \Delta x_z = \Delta x_1 = \Delta x_2,$$

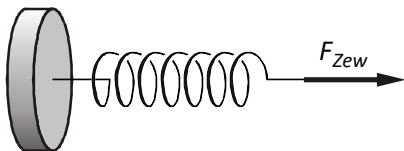
co prowadzi do wniosku, że $k_z = k_1 + k_2$.

Przy połączeniu szeregowym zastępcze odkształcenie:

$$\Delta x_z = \Delta x_1 + \Delta x_2, \quad \text{oraz} \quad F_z = F_1 = F_2$$

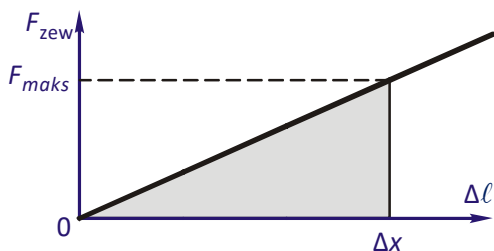
(gdy sprężyny są nieważkie) co prowadzi do wniosku, że $\frac{1}{k_z} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2}$.

Energia potencjalna sprężystości



Rozciąganie sprężyny (pręta) wiąże się z wykonaniem pracy. Jeśli spełnione jest prawo Hooke'a praca włożona w rozciąganie sprężyny (pręta) magazynowana jest w niej w postaci energii potencjalnej sprężystości. (sprężyna zyskuje zdolność do wykonania pracy; zegary sprężynowe, zabawki), gdy nie – to część tej pracy zwiększa energię wewnętrzną sprężyny.

Jeśli spełnione jest prawo Hooke'a, to:



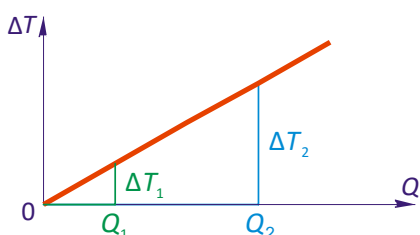
Praca $W \equiv$ pole pod wykresem $F(\Delta\ell)$.

W tym przypadku praca ta równa jest zmianie energii potencjalnej sprężystości $\Delta E_{p\ spr}$ i jest równa polu zaznaczonego trójkąta:

$$W = \Delta E_{p\ spr} = \frac{1}{2} \cdot F_{maks} \cdot \Delta x = \frac{1}{2} \cdot k \cdot \Delta x^2$$

Właściwości cieplne ciał – ciepło właściwe

Dostarczenie ciepła Q do ciała o masie m powoduje *zazwyczaj* wzrost jego temperatury o ΔT , przy czym wzrost temperatury jest proporcjonalny do ilości dostarczonego ciepła, tak że:



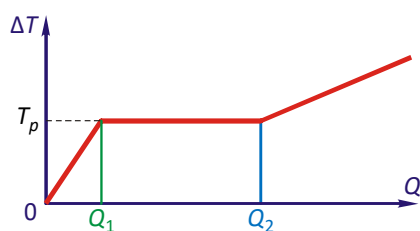
$$Q = m \cdot c_{wt} \cdot \Delta T \Rightarrow c_{wt} \equiv \frac{Q}{m \cdot \Delta T} \quad [c_{wt}] = \frac{J}{kg \cdot K},$$

gdzie c_{wt} oznacza ciepło właściwe, którego wartość zależy od rodzaju ciała, stanu skupienia i sposobu ogrzewania ciała (ale o tym potem). Ciepło właściwe równe jest liczbowo ilości ciepła, jaką trzeba dostarczyć ciału o masie 1 kg aby spowodować wzrost jego temperatury o 1 K.

Zazwyczaj sporządza się wykresy zależności zmian temperatury ciała w funkcji ilości dostarczonego ciepła $\Delta T = f(Q)$, tak jak pokazano na powyższym rysunku, a nie odwrotnie jakby to sugerował podany wyżej wzór. Dopóki ten wykres jest liniowy, tak długo ciepło właściwe nie zależy ani od Q , ani od m , ani od ΔT .

Przemiany fazowe

Ciepło dostarczane do ciała nie musi zawsze zmieniać jego temperatury, może prowadzić do *przemiany fazowej*: *topnienia, parowania lub sublimacji*. Ciepło to powoduje wzrost energii wewnętrznej ciała bez zmiany jego temperatury. Procesy te są izotermiczne. Opisuje je odpowiednie ciepło przemiany fazowej (*topnienia, parowania, sublimacji*):



Ilość ciepła Q konieczna do zmiany fazy ciała, bez zmiany jego temperatury, np. topnienia, parowania czy sublimacji jest proporcjonalna do masy m ciała

$$Q = m \cdot C_{faz} \Rightarrow C_{faz} \equiv \frac{Q}{m} \quad [C_{faz}] = \frac{J}{kg}.$$

Ciepło przemiany fazowej C_{faz} zależy od rodzaju substancji i rodzaju przemiany. Nie zależy od masy ciała i ilości dostarczonego ciepła.

Rysunek powyżej ilustruje przemianę fazową substancji „krystalicznej”. Prawdopodobnie topnienie (dlaczego?). Proces izotermiczny. Ciepło konieczne do zajęcia przemiany fazowej równe jest $Q_2 - Q_1$. Warto pamiętać, że w procesach „przeciwnych” krystalizacji, skraplaniu i resublimacji układ ciepło oddaje.

Topnienie ciał bezpostaciowych nie zachodzi izotermicznie; odpowiedni wykres ilustruje poniższy rysunek.

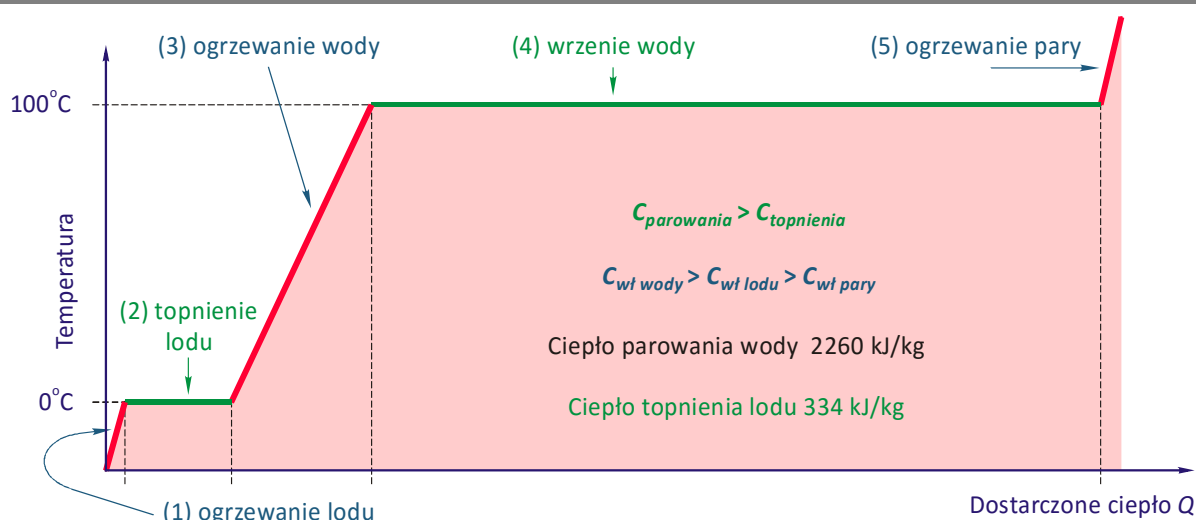


Przykłady:

Bilanse cieplne z mieszaniem np. wody i lodu o różnych temperaturach.

Przemiany fazowe H₂O

Na rysunku poniżej przedstawiono zmiany temperatury wywołane dostarczaniem ciepła do H₂O przy stałym ciśnieniu zewnętrznym (w tym przypadku 1013 hPa).



Ciepło „zużyte” w kolejnych procesach:

$$(1) Q = m \cdot c_{wt\ lodu} \cdot \Delta T,$$

$$(2) Q = m \cdot c_{top\ lodu},$$

$$(3) Q = m \cdot c_{wt\ wody} \cdot \Delta T,$$

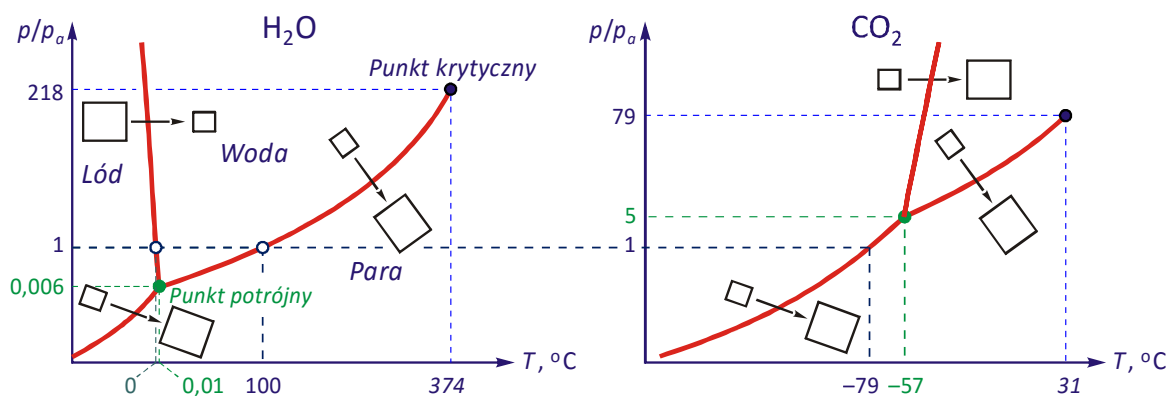
$$(4) Q = m \cdot c_{par\ wody},$$

$$(5) Q = m \cdot c_{wt\ pary} \cdot \Delta T.$$

Warto zapamiętać relacje pomiędzy wartościami ciepł parowania i topnienia oraz ciepłami właściwymi poszczególnych faz.

Zmiana ciśnienia wpływa na wartość temperatury topnienia, wrzenia i sublimacji. Wzrost ciśnienia zawsze powoduje wzrost temperatury wrzenia i sublimacji każdego ciała.

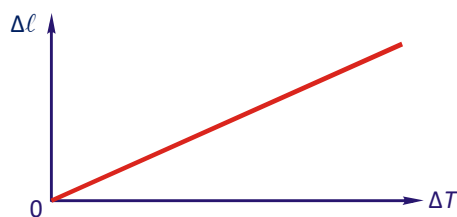
Normalnie wzrost ciśnienia powoduje wzrost temperatury topnienia, wrzenia i sublimacji, gdyż ciśnienie zewnętrzne „zbliża” cząsteczki substancji do siebie, co skutkuje wzrostem „sił” wzajemnego oddziaływania. Przykładem takiej normalnej substancji jest CO₂. Istnieją jednak substancje, których temperatura topnienia może maleć w wyniku wzrostu ciśnienia (np. w przypadku lodu); i jest to zjawisko anomalne. Dzieje się tak w ciałach, które zmniejszają swoją objętość w wyniku topnienia, czyli gdy w stanie ciekłym upakowanie cząsteczek jest większe niż w stanie stałym (anomalna). Gdy jest przeciwnie, (czyli normalnie) temperatura topnienia wzrasta ze wzrostem ciśnienia (patrz przykładowe diagramy fazowe dla H₂O – anomalny i dla CO₂ – normalny; Zaznaczone na rysunkach powierzchnie kwadratów symbolizują objętości sąsiadujących faz.



Właściwości cieplne ciał – rozszerzalność cieplna

Dostarczenie ciepła Q do ciała powoduje zazwyczaj wzrost jego temperatury o ΔT , co prowadzi w dalszej kolejności do zmiany (zazwyczaj wzrostu) rozmiarów liniowych i objętości ciała. Jest to zjawisko *rozszerzalności cieplnej (termicznej)*.

Zmiana długości (rozszerzalność liniowa) $\Delta \ell$ jest wprost proporcjonalna do długości początkowej ℓ_0 i zmiany temperatury ΔT (stwierdzenie zazwyczaj prawdziwe dla niewielkich zmian temperatury):



$$\Delta \ell = \alpha \cdot \ell_0 \cdot \Delta T \Rightarrow \frac{\Delta \ell}{\ell_0} = \alpha \cdot \Delta T,$$

$$\alpha \equiv \frac{\frac{\Delta \ell}{\ell_0}}{\Delta T} \quad [\alpha] = \frac{1}{\text{K}},$$

gdzie α oznacza współczynnik rozszerzalności cieplnej, $\Delta \ell / \ell_0$ – względną zmianę długości ciała.

Współczynnik rozszerzalności cieplnej liczbowo równy jest względnej zmianie długości ciała wywołanej wzrostem temperatury o 1 K; jego wartość zależy od rodzaju ciała i temperatury.

Ogrzewanie ciała wywołuje zmiany rozmiarów we wszystkich kierunkach, co prowadzi do zmiany jego objętości (rozszerzalność objętościowa) ΔV wprost proporcjonalnej do objętości początkowej V_0 i zmiany temperatury ΔT (przy założeniu – niewielkiego wzrostu temperatury):

$$\Delta V = \beta \cdot V_0 \cdot \Delta T \Rightarrow \frac{\Delta V}{V_0} = \beta \cdot \Delta T,$$

$$\beta \equiv \frac{\frac{\Delta V}{V_0}}{\Delta T} \quad [\beta] = \frac{1}{\text{K}},$$

gdzie β oznacza objętościowy współczynnik rozszerzalności cieplnej.

Dla ciał izotropowych, z uwagi na rozszerzalność cieplną, spełniona jest zależność:

$$\beta = 3 \cdot \alpha.$$

Przykłady:

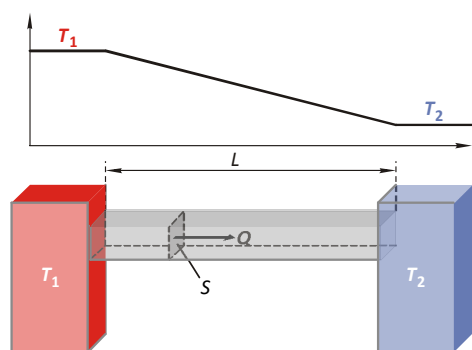
Wyznaczanie wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej. Rozszerzalność objętościowa wody, współczynnik rozszerzalności objętościowej gazów doskonałych.

Transport ciepła

Ciepło może być przenoszone trzema sposobami, poprzez:

- przewodnictwo
 - konwekcję
 - promieniowanie
-

Przewodnictwo cieplne stanowi mechanizm transportu ciepła związany z ruchem i/lub drganiami molekuł materiału. Jeśli jeden koniec pręta ma wysoką temperaturę, a drugi – niską, to ciepło będzie transportowane wzdłuż pręta w stronę niższej temperatury; ponieważ cząstki o większej prędkości zderzając się z tymi o niższej i przekazują im wypadkowo większą energię, lub silniej drgają wokół położenia równowagi zmuszając do silniejszych drgań cząsteczki położone dalej.



Ilość ciepła (patrz rysunek obok) Q przenoszona w czasie Δt przez przekrój poprzeczny S pręta o długości L łączącego dwa ciała o temperaturach odpowiednio T_1 i T_2 ($T_1 > T_2$) jest wprost proporcjonalna do różnicy temperatur ciał i przekroju pręta S , a odwrotnie proporcjonalna do długości L pręta:

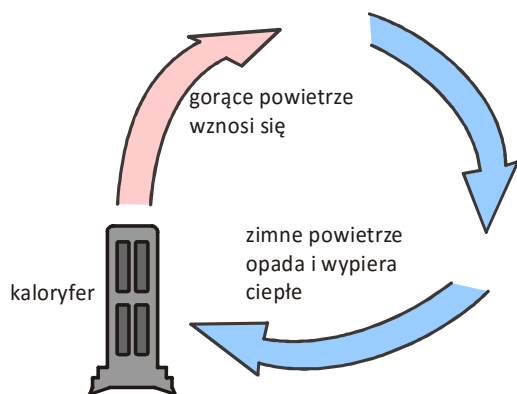
$$\frac{Q}{\Delta t} = \lambda \cdot S \cdot \frac{(T_1 - T_2)}{L} \quad [\lambda] = \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}},$$

gdzie λ oznacza współczynnik przewodnictwa cieplnego. λ zależy od rodzaju materiału i temperatury. Metale mają zazwyczaj dużą wartość λ podczas, gdy dielektryki (izolatory) – małą. Dlaczego?

Przykłady:

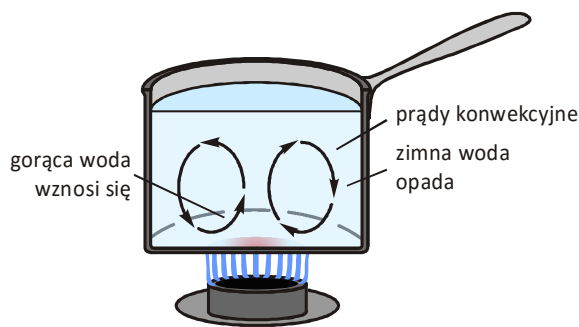
Jak obliczyć ile ciepła „ucieka” zimą przez ścianę domu? Okno?

Konwekcja oznacza przenoszenie ciepła towarzyszące ruchowi płynów (gazów lub cieczy); gdy płyn zmuszony jest do ruchu od źródła ciepła unosi przy tym energię. Konwekcja zachodzi ponad gorącymi powierzchniami, gdyż gorące powietrze rozszerza się, stając się rzadszym i unosi się (patrz prawo Clapeyrona). Podobnie gorąca woda jest rzadsza niż zimna i unosi się, wywołując prądy konwekcyjne unoszące energię.



Konwekcja prowadzi do cyrkulacji w płynach, jak podczas gotowania wody na płomieniu palnika gazowego, chociaż prądy cyrkulacji nie są tak regularne jak sugeruje rysunek.

Konwekcja odgrywa ważną rolę w transporcie energii od wnętrza Słońca ku jego powierzchni oraz w ruchach gorącej magmy pod powierzchnią Ziemi. Widoczne na powierzchni Słońca (fotosfera) granule o wymiarach około 1000 km powstają w wyniku konwekcji. Patrz poniższy rysunek.



Promieniowanie oznacza transport ciepła (energii) poprzez emisję fal elektromagnetycznych, które przenoszą energię od emitującego je obiektu. Dla zwykłych temperatur (niższych niż mają ciała rozgrzane do czerwoności) dominuje promieniowanie *podczerwone*. Prawo rządzące promieniowaniem, to prawo Stefana-Boltzmann'a:

$$P = \frac{\Delta E}{\Delta t} = e \cdot \sigma \cdot S \cdot (T^4 - T_0^4)$$

gdzie P oznacza całkowitą moc wypromieniowaną przez ciało, e – jego zdolność emisyjną (=1 dla ciała doskonale czarnego), S – powierzchnię radiacji, T – temperaturę promieniującego ciała, σ – stałą Stefana-Boltzmann'a ($\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$), T_0 – temperaturę otoczenia.

Gaz doskonały

Gaz doskonały to najprostszy model lotnego stanu skupienia, stanowi zbiór punktów materialnych (bez wymiarów ale obdarzonych masą). Punkty te nie oddziałują ze sobą poza momentami sprężystych zderzeń. Stan gazu jest jednoznacznie określony, gdy znane są *dowolne trzy*, z czterech, wielkości: ciśnienie p , objętość V jaką zajmuje, temperatura T (skala Kelvina) lub liczba moli $n \equiv \frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A}$ (gdzie m – masa gazu, μ – masa molowa, N – liczba cząsteczek gazu, a N_A – liczba Avogadro).

Prawo Clapeyrona łączy ciśnienie gazu p , objętość V , jaką zajmuje, temperaturę T (skala Kelvina) i liczbę moli n gazu doskonałego:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T,$$

gdzie R oznacza stałą gazową.

Inna wersja prawa Clapeyrona łączy p , T , ρ i masę molową μ :

$$p \cdot V = \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{m}{V \cdot \mu} \cdot R \cdot T = \frac{\rho}{\mu} \cdot R \cdot T,$$

gdzie m oznacza masę gazu, a ρ – jego gęstość.

Kolejna wersja Clapeyrona łączy p , T , V i liczbę cząsteczek gazu N :

$$p \cdot V = \frac{N}{N_A} \cdot R \cdot T \Rightarrow p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T,$$

gdzie k_B oznacza stałą Boltzmann'a.

W przypadku, gdy nie ulega zmianie liczba moli gazu prawo Clapeyrona przyjmuje uproszczona postać:

$$\frac{p \cdot V}{T} = n \cdot R = \text{const} \Rightarrow \frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}.$$

Przemiana izotermiczna $T = \text{const}$:

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 = \text{const}$$

Przemiana izochoryczna $V = \text{const}$:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = \text{const}$$

Przemiana izobaryczna $p = \text{const}$:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \text{const}$$

Przykład:

Jaką objętość zajmie w warunkach normalnych 1 mol gazu doskonałego?

Ile wynosi średnia masa molowa powietrza, jeśli w temperaturze 20°C gęstość powietrza wynosi 1,2 kg/m³?

$$\rho = \frac{p}{\mu} \cdot R \cdot T \Rightarrow \mu = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{p} = \frac{1,2 \cdot 8,31 \cdot 293}{101300} = 0,0288 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}.$$

Czy wielkość ta zgadza się ze składem chemicznym powietrza?

Skład powietrza 21% tlen (32 g/mol), 78% azot (28 g/mol) i 1% reszta (o średniej masie molowej 41 g/mol)