

# Termodynamika budowli

## wykłady dla studiów podyplomowych

*Krzysztof Wilmański*

Instytut Budownictwa, Uniwersytet Zielonogórski

<http://www.mech-wilmanski.de>

January 3, 2010

## 1 Wstęp

Przedmiotem termodynamiki jest makroskopowy opis procesów nieodwracalnych. Rozwój termodynamiki rozpoczął się w XIX wieku od prac Carnota, Helmholtza, Mayera, Clausiusa, Duhema, Gibbsa i wielu innych. Do połowy XX wieku rozważano prawie wyłącznie procesy w układach, które można było przedstawić w postaci skończonej sumy układów jednorodnych i ignorowano całkowicie rozwój procesów termodynamicznych w czasie. Termodynamika jako teoria pola, a więc teoria procesów niejednorodnych w przestrzeni i ewoluujących w czasie powstała dopiero w latach 60-tych XX wieku mimo, że pewne jej elementy istniały już w XIX-wiecznych pracach Calusiusa, Duhema, Maxwella czy Boltzmann. Dla wielu celów praktycznych takich, jak wolne procesy chemiczne, teoria parowania i skraplania, itp. wystarczające jest klasyczne podejście do termodynamiki, w której nie pojawia się czas. Procesy są wtedy rozumiane jako przejście od jednego stanu *równowagi termodynamicznej* do innego bez opisu sposobu przejścia. Ten rodzaj uproszczonej termodynamiki nazywamy *termostatyką*.

Zarówno zrozumienie pochodzenia podstawowych równań termostatyki, jak i opis wielu praktycznie ważnych procesów, jak przenoszenie energii, w tym przewodnictwo cieplne, transport masy, itp. nie jest możliwe bez przedstawienia podstaw termodynamiki nierównowagowej. Ten dział fizyki składa się z trzech podstawowych elementów: zasad zachowania, równań materiałowych (konstrytuwanych) i drugiej zasady termodynamiki (nierówności entropijnej).

W zastosowaniu do budownictwa stanowi termodynamika zasadniczą część fizyki budowli. Konieczność pełnego polowego opisu procesów termodynamicznych pojawia się w takich zagadnieniach, jak wielowymiarowy transport ciepła w mostkach termicznych, transport wilgoci przez przegrody i procesy suszenia, w tym również suszenia wyrobów ceramicznych, transport jonów w konstrukcjach betonowych i procesy korozji w konstrukcjach żelbetowych, wiele zagadnień, związanych z obciążeniami termicznymi w czasie pożaru, w tym również zmiany strukturalne materiałów na skutek działania wysokich temperatur (900 °C i więcej), itd.

Ogólnie rzecz biorąc, przedmiotem fizyki budowli jest opis fizyczny następujących procesów w konstrukcjach budowlanych:

**C:** wymiana ciepła między komponentami budynku i budynkiem a środowiskiem zewnętrznym,

**W:** transport wilgoci w komponentach i przestrzeniach budowlanych,

**A:** akustyka budynków, ochrona przed hałasem,

**P:** ochrona przeciwpożarowa, w tym naprężenia termiczne, opis reakcji chemicznych (zwł. utlenianie),

**O:** oświetlenie budynków,

**M:** zmiana własności materiałów budowlanych (np. degradacja, korozja) na skutek oddziaływania z atmosferą, zwłaszcza agresywną, na skutek starzenia się materiałów, itp.

W tym cyklu wykładów przedstawimy kilka wybranych zagadnień termodynamiki i jej zastosowań w fizyce budowlanej. Rozpocznijemy od przedstawienia zasad zachowania w ich ogólnej postaci. Następnie omówimy w zarysie termodynamikę gazów idealnych i jej uogólnienie zaproponowane przez van der Waalsa. Na przykładzie tego modelu omówimy teorię przejść fazowych, a w szczególności teorię kondensacji i parowania wody. Następnie przedstawimy przykład termodynamicznej konstrukcji modelu ciała stałego. Będzie to liniowa termosprężystość. W ramach tego modelu rozwiążemy dwa zadania na wyznaczenie naprężeń termicznych w prętach.

## 2 Zasady zachowania

Zasady zachowania są budowane w oparciu o pojęcie obszaru materialnego. Z dowolnej trójwymiarowej bryły  $\mathcal{B}$  zawierającej materiał, wydziela się myślowo podobszary  $\mathcal{P} \subset \mathcal{B}$ , które ulegają zmianom na skutek deformacji materiału i w dowolnej chwili czasu  $t$  zajmują obszary  $\mathcal{P}(t)$ , ale które zawierają cały czas te same cząstki materiału. Wyjaśnione to jest na Rysunku 1. Ta definicja umożliwia zarówno proste interpretacje wielkości fizycznych, dla których formułuje się zasady zachowania, jak i określenie oddziaływania układów materialnych ze światem zewnętrznym i wzajemnie między sobą.

### 1/ Zasada zachowania masy

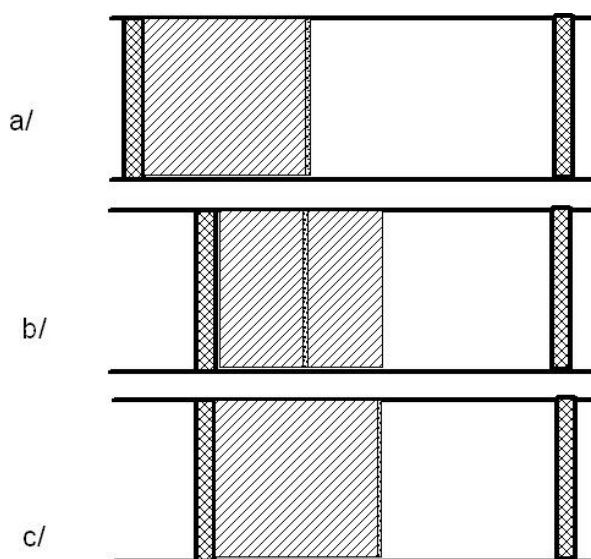
Dla układów materialnych, składających się z cząstek jednego rodzaju, na przykład gazu jednoatomowego (np. argon), cieczy jednocząsteczkowej (np. woda) lub makroskopowo jednorodnego ciała stałego (np. drewno) zakłada się, że w dowolnych materialnych obszarach masa pozostaje stała. Pojęcie masy jest w termodynamice wprowadzane podobnie, jak w klasycznej mechanice, jako miara bezwładności układu. Analitycznie dla ośrodków ciągłych można tę zasadę napisać w postaci

$$\frac{dM(\mathcal{P}(t))}{dt} = 0, \quad M(\mathcal{P}(t)) = \int_{\mathcal{P}(t)} \rho(x_1, x_2, x_3, t) dV \quad \text{dla każdego } \mathcal{P} \subset \mathcal{B}. \quad (1)$$

W tym wzorze całka jest określona na trójwymiarowym obszarze  $\mathcal{P}(t)$  i należy ją rozumieć tak, jak to określa klasyczna definicja: Obszar  $\mathcal{P}(t)$  zostaje podzielony na małe prostopadłościany o objętości  $\Delta V^i = \Delta x_1^i \Delta x_2^i \Delta x_3^i$ , a następnie tworzy się z nich sumę po wszystkich elementach pokrywających obszar  $\mathcal{P}(t)$ :  $\sum_i \rho(x_1^i, x_2^i, x_3^i, t) \Delta V^i$ . W granicy

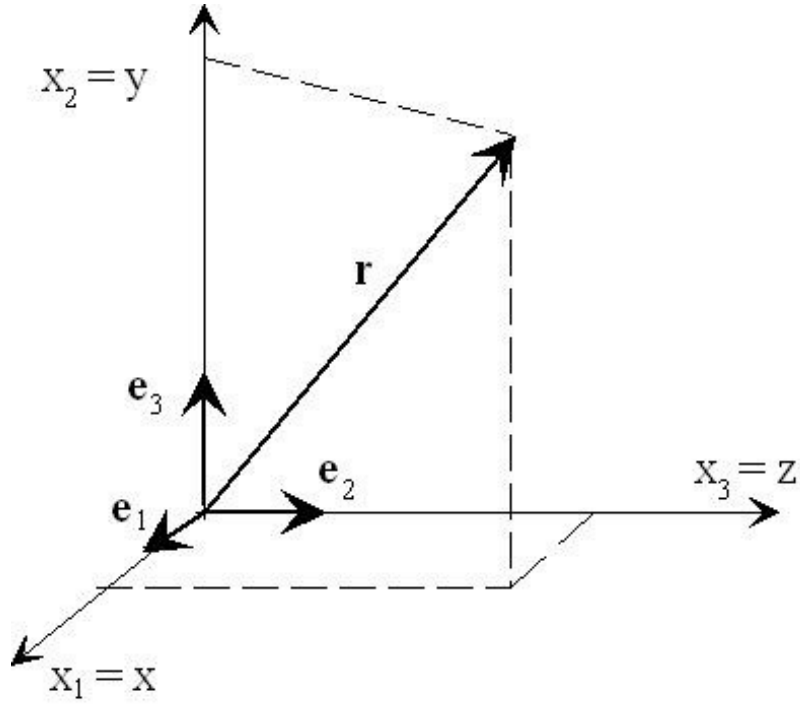
matematycznej nieskończenie małych elementów suma ta staje się równa całce po obszarze trójwymiarowym. W tym cyklu wykładów będziemy jedynie wykorzystywali pewne elementarne własności tak zdefiniowanej całki. Nie będzie potrzeby jej obliczania, a więc konieczne jest jedynie zrozumienie tej definicji. Masa  $M$  jest określona przez całkę objętościową z gęstości masy  $\rho$ . Ta ostatnia jest wprowadzana dla bardzo małych obszarów jako stosunek masy do objętości takich małych obszarów. Jest to wyłącznie pojęcie matematyczne. W laboratorium, w praktyce inżynierskiej, itp. zawsze mamy do czynienia z masą i objętością porcji materiału, a nie z gęstością. W tym sensie całka we wzorze (1) ma bezpośrednią interpretację fizyczną, a gęstość masy jej nie ma.

Współrzędne  $x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z$  są dowolnie wprowadzonymi współrzędnymi kartezjańskimi. Ten układ współrzędnych ma jednostkową bazę wektorową  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ , tzn. iloczyn skalarny  $\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j = \delta_{ij}$ ,  $i, j = 1, 2, 3$ , gdzie  $\delta_{ij}$  jest tzw. deltą Kroneckera. Jest ona równa jedności dla  $i = j$  i równa zero dla  $i \neq j$  (por. Rys. 2).



**Rys. 1:** Definicja obszaru materialnego:

obszar zakreskowany zawiera stale te same cząstki materiału. W przypadku b/ materiał (np. płyn) został przepchnięty przez przegrodę, zaznaczoną na Rysunku kropkami. Wtedy przekształcenie zakreskowanego obszaru wyjściowego z części a/ w część zakreskowaną po lewej stronie przegrody jest niematerialne. Z obszaru tego część cząstek przeszła przez przegrodę. W przypadku przepuszczalności przegrody tylko dla niektórych materiałów mówimy wtedy, że przegroda jest półprzepuszczalna. W przypadku, przedstawionym w części c/ przegroda poruszyła się wraz z cząstkami materiału. Wtedy przekształcenie obszaru zakreskowanego jest materialne. O obszarze zakreskowanym, przekształcającym się tak, jak w przejściu a/  $\rightarrow$  c/ mówimy, że obszar jest materialny, a w przypadku a/  $\rightarrow$  b/, że jest niematerialny. W zastosowaniu do konstrukcji zasad zachowania stosujemy obszary materialne, choć w chemii stosuje się do konstrukcji zasady zachowania masy również omówione powyżej przekształcenia niematerialne. Wymaga to odpowiedniego opisu strumieni masy.



**Rys. 2:** Układ współrzędnych kartezjańskich: osie układu, baza wektorowa i współrzędne wektora  $\mathbf{r}$

Wzór (1) można napisać również w następującej postaci

$$\int_{\mathcal{P}(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \underbrace{\oint \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA}_{\text{konwekcja}} = 0, \quad (2)$$

gdzie pierwsza część – całka objętościowa – wynika z lokalnej zależności gęstości masy  $\rho$  od czasu, a część druga – całka po powierzchni  $\partial \mathcal{P}(t)$  zamykającej obszar  $\mathcal{P}(t)$  – z ruchu tego obszaru. Wektor  $\mathbf{v} = \mathbf{v}(x_1, x_2, x_3, t)$  jest wektorem prędkości punktów brzegowych i dla obszarów materialnych, które tu rozważamy jest on równy wektorowi prędkości cząstek materiału, które znajdują się na brzegu. We wprowadzonym układzie współrzędnych kartezjańskich wektor ten można napisać w postaci

$$\mathbf{v} = v_i \mathbf{e}_i = v_1 \mathbf{e}_1 + v_2 \mathbf{e}_2 + v_3 \mathbf{e}_3, \quad v_i = \mathbf{v} \cdot \mathbf{e}_i, \quad (3)$$

gdzie  $v_i$  nazywamy współrzędnymi wektora  $\mathbf{v}$ , Są one równe rzutom wektora  $\mathbf{v}$  na kierunki wektorów bazowych (por. rzuty wektora  $\mathbf{r}$  na Rys. 2. Uwaga: często wektory zapisuje się w postaci  $\vec{v}$  lub  $\vec{r}$  zamiast tłustego druku. Znaczenie tych dwóch oznaczeń jest takie samo). Wektor  $\mathbf{n}$  jest jednostkowym (tzn.  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{n} = 1$ ) wektorem prostopadłym do powierzchni  $\partial \mathcal{P}(t)$  skierowanym na zewnątrz obszaru  $\mathcal{P}(t)$ . Kropka we wzorze oznacza iloczyn skalarny, tzn.  $\mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = |\mathbf{v}| |\mathbf{n}| \cos(\mathbf{v}, \mathbf{n})$ , gdzie wartości bezwzględne oznaczają długości wektorów (tzn.  $|\mathbf{n}| = 1$ ), a cosinus jest liczony dla kąta między tymi wektorami.

Druga całka we wzorze (2) jest to tzw. część konwekcyjna i będzie się ona pojawiała we wszystkich zasadach zachowania.

Twierdzenie Gaussa-Ostrogradzkiego, które pozwala zamienić całkę po powierzchni zamkniętej na całkę objętościową

$$\oint_{\partial\mathcal{P}(t)} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA = \int_{\mathcal{P}(t)} \frac{\partial(\rho v_k)}{\partial x_k} dV \equiv \int_{\mathcal{P}(t)} \sum_{k=1}^3 \frac{\partial(\rho v_k)}{\partial x_k} dV, \quad \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = v_k n_k \equiv \sum_{k=1}^3 v_k n_k, \quad (4)$$

gdzie powtórzenie indeksu oznacza, że po tym indeksie należy sumować (tzw. konwencja sumacyjna), prowadzi do następującej postaci zasady zachowania masy

$$\int_{\mathcal{P}(t)} \left[ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_k)}{\partial x_k} \right] dV = 0 \quad \text{dla każdego } \mathcal{P} \subset \mathcal{B}. \quad (5)$$

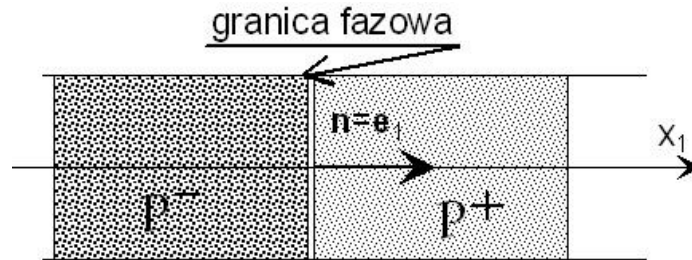
Związek ten jest równoważny następującemu związkowi lokalnemu

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_k)}{\partial x_k} = 0, \quad (6)$$

który zachodzi w prawie wszystkich punktach układu. "Prawie wszędzie" oznacza, że związek ten może nie zachodzić na pewnych powierzchniach, liniach lub w pewnych punktach. Ma to, na przykład, miejsce na powierzchniach kontaktowych między dwoma fazami przy przejściu fazowym. Ten przypadek omawiamy poniżej.

Rozważmy układ złożony z dwóch faz. Powiedzmy, że obszar  $\mathcal{P}^-$  zawiera fazę płynną, a obszar  $\mathcal{P}^+$  fazę gazową. Te dwa obszary mają wspólną płaszczyznę, którą nazywa się granicą faz. Na Rys. 3 przedstawiono tę sytuację w przypadku jednowymiarowym, jednakże rozważania dają się bez trudności uogólnić na problem trójwymiarowy. Ponieważ zakładamy, że w otoczeniu granicy fazowej następuje przejście fazowe (np. kondensacja), więc ruch granicy faz będzie inny, niż ruch cząstek, które się na niej chwilowo znajdują. Sytuacja taka ma, na przykład, miejsce na powierzchni topiącej się kostki lodu. Cząstki lodu na powierzchni mają prędkość równą zero, a powierzchnia porusza się na skutek ubywania lodu i przybywania wody. Powiedzmy, że granica fazowa porusza się z prędkością  $c$  w kierunku osi  $x_1$ . Równanie (2) można teraz napisać w postaci

$$\int_{\mathcal{P}^-(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_{\mathcal{P}^+(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \oint_{\partial\mathcal{P}^-(t)} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA + \oint_{\partial\mathcal{P}^+(t)} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA = 0. \quad (7)$$



**Rys. 3:** Granica między dwoma fazami (np. woda i para wodna)

Skorzystalismy tu z addytywności masy  $M(\mathcal{P}^+ + \mathcal{P}^-) = M(\mathcal{P}^+) + M(\mathcal{P}^-)$ , a to jest również własność wszystkich całek objętościowych. Całki po powierzchniach zamkniętych wynikają z faktu, że po granicy fazowej całkujemy dwukrotnie, ale z przeciwnym znakiem, bo wektor prostopadły do tej powierzchni na granicy fazowej jest równy  $\mathbf{n}$  dla  $\mathcal{P}^-$  i  $-\mathbf{n}$  dla  $\mathcal{P}^+$ . Całki we wzorze określimy dla przypadku, gdy objętości obu obszarów zmniejszają się do zera. Wtedy znikają całki objętościowe, a całki powierzchniowe przyjmują w jednowymiarowym przypadku, przedstawionym na Rys. 3 następującą postać

$$(-\rho^- \mathbf{v}^- \cdot \mathbf{n} + \rho^- c - \rho^+ c + \rho^+ \mathbf{v}^+ \cdot \mathbf{n}) A = 0, \quad (8)$$

gdzie  $\rho^-, \rho^+$  są wartościami granicznymi gęstości masy po lewej i po prawej stronie granicy fazowej, a  $\mathbf{v}^-, \mathbf{v}^+$  granicami prędkości cząstek na tej powierzchni. Oczywiście, w naszym przypadku szczególnym:  $\mathbf{v}^- \cdot \mathbf{n} = v_1^-, \mathbf{v}^+ \cdot \mathbf{n} = v_1^+$ .  $A$  jest powierzchnią przekroju prostopadłego do osi  $x_1$  w naszym jednowymiarowym przypadku. Wygodnie jest wprowadzić prędkość względną cząstek względem granicy fazowej. Wtedy powyższy związek przyjmuje postać

$$\rho^- w^- = \rho^+ w^+, \quad w^- = \mathbf{v}^- \cdot \mathbf{n} - c, \quad w^+ = \mathbf{v}^+ \cdot \mathbf{n} - c. \quad (9)$$

Interpretacja tego związku jest bardzo prosta. Zauważmy, że wyrażenia w tym związku mają wymiar fizyczny  $\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{m}/\text{s} = \text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ . Wielkość wyępująca we wzorze określa dopływ masy do granicy fazowej na jednostkę powierzchni i czasu (lewa strona) oraz odpływ masy na jednostkę powierzchni i czasu (prawa strona). Masy te muszą być równe, tzn. na granicy fazowej masa nie jest ani produkowana ani też nie znika, co jest oczywiście zgodne z zasadą zachowania masy. Związek (9) odgrywa ważną rolę w opisie przejść fazowych, które omawiamy dalej w tych notatkach.

## 2/ Zasada zachowania pędu

W klasycznej mechanice zasada zachowania pędu jest identyczna z drugą zasadą dynamiki Newtona. Pęd jest definiowany jako iloczyn masy i prędkości i jest on stały (znika przyspieszenie!), jeśli na masę nie działają żadne siły. Zasada ta ma taką samą treść w termodynamice ośrodków ciągłych. Pęd układu  $\mathcal{P} \subset \mathcal{B}$  jest określony następująco

$$\mathbf{P}(\mathcal{P}) = \int_{\mathcal{P}(t)} \rho \mathbf{v} dV \equiv \int_{\mathcal{P}(t)} \rho v_k \mathbf{e}_k dV. \quad (10)$$

Wielkość pędu jest stała dla układów, które nie oddziałują z otoczeniem. Jeśli to nie ma miejsca, to oddziaływania mogą być przez powierzchnię (siły kontaktowe) lub przez objętość (siły objętościowe). Zasada zachowania pędu ma więc postać

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{P}(t)} \rho \mathbf{v} dV = \oint_{\partial \mathcal{P}(t)} \mathbf{t}_n dA + \int_{\mathcal{P}(t)} \rho \mathbf{b} dV \quad \text{dla każdego } \mathcal{P} \subset \mathcal{B}. \quad (11)$$

Wektor  $\mathbf{t}_n$  jest siłą na jednostkę powierzchni  $\partial \mathcal{P}(t)$  i nazywany jest wektorem naprężenia. Całka z tego wektora określa zmianę pędu na jednostkę czasu w układzie  $\mathcal{P}(t)$  na skutek oddziaływania z sąsiednimi układami. Wektor  $\mathbf{b}$  jest, na przykład równy przyspieszeniu ziemskiemu mnożonemu przez wektor jednostkowy określający kierunek

tego przyspieszenia lub też jego część stanowi przyspieszenie odśrodkowe jeśli ruch jest opisywany w nieinercjalnym układzie odniesienia. Cauchy udowodnił twierdzenie, że wektor naprężenia  $\mathbf{t}_n$  można przedstawić przy pomocy tensora naprężenia i wektora prostopadłego do powierzchni  $\partial\mathcal{P}(t)$ . Wzór ten ma postać

$$\mathbf{t}_n = \sigma_{ij}n_j\mathbf{e}_i, \quad \mathbf{n} = n_j\mathbf{e}_j, \quad (12)$$

w wybranym przez nas układzie współrzędnych kartezjańskich. Tensor naprężeń  $\sigma_{ij}$  jest symetryczny

$$(\sigma_{ij}) = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix}, \quad (13)$$

a jego współrzędne mają interpretację:  $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$  to naprężenia normalne (ściskające lub rozciągające), a  $\sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{23}$  to naprężenia ścinające. Nie będziemy tu przedstawiać klasycznego problemu analizy tych naprężeń, która nie różni się od tej, która jest, na przykład treścią wytrzymałości materiałów.

Podobnie, jak w przypadku zasady zachowania masy pochodna po czasie z lewej strony związku (11) prowadzi do dwóch wkładów i zasadę zachowania pędu można napisać w postaci

$$\int_{\mathcal{P}(t)} \frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} dV + \underbrace{\oint_{\partial\mathcal{P}(t)} \rho \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dA}_{\text{konwekcja}} = \oint_{\partial\mathcal{P}(t)} \sigma_{ij}n_j\mathbf{e}_i dA + \int_{\mathcal{P}(t)} \rho \mathbf{b} dV \quad \text{dla każdego } \mathcal{P} \subset \mathcal{B}. \quad (14)$$

Część konwekcyjna odgrywa istotną rolę w opisie gazów, jak również w przypadku dużych deformacji ciał stałych.

W przypadku gazów idealnych, które będziemy dalej omawiać tensor naprężeń przyjmuje bardzo prostą postać, gdyż takie gazy nie przenoszą naprężeń ścinających. Redukuje się on wtedy do ciśnienia

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij}, \quad (15)$$

gdzie  $p$  oznacza ciśnienie, a zasada zachowania pędu ma postać

$$\int_{\mathcal{P}(t)} \frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} dV + \oint_{\partial\mathcal{P}(t)} \rho \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dA = - \oint_{\partial\mathcal{P}(t)} p \mathbf{n} dA + \int_{\mathcal{P}(t)} \rho \mathbf{b} dV. \quad (16)$$

Podobnie, jak w przypadku zasady zachowania masy, stosując twierdzenie Gaussa-Ostrogradzkiego możemy tą zasadę zapisać w postaci lokalnej

$$\rho \left( \frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + \rho b_i, \quad i = 1, 2, 3, \quad (17)$$

która, tak jak poprzednio, zachodzi w prawie wszystkich punktach układu  $\mathcal{B}$ . Wyrażenie w nawiasie po lewej stronie oznacza przyspieszenie. W przypadku statycznym równania

te redukują się, oczywiście, do równań równowagi

$$\begin{aligned}\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} + \rho b_x &= 0, \\ \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} + \rho b_y &= 0, \\ \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + \rho b_z &= 0,\end{aligned}\tag{18}$$

gdzie wykorzystaliśmy klasyczne oznaczenia dla układu współrzędnych:  $x_1 = x$ ,  $x_2 = y$ ,  $x_3 = z$  i dla współrzędnych tensora naprężeń:  $\sigma_{11} = \sigma_x$ ,  $\sigma_{12} = \tau_{xy}$ , itd.

Przedstawimy jeszcze zasadę zachowania pędu na granicy fazowej. Ponownie ograniczymy się do przypadku jednowymiarowego, przedstawionego na Rys. 3. Dalej wykorzystujemy tylko zasadę dla gazu idealnego, dla którego zachodzi związek (15). Biorąc pod uwagę zasadę zachowania masy na granicy fazowej (9) otrzymujemy łatwo

$$\rho^- w^- (\mathbf{v}^- \cdot \mathbf{n} - \mathbf{v}^+ \cdot \mathbf{n}) = p^+ - p^-, \tag{19}$$

gdzie  $p^-$ ,  $p^+$  oznaczają graniczne wartości ciśnienia przed i za granicą fazową. Związek ten jest szczególnie ważny, gdy można pominąć ruch cząstek układu po obu stronach granicy, gdyż wtedy

$$p^- = p^+, \tag{20}$$

tzn. że ciśnienie jest ciągłe na takiej granicy fazowej.

### 3/ Zasada zachowania energii

Energia całkowita układu składa się z dwóch członów: energii kinetycznej i energii potencjalnej

$$E(\mathcal{P}, t) = \int_{\mathcal{P}(t)} \frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} dV + \int_{\mathcal{P}(t)} \rho \varepsilon dV, \tag{21}$$

gdzie  $\varepsilon$  oznacza gęstość energii wewnętrznej na jednostkę masy. Jak pokażemy dalej, energia wewnętrzna jest funkcją deformacji układu, temperatury, a w wielu przypadkach również innych zmiennych, opisujących procesy termodynamiczne. Jej postać zależy od materiału. Typowym przykładem jest energia wewnętrzna sprężyny, która jest kwadratową funkcją wydłużenia sprężyny, a współczynnikiem materiałowym jest stała sprężystości sprężyny.

Energia może się zmieniać na skutek transportu energii przez granicę ośrodka, jak również wymiany objętościowej. Ta pierwsza forma zawiera w układach termomechanicznych dwa człony. Pierwszy opisuje moc sił powierzchniowych (człon mechaniczny), a drugi wymianę energii o charakterze niemechanicznym, np. przez przewodnictwo cieplne. Druga forma zawiera również moc mechaniczną sił objętościowych i wymianę energii przez promieniowanie. Zasada zachowania energii może więc być napisana w postaci

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{P}(t)} \left( \frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho \varepsilon \right) dV = \oint_{\partial \mathcal{P}(t)} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{t}_n - \mathbf{q} \cdot \mathbf{n}) dA + \int_{\mathcal{P}(t)} \rho (\mathbf{v} \cdot \mathbf{b} + r) dV, \tag{22}$$

gdzie  $\mathbf{q}$  oznacza wektor strumienia ciepła, a  $r$  jest ilością promieniowania na jednostkę masy i czasu. Ten mechanizm wymiany ciepła nie odgrywa praktycznie żadnej roli. O



ile efekty ciepłne wywołane na powierzchniach ciał stałych są praktycznie, również w konstrukcjach budowlanych, bardzo ważne, to pochłanianie objętościowe jest pomijalnie małe. W równaniu przewodnictwa cieplnego w układach dwu- i jednowymiarowych może się pojawić tego rodzaju wymiana ciepła, ale jest to wynikiem redukcji wymiaru układu i jest związane z przejmowaniem ciepła przez powierzchnie. Z tego powodu będziemy dalej wkład promieniowania  $r$  pomijali.

Stosując takie same przekształcenia matematyczne, jak w poprzednich zasadach zachowania, możemy wzór (23) napisać w postaci

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{P}(t)} \frac{\partial \left( \frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho \varepsilon \right)}{\partial t} dV + \underbrace{\oint_{\partial \mathcal{P}(t)} \left( \frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho \varepsilon \right) (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dA}_{\text{konwekcja}} &= \quad (23) \\ &= \oint_{\partial \mathcal{P}(t)} (\sigma_{ij} v_i - q_j) n_j dA + \int_{\mathcal{P}(t)} \rho (\mathbf{v} \cdot \mathbf{b} + r) dV. \end{aligned}$$

Człon konwekcyjny odgrywa ważną rolę w zastosowaniach w budownictwie i jest odpowiedzialny zarówno za efektywne przejmowanie ciepła przez przegrody, jak i w określeniu warunków klimatycznych pomieszczeń.

Ponowne zastosowanie twierdzenia Gaussa-Ostrogradzkiego prowadzi do związku

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{P}(t)} \left\{ \frac{\partial \left( \frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho \varepsilon \right)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ \left( \frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho \varepsilon \right) v_k \right] \right\} dV &= \quad (24) \\ &= \int_{\mathcal{P}(t)} \left[ \frac{\partial}{\partial x_k} (\sigma_{ik} v_i - q_k) + \rho (\mathbf{v} \cdot \mathbf{b} + r) \right] dV. \end{aligned}$$

Po wykorzystaniu zasad zachowania masy i pędu otrzymujemy ostatecznie następujące równanie bilansu

$$\int_{\mathcal{P}(t)} \rho \left[ \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + v_k \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_k} \right] dV = \int_{\mathcal{P}(t)} \left[ \sigma_{ik} \frac{\partial v_i}{\partial x_k} - \frac{\partial q_k}{\partial x_k} + \rho r \right] dV. \quad (25)$$

Ponieważ związek ten musi zachodzić dla wszystkich układów  $\mathcal{P} \subset \mathcal{B}$ , więc można go zastąpić związkiem lokalnym

$$\rho \left[ \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + v_k \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_k} \right] + \frac{\partial q_k}{\partial x_k} = \sigma_{ik} \frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \rho r. \quad (26)$$

To równanie bilansu energii wewnętrznej stanowi podstawę do analizy przewodnictwa cieplnego. Zauważmy, że pomijając promieniowanie i deformację układu, tzn. dla

$$\frac{\partial v_i}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} = 0, \quad (27)$$

gdzie  $\mathbf{u} = u_i \mathbf{e}_i$  jest wektorem przemieszczenia, mamy

$$\rho \left[ \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + v_k \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_k} \right] + \frac{\partial q_k}{\partial x_k} = 0. \quad (28)$$

Łącznie z prawem Fouriera, które omawiamy później w tych wykładach, otrzymuje się z tego równania niestacjonarne trójwymiarowe równanie przewodnictwa cieplnego. W przypadku stacjonarym

$$\frac{\partial q_k}{\partial x_k} = 0, \quad (29)$$

a dla przegród budowlanych, w których zagadnienie można traktować jako jednowymiarowe

$$\frac{\partial q_1}{\partial x_1} = 0 \implies q_1 = \text{const.} \quad (30)$$

Ten wynik jest podstawą wszystkich obliczeń normowych dla strat ciepła przez przegrody.

Do analizy równania bilansu energii wewnętrznej (28) powrócimy później.

Tak, jak poprzednio zbadamy jeszcze skutki zasady zachowania energii dla granicy fazowej. Ponownie rozpatrzmy przypadek jednowymiarowy dla gazu idealnego. Wykorzystamy wzór (23). Odrzucając całki objętościowe mamy dla przypadku jednowymiarowego

$$\begin{aligned} - \left( \frac{1}{2} \rho^- \mathbf{v}^- \cdot \mathbf{v}^- + \rho^- \varepsilon^- \right) (\mathbf{v}^- \cdot \mathbf{n} - c) + \left( \frac{1}{2} \rho^+ \mathbf{v}^+ \cdot \mathbf{v}^+ + \rho^+ \varepsilon^+ \right) (\mathbf{v}^+ \cdot \mathbf{n} - c) = \\ = p^- \mathbf{v}^- \cdot \mathbf{n} + \mathbf{q}^- \cdot \mathbf{n} - \mathbf{q}^+ \cdot \mathbf{n} - p^+ \mathbf{v}^+ \cdot \mathbf{n}. \end{aligned} \quad (31)$$

Biorąc pod uwagę mały wkład energii kinetycznej i ciągłość ciśnienia (20) otrzymujemy

$$r = h^+ - h^- = \frac{\mathbf{q}^- \cdot \mathbf{n} - \mathbf{q}^+ \cdot \mathbf{n}}{\rho^- w^-}, \quad (32)$$

gdzie  $\rho^- w^- = \rho^+ w^+$ , oraz funkcje

$$h^- = \varepsilon^- + \frac{p^-}{\rho^-}, \quad h^+ = \varepsilon^+ + \frac{p^+}{\rho^+}, \quad (33)$$

oznaczają entalpie obu faz, a  $r$  jest tak zwanym ciepłem ukrytym, lub ciepłem parowania (nie mylić z promieniowaniem energetycznym!). Jeśli po stronie ujemnej jest woda, a po stronie dodatniej granicy fazowej para wodna, to typowe wartości tych funkcji dla różnych temperatur można znaleźć w poniższej Tabeli.

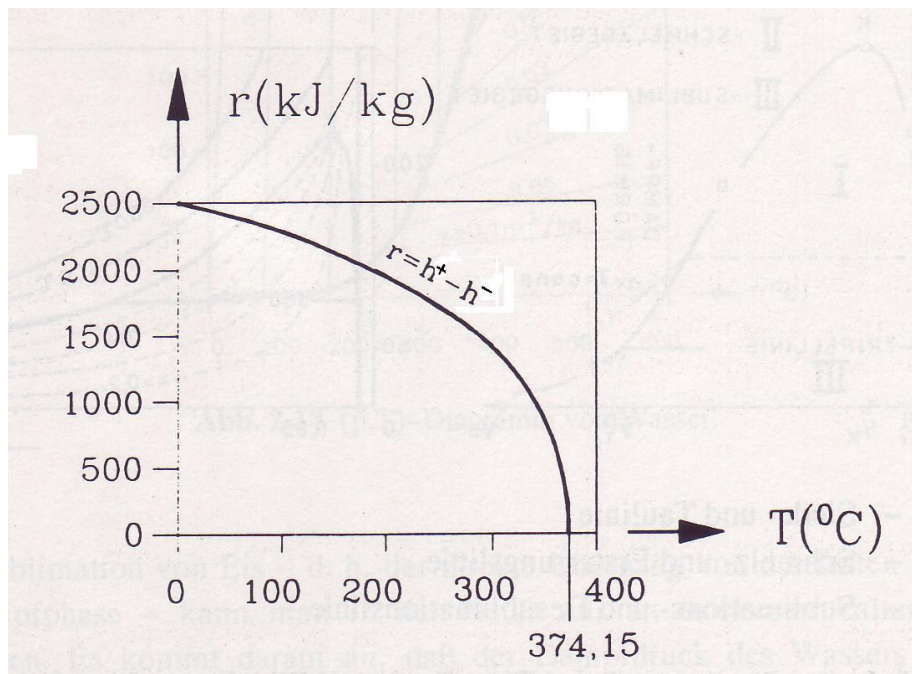
Jak widać, strumień ciepła jest nieciągły na granicy faz:  $\mathbf{q}^+ \cdot \mathbf{n} \neq \mathbf{q}^- \cdot \mathbf{n}$ .

**Tabela:** Ciśnienie pary wodnej nasyconej, objętości właściwe wody  $v^- = 1/\rho^-$  i pary wodnej  $v^+ = 1/\rho^+$ , entalpie wody  $h^-$  i pary wodnej  $h^+$  i ciepło parowania  $r$  w funkcji temperatury  $\vartheta = T - 273^0\text{K}^1$

$\vartheta$ [°C]	$p$ [bar]	$v^-$ [m <sup>3</sup> /kg]	$v^+$ [m <sup>3</sup> /kg]	$h^-$ [kJ/kg]	$h^+$ [kJ/kg]	$r$ [kJ/kg]
0,01	0,006112	$1,0002 \times 10^{-3}$	206,2	0,00	2501,6	2501,6
5	0,008718	$1,0000 \times 10^{-3}$	147,2	21,01	2510,7	2489,7
50	0,12335	$1,0121 \times 10^{-3}$	12,05	209,26	2592,2	2382,9
100	1,0133	$1,0437 \times 10^{-3}$	1,673	419,1	2676,0	2256,9
150	4,760	$1,0908 \times 10^{-3}$	0,3924	632,2	2745,4	2113,2
200	15,760	$1,1565 \times 10^{-3}$	0,1272	852,4	2790,9	1938,5
250	39,776	$1,251 \times 10^{-3}$	0,05004	1085,8	2800,4	1714,6
300	85,927	$1,404 \times 10^{-3}$	0,02165	1345,0	2751,0	1406,0
374,15	221,20	$3,17 \times 10^{-3}$	0,00317	2107,4	2107,4	0,0

<sup>1</sup>szczegółowe dane można znaleźć w Tablicy NA.3 normy PN-EN ISO 6946:1999

Na Rysunku 4 przedstawiono ciepło parowania (ostatnia kolumna w Tabeli) w funkcji temperatury. Jak widać, jest to funkcja malejąca do zera. Punkt, w którym osiąga zero ma szczególne znaczenie w opisie przejść fazowych. Do omówienia tego zagadnienia powrócimy w dalszej części wykładu.



**Rys. 4:** Ciepło parowania wody  $r$  w funkcji temperatury w skali Celsjusza

### 3 Równania materiałowe (konstrytutywne)

Aby zasady zachowania i, ewentualnie, dodatkowe równania bilansu, przekształcić w równania pola dla wybranych pól potrzebne są dodatkowe związki charakteryzujące własności materiału. Przykładowo, określenie równań dla gęstości masy  $\rho$ , prędkości cząstek  $\mathbf{v}$  i temperatury  $T$  gazu idealnego wymaga, oprócz zasad zachowania masy, pędu i energii, dodatkowych związków dla ciśnienia  $p$ , energii wewnętrznej  $\varepsilon$  i strumienia ciepła  $\mathbf{q}$ . Dla określenia równań pola dla przemieszczenia  $\mathbf{u}$  i temperatury  $T$  w ciele termosprężystym potrzebne są, obok zasad zachowania, związki dla tensora naprężeń, energii wewnętrznej i strumienia ciepła. Termodynamika określa strategię budowy takich związków, jeśli nie są one określone eksperymentalnie. Sytuacja, w której związki materiałowe są całkowicie określone empirycznie należy do wyjątków.

Poniżej omówimy krótko strukturę związków materiałowych dla wspomnianych wyżej gazów idealnych i dla materiałów termosprężystych.

#### 3.1 Gaz idealny

Najprostszym materiałem termosprężystym jest ciecz idealna. Materiał ten definiują następujące związki

$$p = p(\rho, T), \quad \varepsilon = \varepsilon(\rho, T), \quad \mathbf{q} = -\lambda \text{grad } T, \quad (34)$$

gdzie zależność ciśnienia  $p$  i energii wewnętrznej  $\varepsilon$  od gęstości masy  $\rho$  oznacza, że te dwie wielkości są zależne od deformacji, a ściślej rzecz biorąc od zmian objętości, gdyż zmiany gęstości masy  $\rho$  i zmiany objętości są ze sobą sprzężone. Związek dla ciśnienia jest nazywany termicznym równaniem stanu, a związek dla energii wewnętrznej kalorycznym równaniem stanu. Pierwszy z nich wyznacza się stosunkowo łatwo eksperymentalnie. Drugi określany jest przez eksperymenty kalorymetryczne, które są znacznie trudniejsze do przeprowadzenia. Strumień ciepła  $\mathbf{q}$  spełnia prawo Fouriera (1768-1830), a współczynnik materiałowy  $\lambda$  w tym związku jest współczynnikiem przewodnictwa ciepła. Związki (34) muszą spełniać pewne ograniczenia, które wynikają z drugiej zasady termodynamiki i które omawiamy w dalszej części tych notatek.

Początki sformułowania klasycznego termicznego równania stanu mają ponad trzysta lat i można je znaleźć w pracach Boyle'a (1627-1697), Mariotte'a (1620-1684), a później Gay-Lussaca (1778-1850). Równanie to ma dla gazu idealnego następującą postać

$$p = \rho \frac{R}{M_r} T \quad \text{gdzie} \quad R = 8,3143 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}, \quad M_r = \frac{\mu}{\mu_0}. \quad (35)$$

W tym wzorze  $T$  oznacza temperaturę mierzoną w skali Kelvina,  $R$  jest uniwersalną stałą gazową, a  $M_r$  jest względną masą molekularną. Początkowo definiowano ją jako stosunek masy molekularnej gazu  $\mu$  do masy atomowej wodoru  $\mu_H = 1,67329 \cdot 10^{-24}$  g. Wielkość  $M_r$  jest stabelaryzowana i przykładowo wynosi

$$\begin{aligned} M_r^{H_2} &= 2, & M_r^{O_2} &= 32, & M_r^{N_2} &= 28, & M_r^C &= 12, \\ M_r^{Ar} &= 40, & M_r^{Cl} &= 35, & M_r^{Na} &= 23. \end{aligned}$$

Współcześnie zamiast masy atomu wodoru stosuje się jako  $\mu_0$  1/12 masy atomowej węgla, która wynosi:  $\mu_0 = 1,66011 \cdot 10^{-27}$  kg. W zastosowaniach technicznych można tą modyfikację ignorować. Wprowadzono ją, gdyż wtedy względna masa molekularna  $M_r$  wielu związków jest liczbą całkowitą. Natomiast dla wodoru otrzymuje się w nowej konwencji  $M_r^H = 1,00794$ .

W zależności od zastosowań termiczne równanie stanu pisze się w różnych postaciach. Dla układów jednorodnych używa się jako zmiennych całkowitą masę  $m = \rho V = V/v$ , całkowitą liczbę cząstek  $N = m/\mu$ . Wtedy

$$\begin{aligned} pV &= m \frac{R}{M_r} T, \\ p\nu &= \frac{R}{M_r} T \quad \text{gdzie} \quad \nu = \frac{1}{\rho} = \frac{V}{m}, \quad \text{lub stosując} \quad m = N\mu, \quad M_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (36) \\ pV &= NkT \quad \text{gdzie} \quad k = R\mu_0 = 1,38044 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} - \text{stała Boltzmana.} \end{aligned}$$

W chemii używa się jako jednostki masy tzw. mol

$$1 \text{ mol} = M_r \text{ g},$$

tzn. 1 mol każdej substancji zawiera taką samą liczbę molekuł. Jeśli oznaczymy tą liczbę przez  $A$ , to mamy

$$1 \text{ mol} = A\mu \quad \Rightarrow \quad A = \frac{1}{\mu_0} = 6,0237 \cdot 10^{23}.$$

Liczba  $A$  nazywa się liczbą Avogadro. Z termicznego równania stanu wynika dla warunków normalnych:  $p = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 273.15 \text{ K}$  ( $0^\circ \text{ C}$ ),  $N = A$

$$V_{mol} = \frac{NkT}{p} = 22,4207 \text{ litrów.}$$

Powietrze jest mieszaniną gazów

78,08% azotu  $N_2$ , 20,95% tlenu  $O_2$ , 0,94% argonu  $Ar$ , 0,03% dwutlenku węgla  $CO_2$ .

Wynika stąd masa molekularna powietrza

$$\mu_L = 0,7808\mu_{N_2} + 0,2095\mu_{O_2} + 0,009\mu_{Ar} + 0,0003\mu_{CO_2} \Rightarrow M_r^L = \frac{\mu_L}{\mu_0} = 28,96. \quad (37)$$

W odróżnieniu od termicznego równania stanu, określającego związek konstytutywny (materiałowy) dla ciśnienia, kaloryczne równanie stanu określa związek konstytutywny dla właściwej energii wewnętrznej  $\varepsilon(\rho, T)$ . Dla gazów idealnych

$$\varepsilon = z \frac{R}{M_r} T + \alpha, \quad (38)$$

gdzie  $z$  jest stałą:

$$z = \begin{cases} \frac{3}{2} & \text{dla gazów jednoatomowych,} \\ \frac{5}{2} & \text{dla gazów dwuatomowych,} \\ 3 & \text{dla gazów wieloatomowych.} \end{cases} \quad (39)$$

Stała  $\alpha$  jest różna dla różnych gazów i jest ona istotna w opisach reakcji chemicznych. Należy zwrócić uwagę, że energia wewnętrzna gazów idealnych jest niezależna od ciśnienia  $p$ , a więc i od gęstości masy  $\rho$ .

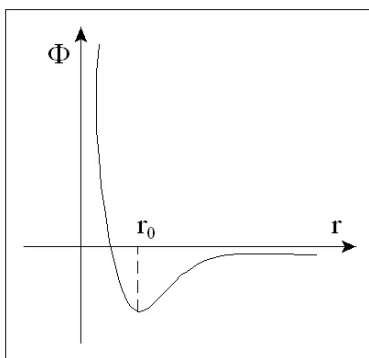
Model gazu, przedstawiony powyżej funkcjonuje dobrze w zastosowaniach praktycznych w obszarze zmienności parametrów, w którym nie występują zmiany stanu skupienia. Jedną z cech charakterystycznych takiej zmiany jest transformacja materiału, która prowadzi do różnych reakcji faz materiału na obciążenia mechaniczne – ściśliwość wody, na przykład, dla zadanej temperatury i ciśnienia jest zupełnie inna, niż ściśliwość pary wodnej dla tej samej temperatury i ciśnienia. Oznacza to, że dla zadanej temperatury związek między ciśnieniem i gęstością masy powinien przewidywać dwie różne reakcje. Jest to niemożliwe dla związków monotonicznych, takich jak (35). Termiczne równanie stanu gazu idealnego (35), tzn.

$$pv = \frac{R}{M_r} T, \quad (40)$$

gdzie  $p$  jest ciśnieniem gazu,  $T$  – temperaturą absolutną,  $v$  – objętością właściwą,  $R$  – uniwersalną stałą gazową, a  $M_r$  – względną masę molekularną, jest zbyt uproszczone, aby opisać takie przejścia fazowe, jak parowanie wody, czy też skraplanie pary wodnej. Widać to, na przykład, na izotermach ( $T = \text{const.}$ ), które mają charakterystyczny, hiperboliczny – a więc monotoniczny – przebieg ( $p \sim 1/v$ ).

Van der Waals zaproponował uogólnienie termicznego równania stanu przez uwzględnienie oddziaływania cząstek. Przebieg mikroskopowego potencjału oddziaływań dla cząstek,

które można modelować jako punkty materialne (bez struktury!) ma jakościowo zawsze charakter, przedstawiony na Rysunku 5. Pochodna tego potencjału względem odległości między dwoma punktami  $r$  jest ujemna dla sił odpychających (dla  $r < r_0$ ) i dodatnia dla sił przyciągających (tzn. dla  $r > r_0$ ). Przykładowo, taki przebieg mają najczęściej używane potencjały Lenarda-Jonesa lub Morse'a. Oznacza to, że cząstki nie mogą się zbyt blisko do siebie zbliżyć, co wymaga wprowadzenia do modelu gazu minimalnej objętości właściwej. Oznacza się ją zwykle przez  $b$ . Z drugiej strony przyciąganie cząstek odległych oznacza, że ciśnienie cząstek na ścianki naczynia, które jest skutkiem przekazywania przez cząstki energii kinetycznej na ściankę, musi być pomniejszone, bo działanie na ścianki jest osłabiane przez przyciąganie przez cząstki wewnątrz naczynia. Odpowiedni parametr oznacza się przez  $a$ .

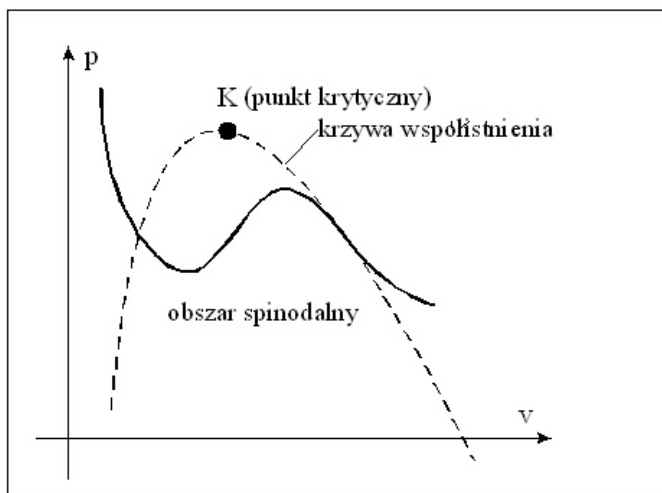


**Rys. 5:** Potencjał oddziaływania (schematycznie) dwóch punktów w funkcji ich odległości

Zmodyfikowane w ten sposób równanie stanu ma następującą postać

$$p = \frac{R}{M_r} T - \frac{a}{v^2}. \quad (41)$$

Przebieg tej zależności jest schematycznie przedstawiony na Rys. 6.



**Rys. 6:** Szkic fazowy dla relacji van der Waalsa

Jak widać, izoterm nie są monotoniczne co, jak zobaczymy, prowadzi do przejść fazowych. Ze wzrostem temperatury obszar niemonotoniczności maleje do zera. Znika on całkowicie dla izoterm leżących powyżej izotermi stycznej do krzywej, zaznaczonej przerywaną linią na Rys. 6 (krzywa współistnienia). Punkt styczności izotermi granicznej nazywa się punktem krytycznym  $K$ . Poniżej omawiamy problem wyznaczania obszaru ograniczonego tą krzywą. Nazywamy go obszarem spinodalnym.

Określenie położenia punktu krytycznego jest oparte na dwóch zależnościach, wynikających z faktu, że punkt krytyczny jest punktem przegięcia izotermi, i w związku ze zlewaniem się w tym punkcie minimum i maksimum ciśnienia styczna do izotermi musi być w tym punkcie pozioma. A więc mamy dwa związki

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_K = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right|_K = 0. \quad (42)$$

Po podstawieniu (41) otrzymujemy

$$\frac{\frac{R}{M_r} T_K}{(v_K - b)^2} + \frac{2a}{v_K^3} = 0, \quad 2 \frac{\frac{R}{M_r} T_K}{(v_K - b)^3} - \frac{6a}{v_K^4} = 0, \quad (43)$$

a stąd wynika

$$v_K = 3b, \quad p_K = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad \frac{R}{M_r} T_K = \frac{8}{27} \frac{a}{b}. \quad (44)$$

Podstawienie tych zależności do (41) daje związek

$$\left( \frac{p}{p_K} \right) = \frac{8 \left( \frac{T}{T_K} \right)}{3 \left( \frac{v}{v_K} \right) - 1} - 3 \frac{1}{\left( \frac{v}{v_K} \right)^2}. \quad (45)$$

Oznacza to, że termiczne równanie van der Waalsa dla unormowanego ciśnienia, temperatury i objętości właściwej nie zawiera już żadnych parametrów materiałowych. O takim równaniu mówimy, że jest uniwersalne – jest ono takie samo dla każdej substancji. Ta własność równania van der Waalsa powoduje, że rzeczywiste gazy spełniają je wyłącznie jakościowo i to ze znacznymi odchyleniami. Mimo tej wady równanie van der Waalsa odgrywa ważną rolę w pogładowym przedstawieniu procesów przejść fazowych.

W obszarze spinodalnym izotermi zawierają odcinek z dodatnią pochodną ciśnienia względem objętości właściwej. Oznacza to, że ciśnienie rośnie wraz ze wzrostem objętości substancji. Takie zachowanie jest zabronione przez warunek termodynamicznej stabilności. Musimy wyeliminować ten odcinek z równania stanu przez dodatkowy argument. Otrzymuje się go również z termodynamiki rozważając zasady zachowania i drugą zasadę termodynamiki. Do problemu tego powrócimy po omówieniu drugiej zasady termodynamiki.

### 3.2 Materiał termosprężysty

Drugim modelem konstytutywnym, który przykładowo omówimy w tym cyklu wykładów jest liniowy materiał termosprężysty. Model termosprężysty ciała stałego odgrywa bardzo

ważną rolę w projektowaniu konstrukcji, gdyż pozwala ocenić wpływ tzw. naprężeń termicznych. Pod koniec tego cyklu wykładu pokażemy to na dwóch prostych przykładach. Analiza opiera się głównie na założeniu liniowości modelu, a to oznacza, że deformacje ośrodka muszą być małe. Opis tych deformacji wyprowadza się zwykle przy pomocy wektora przemieszczeń  $\mathbf{u}$ , stosowanego w klasycznej teorii sprężystości. Wtedy tzw. tensor deformacji Almansi-Hamela  $\mathbf{e}$  i wektor prędkości są określone związkami

$$\mathbf{e} = \frac{1}{2} \left( \text{grad } \mathbf{u} + (\text{grad } \mathbf{u})^T \right), \quad \mathbf{v} = \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}, \quad (46)$$

co w układzie współrzędnych kartezjańskich zapisuje się następująco

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad v_i = \frac{\partial u_i}{\partial t}. \quad (47)$$

Oczywiście, współrzędne  $e_{11} = e_x$ ,  $e_{22} = e_y$ ,  $e_{33} = e_z$  opisują deformację przy ścisaniu i rozciąganiu, a  $e_{12} = 2\gamma_{xy}$ ,  $e_{13} = 2\gamma_{xz}$ ,  $e_{23} = 2\gamma_{yz}$ ; deformację przy ścinaniu.

Pomiędzy prędkością i deformacją zachodzi następujący związek całkowalności

$$\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t} = \frac{1}{2} \left( \text{grad } \mathbf{v} + (\text{grad } \mathbf{v})^T \right). \quad (48)$$

Przy jego pomocy można łatwo określić zmiany gęstości masy. Wykorzystując zlinearyzowaną zasadę zachowania masy (6), otrzymujemy

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \right) &= \frac{\partial v_k}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) = \frac{\partial e_{kk}}{\partial t} \equiv \frac{\partial \text{tr } \mathbf{e}}{\partial t} \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} &= \text{tr } \mathbf{e} = e_{11} + e_{22} + e_{33}, \end{aligned} \quad (49)$$

a to oznacza, że zmiany gęstości masy można obliczyć po znalezieniu wektora przemieszczenia  $\mathbf{u}$ . To oznacza, że, w przeciwieństwie do gazów, dla ciał stałych gęstość masy nie jest niezależnym polem. Z tego powodu zasady zachowania masy nie wymienia się wśród równań opisujących ciała stałe.

Liniowość teorii oznacza, że zakłada się małość odchyłeń od stanu początkowego  $\{\rho_0, \mathbf{e} = 0, T_0\}$ . Matematycznie można to zapisać w postaci

$$\max \left\{ \left| \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \right|, \|\mathbf{e}\|, \left| \frac{T - T_0}{T_0} \right| \right\} \ll 1, \quad (50)$$

gdzie norma  $\|\mathbf{e}\|$  jest zdefiniowana następująco

$$\|\mathbf{e}\| = \max \left\{ \left| \lambda^{(1)} \right|, \left| \lambda^{(2)} \right|, \left| \lambda^{(3)} \right| \right\}, \quad (51)$$

a  $\lambda^{(\alpha)}$ ,  $\alpha = 1, 2, 3$ , są tzw. rozciągnięciami w kierunkach głównych, określonych z problemu na wartości własne tensora  $e_{ij}$

$$\det \left( e_{ij} - \lambda^{(\alpha)} \delta_{ij} \right) = 0. \quad (52)$$



W termodynamice zakłada się, że oddziaływania zewnętrzne  $\rho \mathbf{b}$ ,  $\rho r$  są zadane. Mogą one być włączone lub wyłączone niezależnie od rodzaju materiału. To oznacza, że zasady zachowania pędu (17) i energii (26) można zamienić w równania pola dla pól  $\mathbf{u}$ ,  $T$  jeśli sformułuje się związki materiałowe (konstrytutywne) dla tensora naprężeń  $\sigma_{ij}$ , energii wewnętrznej  $\varepsilon$  i strumienia ciepła  $\mathbf{q}$ . Związki te są funkcjami  $\mathbf{u}$ ,  $T$  i pochodnych tych funkcji. Dla materiałów termosprężystych mają one postać ogólną

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \sigma_{ij} \left( u_k, v_k, e_{kl}, T, \frac{\partial T}{\partial x_k} \right), & \varepsilon &= \varepsilon \left( u_k, v_k, e_{kl}, T, \frac{\partial T}{\partial x_k} \right), \\ q_i &= q_i \left( u_k, v_k, e_{kl}, T, \frac{\partial T}{\partial x_k} \right). \end{aligned} \quad (53)$$

Nie wszystkie zmienne konstrytutywne  $\{u_k, v_k, e_{kl}, T, \partial T / \partial x_k\}$  mogą się pojawić w związkach (53). Jest to związane z tzw. zasadą obiektywności materialnej. Zasada ta eliminuje zależność związków konstrytutywnych od wyboru obserwatora. Nie będziemy jej tu przedstawiać. Jej skutkiem jest znikanie zależności konstrytutywnej od  $\mathbf{u}$ ,  $\mathbf{v}$ . Zmiana obserwatora prowadzi do pojawienia się w równaniach ruchu dodatkowych sił Coriolisa, siły odśrodkowej, siły Eulera i siły ruchu względnego obserwatorów, ale nie ma wpływu na własności materiału (np. wartości stałych sprężystych). Można również udowodnić przy pomocy drugiej zasady termodynamiki, że naprężenia  $\sigma_{ij}$  i energia wewnętrzna nie zależą od gradientu temperatury. Aby uprościć rozważania w tym cyklu wykładów nie przeprowadzamy tego dowodu i przyjmujemy jako założenie jedynie izotropowe prawo Fouriera. Wtedy związki (53) upraszczają się do postaci

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}(e_{kl}, T), \quad \varepsilon = \varepsilon(e_{kl}, T), \quad q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (54)$$

gdzie współczynnik przewodnictwa cieplnego  $\lambda$  może być zależny od temperatury. W teorii liniowej nie jest on zależny od deformacji materiału. Szczegółowo omawiamy te związki dla materiału liniowo termosprężystego po przedstawieniu drugiej zasady termodynamiki.

Podstawienie równań konstrytutywnych (54) do zasady zachowania pędu (17) i zasady zachowania energii (1.26) prowadzi do równań pola dla  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ ,  $T(\mathbf{x}, t)$ . Dla rozwiązania tych równań potrzebne są jeszcze warunki brzegowe i początkowe, których tu nie omawiamy. Rozwiązania dla skomplikowanych przypadków uzyskuje się zwykle metodami numerycznymi. Odpowiednie programy są dostępne np. w pakietach ANSYS lub ADINA. Te rozwiązania nazywa się procesami termodynamicznymi w wybranej klasie materiałów.

## 4 Druga zasada termodynamiki

Przechodzimy do omówienia niektórych aspektów podstawowej zasady termodynamiki, która musi być spełniona przez wszystkie tzw. procesy nieodwracalne. Pod koniec XIX wieku, głównie dzięki pracom Maxwella i Boltzmanna stało się jasne, że niemożność spontanicznego (czyli bez oddziaływania ze światem zewnętrznym) odwrócenia procesów makroskopowych w czasie jest wynikiem olbrzymiej ilości stanów mikroskopowych układów, które prowadzą do takich samych stanów makroskopowych. Szczególnie dobitnie demonstruje to słynny eksperyment myślowy "Dog and flea model", zaproponowany przez P. i T. Ehrenfestów w 1907 roku. Nie będziemy go tu omawiać. Uzasadnia on stwierdzenie, że

statystycznie procesy makroskopowo muszą przebiegać od znacznie mniej prawdopodobnych stanów nierównowagowych do bardziej prawdopodobnych stanów równowagowych. Realizacja tych ostatnich na poziomie makroskopowym może być przeprowadzona przez znacznie większą liczbę stanów mikroskopowych niż to ma miejsce dla stanów nierównowagowych. Odwrócenie spontanicznego procesu, które wyprowadza układ ze stanu równowagi i doprowadza do pewnego stanu nierównowagi jest w myśl tego rozumowania wprawdzie możliwe, ale praktycznie nieprawdopodobne dla układów dostatecznie dużych, aby można było zastosować argumenty statystyczne. Kulminacją takiego modelowania procesów makroskopowych było twierdzenie H Boltzmanna. Boltzmann wykazał, że funkcja  $H = k \ln W$  osiąga w układzie izolowanym maksimum. Wielkość  $W$  określa ilość sposobów realizacji wybranego stanu makroskopowego poprzez różne stany mikroskopowe. To twierdzenie wywołało burzliwe dyskusje na przełomie XIX i XX wieku i doprowadziło do samobójstwa Boltzmanna. Kamień nagrobny Boltzmanna w Wiedniu zawiera napis z powyższym wzorem dla funkcji  $H$ . Sama funkcja jest nazywana entropią.

W nowoczesnym sformułowaniu termodynamiki zakłada się, że entropia spełnia równanie bilansu

$$\frac{d}{dt} \underbrace{\int_{\mathcal{P}(t)} \rho \eta dV}_{=H(\mathcal{P})} = - \oint_{\partial \mathcal{P}(t)} \mathbf{h} \cdot \mathbf{n} dA + \int_{\mathcal{P}(t)} (\rho s + \hat{\eta}) dV, \quad (55)$$

gdzie  $\mathbf{h}$  jest strumieniem entropii przez powierzchnię, a  $s$  promieniowaniem entropijnym. Podobnie, jak promieniowanie energetyczne  $r$  nie odgrywa ono praktycznie żadnej roli. Wielkość  $\hat{\eta}$  jest gęstością produkcji entropii na jednostkę objętości. Wystąpienie tego źródła powoduje, że równanie bilansu entropii nie jest zasadą zachowania.

Druga zasada termodynamiki wymaga, aby wszystkie dopuszczalne procesy termodynamiczne dawały nieujemną produkcję entropii dla dowolnego układu  $\mathcal{P} \subset \mathcal{B}$ . Zapisujemy to następująco

$$\int_{\mathcal{P}(t)} \hat{\eta} dV \geq 0 \quad \text{dla każdego } \mathcal{P} \subset \mathcal{B}. \quad (56)$$

Podstawienie równania bilansu (55) prowadzi do nierówności entropijnej

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{P}(t)} \rho \eta dV + \oint_{\partial \mathcal{P}(t)} \mathbf{h} \cdot \mathbf{n} dA - \int_{\mathcal{P}(t)} \rho s dV \geq 0 \quad \text{dla każdego } \mathcal{P} \subset \mathcal{B}, \quad (57)$$

gdzie  $\eta$  i  $\mathbf{h}$  spełniają związki konstytutywne. Dla gazu idealnego są one następujące

$$\eta = \eta(\rho, T), \quad h_k = \frac{1}{T} q_k, \quad (58)$$

a dla materiału termosprężystego

$$\eta = \eta(e_{kl}, T), \quad h_k = \frac{1}{T} q_k. \quad (59)$$

Drugi z tych związków, proporcjonalność strumienia entropii i strumienia ciepła ze współczynnikiem  $1/T$  nie zachodzi w przypadku ogólnym. Na przykład, nie można go stosować w teorii mieszanin, opisujących dyfuzję. Nie będziemy się dalej zajmować tym problemem.

Podstawienie (58)<sub>2</sub> lub (59)<sub>2</sub> w nierówności entropijnej prowadzi do tzw. nierówności Clausiusa-Duhema, która stanowiła podstawę termodynamiki nierównowagowej lat 60-ych XX wieku.

Przekształcenia nierówności (57) do postaci lokalnej dokonuje się tak, jak poprzednio. Po pierwsze pochodna czasowa prowadzi do postaci

$$\int_{\mathcal{P}(t)} \frac{\partial \rho \eta}{\partial t} dV + \underbrace{\oint_{\partial \mathcal{P}(t)} \rho \eta (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dA}_{\text{konwekcja}} + \oint_{\partial \mathcal{P}(t)} \frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dA - \int_{\mathcal{P}(t)} \rho s dV \geq 0. \quad (60)$$

Przy pomocy twierdzenia Gaussa-Ostrogradzkiego dostajemy więc dla prawie wszystkich punktów ośrodka

$$\rho \left( \frac{\partial \eta}{\partial t} + v_k \frac{\partial \eta}{\partial x_k} \right) + \frac{\partial}{\partial x_k} \left( \frac{q_k}{T} \right) - \rho s \geq 0. \quad (61)$$

Natomiast dla granicy fazowej w przypadku jednowymiarowym mamy

$$\rho^- w^- \eta^- + \frac{1}{T^-} \mathbf{q}^- \cdot \mathbf{n} = \rho^+ w^+ \eta^+ + \frac{1}{T^+} \mathbf{q}^+ \cdot \mathbf{n}. \quad (62)$$

Na przykładach gazu idealnego i materiału termosprężystego zademonstrujemy teraz ograniczenia, jakie nakłada druga zasada termodynamiki. Nierówność entropijna w postaci (61) musi być spełniona dla wszystkich procesów termodynamicznych, a więc dla rozwiązań równań pola. Aby to ograniczenie wyeliminować stosuje się we współczesnej termodynamice metodę mnożników Lagrange'a. Ze względu na ograniczony czasowo zakres tych wykładów metody tej nie będziemy omawiać. Dla przykładów które dyskutujemy wystarczy zauważyć, że równanie bilansu pędu żadnych ograniczeń nie nakłada, gdyż znajdujące się w nim przyspieszenie może być kształtowane dowolnie bez wpływu na pozostałe człony nierówności. Nie miałyby to miejsca, na przykład, w teorii mieszanin. Ograniczenia są nakładane jedynie przez równanie bilansu energii (26). To ograniczenie można jednak również łatwo wyeliminować poprzez eliminację dywergencji strumienia ciepła:  $\partial q_k / \partial x_k$ . Podobnie do promieniowania energetycznego pomijamy promieniowanie entropijne. Podstawiając dywergencję strumienia ciepła z (26) do (61) otrzymujemy

$$\rho \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} + v_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} \right) + \eta \left( \frac{\partial T}{\partial t} + v_k \frac{\partial T}{\partial x_k} \right) + \frac{1}{T} q_k \frac{\partial T}{\partial x_k} \leq \sigma_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j}, \quad (63)$$

gdzie dla wygody wprowadziliśmy oznaczenie

$$\psi = \varepsilon - T\eta. \quad (64)$$

Tą funkcję nazywamy energią swobodną Helmholtza.

Nierówność (63) musi zachodzić nie tylko dla procesów termodynamicznych, ale dla wszystkich pól. Wykorzystamy to poniżej w obu przykładach.

### 1/ Ciecz idealna.

Przypomnijmy, że dla cieczy idealnej polami są gęstość masy  $\rho$ , prędkość cząstek  $\mathbf{v}$  i temperatura  $T$ . Związki konstytutywne możemy napisać w postaci

$$p = p(\rho, T), \quad \psi = \psi(\rho, T), \quad q_k = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_k}, \quad (65)$$

a tensor naprężenia ma postać  $\sigma_{ij} = -p\delta_{ij}$ . Podstawienie tych związków do nierówności (63) i wykonanie różniczkowania funkcji złożonych prowadzi do następującej nierówności

$$\left(\rho \frac{\partial \psi}{\partial \rho} - \frac{p}{\rho}\right) \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + v_k \frac{\partial \rho}{\partial x_k}\right] + \rho \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} + \eta\right) \left[\frac{\partial T}{\partial t} + v_k \frac{\partial T}{\partial x_k}\right] + \frac{1}{T} q_k \frac{\partial T}{\partial x_k} \leq 0. \quad (66)$$

Ta nierówność jest liniowa względem pochodnych  $\rho$  i  $T$  umieszczonych w nawiasach kwadratowych. Może więc być spełniona tylko wtedy, gdy współczynniki przy tych pochodnych znikają, tzn.

$$p = \rho^2 \frac{\partial \psi}{\partial \rho} \implies p = -\frac{\partial \psi}{\partial v}, \quad \eta = -\frac{\partial \psi}{\partial T} \implies \varepsilon = \psi - T \frac{\partial \psi}{\partial T}. \quad (67)$$

Te związki oznaczają, że zadanie związku konstytutywnego dla energii swobodnej Helmholtza wystarcza do określenia związków dla ciśnienia, entropii i energii wewnętrznej. Otrzymuje się je przez proste różniczkowanie. Jest to typowy wynik eksploatacji drugiej zasady termodynamiki. Zauważmy, że wyniki (67) można połączyć w jeden związek. Napiszmy różniczkę zupełną funkcji  $\psi = \psi(v, T)$ ,  $v = 1/\rho$ . Otrzymujemy

$$\begin{aligned} d\psi &= d\varepsilon - Td\eta - \eta dt = \\ &= \frac{\partial \psi}{\partial v} dv + \frac{\partial \psi}{\partial T} dT = -p dv - \eta dT. \end{aligned} \quad (68)$$

Po uproszczeniu

$$d\eta = \frac{1}{T} (d\varepsilon + p dv). \quad (69)$$

Jest to tzw. równanie Gibbsa znane z klasycznej termodynamiki. Uzyskane powyżej związki wykorzystamy przy opisie procesu kondensacji.

Nierówność (66) redukuje się do postaci

$$D = \lambda \frac{\partial T}{\partial x_k} \frac{\partial T}{\partial x_k} \geq 0. \quad (70)$$

Wielkość  $D$  nazywamy dysypacją w układzie. Jest ona równa zero w stanie równowagi termodynamicznej, w którym, jak widać musi znikać gradient temperatury, a więc i strumień ciepła. Istnieją materiały, w których dysypacja jest bardziej skomplikowana. Na przykład, dla cieczy lepkich jest ona również wynikiem lepkości. Dla gazów idealnych jedynym mechanizmem dysypacji jest przewodnictwo cieplne. Oczywiście, nierówność (70) oznacza, że współczynnik przewodnictwa cieplnego musi być dodatni:  $\lambda > 0$ .

## 2/ Materiał termosprężysty

W tym przypadku związki konstytutywne (54) oraz  $\psi = \psi(e_{kl}, T)$  prowadzą do nierówności

$$\left(\rho \frac{\partial \psi}{\partial e_{kl}} - \sigma_{kl}\right) \frac{\partial e_{kl}}{\partial t} + \rho \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} + \eta\right) \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_k} \frac{\partial T}{\partial x_k} \leq 0. \quad (71)$$

Ponieważ badamy model liniowy, więc mogliśmy pominąć nieliniową część pochodnych i wykorzystać związek całkowalności (48). Jak widać, również w tym przypadku pojawia

się część liniowa nierówności z pochodnymi  $\partial e_{kl}/\partial t$  i  $\partial T/\partial t$ . Ich współczynniki muszą zniknąć. Otrzymujemy więc

$$\sigma_{kl} = \rho \frac{\partial \psi}{\partial e_{kl}}, \quad \eta = -\frac{\partial \psi}{\partial T} \quad \Longrightarrow \quad \varepsilon = \psi - T \frac{\partial \psi}{\partial T}. \quad (72)$$

Tym samym również w tym przypadku wystarczy podać związek konstytutywny dla energii swobodnej  $\psi$ . Naprężenie  $\sigma_{kl}$ , entropia  $\eta$  i energia wewnętrzna  $\varepsilon$  wynikają przez proste różniczkowanie.

Również w tym przypadku można wyprowadzić równanie Gibbsa. Mianowicie

$$d\psi = d\varepsilon - Td\eta - \eta dT = \frac{\partial \psi}{\partial e_{kl}} de_{kl} + \frac{\partial \psi}{\partial T} dT = \frac{1}{\rho} \sigma_{kl} de_{kl} - \eta dT,$$

skąd wynika

$$d\eta = \frac{1}{T} \left( d\varepsilon - \frac{1}{\rho} \sigma_{kl} de_{kl} \right). \quad (73)$$

Ten związek jest często mylnie nazywany w literaturze drugą zasadą termodynamiki dla materiałów termosprężystych. Jak widać, obok tego związku druga zasada termodynamiki implikuje również następującą nierówność dysypacji

$$D = \lambda \frac{\partial T}{\partial x_k} \frac{\partial T}{\partial x_k} \geq 0. \quad (74)$$

Jest ona taka sama, jak w przypadku cieczy idealnych.

Do zastosowania powyższych wyników powrócimy w dalszej części tych notatek.

## 5 Promieniowanie

### 5.1 Mechanizmy przenoszenia energii przez przegrody

Przenoszenie energii przez przegrody odbywa się głównie przez przewodnictwo cieplne. Jednakże zarówno na powierzchniach przegród, jak i w pustkach wewnątrz przegród istotną rolę odgrywa konwekcja. Prowadzi ona do powstawania tzw. warstw brzegowych w rozkładzie prędkości przepływu i w rozkładzie temperatury. Zjawisko to jest istotne nie tylko przy projektowaniu przegród budowlanych, ale również w zjawiskach przejść fazowych takich, jak krzepnięcie. Warstwa termiczna jest charakteryzowana przez tzw. liczbę Nusselta  $N$ , która z kolei określa współczynnik przejmowania ciepła  $\alpha$ . Zarówno liczba Nusselta, jak i współczynnik przejmowania ciepła zależą od prędkości konwekcji. Wzrost tej prędkości powoduje wzrost współczynnika przejmowania. Oznacza to, że temperatura powierzchniowa przegrody jest bardziej zbliżona do temperatury otoczenia. Ma to znaczny wpływ na własności izolacyjne przegrody i zjawiska kondensacji pary wodnej w przegrodzie.

Współczynnik  $\alpha$  zależy nie tylko od ruchu płynu, materiału przegrody, geometrii powierzchni, płynu na zewnątrz przegrody, ale również od skraplania i parowania na powierzchni i wielu innych czynników. Jego dokładne określenie jest bardzo trudne. W Tabeli poniżej podano kilka wartości orientacyjnych.

**Tabela:** Współczynnik przejmowania ciepła [ $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ ]  
(S. Wiśniewski, T.S. Wiśniewski [2000]).

Rodzaj płynu	Konwekcja swobodna	Konwekcja wymuszona
Gaz	5–30	30–500
Woda	30–300	$300-2\cdot 10^4$
Olej	5–100	30–3000
Ciekłe metale	50–500	$500-2\cdot 10^4$
Wrząca woda	$2\cdot 10^3-2\cdot 10^4$	$3\cdot 10^3-10^5$
Kondensacja pary wodnej	$3\cdot 10^3-3\cdot 10^4$	$3\cdot 10^3-2\cdot 10^5$

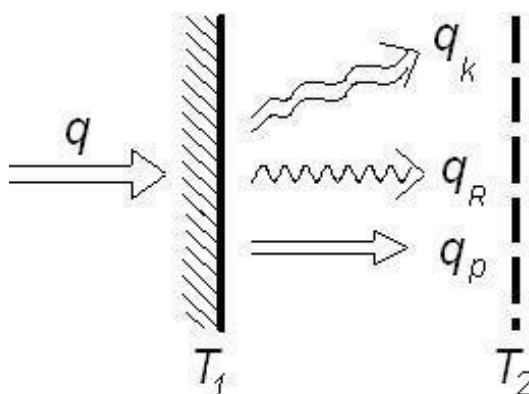
W obliczeniach pojawia się opór przejmowania ciepła  $R = 1/\alpha$ . Norma PN-EN ISO 6946 przewiduje (§5.2), że w przypadku braku dokładnych informacji o warunkach wymiany ciepła w odniesieniu do powierzchni płaskich stosuje się następujące wartości oporów przejmowania ciepła  $R = 1/\alpha$  ( $[\text{m}^2\text{K}/\text{W}]$ )

**Tabela:** Opory przejmowania ciepła ( $[\text{m}^2\text{K}/\text{W}]$ )

	Kierunek strumienia ciepłego		
	w górę	poziomy	w dół
$R_{si}$ – wewnątrz	0,10	0,13	0,17
$R_{se}$ – zewnątrz	0,04	0,04	0,04

Odchylenie od poziomu może wynosić  $\pm 30^\circ$ .

Obok przewodnictwa i konwekcji w przegrodach z pustkami istotne znaczenie dla przenoszenia energii i izolacyjności przegrody ma promieniowanie cieplne. Na Rys. 7 przedstawiamy schematycznie wymienione powyżej mechanizmy przenoszenia energii w przegrodzie budowlanej.



**Rys. 7:** Schemat transportu ciepła przez przegrodę budowlaną przez przewodnictwo, promieniowanie i konwekcję

Trzy składowe strumienia ciepła w kierunku prostopadłym do przegrody opisują następujące zależności dla jednorodnych przegród i w przypadkach stacjonarnych

$$\begin{aligned} q &= q_P + q_K + q_R, \\ q_P &= \frac{\lambda}{d} (T_1 - T_2) \quad - \text{przewodnictwo (prawo Fouriera)} \\ q_K &= \alpha (T_1 - T_2) \quad - \text{konwekcja} \\ q_R &= \frac{\sigma}{1/\varepsilon_1 + 1/\varepsilon_2 - 1} (T_1^4 - T_2^4) \quad - \text{promieniowanie.} \end{aligned}$$

W tych wzorach  $d$  jest grubością warstwy, a uzasadnienie i opis ostatniego związku przedstawiamy poniżej.

## 5.2 Opis promieniowania cieplnego

Ciało ulega ochłodzeniu na skutek emisji promieniowania cieplnego z powierzchni i ociepla się na skutek pochłaniania promieniowania przez powierzchnię. *Odbicie i pochłanianie w objętości* (przejście przez objętość) *dają pomijalne efekty cieplne*. Promieniowanie składa się z fal elektromagnetycznych o długości większej od długości fal świetlnych. Dlatego nazywa się je *promieniowaniem podczerwonym*. Długości fal elektromagnetycznych promieniowania cieplnego  $\lambda$  leżą w szerokim przedziale

$$10^{-6}\text{m} \leq \lambda \leq 10^{-4}\text{m}. \quad (75)$$

Przy absorpcji (pochłanianiu) pole elektryczne wprawia atomy lub molekuly w ruch powiększając w ten sposób ich energię kinetyczną. Makroskopowo miarą podwyższonej mikroskopowej energii kinetycznej jest podwyższona temperatura ( $\langle E_{kin} \rangle \sim kT$ ,  $k$  – stała Boltzmanna,  $T$  – temperatura absolutna,  $\langle \dots \rangle$  – wartość średnia). Emisja powstaje na skutek wysyłania pola elektromagnetycznego przez drgające ładunki elektryczne, zwłaszcza ładunki molekularne, które spowalniają w ten sposób swoje drgania, tzn. tracą energię kinetyczną. Ciało staje się chłodniejsze.

*Współczynnik absorpcji*  $A$  jest definiowany jako stosunek absorbowanego do padającego na ciało promieniowania. A więc

$$A = \frac{\text{ciepło absorbowane}}{\text{ciepło padające}} \Rightarrow 0 \leq A \leq 1. \quad (76)$$

Współczynnik absorpcji jest własnością materiału i, w szczególności, zależy od własności powierzchni. Analogicznie do doświadczeń z promieniowaniem światła nazywamy ciało *doskonale białym*, gdy odbija ono całkowicie promieniowanie cieplne i *doskonale czarnym*, gdy całe promieniowanie cieplne jest absorbowane. Wartość współczynnika absorpcji jest wtedy, odpowiednio, 0 lub 1.

Emitowane promieniowanie cieplne jest dla danej temperatury również własnością materiałową. *Współczynnik emisji*  $\varepsilon$  jest zdefiniowany jako stosunek emitowanego promieniowania do promieniowania, jakie emitowałoby ciało doskonale czarne w tej samej temperaturze. Współczynnik ten jest tabelaryzowany dla różnych materiałów i, przykładowo, posiada wartości

polerowany nikiel 0,057, oksydowana miedź 0,825, drewno 0,91.

Gdy ciała znajdują się w kontakcie przez promieniowanie ich temperatura ulega wyrównaniu. W stanie równowagi ciało wypromieniowuje (emituje) tyle samo energii ile pobiera przez absorpcję. Obowiązuje wtedy *prawo Kirchhoffa dla równowagi promieniowania*

$$\varepsilon = A. \quad (77)$$

Dowód opiera się na prostym rachunku:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{\text{emitowane promieniowanie}}{\text{promieniowanie emitowane przez ciało doskonale czarne}} = \\ &= \frac{\text{emitowane promieniowanie}}{\text{padające promieniowanie}} \cdot \frac{\text{padające promieniowanie}}{\text{promieniowanie emitowane przez ciało doskonale czarne}}, \end{aligned} \quad (78)$$

a w stanie równowagi

$$\varepsilon = \frac{\text{absorbowane promieniowanie}}{\text{padające promieniowanie}} \cdot \frac{\text{padające promieniowanie}}{\text{promieniowanie absorbowane przez ciało doskonale czarne}} = \frac{A}{A_s} = A, \quad (79)$$

ponieważ  $A_s = 1$ . Indeks  $s$  oznacza ciało doskonale czarne.

Ciała na ogół reagują różnie na promieniowanie o różnych częstotliwościach. Ponownie, przez analogię do światła, nazywamy ciało

*kolorowym*, gdy promieniowanie o różnej częstotliwości absorbuje ciepło z różną intensywnością,  
*szarym*, jeśli absorpcja jest niezależna od częstotliwości.

Prawo Kirchhoffa jest spełnione dla ciał kolorowych niezależnie dla każdej częstotliwości. Jeśli podawana jest dla tych ciał jedna wartość współczynnika emisji, jak w przykładzie powyżej, to jest ona wartością średnią.

Także poza zakresem promieniowania podczerwonego może promieniowanie wywołać efekty cieplne, czego przykładem są kuchenki mikrofalowe. W takich kuchenkach długość fali wynosi ok. 12 cm. Te fale wywołują drgania rotacyjne molekuł wody. Przyrost energii kinetycznej wywołuje jednorodne ogrzewanie produktu. Naczynie porcelanowe nie jest nagrzewane bezpośrednio przez promieniowanie, gdyż nie zawiera wody, może jednak zmienić temperaturę na skutek przewodnictwa cieplnego. Metale odbijają promieniowanie mikrofalowe.

Józef Stefan (1835-1893) stwierdził eksperymentalnie, że gęstość strumienia energii promieniowania jest proporcjonalna do  $T^4$ . Prawo to dla ciała idealnie czarnego ma postać

$$J_s = 5,66 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4} T^4. \quad (80)$$

Dla ciała szarego o współczynniku emisji  $\varepsilon$  mamy wtedy w stanie równowagi promieniowania

$$J = \varepsilon J_s = \varepsilon \cdot 5,66 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4} T^4. \quad (81)$$

To równanie nazywa się *prawem Stefana-Boltzmann*. Na drodze rozważań czysto makroskopowych (termodynamicznych) Boltzmann wyprowadził teoretycznie zależność zawierającą  $T^4$ .



Jako przykład określenia strumienia energii, wynikającego z promieniowania rozważymy dwie równoległe płyty o temperaturach  $T_1, T_2$  i współczynnikach emisji  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ . Wypromieniowują one energię z metra kwadratowego powierzchni i w czasie jednej sekundy w ilości

$$J_1 = \varepsilon_1 \sigma T_1^4, \quad J_2 = \varepsilon_2 \sigma T_2^4, \quad \text{gdzie} \quad \sigma = 5,66 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}. \quad (82)$$

Jednocześnie, ponieważ płyty nie są ciałami doskonale czarnymi, odbijają one część promieniowania i wysyłają spowrotem do drugiej płyty, gdzie promieniowanie jest znów częściowo absorbowane, a częściowo odbijane. W ten sposób powstają strumienie energii od płyty pierwszej  $H_1$  i od płyty drugiej  $H_2$  w przeciwnym kierunku, których wielkość trzeba określić. Na ściance pierwszej strumień  $H_2$  jest częściowo absorbowany:  $\varepsilon_1 H_2$  (gdyż, zgodnie z prawem Kirchhoffa, współczynnik absorpcji wynosi  $A_1 = \varepsilon_1$ ) i częściowo odbity:  $(1 - \varepsilon_1) H_2$ . Podobne związki zachodzą dla drugiej ścianki. Muszą więc zachodzić zależności

$$H_1 = J_1 + (1 - \varepsilon_1) H_2, \quad H_2 = J_2 + (1 - \varepsilon_2) H_1. \quad (83)$$

Stąd wynika

$$H_1 = \frac{J_1 + (1 - \varepsilon_1) J_2}{1 - (1 - \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_2)}, \quad H_2 = \frac{J_2 + (1 - \varepsilon_2) J_1}{1 - (1 - \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_2)}. \quad (84)$$

Wynikający stąd przepływ ciepła  $q \equiv Q_{1 \rightarrow 2}$  na jednostkę powierzchni i na jednostkę czasu ma wartość

$$\begin{aligned} q_R &= Q_{1 \rightarrow 2} = H_1 - H_2 = \frac{\varepsilon_2 J_1 - \varepsilon_1 J_2}{1 - (1 - \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_2)} = \\ &= \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \varepsilon_2} \sigma (T_1^4 - T_2^4) = \\ &= \frac{\sigma}{\frac{1}{\varepsilon_2} + \frac{1}{\varepsilon_1} - 1} (T_1^4 - T_2^4) = \\ &= C_{12} \left\{ \left( \frac{T_1}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_2}{100} \right)^4 \right\}, \quad C_{12} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - \frac{1}{\varepsilon_s}}, \end{aligned} \quad (85)$$

gdzie

$$C_1 = \varepsilon_1 C_s, \quad C_2 = \varepsilon_2 C_s, \quad C_s = 5,66 \text{ W/m}^2 \text{K}^4, \quad (87)$$

oznaczają *stałe promieniowania*  $C_1, C_2$  dla ciał szarych, a  $C_s$  jest stałą promieniowania ciała doskonale czarnego.  $C_{12}$  jest nazywana *stałą wymiany promieniowania*.

W szczególności, gdy obie płyty są doskonale czarne

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \sigma (T_1^4 - T_2^4). \quad (88)$$

Jeśli temperatury  $T_1$  i  $T_2$  niewiele różnią się od zero w skali Celsjusza, możemy stosować wzór przybliżony. Oznaczmy

$$\vartheta_1 = T_1 - 273, \quad \vartheta_2 = T_2 - 273. \quad (89)$$

Wtedy

$$T_1^4 - T_2^4 = (\vartheta_1 + 273)^4 - (\vartheta_2 + 273)^4 \approx 4 * 273^3 (\vartheta_1 - \vartheta_2). \quad (90)$$

Wzór (85) przyjmuje następującą postać przybliżoną

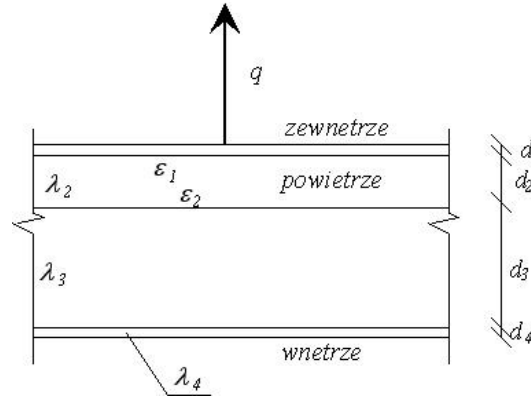
$$q_R = \frac{4\sigma * 273^3}{1/\varepsilon_1 + 1/\varepsilon_2 - 1} (\vartheta_1 - \vartheta_2). \quad (91)$$

### 5.3 Przewodnictwo przegród z pustką powietrzną

Zastosujemy powyższy wzór do oceny przenoszenia energii przez przegrody z pustką powietrzną, w których istotny wkład do transportu ciepła przez przegrody ma promieniowanie. Pokazujemy to na dwóch prostych przykładach.

**Przykład 1:** Dla przegrody pokazanej na rysunku określić temperaturę wewnętrzną  $\vartheta_w$  uwzględniając promieniowanie w warstwie powietrza. Porównać z przypadkiem, gdy pomija się promieniowanie.

Dane:  $q = 25 \text{ W/m}^2$ ,  $\vartheta_z = -15^0 \text{ C}$ ,  $\lambda_1 = 1,36 \text{ W/mK}$ ,  $\lambda_2 = 0,026 \text{ W/mK}$ ,  $\lambda_3 = 0,44 \text{ W/mK}$ ,  $\lambda_4 = 1,00 \text{ W/mK}$ ,  $\varepsilon_1 = 0,11$ ,  $\varepsilon_2 = 0,96$ ,  $\vartheta = T - T_0$ ,  $T_0 = 273^0 \text{ K}$ ,  $d_1 = 0,02 \text{ m}$ ,  $d_2 = 0,10 \text{ m}$ ,  $d_3 = 0,25 \text{ m}$ ,  $d_4 = 0,02 \text{ m}$ .



#### Rozwiązanie

Oznaczmy przez  $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3, \vartheta_w$  temperatury (w skali Celsjusza) na granicach warstw i, odpowiednio, wewnątrz przegrody. Wtedy strumienie ciepła w poszczególnych warstwach mają postać

$$\begin{aligned} q &= U_1(\vartheta_1 - \vartheta_z) = U_2(\vartheta_2 - \vartheta_1) = U_3(\vartheta_w - \vartheta_2), \\ U_1 &= \frac{1}{d_1/\lambda_1}, \quad U_2 = \frac{1}{d_2/\lambda_2} + \frac{4\sigma T_0^3}{1/\varepsilon_1 + 1/\varepsilon_2 - 1}, \quad U_3 = \frac{1}{d_3/\lambda_3 + d_4/\lambda_4}, \end{aligned} \quad (92)$$

gdzie

$$\sigma = 5,66 \times 10^{-8}.$$

Eliminując temperatury wewnętrzne  $\vartheta_1, \vartheta_2$  w powyższym układzie równań otrzymujemy

$$\vartheta_w = \vartheta_z + q \left( \frac{1}{U_1} + \frac{1}{U_2} + \frac{1}{U_3} \right). \quad (93)$$

W przypadku pominięcia promieniowania mamy, oczywiście,

$$\vartheta_w = \vartheta_z + q \frac{1}{U}, \quad U = \frac{1}{d_1/\lambda_1 + d_2/\lambda_2 + d_3/\lambda_3 + d_4/\lambda_4}. \quad (94)$$

Podstawienie danych liczbowych daje

$$\begin{aligned} U_1 &= 68, & U_2 &= 0,7644, & U_3 &= 1,7002, \\ \frac{1}{U} &= 4,4484, & \frac{1}{U_1} + \frac{1}{U_2} + \frac{1}{U_3} &= 1,9111, \\ \vartheta_w &= \begin{cases} 32,78^0 \text{ C z uwzględnieniem promieniowania} \\ 96,21^0 \text{ C bez uwzględnienia promieniowania} \end{cases} \end{aligned}$$

**Przykład 2:** Dla przegrody pokazanej na rysunku z Przykładu 1 określić strumień ciepła  $q$  przy zadanej temperaturze wewnętrznej  $\vartheta_w$  uwzględniając promieniowanie w warstwie powietrza. Porównać ze strumieniem, który otrzymuje się nie uwzględniając promieniowania.

Dane:  $\vartheta_w = 20^0 \text{ C}$ ,  $\vartheta_z = -20^0 \text{ C}$ ,  $\lambda_1 = 1,36 \text{ W/mK}$ ,  $\lambda_2 = 0,026 \text{ W/mK}$ ,  $\lambda_3 = 0,44 \text{ W/mK}$ ,  $\lambda_4 = 0,80 \text{ W/mK}$ ,  $\varepsilon_1 = 0,28$ ,  $\varepsilon_2 = 0,28$ ,  $\vartheta = T - T_0$ ,  $T_0 = 273^0 \text{ K}$ ,  $d_1 = 0,01 \text{ m}$ ,  $d_2 = 0,05 \text{ m}$ ,  $d_3 = 0,25 \text{ m}$ ,  $d_4 = 0,03 \text{ m}$ .

Rozwiązanie

Trzeba spełnić układ 3 równań (92). Obliczamy z nich  $\vartheta_1, \vartheta_2$  i  $q$ . Po eliminacji  $q$  otrzymujemy

$$\begin{aligned} U_3(\vartheta_w - \vartheta_2) &= U_2(\vartheta_2 - \vartheta_1), \\ U_1(\vartheta_1 - \vartheta_z) &= U_2(\vartheta_2 - \vartheta_1), \end{aligned} \quad (95)$$

gdzie  $U_1, U_2, U_3$  są zdefiniowane, jak w Przykładzie 1. Stąd mamy

$$\begin{aligned} \vartheta_2 - \vartheta_1 &= \frac{\vartheta_w - \vartheta_z}{U_2/U_3 + U_2/U_1 + 1}, \\ \vartheta_2 &= \vartheta_w - \frac{U_2}{U_3}(\vartheta_2 - \vartheta_1). \end{aligned} \quad (96)$$

Strumień ciepła ma więc postać

$$q = \begin{cases} U(\vartheta_w - \vartheta_z) \text{ bez uwzględnienia promieniowania} \\ U_3(\vartheta_w - \vartheta_2) \text{ z uwzględnieniem promieniowania} \end{cases} \quad (97)$$

Podstawienie danych liczbowych daje

$$\begin{aligned} \frac{1}{U} &= 2,5361, \quad \frac{1}{U_1} = 0,007353, \quad \frac{1}{U_2} = 0,7875, \quad \frac{1}{U_3} = 0,6057, \\ \vartheta_1 &= -19,79^0 \text{ C}, \quad \vartheta_2 = 2,70^0 \text{ C}, \\ q &= \begin{cases} 15,77 \text{ W/m}^2 \text{ bez promieniowania} \\ 28,56 \text{ W/m}^2 \text{ z promieniowaniem.} \end{cases} \end{aligned} \quad (98)$$

## 6 Kondensacja i parowanie

Powracamy teraz do dyskusji przejścia fazowego, opisywanego przez model van der Waalsa. Jak już zaznaczyliśmy poprzednio, niemonotoniczność krzywych: objętość właściwa - ciśnienie dla stałych temperatur (izotermy) oznacza, że model może opisywać procesy parowania i kondensacji. Na granicy fazowej pomiędzy parą i wodą muszą być spełnione warunki

1. zasada zachowania masy

$$\rho^- w^- = \rho^+ w^+, \quad w^\pm = \mathbf{v}^\pm \cdot \mathbf{n} - c, \quad (99)$$

2. zasada zachowania pędu

$$p^- = p^+, \quad (100)$$

3. zasada zachowania energii

$$h^+ - h^- = \frac{\mathbf{q}^- \cdot \mathbf{n} - \mathbf{q}^+ \cdot \mathbf{n}}{\rho^- w^-}, \quad h^\pm = \varepsilon^\pm + \frac{p^\pm}{\rho^\pm}, \quad (101)$$

4. bilans entropii

$$\rho^- w^- \eta^- + \frac{1}{T^-} \mathbf{q}^- \cdot \mathbf{n} = \rho^+ w^+ \eta^+ + \frac{1}{T^+} \mathbf{q}^+ \cdot \mathbf{n}. \quad (102)$$

Warunki te oznaczają, że przejście od małej objętości właściwej  $v^-$  (tzn. dużej gęstości - woda), do dużej objętości właściwej  $v^+$  (tzn. małej gęstości - para) odbywa się przy stałym ciśnieniu (por. wzór (100))  $p^- = p^+ = p_c$ . Linia przejścia od lewej strony izotermy (Rys. 8) do prawej musi być pozioma. Ciśnienie  $p_c$  musimy określić. Do rozwiązania tego zadania wykorzystamy wzory (101) i (102) przy założeniu, że przejście następuje na tej samej izotermie, a więc  $T^- = T^+ = T$ . Mamy wtedy

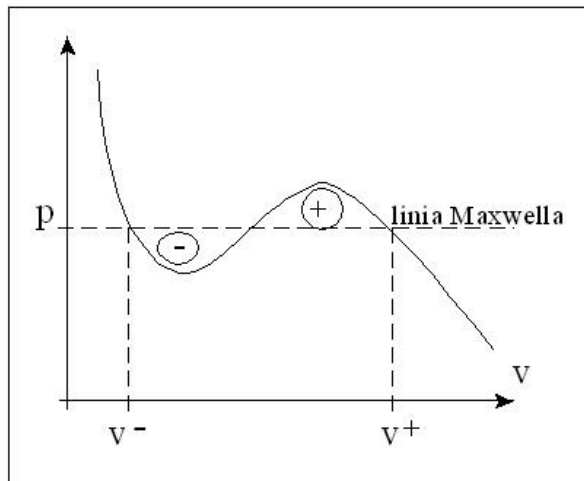
$$\underbrace{\varepsilon^- - T\eta^-}_{=\psi^-} + p_c v^- = \underbrace{\varepsilon^+ - T\eta^+}_{=\psi^+} + p_c v^+. \quad (103)$$

Warunek ten można również napisać w postaci

$$p_c (v^+ - v^-) = - \int_{v^-}^{v^+} \frac{\partial \psi}{\partial v} dv.$$

Biorąc pod uwagę wzór (67) mamy ostatecznie

$$p_c (v^+ - v^-) = \int_{v^-}^{v^+} p dv. \quad (104)$$



**Rys. 8:** Szkic do konstrukcji Maxwella

Oznacza to, że pole powierzchni pod izotermą między punktami  $v^-$  i  $v^+$  musi być równe polu prostokąta pomiędzy tymi punktami. To oznacza, że ciśnienie  $p_c$  odcina takie samo pole powyżej i poniżej izotermy (por. Rys. 8). Jest to tak zwana konstrukcja Maxwella, a linia  $p_c$  nazywa się linią Maxwella. Zauważmy, że związki termodynamiczne doprowadziły do bardzo ważnego wyniku: wartość ciśnienia, przy którym zachodzi kondensacja lub parowanie zależy wyłącznie od temperatury. Wielkość ta – ciśnienie pary nasyconej – jest stabelaryzowana. Istnieje również wiele wzorów empirycznych do jej określania. Jako przykład podajemy tzw. wzór Boltona:

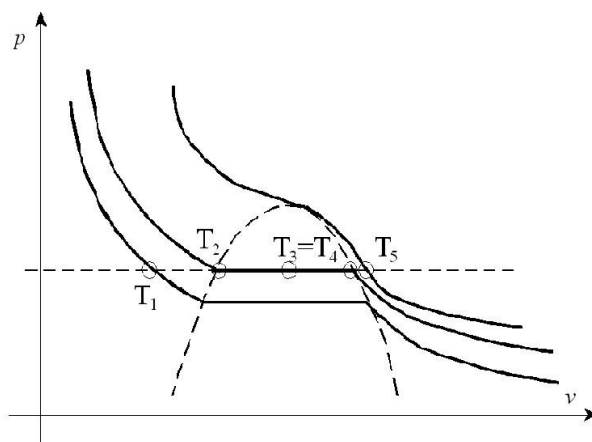
$$p_c(\vartheta) = 611,2 \cdot \exp \left\{ 17,67 \cdot \frac{\vartheta}{\vartheta + 243,5} \right\}, \quad \vartheta = T - 273^0K, \quad (105)$$

wartość ciśnienia otrzymuje się w Paskalach.

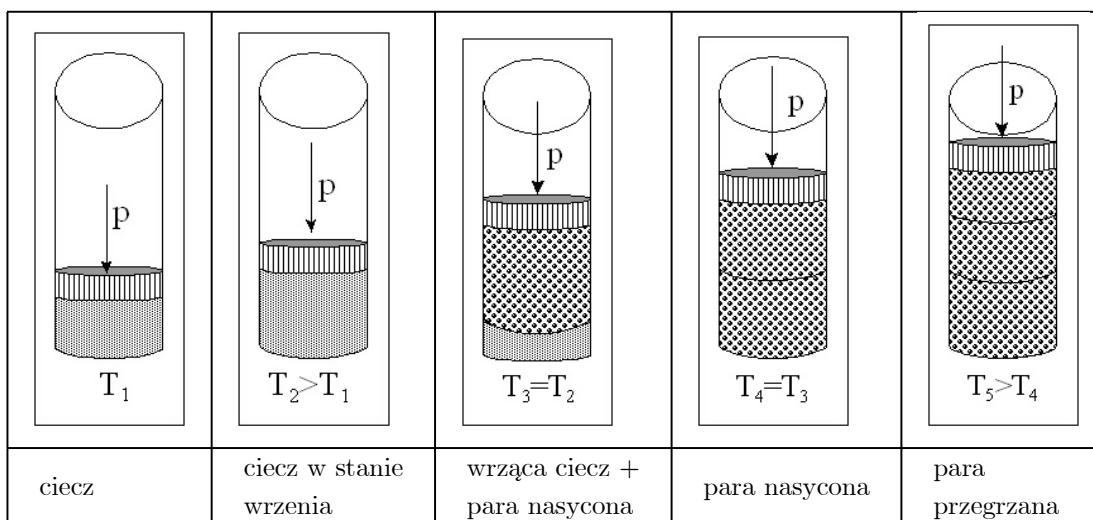
Na Rys. 9 przedstawiono przykład przemiany izobarycznej. Poczynając od temperatury  $T_1$  przecinamy poziomo kolejne izotermy, aż w temperaturze  $T_2$  osiągamy punkt początku parowania wody. Ponieważ temperatura jest w tym przejściu stała, więc układ przeskakuje do punktu  $T_4 = T_2$ , gdzie temperatura znów może wzrastać przy stałym ciśnieniu. Punkt ten jest nazywany punktem rosy, jeśli dochodzimy do niego od strony pary poprzez obniżanie temperatury przy stałym ciśnieniu.

Powstaje pytanie, co się dzieje w punktach pośrednich linii Maxwella. Jeśli w eksperymencie kontrolujemy ciśnienie, to punkty te są nieosiągalne - układ przeskakuje natychmiast z jednej gałęzi izotermy na drugą. Jeśli natomiast kontrolowana jest objętość, to można się zatrzymać w dowolnym punkcie linii Maxwella, powiedzmy w punkcie  $v$ ,  $v^- \leq v \leq v^+$ . W takim punkcie układ składa się z mieszaniny wody i pary wodnej w proporcjach  $(v^+ - v) / (v^+ - v^-)$  i  $(v - v^-) / (v^+ - v^-)$ . W zasadzie wzory, otrzymane w termodynamice już wtedy nie obowiązują, bo zostały one wyprowadzone przy założeniu ostrej granicy fazowej.

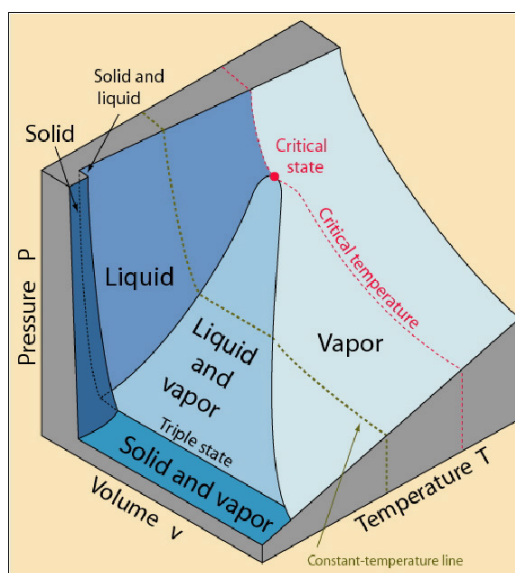
Opisana powyżej teoria przejścia fazowego, wynikająca ze wzoru van der Waalsa ma charakter jakościowy i pozwala zrozumieć pojęcia, które się w takiej teorii pojawiają. Nie można jej jednak stosować bezpośrednio do obliczeń inżynierskich, bo model van der Waalsa nie posiada parametrów, którymi możnaby go dopasować do rzeczywistych substancji. Z tego powodu stosuje się w praktyce różne wzory empiryczne.



**Rys. 9:** Parowanie na skutek podgrzania - typowe stany pośrednie przemiany izobarycznej



**Rys. 10:** Stany pośrednie w izobarycznej przemianie fazowej ciecz – para.



**Rys.11:** Diagram fazowy

Na Rys. 11 pokazano schematycznie obszary innych stanów skupienia i linii, na których zachodzą przejścia fazowe: topnienie i krzepnięcie, sublimacja, oraz obszar poza punktem krytycznym, w którym przejścia fazowe już się nie pojawiają. Teorie termodynamiczne tych przejść fazowych są bardzo skomplikowane i ciągle się rozwijają.

## 7 Liniowa termosprężystość

Przechodzimy do drugiego zagadnienia, wybranego do ilustracji metody termodynamicznej. W rozdziale 3.2 tych notatek pokazaliśmy ogólną postać związków materiałowych

dla liniowej termosprężystości (por. (54)). Jednocześnie przy pomocy drugiej zasady termodynamiki zredukowaliśmy problem do określenia funkcji energii swobodnej Helmholtza (por. wzór (72)).

Cechą charakterystyczną teorii liniowej jest liniowa zależność tensora naprężeń od deformacji i od zmian temperatury. Oznacza to, że energia swobodna musi być kwadratowa, bo tensor naprężenia powstaje przez jej jednokrotne różniczkowanie. W przypadku materiałów izotropowych musi ona więc mieć postać

$$\rho\psi = -\frac{1}{2}\rho\frac{c_v}{T_0}(T - T_0)^2 - \gamma(T - T_0)e_{kk} + \frac{1}{2}c_{ijkl}e_{ij}e_{kl}, \quad (106)$$

gdzie

$$c_{ijkl} = \lambda\delta_{ij}\delta_{kl} + \mu(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}). \quad (107)$$

Stałe sprężystości  $c_{ijkl}$  dla materiałów anizotropowych mogą posiadać nawet 21 niezależnych parametrów. W przypadku tzw. poprzecznej izotropii (np. drewno naturalne) ilość parametrów redukuje się do trzech, a dla materiałów izotropowych - do dwóch. W stosowanym powyżej zapisie są to tzw. stałe Lamé  $\lambda, \mu$  (**Uwaga: to samo oznaczenie na stałą Lamé i na współczynnik przewodnictwa ciepła!**).  $T_0$  oznacza temperaturę początkową, a  $c_v$  jest ciepłem właściwym. Wykorzystując związek termodynamiczny (72) mamy

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial T} = -T\frac{\partial^2\psi}{\partial T^2} \approx c_v. \quad (108)$$

Ten związek określa sposób eksperymentalnego wyznaczania ciepła właściwego. Wreszcie  $\gamma$  jest współczynnikiem rozszerzalności termicznej. Powrócimy dalej do jego interpretacji.

Zróżniczkowanie energii swobodnej  $\psi$  względem deformacji prowadzi do następującego związku dla naprężeń

$$\sigma_{kl} = \lambda e_{mm}\delta_{kl} + 2\mu e_{kl} - \gamma(T - T_0)\delta_{kl}, \quad \text{tzn.} \quad \mathbf{T} = \lambda(\text{tr } \mathbf{e})\mathbf{1} + 2\mu\mathbf{e} - \gamma(T - T_0)\mathbf{1}. \quad (109)$$

Są to tzw. związki Duhamela-Neumanna.

Obliczając ślad naprężeń otrzymujemy następujący związek dla ciśnienia hydrostatycznego

$$p = -\frac{1}{3}\sigma_{kk} = -K\left(e_{kk} - \frac{\gamma}{K}(T - T_0)\right), \quad K = \lambda + \frac{2}{3}\mu, \quad (110)$$

$$\text{tzn.} \quad e_{kk} = \frac{\gamma}{K}(T - T_0) + \frac{\sigma_{kk}}{3K}.$$

$K$  nazywamy modułem ściśliwości. Związek powyższy oznacza, że współczynnik  $\gamma/K$  określa zmiany objętości materiału przy zadanej różnicy temperatur  $T - T_0$ .

Odwrócenie związków dla naprężeń daje następujące zależności

$$\begin{aligned} e_{11} &= \frac{1}{E}(\sigma_{11} - \nu(\sigma_{22} + \sigma_{33})) + \alpha(T - T_0), \\ e_{22} &= \frac{1}{E}(\sigma_{22} - \nu(\sigma_{11} + \sigma_{33})) + \alpha(T - T_0), \\ e_{33} &= \frac{1}{E}(\sigma_{33} - \nu(\sigma_{11} + \sigma_{22})) + \alpha(T - T_0), \end{aligned} \quad (111)$$

$$e_{12} = \frac{1}{2\mu}\sigma_{12}, \quad e_{13} = \frac{1}{2\mu}\sigma_{13}, \quad e_{23} = \frac{1}{2\mu}\sigma_{23}, \quad (112)$$

gdzie

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}, \quad \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}, \quad \alpha = \frac{\gamma}{3K},$$

$$\Rightarrow \quad \lambda = \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}, \quad \mu = \frac{E}{2(1 + \nu)}. \quad (113)$$

Oczywiście,  $E$  jest modułem sprężystości, a  $\nu$  liczbą Poissona.

Przykładowe wartości stałych Lamé są podane w poniższej Tabeli.

**Tabela:** Niektóre stałe Lamé

	$\lambda$ [ $10^{10}$ Pa]	$\mu$ [ $10^{10}$ Pa]
aluminium	5.63	2.6
ołów	4.07	0.57
duraluminium	5.78	2.7
lód ( $-4^\circ\text{C}$ )	0.70	0.36
żelazo	10.49	8.2
miedź	10.63	4.55
marmur	4.15	2.7
mosiądz	8.90	3.6
pleksiglas	0.28	0.12
polistyrol	0.28	0.12
stal	11.78	8.0

Współczynnik rozszerzalności termicznej  $\gamma$  jest zwykle zależny od temperatury. Tego efektu nie można opisać przy pomocy liniowej termosprężystości. W normach podaje się zwykle współczynnik termicznej rozszerzalności liniowej  $\alpha$

$$\alpha = \frac{\gamma}{3K}. \quad (114)$$

Współczynnik 3 w tym wzorze pojawia się na skutek przeliczenia zmian objętościowych na zmiany liniowe w teorii liniowej. Poniższa Tabela zawiera kilka przykładowych wartości tego współczynnika.

**Tabelle 2:** Współczynnik termicznej rozszerzalności liniowej  $\alpha$  [ $10^{-6}/^\circ\text{K}$ ]

aluminium	23.8	żelazo odlew.	11.8
asfalt	200	wapno, proszek	20
lód ( $0^\circ\text{C}$ )	0.502	marmur	11
żelazo	12.1	polistyrol	60÷80
szkło, Pyrex	3.2	porcelana	3÷4
szkło, kwarc	0.45	piaskowiec	5
granit	3÷8	cegła szamot.	5

Przedstawione powyżej związki pozwalają napisać układ równań liniowej termosprężystości dla przemieszczenia  $\mathbf{u}$  i temperatury  $T$ . Ma on postać

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = (\lambda + \mu) \text{grad div } \mathbf{u} + \mu \nabla^2 \mathbf{u} - \gamma \text{grad } T + \rho_0 \mathbf{b}, \quad (115)$$

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \text{div grad } T = \rho_0 r - \rho_0 T_0 \gamma \frac{\partial \text{div } \mathbf{u}}{\partial t}.$$



W układzie współrzędnych kartezjańskich

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} &= (\lambda + \mu) \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_i \partial x_j} + \mu \nabla^2 u_i - \gamma \frac{\partial T}{\partial x_i} + \rho b_i, \\ \rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \nabla^2 T &= \rho r - \rho_0 T_0 \gamma \frac{\partial^2 u_i}{\partial t \partial x_i}. \end{aligned} \quad (116)$$

Jak widać, przy stałej temperaturze pierwsze równanie staje się równaniem Lamé klasycznej sprężystości. Drugie równanie przechodzi w klasyczne równanie przewodnictwa ciepłego jeśli pominać wpływ zmian objętości ośrodka.

Dla rozwiązania tego układu równań potrzebne są jeszcze warunki brzegowe i początkowe, których nie omawiamy w tych wykładach. Należy dodać, że polska szkoła mechaniki ma bardzo istotny wkład do rozwoju termosprężystości. Wyniki analityczne dla wielu bardzo skomplikowanych problemów można znaleźć, na przykład, w monografiach profesora Witolda Nowackiego.

### Przykłady

Na poniższych zdjęciach przedstawiono typowe przykłady zniszczeń, wywołanych naprężeniami termicznymi. Na dwóch prostych przykładach zademonstrujemy ich rząd wielkości.



**Rys. 12:** Uszkodzenia szyn na skutek podwyższonych temperatur

### Przykład 1:

Obliczymy najpierw naprężenia normalne w zamocowanym cienkim pręcie wywołone równomiernym podgrzaniem od temperatury  $T_0$  do temperatury  $T$ . Jest to przypadek płaskiego stanu naprężenia, w którym

$$\sigma_{22} = \sigma_{33} = 0 \quad \Rightarrow \quad e_{22} = e_{33} = -\frac{\nu}{E} \sigma_{11} + \alpha (T - T_0). \quad (117)$$

Jednocześnie warunek zamocowania końców pręta daje  $e_{11} = 0$ . A więc

$$\begin{aligned} \sigma_{11} &= 2\lambda \left( -\frac{\nu}{E} \tau \sigma_{11} + \alpha (T - T_0) \right) - \gamma (T - T_0) \quad \Rightarrow \\ \Rightarrow \quad \sigma_{11} &\left( 1 + \frac{\lambda^2}{\mu(3\lambda + 2\mu)} \right) = -\alpha (\lambda + 2\mu) (T - T_0) \end{aligned} \quad (118)$$

Stąd wynika

$$\sigma_{11} = -\beta (T - T_0), \quad \beta = \alpha \frac{\lambda + 2\mu}{1 + \frac{\lambda^2}{\mu(3\lambda + 2\mu)}}. \quad (119)$$

Wykonajmy obliczenia dla stali, dla której parametry materiałowe są następujące:  $\alpha = 11.8 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{K}$ ,  $\lambda = 11.78 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$ ,  $\mu = 8.00 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$ . Po podstawieniu tych danych w (119) i dla różnicy temperatur  $T - T_0 = 40^\circ\text{K}$  otrzymujemy

$$\beta = 2.45 \cdot 10^6 \text{ Pa/}^\circ\text{K},$$

$$\sigma_{11} = -0.98 * 10^8 \text{ Pa} = -98 \text{ MPa}. \quad (120)$$

**Przykład 2:**

Ponownie rozpatrzmy zamocowany pręt, ale tym razem obciążony różnicą temperatur pomiędzy powierzchnią górną i dolną. Przyjmijmy, że temperatura górnej powierzchni ( $x_2 = 0$ ) jest równa  $T_0$  i że w tej temperaturze pręt jest wolny od naprężeń. Temperatura dolnej powierzchni ( $x_2 = d$ ) została podwyższona do wartości  $T_1$ . Pręt ma grubość  $b$ . Trzeba znaleźć rozkład naprężeń, siłę wypadkową w kierunku pręta i moment zginający. Wykonamy obliczenia dla takiego samego materiału, jak w poprzednim przykładzie oraz  $d = 0.10 \text{ m}$ ,  $b = 0.05 \text{ m}$ .  $T_0 = 293^\circ\text{K}$  (powierzchnia górna) i  $T_1 = 333^\circ\text{K}$  (powierzchnia dolna).

Z zasady zachowania energii wynika, że strumień ciepła ma tylko składową  $q_2$  i jest ona stała

$$\frac{\partial q_2}{\partial x_2} = 0 \quad \xRightarrow{\text{Prawo Fouriera}} \quad T = T_0 + (T_1 - T_0) \frac{x_2}{d}. \quad (121)$$

Naprężenia normalne  $\sigma_{11}$  znajdujemy ze wzoru (119). Wszystkie pozostałe składowe naprężenia są równe zero. Dla rozkładu temperatury danego wzorem (121) otrzymujemy

$$\sigma_{11} = -\beta (T_1 - T_0) \frac{x_2}{d}. \quad (122)$$

Naprężenie to można napisać w postaci

$$\sigma_{11} = -\frac{1}{2}\beta (T_1 - T_0) - \beta (T_1 - T_0) \left( \frac{x_2}{d} - \frac{1}{2} \right). \quad (123)$$

Łatwo sprawdzić, że pierwszy człon określa siłę wypadkową  $N$ , a część druga moment zginający  $M$ . Po prostych obliczeniach

$$N = -\frac{db}{2}\beta (T_1 - T_0) = -2.45 * 10^6 \text{ Pa}, \quad (124)$$

$$M = \beta (T_1 - T_0) \frac{b * d^2}{12} = 4084 \text{ Nm}. \quad (125)$$

**Literatura:**

- K. Wilmanski, Fizyka Budowli, Notatki do wykładów UZ,  
<http://www.mech-wilmanski.de>,
- K. Wilmanski; *Thermomechanics of Continua*, Springer, 1998,
- K. Wilmanski, *Continuum Thermodynamics*, World Scientific, 2008.
- W. Nowacki; *Thermoelasticity*, Pergamon Press, 1986,
- E. Melan, H. Parkus; *Wärmespannungen infolge stationärer Temperaturfelder*, Wien, 1953.

## Podstawowe jednostki

**Tabela:** *Oznaczenia SI dla dziesiętnych wielokrotności i dziesiętnych części jednostek podstawowych*

deka	da	$10^1$	decy	d	$10^{-1}$
hekto	h	$10^2$	centy	c	$10^{-2}$
kilo	k	$10^3$	mili	m	$10^{-3}$
mega	M	$10^6$	mikro	$\mu$	$10^{-6}$
giga	G	$10^9$	nano	n	$10^{-9}$
tera	T	$10^{12}$	piko	p	$10^{-12}$
peta	P	$10^{15}$	femto	f	$10^{-15}$
exa	E	$10^{18}$	atto	a	$10^{-18}$

**Tabela:** *Jednostki ciśnienia i naprężenia (SI: 1Pascal=1kg/s<sup>2</sup>m)*

Pa= $\frac{N}{m^2}$	at= $\frac{kp}{cm^2}$	atm	bar	torr	mmWs= $\frac{kp}{m^2}$
1	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$9,87 \cdot 10^{-6}$	$10^{-5}$	$75 \cdot 10^{-4}$	0,102
$9,81 \cdot 10^4$	1	0,968	0,981	736	$10^4$
$1,013 \cdot 10^5$	1,033	1	1,013	760	$1,033 \cdot 10^4$
$10^5$	1,02	0,987	1	750	$1,02 \cdot 10^4$
133	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	1	13,6
9,81	$10^{-4}$	$9,68 \cdot 10^{-5}$	$9,81 \cdot 10^{-5}$	$7,36 \cdot 10^{-2}$	1

**Tabela:** *Jednostki siły (SI: 1Newton=1kg·m/s<sup>2</sup>)*

N	kp	Mp	p	dyna
1	0,102	$1,02 \cdot 10^{-4}$	102	$10^5$
9,81	1	$10^{-3}$	$10^3$	$9,81 \cdot 10^5$
$9,81 \cdot 10^3$	$10^3$	1	$10^6$	$9,81 \cdot 10^8$
$9,81 \cdot 10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-6}$	1	981
$10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-9}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$	1

**Tabela:** *Jednostki energii i pracy (SI: 1 Joule=1kg·m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>)*

J	kpm	kWh	kcal	erg	eV
1	0,102	$2,78 \cdot 10^{-7}$	$2,39 \cdot 10^{-4}$	$10^7$	$6,24 \cdot 10^{18}$
9,81	1	$2,72 \cdot 10^{-6}$	$2,34 \cdot 10^{-3}$	$9,81 \cdot 10^7$	$6,12 \cdot 10^{19}$
$3,6 \cdot 10^6$	$3,67 \cdot 10^5$	1	860	$3,6 \cdot 10^{13}$	$2,25 \cdot 10^{25}$
$4,19 \cdot 10^3$	427	$1,16 \cdot 10^{-3}$	1	$4,19 \cdot 10^{10}$	$2,61 \cdot 10^{22}$
$10^{-7}$	$1,02 \cdot 10^{-8}$	$2,78 \cdot 10^{-14}$	$2,39 \cdot 10^{-11}$	1	$6,24 \cdot 10^{11}$
$1,6 \cdot 10^{-19}$	$1,63 \cdot 10^{-20}$	$4,45 \cdot 10^{-26}$	$3,83 \cdot 10^{-23}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	1

**Tabela:** *Jednostki mocy* (SI:  $1\text{Watt}=1\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^3$ )

W	kW	$\frac{\text{kpm}}{\text{s}}$	PS	$\frac{\text{cal}}{\text{s}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{h}}$
1	$10^{-3}$	0,102	$1,36\cdot 10^{-3}$	0,239	0,86
$10^3$	1	102	1,36	239	860
9,81	$9,81\cdot 10^{-3}$	1	$1,33\cdot 10^{-2}$	2,34	8,43
736	0,736	75	1	176	632
4,19	$4,19\cdot 10^{-3}$	0,427	$5,69\cdot 10^{-3}$	1	3,6
1,16	$1,16\cdot 10^{-3}$	0,119	$1,58\cdot 10^{-3}$	0,278	1