

Wybrane zagadnienia fizyki budowli

wykłady dla studiów podyplomowych

Krzysztof Wilmański

Instytut Budownictwa, Uniwersytet Zielonogórski

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

February 5, 2010

Contents

1	Wstęp	3
2	Akustyka	5
2.1	Liniowe równanie falowe, rozwiązanie d’Alamberta	5
2.2	Podstawowe wielkości charakteryzujące falę akustyczną	6
2.3	Warunki brzegowe	8
2.4	Propagacja dźwięku w gazach idealnych	10
2.5	Propagacja fal akustycznych w liniowych ośrodkach sprężystych	12
2.6	Charakterystyka akustyczna fal	14
2.7	Łmienie	16
2.8	Akustyka zewnętrzna i akustyka pomieszczeń	18
2.9	Reakcja człowieka na dźwięk	21
2.10	Łmienie dźwięku przez przegrody budowlane	22
3	Przewodnictwo, dyfuzja, kondensacja	24
3.1	Zasady zachowania	24
3.2	Równania materiałowe (konstrytywne)	32
3.2.1	Gaz idealny	33
3.2.2	Materiał termosprężysty	37
3.3	Druga zasada termodynamiki	39
3.4	Promieniowanie	42
3.4.1	Mechanizmy przenoszenia energii przez przegrody	42
3.4.2	Opis promieniowania cieplnego	44
3.4.3	Przewodnictwo przegród z pustką powietrzną	47
3.5	Kondensacja i parowanie	49
3.6	Liniowa termosprężystość	52

4	Ochrona przeciwpożarowa	55
4.1	Spalanie	55
4.2	Reakcje chemiczne	58
4.3	Charakterystyka pożarowa materiałów budowlanych	65
4.4	Wymagania ppoż dla budynków	69

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 Boltzmanna. 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 (konstrytuwnych) 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 budowli. W szczególności będą to niektóre zagadnienia akustyki

budowlanej, problemy transportu ciepła i wilgotności przez przegrody budowlane oraz opis procesów skraplania i parowania pary wodnej w przegrodach, oraz pewne zagadnienia pożarnictwa, w tym opis procesów spalania i klasyfikacja budowli z punktu widzenia ochrony pożarowej.

Rozpoczniemy od akustyki. Przedstawimy podstawowe elementy teorii fal akustycznych i wynikające z nich pojęcia, istotne dla akustyki budowlanej. Na tej podstawie przedstawimy elementy obliczania obciążenia hałasem i wskazówki, dotyczące akustycznego projektowania przegród budowlanych.

W zakresie termodynamiki transportu przez przegrody budowlane przedstawimy najpierw zasad zachowania w ich ogólnej postaci. Na tej podstawie wprowadzimy elementy obliczania transportu ciepła (prawo Fouriera) i masy (prawo Darcy) przez przegrody budowlane. Następnie omówimy w zarysie termodynamikę cieczy idealnych, a zwłaszcza gazu idealnego i jej uogólnienie zaproponowane przez van der Waalsa. Na przykładzie tego modelu omówimy teorię przejść fazowych, a w szczególności teorię kondensacji i parowania wody.

Problemy pożarnictwa, omawiane w tym cyklu wykładów, będą dotyczyły tylko dwóch zagadnień: problemu spalania i wydzielania ciepła przy spalaniu i wymagań dla materiałów i konstrukcji budowlanych, związanych z możliwością wystąpienia pożaru.

2 Akustyka

2.1 Liniowe równanie falowe, rozwiązanie d’Alamberta

Rozpatrzmy liniowe równanie różniczkowe cząstkowe

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0. \quad (1)$$

W równaniu tym u jest nieznaną funkcją czasu t i zmiennej przestrzennej x . Wielkość c jest stała i dodatnia.

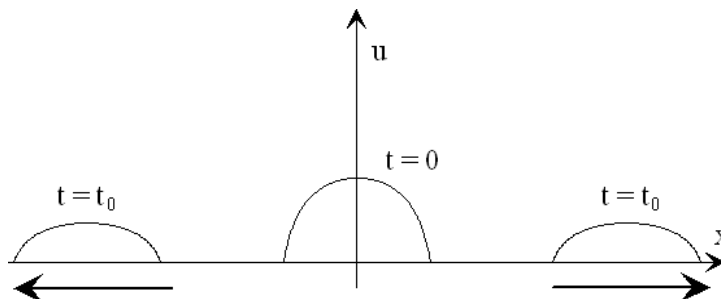
Rozwiązania tego równania będziemy szukali przy pomocy metody *charakterystyk*. W tym celu napiszmy formalnie powyższe równanie w następującej postaci

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial t} - c \frac{\partial w}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\partial u}{\partial t} + c \frac{\partial u}{\partial x} &= w, \end{aligned} \quad (2)$$

gdzie w jest funkcją pomocniczą. Łatwo sprawdzić, że powyższe równania można napisać w postaci

$$\begin{aligned} \frac{dw}{dt} &= 0 \text{ wzdłuż prostej } \frac{dx}{dt} = -c \Rightarrow w = w(x + ct) \\ \frac{du}{dt} &= w \text{ wzdłuż prostej } \frac{dx}{dt} = c \Rightarrow u = u_+(x - ct) + u_-(x + ct). \end{aligned} \quad (3)$$

W tych związkach funkcje w, u_+, u_- są dowolnymi funkcjami jednej zmiennej. Proste $x = x_0 - ct$, $x = x_0 + ct$ nazywa się *charakterystykami* równania (1), a rozwiązanie (3) – *rozwiązaniem d’Alamberta*. Rozwiązanie to można interpretować jako superpozycję dwóch fal, z których jedna biegnie na prawo z prędkością c , a druga na lewo z prędkością $-c$ (por. Rys. 1). Mianowicie, wyobraźmy sobie zaburzenie w chwili początkowej $u(x, t = 0)$, które na rysunku jest przedstawione jako krzywa wokół początku układu współrzędnych. Na podstawie rozwiązania d’Alamberta, w dowolnej chwili czasu $t = t_0$ rozwiązanie u jest sumą dwóch rozwiązań u_+ i u_- , z których pierwsze bez zmiany kształtu przemieszcza się w prawo z prędkością c , a drugie w lewo z prędkością $-c$. Przyjmując prędkość początkową $\partial u / \partial t(x, t = 0) = 0$ otrzymujemy, że oba zaburzenia mają ten sam kształt.



Rys. 1: Schemat jednowymiarowego rozwiązania d’Alamberta

Ze względu na powyżej opisane własności rozwiązania d’Alamberta równanie (1) nazywa się *równaniem falowym*.

Rozwiązanie d’Alamberta można również łatwo uzyskać przez zamianę zmiennych, sugerowaną przez równania charakterystyk. Wprowadźmy następującą zamianę zmiennych niezależnych

$$\xi = x - ct, \quad \eta = x + ct. \quad (4)$$

Wtedy

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= c \left(\frac{\partial u}{\partial \eta} - \frac{\partial u}{\partial \xi} \right), & \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= c^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} - 2 \frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta} + \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} \right), \\ \frac{\partial u}{\partial x} &= \frac{\partial u}{\partial \eta} + \frac{\partial u}{\partial \xi}, & \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} &= \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + 2 \frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta} + \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2}. \end{aligned} \quad (5)$$

Po wstawieniu do równania (1) otrzymujemy

$$4 \frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta} = 0 \quad \Rightarrow \quad u(\xi, \eta) = u_+(\xi) + u_-(\eta). \quad (6)$$

Powracając do starych zmiennych otrzymujemy rozwiązanie d’Alamberta.

Łatwo się przekonać, że równanie (1) pojawia się w opisie drgań podłużnych pręta. To jednowymiarowe zadanie jest opisane zasadą zachowania pędu i prawem Hooke’a w postaci

$$\rho_0 \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial \sigma}{\partial x}, \quad \sigma = E\varepsilon, \quad v = \frac{\partial u}{\partial t}, \quad \varepsilon = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad (7)$$

gdzie ρ_0 jest gęstością masy, v – prędkością w kierunku osi x , σ – naprężeniem normalnym, ε – deformacją, a u – przemieszczeniem w kierunku osi x . E oznacza moduł sprężystości Younga. Łącząc te równania otrzymujemy

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0, \quad c^2 = \frac{E}{\rho_0}. \quad (8)$$

Otrzymujemy więc równanie (1), w którym prędkość propagacji fali jest $c = \sqrt{E/\rho_0}$.

Odpowiednik trójwymiarowy równania (1) ma postać

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2 u. \quad (9)$$

Z równaniami tego typu mamy do czynienia w akustyce. W dalszym ciągu tych notatek omawiamy również własności rozwiązań pewnych uogólnień tego równania.

2.2 Podstawowe wielkości charakteryzujące falę akustyczną

1) Ciśnienie akustyczne

Jeśli przyjmiemy rozwiązanie pręta w powyższym przykładzie w postaci

$$u = A \sin(kx - \omega t), \quad c = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad (10)$$

to mamy

$$v = \frac{\partial u}{\partial t} = -A\omega \cos(kx - \omega t), \quad \varepsilon = Ak \cos(kx - \omega t) = -\frac{v}{c}, \quad (11)$$

oraz

$$\sigma = E\varepsilon = -\rho cv. \quad (12)$$

Wielkość $p_a = \rho cv$ nazywamy *ciśnieniem akustycznym*.

2) Natężenie dźwięku.

Moc naprężeń w naszym przykładzie ma postać

$$W = \sigma v = -\frac{\sigma^2}{\rho c}. \quad (13)$$

Określa ona moc na jednostkę przekroju poprzecznego pręta. Ogólnie wielkość

$$J = \frac{p_a^2}{\rho c}, \quad (14)$$

nazywa się *natężeniem dźwięku*.

3) Moc akustyczna.

Zródło dźwięku charakteryzuje następująca wielkość

$$P_a = \int_S J dS = \frac{4\pi r^2 p^2}{\rho c}, \quad (15)$$

gdzie S jest powierzchnią zamkniętą wokół źródła. Wielkość ta jest nazywana *mocą akustyczną*.

4) Poziom mocy akustycznej

$$L_p = 10 \cdot \lg \frac{P_a}{P_0}, \quad (16)$$

gdzie P_0 wartość mocy odniesienia. Zwykle przyjmuje się $P_0 = 10^{-12}$ W.

5) Poziom natężenia dźwięku

$$L_J = 10 \cdot \lg \frac{J}{J_0}, \quad (17)$$

gdzie J_0 – natężenie odniesienia, wynoszące 10^{-12} W/m².

6) Poziom ciśnienia akustycznego

$$L_p = 20 \cdot \lg \frac{p}{p_0}, \quad (18)$$

gdzie p_0 – ciśnienie odniesienia, $2 \cdot 10^{-5}$ Pa.

Tabela: Poziom ciśnienia akustycznego dla różnych dźwięków

L_p [dB]	
0	początek słyszalności
10	najniższy poziom słyszalności
15...20	cichy szmer liści
25...30	szept, czytelnia
30...40	spokojne osiedle
40...50	cicha rozmowa, ciche biuro
50...60	normalna rozmowa
55...65	elektrolux
60...65	głośne biuro
65...70	szczekanie psa, maszyna do pisania
55...75	przedział kolejowy
70...80	ruch uliczny o dużym natężeniu
75...85	metro, samochód
80...85	okrzyki
80...90	przejeżdżająca ciężarówka, drukarnia
90...100	tkalnia, pociąg pośpieszny, turbogenerator
100...110	kuźnia, głośny piorun
110...120	samolot
120...130	próg bólu
130...150	odrzutowiec

2.3 Warunki brzegowe

Dla jednowymiarowego zagadnienia omówionego powyżej łatwo jest również sformułować warunki, jakie musi spełniać fala biegnąca w skończonym pręcie. Sprawdźmy te warunki jedynie w punkcie połączenia dwóch prętów półnieskończonych o różnych własnościach materiałowych. Powiedzmy, że gęstości masy, moduły Younga i prędkości propagacji są w takim układzie, odpowiednio, ρ_1, E_1, c_1 dla $x < 0$ i ρ_2, E_2, c_2 dla $x > 0$. Jeśli rozwiązania oznaczmy w tych dwóch częściach przez u_1 i u_2 to w punkcie połączenia muszą zachodzić warunki

$$\begin{aligned} u_1(x=0, t) &= u_2(x=0, t) - \text{ciągłość przemieszczeń}, \\ E_1 \frac{\partial u_1}{\partial x}(x=0, t) &= E_2 \frac{\partial u_2}{\partial x}(x=0, t) - \text{ciągłość naprężeń}. \end{aligned} \quad (19)$$

Wyberzmy rozwiązania równań w obu obszarach w postaci

$$u_1 = A_1 e^{i(k_1 x - \omega t)} \text{ dla } x < 0, \quad u_2 = A_2 e^{i(k_2 x - \omega t)} \text{ dla } x > 0, \quad (20)$$

gdzie podstawienie do równań prowadzi do związków

$$k_1 = \frac{\omega}{c_1}, \quad k_2 = \frac{\omega}{c_2}. \quad (21)$$

Pierwsze rozwiązanie nazywa się falą padającą, a drugie – falą transmitowaną. Łatwo się przekonać, że rozwiązania (20) nie mogą spełnić warunków w punkcie połączenia. Mianowicie, muszą w tym punkcie zachodzić związki

$$A_1 = A_2, \quad E_1 k_1 A_1 = E_2 k_2 A_2,$$

co jest jednocześnie możliwe tylko, gdy $A_1 = 0$, $A_2 = 0$. Oznacza to, że rozwiązanie trzeba uzupełnić o falę odbitą w punkcie połączenia:

$$u'_1 = B_1 e^{-i(k_1 x + \omega t)} \text{ dla } x < 0. \quad (22)$$

Warunki brzegowe mają wtedy postać

$$\begin{aligned} A_1 + B_1 &= A_2, \\ k_1 E_1 (A_1 - B_1) &= k_2 E_2 A_2. \end{aligned} \quad (23)$$

Ten układ równań można łatwo rozwiązać zakładając, że amplituda fali padającej A_1 jest znana. Otrzymujemy

$$\begin{aligned} R &= \frac{B_1}{A_1} = \frac{k_1 E_1 - k_2 E_2}{k_1 E_1 + k_2 E_2} = \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2}, \\ T &= \frac{A_2}{A_1} = \frac{2k_1 E_1}{k_1 E_1 + k_2 E_2} = \frac{2Z_1}{Z_1 + Z_2}, \end{aligned} \quad (24)$$

gdzie

$$Z_1 = \rho_1 c_1, \quad Z_2 = \rho_2 c_2. \quad (25)$$

Współczynnik R jest nazywany współczynnikiem odbicia (ang. *reflection*), a współczynnik T – współczynnikiem transmisji. Wielkości Z_1, Z_2 nazywa się impedancjami.

Rozpatrzmy dwa przypadki szczególne. Niech impedancja Z_1 pręta, w którym propaguje się fala padająca będzie większa, niż impedancja Z_2 . Wtedy współczynnik odbicia R jest dodatni, a to oznacza, że amplituda fali odbitej B_1 ma ten sam znak jak amplituda fali padającej A_1 . W przeciwnym przypadku B_1 ma znak przeciwny. Oznacza to, że w pierwszym przypadku fala padająca będzie wzmacniana, a w drugim osłabiana.

Typowe przybliżone wartości impedancji są następujące:

$$\begin{aligned} Z_{powietrze} &= 1 \cdot 333,5 = 333,5 \text{ [kg/m}^2 \cdot \text{s]}, \\ Z_{beton} &= 2500 \cdot 3300 = 8,25 \cdot 10^6 \text{ [kg/m}^2 \cdot \text{s]}, \\ Z_{stal} &= 7700 \cdot 5200 = 40,04 \cdot 10^6 \text{ [kg/m}^2 \cdot \text{s]}. \end{aligned}$$

Oznacza to, na przykład, że fala padająca z powietrza na beton wywołuje falę transmitowaną o amplitudzie $A_2 = 0,00008 \cdot A_1$, co oznacza, że praktycznie w całości fala będzie odbita. Jednocześnie fala padająca z betonu na warstwę powietrza wywołuje falę transmitowaną o amplitudzie $A_2 = 1,99992 \cdot A_1$, co oznacza, że fala transmitowana ulega prawie dwukrotnemu wzmocnieniu w stosunku do fali padającej. Do tych zagadnień powrócimy rozważając ilość energii przenoszonej przez falę.

2.4 Propagacja dźwięku w gazach idealnych

Podstawą teorii propagacji dźwięku w gazach są równania zachowania masy, pędu i energii

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) &= 0, \\ \rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \operatorname{grad} \mathbf{v} \right) + \operatorname{grad} p &= 0, \\ \rho \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \operatorname{grad} \varepsilon \right) + \operatorname{div} \mathbf{q} + p \operatorname{div} \mathbf{v} &= 0,\end{aligned}\tag{26}$$

gdzie ciśnienie p spełnia termiczne równanie stanu, energia wewnętrzna ε – kaloryczne równanie stanu, a strumień ciepła – prawo Fouriera

$$p = \frac{R}{M_r} \rho T, \quad \varepsilon = z \frac{R}{M_r} T, \quad \mathbf{q} = -\lambda \operatorname{grad} T.\tag{27}$$

Rozważa się fale o małej amplitudzie, tzn. odchylenie od stanu równowagi ($\rho_0, T_0, \mathbf{v} = \mathbf{0}$) musi spełniać warunki

$$\max \left\{ \left| \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right|, \left| \frac{T - T_0}{T_0} \right|, \left| \mathbf{v} \sqrt{\frac{\rho_0}{p_0}} \right| \right\} \ll 1, \quad p_0 = \frac{R}{M_r} \rho_0 T_0,\tag{28}$$

gdzie, jak zobaczymy dalej, $\sqrt{\frac{p_0}{\rho_0}}$ jest tzw. *izotermiczną prędkością dźwięku* i służy w powyższym związku jedynie do oszacowania rzędu wielkości prędkości \mathbf{v} .

Z uwagi na prędkość propagacji dźwięku przyjmuje się również uproszczenie, że fala dźwiękowa nie zakłóca przestrzennego rozkładu temperatury, tzn. że lokalne zaburzenia temperatury spowodowane falą nie mają dostatecznie dużo czasu, by zakłócić rozkład temperatury: $\operatorname{grad} T \approx 0$ w trakcie propagacji. Jest to tzw. *przybliżenie adiabatyczne* i oznacza: $\mathbf{q} \approx \mathbf{0}$.

Linearyzacja równań prowadzi do następującego układu

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho_0 \operatorname{div} \mathbf{v} &= 0, \\ \rho_0 \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \frac{R}{M_r} [T_0 \operatorname{grad} \rho + \rho_0 \operatorname{grad} T] &= 0, \\ \rho_0 \frac{R}{M_r} \left(z \frac{\partial T}{\partial t} + T_0 \operatorname{div} \mathbf{v} \right) &= 0.\end{aligned}\tag{29}$$

Poszukujemy rozwiązań tego układu w postaci tzw. *fal monochromatycznych*, tzn. fal o zadanej częstotliwości ω . Jest to, oczywiście, specjalny przypadek metody *rozdzielania zmiennych*, którą omawialiśmy dla równania przewodnictwa cieplnego.

Wtedy można zapisać rozwiązania w następującej postaci zespolonej

$$\rho = A_\rho e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}, \quad \mathbf{v} = \mathbf{A}_v e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)}, \quad T = A_T e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)},\tag{30}$$

$$e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} = \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t) + i \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t).$$

gdzie $A_\rho, \mathbf{A}_v, A_T$ są stałymi *amplitudami* i mogą być one zespolone, a \mathbf{k} jest *wektorem falowym* o postaci $\mathbf{k} = k\mathbf{n}$, $\mathbf{n} \cdot \mathbf{n} = 1$, gdzie wektor jednostkowy \mathbf{n} wskazuje w kierunku propagacji fali, a część rzeczywista *liczby falowej* $k = \sqrt{\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}}$ określa dla danej częstotliwości *prędkość fazową propagacji fali*

$$c_{ph} = \frac{\omega}{\text{Re } k}. \quad (31)$$

Jak wynika z następującego przedstawienia rozwiązania

$$\rho = A_\rho e^{-(\text{Im } k)x} e^{i(\text{Re } k)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x} - c_{ph}t)}, \quad \text{itd.}, \quad (32)$$

część urojona liczby falowej $\text{Im } k$ określa zanikanie fali w przestrzeni, tzn. określa *tłumienie* fali.

Wracamy do rozwiązywania układu równań dla gazu idealnego. Podstawienie (30) do (29) daje

$$\begin{aligned} -\omega A_\rho + \rho_0 \mathbf{A}_v \cdot \mathbf{k} &= 0, \\ -\rho_0 \omega \mathbf{A}_v + \frac{R}{M_r} [T_0 A_\rho \mathbf{k} + \rho_0 A_T \mathbf{k}] &= 0, \\ -z \omega A_T + T_0 \mathbf{A}_v \cdot \mathbf{k} &= 0. \end{aligned} \quad (33)$$

Jest to *jednorodny układ równań* dla stałych $A_\rho, \mathbf{A}_v, A_T$. Warunkiem istnienia nietrywialnych rozwiązań jest zerowanie się wyznacznika tego układu. Przeprowadźmy najpierw redukcję tego układu. Dla stałej wektorowej otrzymujemy

$$\mathbf{A}_v = -A_T \frac{R}{M_r} (1+z) \frac{k}{\omega} \mathbf{n}. \quad (34)$$

Oznacza to, że stała ta ma tylko składową w kierunku propagacji \mathbf{n} . Takie fale nazywamy *podłużnymi*. Fale *poprzeczne*, których amplituda jest prostopadła do kierunku propagacji \mathbf{n} nie mogą się propagować w gazie idealnym.

Można również wyeliminować stałą A_ρ , dla której otrzymujemy

$$A_\rho = z \frac{\rho_0}{T_0} A_T. \quad (35)$$

Pozostaje do spełnienia związek

$$A_T \left(\frac{\omega^2}{k^2} - \frac{1+z}{z} \frac{R}{M_r} T_0 \right) = 0. \quad (36)$$

A więc rozwiązania nietrywialne istnieją, gdy wyrażenie w nawiasie znika. To prowadzi do następującego związku dla fazowej prędkości propagacji

$$c_{ph} = \sqrt{\frac{\omega}{k}} = c_{ad}, \quad c_{ad} = \sqrt{\gamma \frac{p_0}{\rho_0}}, \quad \gamma = \frac{1+z}{z} = \frac{c_p}{c_v}. \quad (37)$$

Oznacza to, że prędkość propagacji dźwięku w gazie idealnym c_{ad} nie zależy od częstotliwości fali – mówimy, że w takim ośrodku nie ma *dyspersji*. Dodatkowo liczba falowa k jest rzeczywista, co oznacza, że fale w tym ośrodku nie są tłumione. W powyższym wzorze

γ jest tzw. wykładnikiem adiabaty, a c_p, c_v oznaczają ciepła właściwe przy, odpowiednio, stałym ciśnieniu i stałej objętości.

Rozpatrzmy jeszcze ogólny przypadek równań propagacji, ale przy założeniu, że proces jest *izotermiczny*. W tym przypadku nie jest istotne równanie zachowania energii. Mamy więc

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho_0 \operatorname{div} \mathbf{v} &= 0, & \rho_0 \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \operatorname{grad} p &= 0 \quad \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} - c_{is}^2 \nabla^2 p &= 0, & c_{is} &= \sqrt{\frac{p_0}{\rho_0}}. \end{aligned} \quad (38)$$

Otrzymujemy więc równanie falowe dla ciśnienia, w którym prędkość propagacji fal jest równa c_{is} . Jest to tzw. prędkość *izotermiczna*. Spełnia ona, oczywiście, związek

$$c_{ad} = c_{is} \sqrt{\gamma}. \quad (39)$$

Jak wiemy (por. (??)) dla gazu idealnego mamy

$$\sqrt{\gamma} = \begin{cases} 1,29 & \text{dla gazów jednoatomowych} \\ 1,18 & \text{dla gazów dwuatomowych} \\ 1,15 & \text{dla gazów wieloatomowych.} \end{cases} \quad (40)$$

Ponieważ przybliżenie adiabatyczne jest bliższe rzeczywistości, przyjęcie w obliczeniach prędkości izotermicznej oznacza, że przyjmujemy prędkość o przynajmniej 15% zbyt niską. Podstawienie danych dla powietrza (??), (??) w temperaturze 20° C daje

$$\begin{aligned} c_{is} &= \sqrt{\frac{8,3143 \cdot 10^3}{28,96}} \cdot 293 = 290 \text{ m/s.} \\ c_{ad} &= 333,5 \text{ m/s.} \end{aligned} \quad (41)$$

2.5 Propagacja fal akustycznych w liniowych ośrodkach sprężystych

Przejdziemy teraz do opisu fal akustycznych w izotropowych ośrodkach liniowo sprężystych. Założymy, że procesy są izotermiczne. W przeciwieństwie do gazów jest to dla ciał stałych dobre przybliżenie i wynika z małej różnicy ciepł właściwych przy stałym ciśnieniu i objętości dla ciał stałych (mały wpływ zmian objętości). W związku z tym ograniczymy się tylko do równań zachowania masy i pędu w przypadku małych deformacji

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho_0 \operatorname{div} \mathbf{v} &= 0, \\ \rho_0 \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} - \operatorname{div} \mathbf{T} &= 0, \end{aligned} \quad (42)$$

gdzie tensor naprężeń jest dany związkami Hooke'a

$$\mathbf{T} = \lambda (\operatorname{tr} \mathbf{e}) \mathbf{1} + 2\mu \mathbf{e}. \quad (43)$$

W związku tym λ, μ są tzw. stałymi Lamé. Ich typowe wartości są podane w poniższej Tabeli.

Tabela: Przykładowe wartości stałych Lamé

	λ [10^{10} Pa]	μ [10^{10} Pa]
aluminium	5,63	2,6
ołów	4,07	0,57
duraluminium	5,78	2,7
lód (-4°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
plexiglas	0,28	0,12
polistyrol	0,28	0,12
stal	11,78	8,0

Tensor \mathbf{e} jest tensorem małych deformacji, albo tzw. tensorem Almansi-Hamela. W układzie współrzędnych kartezjańskich związki te mają postać

$$\sigma_{ij} = \lambda e_{kk} \delta_{ij} + 2\mu e_{ij}, \quad e_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad (44)$$

a u_i są współrzędnymi wektora przemieszczeń \mathbf{u} . Wprowadzanie tego wektora nie jest konieczne w teorii fal. Można go zastąpić dodatkowym równaniem, tzw. warunkiem całkowalności, który ma postać

$$\frac{\partial e_{ij}}{\partial t} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right), \quad (45)$$

gdzie v_i są współrzędnymi wektora prędkości \mathbf{v} . Związek ten jest tożsamością, jeśli wprowadzimy wektor przemieszczenia. Jednocześnie

$$\frac{\partial e_{kk}}{\partial t} = \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \text{ tzn. } \frac{\partial (\text{tr } \mathbf{e})}{\partial t} = \text{div } \mathbf{v}. \quad (46)$$

Oznacza to

$$\rho = \rho_0 (1 - \text{tr } \mathbf{e}), \quad (47)$$

czyli zmiany gęstości masy są wyznaczone przez tensor deformacji i, tym samym, równanie bilansu masy jest spełnione tożsamościowo. Musimy rozważyć tylko równanie bilansu pędu. Problem redukuje się do następującego układu

$$\rho_0 \frac{\partial v_i}{\partial t} - \lambda \frac{\partial e_{kk}}{\partial x_i} - 2\mu \frac{\partial e_{ij}}{\partial x_j} = 0, \quad \frac{\partial e_{ij}}{\partial t} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right). \quad (48)$$

Będziemy znów poszukiwali rozwiązań w postaci fal monochromatycznych

$$v_i = V_i e^{i(k_j x_j - \omega t)}, \quad e_{ij} = E_{ij} e^{i(k_j x_j - \omega t)}, \quad (49)$$

gdzie V_i, E_{ij} są stałymi amplitudami. Podstawienie w (48) prowadzi do następujących zależności

$$\begin{aligned}\rho_0\omega V_i &= -(\lambda E_{kk}k_i + 2\mu E_{ij}k_j), \\ \omega E_{ij} &= -\frac{1}{2}(V_i k_j + V_j k_i).\end{aligned}\tag{50}$$

Eliminacja amplitudy E_{ij} daje ostatecznie

$$(\rho_0\omega^2\delta_{ij} - \lambda k_i k_j - \mu(k_k k_k \delta_{ij} + k_i k_j)) V_j = 0.\tag{51}$$

Jest to znów problem na wartości własne. Rozwiązanie jest łatwiej skonstruować oddzielając problem w kierunku wektora propagacji $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$, $k^2 = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}$ i w kierunku prostopadłym do \mathbf{n} .

Pomnożmy równanie (51) przez wektor \mathbf{n}_\perp , $\mathbf{n}_\perp \cdot \mathbf{n} = 0$. Otrzymujemy

$$(\rho_0\omega^2 - \mu k_k k_k) (\mathbf{V} \cdot \mathbf{n}_\perp) = 0.\tag{52}$$

Równanie to ma nietrywialne rozwiązania jeśli

$$c_{ph} = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{\mu}{\rho_0}}, \quad k = \sqrt{k_k k_k}.\tag{53}$$

A więc również w tym przypadku fale są niedispersyjne (prędkość propagacji jest niezależna od częstotliwości) i nie występuje tłumienie (liczba falowa k jest rzeczywista). Ponieważ amplituda $\mathbf{V} \cdot \mathbf{n}_\perp$ jest prostopadła do kierunku propagacji \mathbf{n} fale takie nazywamy *poprzecznymi* (ang. transversal) lub *ściągającymi*.

Pomnożenie równania (51) przez wektor \mathbf{n} prowadzi do związku

$$(\rho_0\omega^2 - (\lambda + 2\mu) k_k k_k) (\mathbf{V} \cdot \mathbf{n}) = 0.\tag{54}$$

Tym samym prędkość fazowa jest dana związkiem

$$c_{ph} = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho_0}}.\tag{55}$$

Te fale są więc również niedispersyjne i nietłumione. Ponieważ amplituda jest skierowana w kierunku propagacji nazywa się je falami *podłużnymi* (ang. longitudinal).

2.6 Charakterystyka akustyczna fal

W poniższej Tabeli zestawiamy wprowadzone do tej pory pojęcia charakteryzujące propagację fal akustycznych w gazach i ciałach stałych. Ponieważ przedstawione przykłady nie zawierają dysypacji energii fale te nie są tłumione. W obliczeniach odgrywa tłumienie bardzo ważną rolę i przedstawimy je oddzielnie. Wyjątkiem jest w Tabeli pojęcie współczynnika pochłaniania α .

Tabela: Parametry charakteryzujące fale akustyczne

prędkość propagacji w gazach i cieczech idealnych	$c = \sqrt{z \frac{p}{\rho}}, \quad c = \sqrt{\frac{\partial p}{\partial \rho}}$	[m/s]
prędkość propagacji w ciałach stałych	$c_L = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}}, \quad c_T = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}$	[m/s]
prędkość propagacji w prętach	$c = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$	[m/s]
częstotliwość	$f = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{T}, \quad T - \text{okres}$	[1/s]
liczba falowa	k	[1/m]
długość fali	$\lambda = l = \frac{2\pi}{k}$	[m]
wektor falowy, kierunek propagacji	$\mathbf{k}, \quad \mathbf{n} = \frac{\mathbf{k}}{k}, \quad k^2 = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}$	
faza	$\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t = k(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x} - ct), \quad c = \frac{\omega}{k}$	
ciśnienie akustyczne	$p_a = \rho c v$	[Pa]
natężenie dźwięku	$J = p_a v = \frac{p_a^2}{\rho c} (= I)$	[W/m ²]
moc akustyczna	$P_a = \int_S J dS$	[W]
impedancja	$Z = \rho c = \frac{p_a}{v}$	[kg/m ² s]
poziom ciśnienia akustycznego	$L_{p_a} = 20 \cdot \lg \frac{p_a}{p_0}, \quad p_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{Pa}$	[dB]
poziom natężenia dźwięku	$L_J = 10 \cdot \lg \frac{J}{J_0}, \quad J_0 = 10^{-12} \text{W/m}^2$	[dB]
poziom mocy akustycznej	$L_{P_a} = 10 \cdot \lg \frac{P_a}{P_0}, \quad P_0 = 10^{-12} \text{W}$	[dB]
współczynnik odbicia	$R = \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2},$	
współczynnik transmisji	$T = \frac{2Z_1}{Z_1 + Z_2},$	
współczynnik pochłaniania J – natężenie dźwięku padającego, J_{ab} – natężenie dźwięku pochłoniętego	$\alpha = \frac{J_{ab}}{J} = 1 - \frac{J_{od}}{J}, \quad J = J_{ab} + J_{od}$	
chłonność akustyczna	$A = \alpha \cdot S$	[m ²]

Tabela: Długość fali akustycznej w powietrzu ($\theta = 20^0 \text{ C}$)

Częstotliwość	16 Hz	20 Hz	100 Hz	1 kHz	10 kHz	16 kHz	20 kHz
Długość fali	21,2 m	17 m	3,4 m	34 cm	3,4 cm	2,1 cm	1,7 cm

W przypadku wystąpienia wielu źródeł dźwięku jednocześnie oblicza się całkowity poziom mocy akustycznej dla powierzchni S z warunku addytywności energii. Dla n źródeł mamy

$$P_a = \sum_{i=1}^n P_a^i, \quad P_a^i = P_0 \cdot 10^{L_{P_a^i}/10} \Rightarrow \quad (56)$$

$$\Rightarrow L_{P_a} = 10 \cdot \lg \sum_{i=1}^n \left(10^{L_{P_a^i}/10} \right).$$

W szczególnym przypadku równej mocy akustycznej wszystkich źródeł mamy

$$L_{P_a^i} = L_1 \Rightarrow \sum_{i=1}^n \left(10^{L_{P_a^i}/10} \right) = n \cdot 10^{L_1/10} \Rightarrow \quad (57)$$

$$\Rightarrow L_{P_a} = L_1 + 10 \cdot \lg n.$$

W przypadku zmiennej w czasie mocy źródła wprowadza się wartość średnią na przedziale czasu T , w którym określa się intensywność dźwięku

$$L_m = 10 \cdot \lg \left(\frac{1}{T} \int_0^T 10^{L(t)/10} dt \right). \quad (58)$$

Tabela: Przykłady impedancji ($T=20^0$ C)

Ośrodek	Impedancja [kg/m ² s]
powietrze	408
tlen	452
chlor	660
woda	$1,44 \cdot 10^6$
kości	$6,1 \cdot 10^6$
stal	$45,6 \cdot 10^6$

2.7 Tłumienie

Rozpatrzmy najpierw prosty przykład. Zmodyfikujemy problem propagacji fali w nieskończenie długim pręcie sprężystym, który rozpatrywaliśmy w Rozdziale 7.1. i przyjmiemy, że pręt leży na sztywnym podłożu, stawiającym opór F

$$F = \eta v, \quad (59)$$

gdzie η jest współczynnikiem tarcia. Zasada zachowania pędu (8) ma wtedy postać

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial \sigma}{\partial x} - \eta v. \quad (60)$$

Tym samym równanie dla przemieszczeń jest następujące

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \frac{\eta}{\rho} \frac{\partial u}{\partial t} - c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0. \quad (61)$$

Szukamy rozwiązania tego równania w postaci fali monochromatycznej o częstotliwości ω . Rozwiązanie to jest najłatwiej przedstawić w postaci zespolonej

$$u = A e^{i(kx - \omega t)}, \quad (62)$$

gdzie A jest zespoloną amplitudą, a k – zespoloną liczbą falową. Powyższy związek można również napisać w postaci

$$u = A e^{-\text{Im } k} e^{\text{Re } k(x - c_{ph} t)}, \quad k = \text{Re } k + i \text{Im } k, \quad c_{ph} = \frac{\omega}{\text{Re } k}. \quad (63)$$

A więc część rzeczywista liczby falowej $\text{Re } k$ określa (*fazową*) prędkość fali c_{ph} , tzn. prędkość propagacji fali o danej częstotliwości ω , a część urojona $\text{Im } k$ – malenie amplitudy w przestrzeni, czyli *tłumienie*, jeśli część ta jest dodatnia. Ujemna część urojona prowadziłaby do eksplozji rozwiązania.

Podstawienie (62) do (61) prowadzi do *związku dyspersyjnego*

$$c^2 k^2 - i \frac{\eta}{\rho} \omega - \omega^2 = 0, \quad (64)$$

który pozwala określić zależność liczby falowej od częstotliwości.

Wykorzystując związek dla pierwiastka z liczby zespolonej

$$\sqrt{a + ib} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{a + \sqrt{a^2 + b^2}} + i \frac{b}{\sqrt{a + \sqrt{a^2 + b^2}}} \right], \quad (65)$$

otrzymujemy

$$c_{ph} = \frac{\omega}{\operatorname{Re} k} = \frac{c}{\zeta}, \quad \zeta = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \sqrt{1 + \eta^2 / \rho^2 \omega^2}} \quad (66)$$

$$\operatorname{Im} k = \frac{\eta}{2\rho\zeta}. \quad (67)$$

Związek (66) pokazuje, że na skutek tarcia ($\eta \neq 0$) prędkość fazowa c_{ph} jest zależna od częstotliwości (*dyspersja!*) i jedynie w przypadku fal o bardzo dużej częstotliwości jej wartość zmierza do c : $\lim_{\omega \rightarrow \infty} \omega_{ph} = c$. Również tłumienie fali $\operatorname{Im} k$ zależy od częstotliwości i zmienia się od zera dla $\omega = 0$ (małe tłumienie dla małych częstotliwości) do $\eta/2\rho$ dla nieskończenie dużych częstotliwości (maksimum tłumienia).

Rozpatrzmy teraz wpływ tłumienia na współczynnik transmisji przez granicę dwóch ośrodków. Dla uproszczenia rozpatrzmy ośrodek (1), w którym nie ma tłumienia, a jego własności są opisane tak, jak poprzednio przez gęstość masy ρ_1 , moduł Younga E_1 . Natomiast w ośrodku (2), który odbiera falę, występuje tłumienie, opisane stałą η . Rozwiązania szukamy w postaci fali monochromatycznej o częstotliwości ω

$$u_1 = A_1 e^{i(k_1 x - \omega t)} + B_1 e^{-i(k_1 x + \omega t)}, \quad k_1 = \frac{\omega}{c_1}, \quad c_1 = \sqrt{\frac{E_1}{\rho_1}}, \quad (68)$$

$$u_2 = A_2 e^{i(k_2 x - \omega t)}, \quad \operatorname{Re} k_2 = \frac{\omega}{c_2} \zeta, \quad \operatorname{Im} k = \frac{\eta}{2\rho_2 \zeta}, \quad c_2 = \sqrt{\frac{E_2}{\rho_2}}.$$

Warunki brzegowe są takie same, jak poprzednio. Ponieważ siła tarcia występuje w równaniu bilansu pędu jako siła zewnętrzna dla naprężeń obowiązuje w dalszym ciągu prawo Hooke'a. Zauważmy, że opis byłby inny, gdyby materiał był lepko-sprężysty, czyli gdyby pojawiło się tarcie *wewnętrzne*. Nie będziemy się zajmowali tym problemem w tych notatkach. Podstawienie powyższych rozwiązań do warunków brzegowych prowadzi do relacji

$$A_1 + B_1 = A_2,$$

$$Z_1 (A_1 - B_1) = Z_2 A_2, \quad (69)$$

gdzie

$$Z_1 = \rho_1 c_1, \quad Z_2 = \left(i \frac{\eta c_2}{2\rho_2 \zeta \omega} + \zeta \right) \rho_2 c_2. \quad (70)$$

Układ (69) ma taką samą postać, jak (23), ale impedancja Z_2 w pręcie z tarcie jest zespolona. Jej część urojona określa dysypację energii, a więc tłumienie fali. Jest ono zależne od częstotliwości.

W przypadku ogólnym dla materiału tłumiącego fale akustyczne wprowadza się pojęcie współczynnika pochłaniania dźwięku α jako stosunek natężenia dźwięku w materiale tłumiącym (tzn. absorbującym falę; w naszym przykładzie jest to ośrodek (2)) J_{ab} do całkowitego natężenia dźwięku J

$$\alpha = \frac{J_{ab}}{J}. \quad (71)$$

Średnie wartości tego współczynnika w zależności od częstotliwości $f = 2\pi\omega$ są podane w Tabeli.

Tabela: Przykłady współczynnika pochłaniania (absorpcji) dźwięku α

Powietrze/Materiał	125 Hz	250 Hz	500 Hz	1 kHz	2 kHz	4 kHz
beton	0,01	0,01	0,01	0,015	0,02	0,02
podłoga drewniana	0,15	0,11	0,1	0,07	0,06	0,07
boazeria drew. na konstrukcji	0,3	0,25	0,2	0,17	0,15	0,1
50mm płyta porowata absorbująca	0,15	0,27	0,63	0,91	1	1
50mm wata szklana	0,26	0,6	0,95	1	1	1

Należy dodać, że na wielkość absorpcji dźwięku ma wpływ nie tylko struktura materiału (a więc dysypacja spowodowana przez własności lepkie, rozpraszanie na ściankach kanałów w ośrodkach porowatych, itd.), ale również struktura powierzchni materiału – jej chropowatość, wilgotność, itp.

2.8 Akustyka zewnętrzna i akustyka pomieszczeń

Intensywność źródeł

W praktyce istotne jest określenie poziomu natężenia dźwięku ze źródeł punktowych i liniowych.

1. Źródło dźwięku można traktować jako **punktowe** jeśli spełnia warunek (norma: DIN 18005, część I): $l \leq 0.7s$ – patrz Rysunek 2. Obszarem emisji może być, na przykład, obszar przemysłowy.

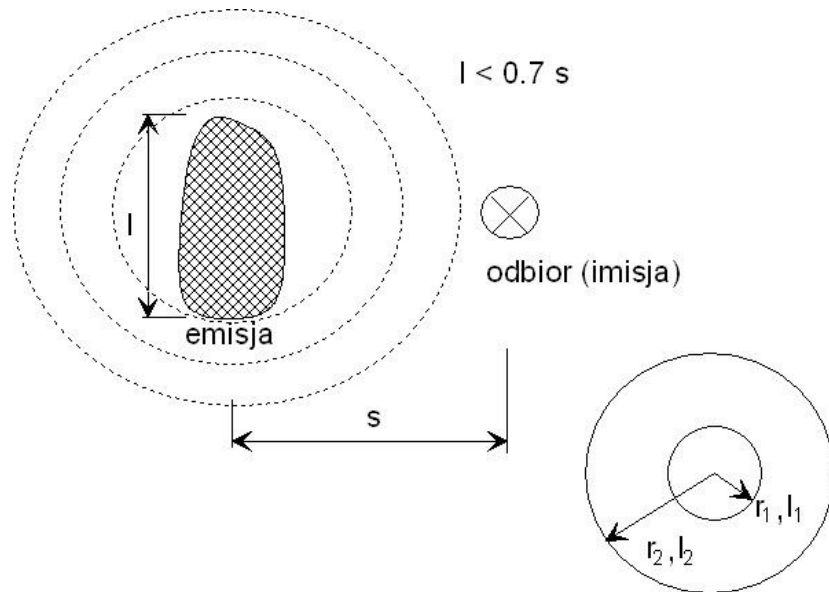
Jeśli intensywność dźwięku L_1 jest znana w odległości r_1 , to intensywność dźwięku L_2 w odległości r_2 jest dana związkiem

$$L_2 = L_1 - 10 \lg \frac{r_2^2}{r_1^2} \equiv L_1 - 20 \lg \frac{r_2}{r_1}, \quad (72)$$

który wynika z założenia, że fala dźwiękowa jest sferyczna (tzn. powierzchnie równej intensywności są powierzchniami sferycznymi). Jeśli natomiast znana jest intensywność L_w źródła zależność ma postać

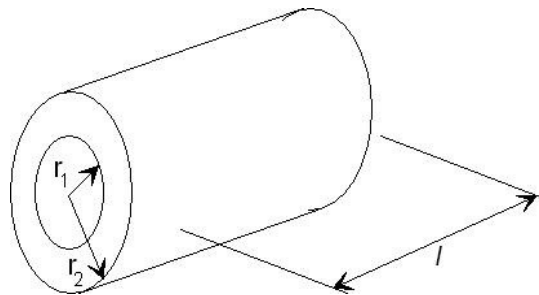
$$\begin{aligned} L_2 &= L_w - 10 \lg \frac{4\pi r_2^2}{r_0^2} = L_w - 20 \lg \frac{r_2}{r_0} - 10 \lg(4\pi) = \\ &= L_w - 20 \lg r_2 - 11, \end{aligned} \quad (73)$$

gdzie $r_0 = 1$ m jest odległością porównawczą, r_2 jest odległością w metrach, a wynik jest w decybelach (dB).



Rys. 2: Określenie źródła punktowego dźwięku.

2. Źródło dźwięku może być również **liniowe** (na przykład linia kolejowa, autostrada, itp.) Wtedy zakłada się, że powierzchnie równej intensywności są cylindryczne (por. Rys. 3).



Rys. 3: Źródło liniowe dźwięku

W tym przypadku intensywność określa się z jednego z następujących związków

$$L_2 = L_1 - 10 \lg \frac{r_2}{r_1}, \quad (74)$$

jeśli znana jest intensywność L_1 w odległości r_1 , lub

$$\begin{aligned} L_2 &= L_w - 10 \lg \frac{2\pi r_2 l}{r_0} = L_w - 10 \lg \frac{r_2}{r_1} - 10 \lg 2\pi = \\ &= L_w - 10 \lg r_2 - 8, \end{aligned} \quad (75)$$

gdzie L_w jest znaną intensywnością źródła, $r_0 = 1$ m jest odległością porównawczą, r_2 – odległością odbiorcy w metrach, a wynik jest w decybelach (dB).

Przykład. Człowiek słyszy młot pneumatyczny z odległości $r = 19$ m. Intensywność młota jest znana $L_w = 119$ dB. Intensywność odbieranego dźwięku

$$L = L_w - 20 \lg \frac{r}{r_0} = 82.5 \text{ dB.}$$

3. Oddziaływanie źródeł.

Jak już określono poprzednio, na skutek addytywności mocy, całkowita intensywność dźwięku z n źródeł określa się przy pomocy związku

$$L_{\text{całk}} = 10 \lg (10^{L_1/10} + 10^{L_n/10}). \quad (76)$$

Przykład. Człowiek słyszy z odległości 30 m dwa młoty pneumatyczne o intensywności 90 dB w odległości 1 m i jednocześnie z odległości 50 m przejeżdżający pociąg o intensywności 85 dB w odległości 1 m. Jaka jest łączna intensywność odbieranego dźwięku?

$$\begin{aligned} L_{\text{młot}} &= 90 - 20 \lg \frac{30}{1} = 61 \text{ dB}, \\ L_{\text{pociąg}} &= 85 - 10 \lg \frac{50}{1} = 68 \text{ dB}, \\ L_{\text{całk}} &= 10 \lg (2 * 10^{61/10} + 10^{68/10}) = 69,5 \text{ dB}. \end{aligned}$$

4. Tłumienie przez przegrody

Współczynnik transmisji τ określa stosunek mocy dźwięku po przejściu przez przegrodę P_τ do mocy P_e padającego dźwięku

$$\tau = \frac{P_\tau}{P_e}. \quad (77)$$

Współczynnik tłumienia R określa osłabienie intensywności na skutek pochłaniania i odbicia dźwięku przez przegrodę

$$R = 10 \lg \frac{P_e}{P_\tau} = 10 \lg \frac{1}{\tau}. \quad (78)$$

W obliczeniach stosuje się często następujący półempiryczny **wzór Bergera**

$$R = 20 \lg \frac{\omega m'}{2Z_{\text{pow}}} - 3 \text{ dB}, \quad (79)$$

gdzie $\omega = 2\pi f$ jest częstotliwością fali, $m' = \rho d$ – masą powierzchniową (d – grubość przegrody), a $Z_{\text{pow}} = \rho_{\text{pow}} c_{\text{pow}}$ [kg/m²s] – impedancja powietrza.

Całkowite tłumienie przez przegrodę niejednorodną (np. z otworami) określa związek

$$R_{\text{wyp}} = -10 \lg \left(\frac{1}{S_{\text{całk}}} \sum_{i=1}^n S_i 10^{-R_i/10} \right), \quad (80)$$

gdzie S_i jest powierzchnią jednorodnej części przegrody, $S_{\text{całk}} = \sum_{i=1}^n S_i$.

5. Wpływ częstotliwości

Obok intensywności dźwięku istotne znaczenie ma amplituda fal harmonicznym, odbieranych przez człowieka. Amplituda może być powiększona przez efekty rezonansowe, gdy częstotliwość fali dźwiękowej znajduje się w pobliżu częstotliwości giętnych drgań własnych przegrody f_G . W przybliżeniu **częstotliwość graniczna** jest dla przegród płaskich dana wzorem

$$f_G \approx \frac{60}{d} \sqrt{\frac{\rho}{E_{\text{dyn}}}}, \quad (81)$$

gdzie E_{dyn} [MN/m²] jest dynamicznym modułem sprężystości przegrody, ρ [kg/m³] – jej gęstością masy, d [m] – grubością, a f_G – kołową częstotliwością drgań. Ta graniczna wartość powinna leżeć poza przedziałem 100 Hz – 2000 Hz, tzn.

$$f_G \leq 100 \text{ Hz lub } f_G \geq 2000 \text{ Hz.} \quad (82)$$

Przykład.

Rozważymy trzy przypadki przegrody gipsowej: pojedynczą przegrodę o grubości $d = 12,5$ mm, pojedynczą przegrodę o grubości $d = 25$ mm, i podwójną przegrodę $2 \times 12,5$ mm. Dla gipsu $E_{dyn} = 3 \times 10^3$ MN/m², $\rho = 900$ kg/m³. Częstotliwość fali, dla której sprawdza się przegrodę wynosi 569 Hz. Wtedy współczynniki tłumienia wynoszą odpowiednio

$$R_1 = 20 \lg(900 \cdot 0,0125) + 20 \lg \frac{569}{2 \cdot Z_{pow}} = 21,0 + 9,7 \approx 31 < 37 \text{ dB,}$$

$$R_2 = 20 \lg(900 \cdot 0,025) + 20 \lg \frac{569}{2 \cdot Z_{pow}} = 27,0 + 9,7 \approx 37 \text{ dB,}$$

$$R_3 = 20 \lg(900 \cdot 2 \cdot 0,0125) + 20 \lg \frac{569}{2 \cdot Z_{pow}} = 27,0 + 9,7 \approx 37 \text{ dB,}$$

gdzie dolna wartość graniczna 37 dB jest przepisana normą.

Z drugiej strony wartości częstotliwości granicznej są następujące

$$f_{G1} = \frac{60}{0,0125} \sqrt{\frac{900}{3 \cdot 10^3}} = 2629 \text{ Hz} > 2000 \text{ Hz,}$$

$$f_{G2} = \frac{60}{0,025} \sqrt{\frac{900}{3 \cdot 10^3}} = 1314 \text{ Hz} < 2000 \text{ Hz i } > 100 \text{ Hz,}$$

$$f_{G3} = f_{G1} > 2000 \text{ Hz.}$$

W konsekwencji, jedynie trzecia przegroda spełnia oba warunki.

2.9 Reakcja człowieka na dźwięk

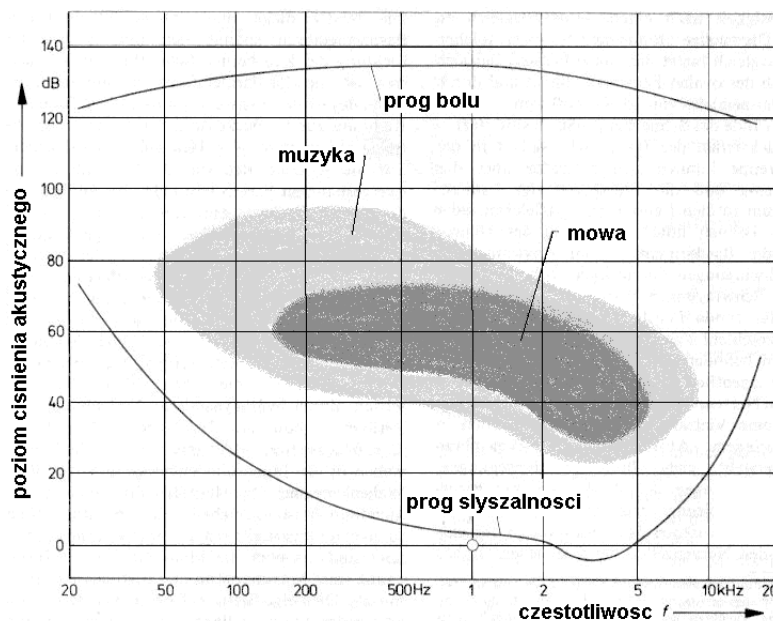
Reakcja człowieka na fale akustyczne zależy od częstotliwości fal (por. Stanisław Będkowski; *Akustyka budowlana, ochrona przeciwdźwiękowa*, Politechnika Wroclawska, Wrocław, 1974). Wyróżniamy trzy podstawowe grupy:

1. *infradźwięki* – o częstotliwościach poniżej słyszalnych przez człowieka,
2. *dźwięki słyszalne* – w zakresie 16-16000 Hz,
3. *ultradźwięki* – o częstotliwościach powyżej słyszalnych.

Drgania infraakustyczne (wibracje) odczuwane są głównie przez dotyk. Drgania słyszalne odbierane są przede wszystkim słuchem (częściowo przez przewodzenie kostne czaszki). Ultradźwięki nie są bezpośrednio odczuwalne, ale przy dużych natężeniach mogą być szkodliwe.

Na Rys. 4 pokazano obszar dźwięków słyszalnych w zależności od częstotliwości fali. Wrażenie głośności dźwięku jest wielkością subiektywną, której badanie wykonuje się przez

porównanie z sygnałem odniesienia. Jako ton znormalizowany przyjęto dźwięk o częstotliwości 1000 Hz. Na tej podstawie kreśli się krzywe równej głośności (*izofoniczne*), określające poziomy głośności dźwięku, tj.: wielkości wyrażonych w fonach i liczbowo pokrywających się z poziomami ciśnienia akustycznego w polu swobodnym fali płaskiej o częstotliwości 1000 Hz, które przy frontalnym odbiorze dwuusznyim wywołuje takie samo wrażenie głośności jak dźwięk badany.



Rys. 4: Obszary słyszalności normalnego słuchacza dla tonów harmonicznych (sinusoidalnych).

2.10 Tłumienie dźwięku przez przegrody budowlane

Tabela: *Dopuszczalny poziom hałasu*

	Obszar poziomu hałasu	Poziom zewnętrzny hałasu, [dB]	Pokoje szpitalne [dB]	Pomieszczenia mieszkalne i sypialne [dB]	Pomieszczenia biurowe [dB]
1	I	do 55	35	30	-
2	II	56 do 60	35	30	30
3	III	61 do 65	40	35	30
4	IV	66 do 70	45	40	35
5	V	71 do 75	50	45	40
6	VI	76 do 80	*)	50	45
7	VII	>80	*)	*)	50

*) zależne od warunków lokalnych

Ochrona przed przenoszeniem hałasu przez stropy przewiduje w przybliżeniu maksymalną wartość poziomu hałasu <55 dB.

Normy:

PN-70/B-02151 *Akustyka budowlana. Ochrona przeciwdźwiękowa pomieszczeń.*
PN-61/B-02153 *Akustyka budowlana. Nazwy i określenia.*

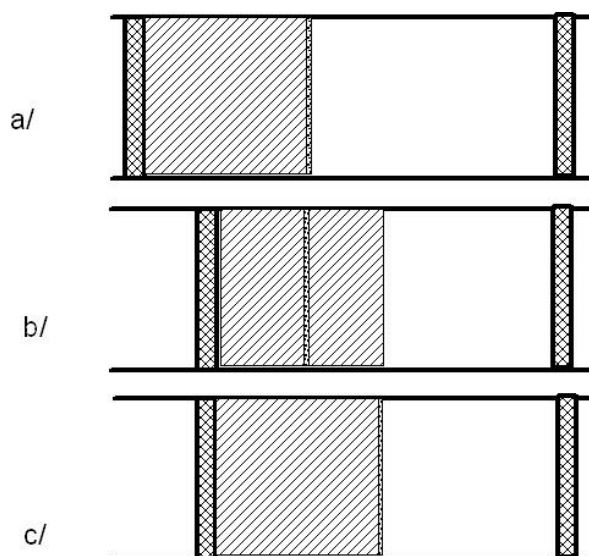
3 Przewodnictwo, dyfuzja, kondensacja

3.1 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 5. 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.



Rys. 5: Definicja obszaru materialnego:

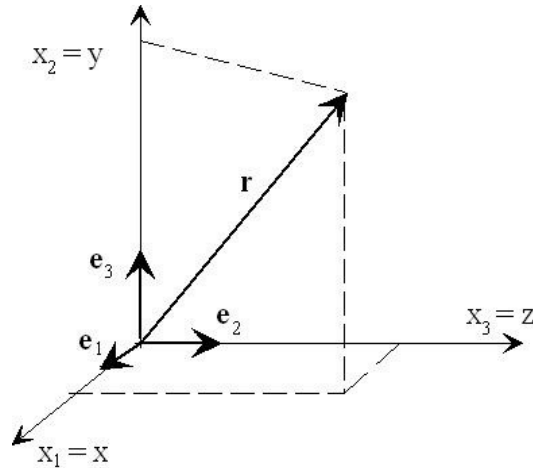
obszar zakreskowany zawiera stale te same cząstki materiału. W przypadku b/ materiał (np. płyn) został przepchnięty przez przegrodę, zaznaczoną na Rysunku kropkami. Wtedy przekształcenie zakreskowanego obszaru wyjściowego z części a/ w część zakreskowaną po lewej stronie przegrody jest niematerialne. 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.

Pojęcie masy jest w termodynamice wprowadzane podobnie, jak w klasycznej mechanice, jako miara bezwładności układu. Analitycznie dla ośrodków ciągłych można tą zasadę napisać w postaci

$$\frac{dM(\mathcal{P}(t))}{dt} = 0, \quad M(\mathcal{P}(t)) = \int_{\mathcal{P}(t)} \rho(x_1, x_2, x_3, t) dV \quad \text{dla każdego } \mathcal{P} \subset \mathcal{B}. \quad (83)$$

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 ρ . 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 (83) 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 δ_{ij} jest tzw. deltą Kroneckera. Jest ona równa jedności dla $i = j$ i równa zero dla $i \neq j$ (por. Rys. 6).



Rys. 6: Układ współrzędnych kartezjańskich: osie układu, baza wektorowa i współrzędne wektora \mathbf{r}

Wzór (83) można napisać również w następującej postaci

$$\int_{\mathcal{P}(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \underbrace{\oint_{\partial \mathcal{P}(t)} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA}_{\text{konwekcja}} = 0, \quad (84)$$

gdzie pierwsza część – całka objętościowa – wynika z lokalnej zależności gęstości masy ρ 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

$$\mathbf{v} = v_i \mathbf{e}_i = v_1 \mathbf{e}_1 + v_2 \mathbf{e}_2 + v_3 \mathbf{e}_3, \quad v_i = \mathbf{v} \cdot \mathbf{e}_i, \quad (85)$$

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. 6. 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 (84) 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

$$\oint_{\partial\mathcal{P}(t)} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA = \int_{\mathcal{P}(t)} \frac{\partial(\rho v_k)}{\partial x_k} dV \equiv \int_{\mathcal{P}(t)} \sum_{k=1}^3 \frac{\partial(\rho v_k)}{\partial x_k} dV, \quad \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = v_k n_k \equiv \sum_{k=1}^3 v_k n_k, \quad (86)$$

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

$$\int_{\mathcal{P}(t)} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_k)}{\partial x_k} \right] dV = 0 \quad \text{dla każdego } \mathcal{P} \subset \mathcal{B}. \quad (87)$$

Związek ten jest równoważny następującemu związkowi lokalnemu

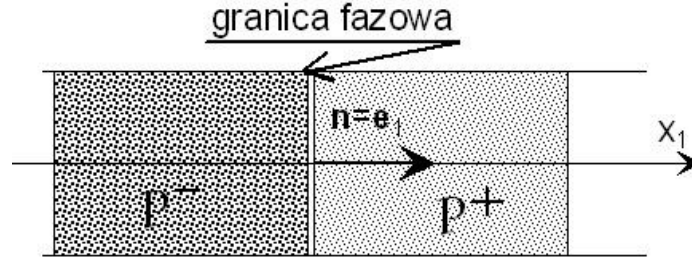
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_k)}{\partial x_k} = 0, \quad (88)$$

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. 7 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

lodzie 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 (84) można teraz napisać w postaci

$$\int_{\mathcal{P}^-(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_{\mathcal{P}^+(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \oint_{\partial \mathcal{P}^-(t)} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA + \oint_{\partial \mathcal{P}^+(t)} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dA = 0. \quad (89)$$



Rys. 7: Granica między dwoma fazami (np. woda i para wodna)

Skorzystaliśmy 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. 7 następującą postać

$$(-\rho^- \mathbf{v}^- \cdot \mathbf{n} + \rho^- c - \rho^+ c + \rho^+ \mathbf{v}^+ \cdot \mathbf{n}) A = 0, \quad (90)$$

gdzie ρ^-, ρ^+ są wartościami granicznymi gęstości masy po lewej i po prawej stronie granicy fazowej, a $\mathbf{v}^-, \mathbf{v}^+$ granicznymi prędkościami 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

$$\rho^- w^- = \rho^+ w^+, \quad w^- = \mathbf{v}^- \cdot \mathbf{n} - c, \quad w^+ = \mathbf{v}^+ \cdot \mathbf{n} - c. \quad (91)$$

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 wytępująca 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 (91) 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

$$\mathbf{P}(\mathcal{P}) = \int_{\mathcal{P}(t)} \rho \mathbf{v} dV \equiv \int_{\mathcal{P}(t)} \rho v_k \mathbf{e}_k dV. \quad (92)$$

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

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{P}(t)} \rho \mathbf{v} dV = \oint_{\partial \mathcal{P}(t)} \mathbf{t}_n dA + \int_{\mathcal{P}(t)} \rho \mathbf{b} dV \quad \text{dla każdego } \mathcal{P} \subset \mathcal{B}. \quad (93)$$

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

$$\mathbf{t}_n = \sigma_{ij} n_j \mathbf{e}_i, \quad \mathbf{n} = n_j \mathbf{e}_j, \quad (94)$$

w wybranym przez nas układzie współrzędnych kartezjańskich. Tensor naprężeń σ_{ij} jest symetryczny

$$(\sigma_{ij}) = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix}, \quad (95)$$

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 (93) prowadzi do dwóch wkładów i zasadę zachowania pędu można napisać w postaci

$$\int_{\mathcal{P}(t)} \frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} dV + \underbrace{\oint_{\partial \mathcal{P}(t)} \rho \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dA}_{\text{konwekcja}} = \oint_{\partial \mathcal{P}(t)} \sigma_{ij} n_j \mathbf{e}_i dA + \int_{\mathcal{P}(t)} \rho \mathbf{b} dV \quad \text{dla każdego } \mathcal{P} \subset \mathcal{B}. \quad (96)$$

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

$$\sigma_{ij} = -p \delta_{ij}, \quad (97)$$

gdzie p oznacza ciśnienie, a zasada zachowania pędu ma postać

$$\int_{\mathcal{P}(t)} \frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} dV + \oint_{\partial \mathcal{P}(t)} \rho \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dA = - \oint_{\partial \mathcal{P}(t)} p \mathbf{n} dA + \int_{\mathcal{P}(t)} \rho \mathbf{b} dV. \quad (98)$$

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

$$\rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + \rho b_i, \quad i = 1, 2, 3, \quad (99)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} + \rho b_x &= 0, \\ \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} + \rho b_y &= 0, \\ \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + \rho b_z &= 0, \end{aligned} \quad (100)$$

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. 7. Dalej wykorzystujemy tylko zasadę dla gazu idealnego, dla którego zachodzi związek (97). Biorąc pod uwagę zasadę zachowania masy na granicy fazowej (91) otrzymujemy łatwo

$$\rho^- w^- (\mathbf{v}^- \cdot \mathbf{n} - \mathbf{v}^+ \cdot \mathbf{n}) = p^+ - p^-, \quad (101)$$

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

$$p^- = p^+, \quad (102)$$

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

$$E(\mathcal{P}, t) = \int_{\mathcal{P}(t)} \frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} dV + \int_{\mathcal{P}(t)} \rho \varepsilon dV, \quad (103)$$

gdzie ε 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

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{P}(t)} \left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho \varepsilon \right) dV = \oint_{\partial \mathcal{P}(t)} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{t}_n - \mathbf{q} \cdot \mathbf{n}) dA + \int_{\mathcal{P}(t)} \rho (\mathbf{v} \cdot \mathbf{b} + r) dV, \quad (104)$$

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 cieplne 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 (105) napisać w postaci

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{P}(t)} \frac{\partial \left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho \varepsilon \right)}{\partial t} dV + \underbrace{\oint_{\partial \mathcal{P}(t)} \left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho \varepsilon \right) (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dA}_{\text{konwekcja}} &= \quad (105) \\ &= \oint_{\partial \mathcal{P}(t)} (\sigma_{ij} v_i - q_j) n_j dA + \int_{\mathcal{P}(t)} \rho (\mathbf{v} \cdot \mathbf{b} + r) dV. \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{P}(t)} \left\{ \frac{\partial \left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho \varepsilon \right)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho \varepsilon \right) v_k \right] \right\} dV &= \quad (106) \\ &= \int_{\mathcal{P}(t)} \left[\frac{\partial}{\partial x_k} (\sigma_{ik} v_i - q_k) + \rho (\mathbf{v} \cdot \mathbf{b} + r) \right] dV. \end{aligned}$$

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

$$\int_{\mathcal{P}(t)} \rho \left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + v_k \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_k} \right] dV = \int_{\mathcal{P}(t)} \left[\sigma_{ik} \frac{\partial v_i}{\partial x_k} - \frac{\partial q_k}{\partial x_k} + \rho r \right] dV. \quad (107)$$

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

$$\rho \left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + v_k \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_k} \right] + \frac{\partial q_k}{\partial x_k} = \sigma_{ik} \frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \rho r. \quad (108)$$

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

$$\frac{\partial v_i}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} = 0, \quad (109)$$

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

$$\rho \left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + v_k \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_k} \right] + \frac{\partial q_k}{\partial x_k} = 0. \quad (110)$$

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

$$\frac{\partial q_k}{\partial x_k} = 0, \quad (111)$$

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

$$\frac{\partial q_1}{\partial x_1} = 0 \quad \implies \quad q_1 = const. \quad (112)$$

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

Do analizy równania bilansu energii wewnętrznej (110) powrócimy później.

Tak, jak poprzednio zbadamy jeszcze skutki zasady zachowania energii dla granicy fazowej. Ponownie rozpatrzmy przypadek jednowymiarowy dla gazu idealnego. Wykorzystamy wzór (105). Odrzucając całki objętościowe mamy dla przypadku jednowymiarowego

$$\begin{aligned} - \left(\frac{1}{2} \rho^- \mathbf{v}^- \cdot \mathbf{v}^- + \rho^- \varepsilon^- \right) (\mathbf{v}^- \cdot \mathbf{n} - c) + \left(\frac{1}{2} \rho^+ \mathbf{v}^+ \cdot \mathbf{v}^+ + \rho^+ \varepsilon^+ \right) (\mathbf{v}^+ \cdot \mathbf{n} - c) = \\ = p^- \mathbf{v}^- \cdot \mathbf{n} + \mathbf{q}^- \cdot \mathbf{n} - \mathbf{q}^+ \cdot \mathbf{n} - p^+ \mathbf{v}^+ \cdot \mathbf{n}. \end{aligned} \quad (113)$$

Biorąc pod uwagę mały wkład energii kinetycznej i ciągłość ciśnienia (102) otrzymujemy

$$r = h^+ - h^- = \frac{\mathbf{q}^- \cdot \mathbf{n} - \mathbf{q}^+ \cdot \mathbf{n}}{\rho^- w^-}, \quad (114)$$

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

$$h^- = \varepsilon^- + \frac{p^-}{\rho^-}, \quad h^+ = \varepsilon^+ + \frac{p^+}{\rho^+}, \quad (115)$$

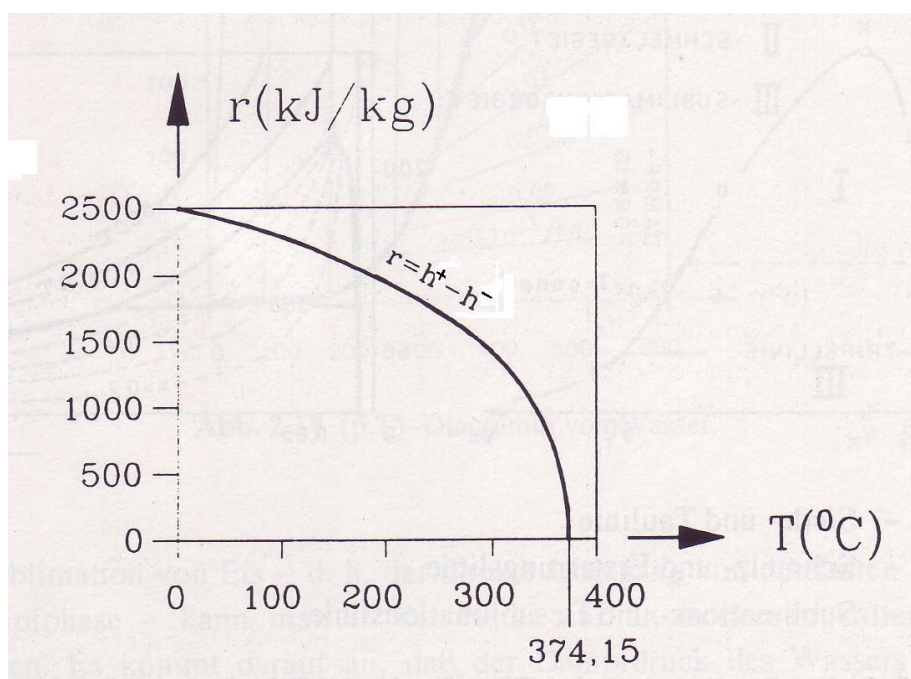
oznaczają entalpie obu faz, a r jest tak zwanym ciepłem ukrytym, lub ciepłem parowania (nie mylić z promieniowaniem energetycznym!). Jeśli po stronie ujemnej jest woda, a po stronie dodatniej granicy fazowej para wodna, to typowe wartości tych funkcji dla różnych temperatur można znaleźć w poniższej 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 $\vartheta = T - 273^{\circ}\text{K}$ ¹

ϑ [$^{\circ}\text{C}$]	p [bar]	v^- [m^3/kg]	v^+ [m^3/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

Na Rysunku 8 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. 8: Ciepło parowania wody r w funkcji temperatury w skali Celsjusza

3.2 Równania materiałowe (konstrytutywne)

Aby zasady zachowania i, ewentualnie, dodatkowe równania bilansu, przekształcić w równania pola dla wybranych pól potrzebne są dodatkowe związki charakteryzujące własności

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

materiału. Przykładowo, określenie równań dla gęstości masy ρ , prędkości cząstek \mathbf{v} i temperatury T gazu idealnego wymaga, oprócz zasad zachowania masy, pędu i energii, dodatkowych związków dla ciśnienia p , energii wewnętrznej ε 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.

3.2.1 Gaz idealny

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

$$p = p(\rho, T), \quad \varepsilon = \varepsilon(\rho, T), \quad \mathbf{q} = -\lambda \text{grad } T, \quad (116)$$

gdzie zależność ciśnienia p i energii wewnętrznej ε od gęstości masy ρ oznacza, że te dwie wielkości są zależne od deformacji, a ściślej rzecz biorąc od zmian objętości, gdyż zmiany gęstości masy ρ 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 λ w tym związku jest współczynnikiem przewodnictwa ciepła. Związki (116) 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

$$p = \rho \frac{R}{M_r} T \quad \text{gdzie} \quad R = 8,3143 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}, \quad M_r = \frac{\mu}{\mu_0}. \quad (117)$$

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 μ 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 μ_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 $m = \rho V = V/\nu$, całkowitą liczbę cząstek $N = m/\mu$. Wtedy

$$\begin{aligned} pV &= m \frac{R}{M_r} T, \\ p\nu &= \frac{R}{M_r} T \quad \text{gdzie} \quad \nu = \frac{1}{\rho} = \frac{V}{m}, \quad \text{lub stosując} \quad m = N\mu, \quad M_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (118) \\ pV &= NkT \quad \text{gdzie} \quad k = R\mu_0 = 1,38044 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} - \text{stała Boltzmannna.} \end{aligned}$$

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° 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

$$\mu_L = 0,7808\mu_{N_2} + 0,2095\mu_{O_2} + 0,009\mu_{Ar} + 0,0003\mu_{CO_2} \quad \Rightarrow \quad M_r^L = \frac{\mu_L}{\mu_0} = 28,96. \quad (119)$$

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

$$\varepsilon = z \frac{R}{M_r} T + \alpha, \quad (120)$$

gdzie z jest stałą:

$$z = \begin{cases} \frac{3}{2} & \text{dla gazów jednoatomowych,} \\ \frac{5}{2} & \text{dla gazów dwuatomowych,} \\ 3 & \text{dla gazów wieloatomowych.} \end{cases} \quad (121)$$

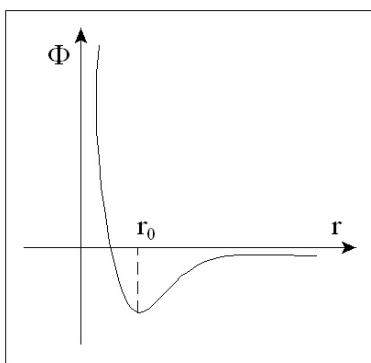
Stała α jest różna dla różnych gazów i jest ona istotna w opisach reakcji chemicznych. Należy zwrócić uwagę, że energia wewnętrzna gazów idealnych jest niezależna od ciśnienia p , a więc i od gęstości masy ρ .

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 (117). Termiczne równanie stanu gazu idealnego (117), tzn.

$$pv = \frac{R}{M_r}T, \quad (122)$$

gdzie p jest ciśnieniem gazu, T – temperaturą absolutną, v – objętością właściwą, R – uniwersalną stałą gazową, a M_r – względną masą molekularną, jest zbyt uproszczone, aby opisać takie przejścia fazowe, jak parowanie wody, czy też skraplanie pary wodnej. Widać to, na przykład, na izotermach ($T = const.$), 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 9. 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 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 .

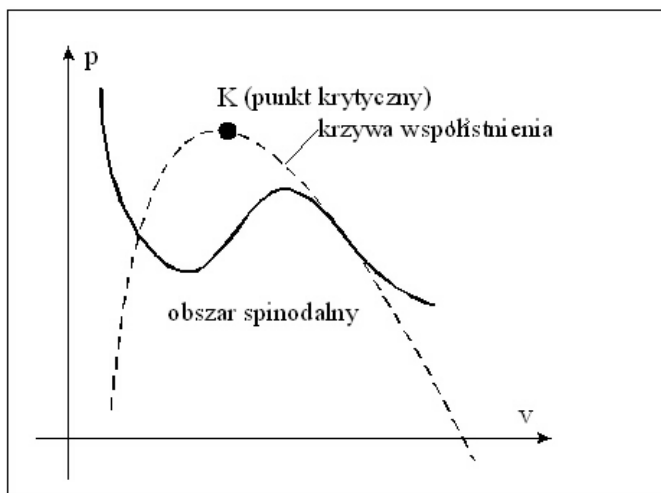


Rys. 9: Potencjał oddziaływania (schematycznie) dwóch punktów w funkcji ich odległości

Zmodyfikowane w ten sposób równanie stanu ma następującą postać

$$p = \frac{\frac{R}{M_r}T}{v - b} - \frac{a}{v^2}. \quad (123)$$

Przebieg tej zależności jest schematycznie przedstawiony na Rys. 10.



Rys. 10: Szkic fazowy dla relacji van der Waalsa

Jak widać, izotermy 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. 10 (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

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_K = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right|_K = 0. \quad (124)$$

Po podstawieniu (123) otrzymujemy

$$\frac{\frac{R}{M_r} T_K}{(v_K - b)^2} + \frac{2a}{v_K^3} = 0, \quad 2 \frac{\frac{R}{M_r} T_K}{(v_K - b)^3} - \frac{6a}{v_K^4} = 0, \quad (125)$$

a stąd wynika

$$v_K = 3b, \quad p_K = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad \frac{R}{M_r} T_K = \frac{8}{27} \frac{a}{b}. \quad (126)$$

Podstawienie tych zależności do (123) daje związek

$$\left(\frac{p}{p_K} \right) = \frac{8 \left(\frac{T}{T_K} \right)}{3 \left(\frac{v}{v_K} \right) - 1} - 3 \frac{1}{\left(\frac{v}{v_K} \right)^2}. \quad (127)$$

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 poglądowym przedstawieniu procesów przejść fazowych.

W obszarze spinodalnym izotermy 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.

3.2.2 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

$$\mathbf{e} = \frac{1}{2} \left(\text{grad } \mathbf{u} + (\text{grad } \mathbf{u})^T \right), \quad \mathbf{v} = \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}, \quad (128)$$

co w układzie współrzędnych kartezjańskich zapisuje się następująco

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad v_i = \frac{\partial u_i}{\partial t}. \quad (129)$$

Oczywiście, współrzędne $e_{11} = e_x$, $e_{22} = e_y$, $e_{33} = e_z$ opisują deformację przy ściskaniu 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

$$\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t} = \frac{1}{2} \left(\text{grad } \mathbf{v} + (\text{grad } \mathbf{v})^T \right). \quad (130)$$

Przy jego pomocy można łatwo określić zmiany gęstości masy. Wykorzystując zlinearyzowaną zasadę zachowania masy (88), otrzymujemy

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \right) &= \frac{\partial v_k}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) = \frac{\partial e_{kk}}{\partial t} \equiv \frac{\partial \text{tr } \mathbf{e}}{\partial t} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} = \text{tr } \mathbf{e} = e_{11} + e_{22} + e_{33}, \end{aligned} \quad (131)$$

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 odchyień od stanu początkowego $\{\rho_0, \mathbf{e} = 0, T_0\}$. Matematycznie można to zapisać w postaci

$$\max \left\{ \left| \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \right|, \|\mathbf{e}\|, \left| \frac{T - T_0}{T_0} \right| \right\} \ll 1, \quad (132)$$

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

$$\|\mathbf{e}\| = \max \left\{ \left| \lambda^{(1)} \right|, \left| \lambda^{(2)} \right|, \left| \lambda^{(3)} \right| \right\}, \quad (133)$$

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

$$\det \left(e_{ij} - \lambda^{(\alpha)} \delta_{ij} \right) = 0. \quad (134)$$

W termodynamice zakłada się, że oddziaływania zewnętrzne $\rho \mathbf{b}$, ρr są zadane. Mogą one być włączone lub wyłączone niezależnie od rodzaju materiału. To oznacza, że zasady zachowania pędu (99) i energii (108) można zamienić w równania pola dla pól \mathbf{u} , T jeśli sformułuje się związki materiałowe (konstrytutywne) dla tensora naprężeń σ_{ij} , energii wewnętrznej ε i strumienia ciepła \mathbf{q} . Związki te są funkcjami \mathbf{u} , T i pochodnych tych funkcji. Dla materiałów termosprężystych mają one postać ogólną

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \sigma_{ij} \left(u_k, v_k, e_{kl}, T, \frac{\partial T}{\partial x_k} \right), & \varepsilon &= \varepsilon \left(u_k, v_k, e_{kl}, T, \frac{\partial T}{\partial x_k} \right), \\ q_i &= q_i \left(u_k, v_k, e_{kl}, T, \frac{\partial T}{\partial x_k} \right). \end{aligned} \quad (135)$$

Nie wszystkie zmienne konstrytutywne $\{u_k, v_k, e_{kl}, T, \partial T / \partial x_k\}$ mogą się pojawić w związkach (135). 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 σ_{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 (135) upraszczają się do postaci

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}(e_{kl}, T), \quad \varepsilon = \varepsilon(e_{kl}, T), \quad q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (136)$$

gdzie współczynnik przewodnictwa cieplnego λ 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 (136) do zasady zachowania pędu (99) i zasady zachowania energii (108) 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.

3.3 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 spontaniczne 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

$$\frac{d}{dt} \underbrace{\int_{\mathcal{P}(t)} \rho \eta dV}_{=H(\mathcal{P})} = - \oint_{\partial \mathcal{P}(t)} \mathbf{h} \cdot \mathbf{n} dA + \int_{\mathcal{P}(t)} (\rho s + \hat{\eta}) dV, \quad (137)$$

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

$$\int_{\mathcal{P}(t)} \hat{\eta} dV \geq 0 \quad \text{dla każdego } \mathcal{P} \subset \mathcal{B}. \quad (138)$$

Podstawienie równania bilansu (137) prowadzi do nierówności entropijnej

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{P}(t)} \rho \eta dV + \oint_{\partial \mathcal{P}(t)} \mathbf{h} \cdot \mathbf{n} dA - \int_{\mathcal{P}(t)} \rho s dV \geq 0 \quad \text{dla każdego } \mathcal{P} \subset \mathcal{B}, \quad (139)$$

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

$$\eta = \eta(\rho, T), \quad h_k = \frac{1}{T} q_k, \quad (140)$$

a dla materiału termosprężystego

$$\eta = \eta(e_{kl}, T), \quad h_k = \frac{1}{T} q_k. \quad (141)$$

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 (140)₂ lub (141)₂ w nierówności entropijnej prowadzi do tzw. nierówności Clausiusa-Duhema, która stanowiła podstawę termodynamiki nierównowagowej lat 60-ych XX wieku.

Przekształcenia nierówności (139) do postaci lokalnej dokonuje się tak, jak poprzednio. Po pierwsze pochodna czasowa prowadzi do postaci

$$\int_{\mathcal{P}(t)} \frac{\partial \rho \eta}{\partial t} dV + \underbrace{\oint_{\partial \mathcal{P}(t)} \rho \eta (\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) dA}_{\text{konwekcja}} + \oint_{\partial \mathcal{P}(t)} \frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dA - \int_{\mathcal{P}(t)} \rho s dV \geq 0. \quad (142)$$

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

$$\rho \left(\frac{\partial \eta}{\partial t} + v_k \frac{\partial \eta}{\partial x_k} \right) + \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{q_k}{T} \right) - \rho s \geq 0. \quad (143)$$

Natomiast dla granicy fazowej w przypadku jednowymiarowym mamy

$$\rho^- w^- \eta^- + \frac{1}{T^-} \mathbf{q}^- \cdot \mathbf{n} = \rho^+ w^+ \eta^+ + \frac{1}{T^+} \mathbf{q}^+ \cdot \mathbf{n}. \quad (144)$$

Na przykładach gazu idealnego i materiału termosprężystego zademonstrujemy teraz ograniczenia, jakie nakłada druga zasada termodynamiki. Nierówność entropijna w postaci (143) 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 (108). 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 (108) do (143) otrzymujemy

$$\rho \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} + v_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} \right) + \eta \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_k \frac{\partial T}{\partial x_k} \right) + \frac{1}{T} q_k \frac{\partial T}{\partial x_k} \leq \sigma_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j}, \quad (145)$$

gdzie dla wygody wprowadziliśmy oznaczenie

$$\psi = \varepsilon - T\eta. \quad (146)$$

Tą funkcję nazywamy energią swobodną Helmholtza.

Nierówność (145) 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 ρ , prędkość cząstek \mathbf{v} i temperatura T . Związki konstytutywne możemy napisać w postaci

$$p = p(\rho, T), \quad \psi = \psi(\rho, T), \quad q_k = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_k}, \quad (147)$$

a tensor naprężenia ma postać $\sigma_{ij} = -p\delta_{ij}$. Podstawienie tych związków do nierówności (145) i wykonanie różniczkowania funkcji złożonych prowadzi do następującej nierówności

$$\begin{aligned} \left(\rho \frac{\partial \psi}{\partial \rho} - p \right) \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + v_k \frac{\partial \rho}{\partial x_k} \right] + \rho \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} + \eta \right) \left[\frac{\partial T}{\partial t} + v_k \frac{\partial T}{\partial x_k} \right] + \\ + \frac{1}{T} q_k \frac{\partial T}{\partial x_k} \leq 0. \end{aligned} \quad (148)$$

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

$$p = \rho^2 \frac{\partial \psi}{\partial \rho} \implies p = -\frac{\partial \psi}{\partial v}, \quad \eta = -\frac{\partial \psi}{\partial T} \implies \varepsilon = \psi - T \frac{\partial \psi}{\partial T}. \quad (149)$$

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 (149) można połączyć w jeden związek. Napiszmy różniczkę zupełną funkcji $\psi = \psi(v, T)$, $v = 1/\rho$. Otrzymujemy

$$\begin{aligned} d\psi &= d\varepsilon - Td\eta - \eta dt = \\ &= \frac{\partial \psi}{\partial v} dv + \frac{\partial \psi}{\partial T} dT = -pdv - \eta dT. \end{aligned} \quad (150)$$

Po uproszczeniu

$$d\eta = \frac{1}{T} (d\varepsilon + pdv). \quad (151)$$

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

Nierówność (148) redukuje się do postaci

$$D = \lambda \frac{\partial T}{\partial x_k} \frac{\partial T}{\partial x_k} \geq 0. \quad (152)$$

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 (152) oznacza, że współczynnik przewodnictwa cieplnego musi być dodatni: $\lambda > 0$.

2/ Materiał termosprężysty

W tym przypadku związki konstytutywne (136) oraz $\psi = \psi(e_{kl}, T)$ prowadzą do nierówności

$$\left(\rho \frac{\partial \psi}{\partial e_{kl}} - \sigma_{kl} \right) \frac{\partial e_{kl}}{\partial t} + \rho \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} + \eta \right) \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_k} \frac{\partial T}{\partial x_k} \leq 0. \quad (153)$$

Ponieważ badamy model liniowy, więc mogliśmy pominąć nieliniową część pochodnych i wykorzystać związek całkowalności (130). 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

$$\sigma_{kl} = \rho \frac{\partial \psi}{\partial e_{kl}}, \quad \eta = -\frac{\partial \psi}{\partial T} \quad \Longrightarrow \quad \varepsilon = \psi - T \frac{\partial \psi}{\partial T}. \quad (154)$$

Tym samym również w tym przypadku wystarczy podać związek konstytutywny dla energii swobodnej ψ . Naprężenie σ_{kl} , entropia η i energia wewnętrzna ε 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

$$d\eta = \frac{1}{T} \left(d\varepsilon - \frac{1}{\rho} \sigma_{kl} de_{kl} \right). \quad (155)$$

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

$$D = \lambda \frac{\partial T}{\partial x_k} \frac{\partial T}{\partial x_k} \geq 0. \quad (156)$$

Jest ona taka sama, jak w przypadku cieczy idealnych.

Do zastosowania powyższych wyników powrócimy w dalszej części tych notatek.

3.4 Promieniowanie

3.4.1 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 α . 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 α 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 $R = 1/\alpha$ ($[\text{m}^2\text{K}/\text{W}]$)

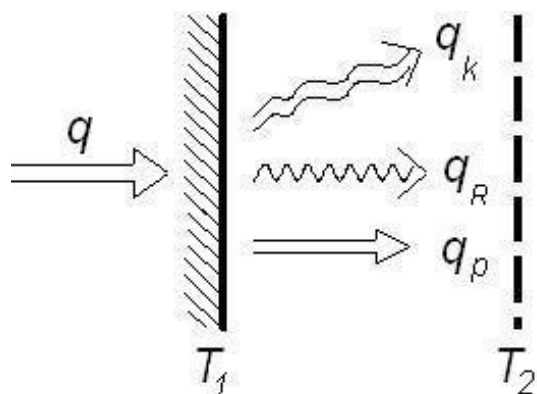
Tabela: *Opory przejmowania ciepła* ($[\text{m}^2\text{K}/\text{W}]$)

	Kierunek strumienia cieplnego		
	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. 11 przedstawiamy schematycznie wymienione powyżej mechanizmy przenoszenia energii w

przegrodzie budowlanej.



Rys. 11: 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.

3.4.2 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 λ leżą w szerokim przedziale

$$10^{-6} \text{ m} \leq \lambda \leq 10^{-4} \text{ m}. \quad (157)$$

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

$$A = \frac{\text{ciepło absorbowane}}{\text{ciepło padające}} \Rightarrow 0 \leq A \leq 1. \quad (158)$$

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* ε 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*

$$\varepsilon = A. \quad (159)$$

Dowód opiera się na prostym rachunku:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{\text{emitowane promieniowanie}}{\text{promieniowanie emitowane przez ciało doskonale czarne}} = \\ &= \frac{\text{emitowane promieniowanie}}{\text{padające promieniowanie}} \cdot \frac{\text{emitowane promieniowanie}}{\text{promieniowanie emitowane przez ciało doskonale czarne}}, \end{aligned} \quad (160)$$

a w stanie równowagi

$$\varepsilon = \frac{\text{absorbowane promieniowanie}}{\text{padające promieniowanie}} = \frac{A}{A_s} = A, \quad (161)$$

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

$$J_s = 5,66 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4} T^4. \quad (162)$$

Dla ciała szarego o współczynniku emisji ε mamy wtedy w stanie równowagi promieniowania

$$J = \varepsilon J_s = \varepsilon \cdot 5,66 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4} T^4. \quad (163)$$

To równanie nazywa się *prawem Stefana-Boltzmannna*. 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

$$J_1 = \varepsilon_1 \sigma T_1^4, \quad J_2 = \varepsilon_2 \sigma T_2^4, \quad \text{gdzie} \quad \sigma = 5,66 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}. \quad (164)$$

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

$$H_1 = J_1 + (1 - \varepsilon_1) H_2, \quad H_2 = J_2 + (1 - \varepsilon_2) H_1. \quad (165)$$

Stąd wynika

$$H_1 = \frac{J_1 + (1 - \varepsilon_1) J_2}{1 - (1 - \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_2)}, \quad H_2 = \frac{J_2 + (1 - \varepsilon_2) J_1}{1 - (1 - \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_2)}. \quad (166)$$

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

$$\begin{aligned} q_R &= Q_{1 \rightarrow 2} = H_1 - H_2 = \frac{\varepsilon_2 J_1 - \varepsilon_1 J_2}{1 - (1 - \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_2)} = \\ &= \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \varepsilon_2} \sigma (T_1^4 - T_2^4) = \\ &= \frac{\sigma}{\frac{1}{\varepsilon_2} + \frac{1}{\varepsilon_1} - 1} (T_1^4 - T_2^4) = \\ &= C_{12} \left\{ \left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right\}, \quad C_{12} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - \frac{1}{\varepsilon_s}}, \end{aligned} \quad (167)$$

gdzie

$$C_1 = \varepsilon_1 C_s, \quad C_2 = \varepsilon_2 C_s, \quad C_s = 5,66 \text{ W/m}^2 \text{K}^4, \quad (169)$$

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

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \sigma (T_1^4 - T_2^4). \quad (170)$$

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

$$\vartheta_1 = T_1 - 273, \quad \vartheta_2 = T_2 - 273. \quad (171)$$

Wtedy

$$T_1^4 - T_2^4 = (\vartheta_1 + 273)^4 - (\vartheta_2 + 273)^4 \approx 4 * 273^3 (\vartheta_1 - \vartheta_2). \quad (172)$$

Wzór (167) przyjmuje następującą postać przybliżoną

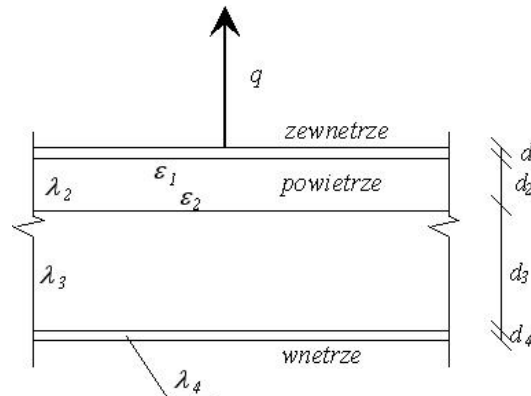
$$q_R = \frac{4\sigma * 273^3}{1/\varepsilon_1 + 1/\varepsilon_2 - 1} (\vartheta_1 - \vartheta_2). \quad (173)$$

3.4.3 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 12 określić temperaturę wewnętrzną ϑ_w uwzględniając promieniowanie w warstwie powietrza. Porównać z przypadkiem, gdy pomija się promieniowanie.

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



Rys. 12: Schemat przegrody do przykładu

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

$$\begin{aligned} q &= U_1(\vartheta_1 - \vartheta_z) = U_2(\vartheta_2 - \vartheta_1) = U_3(\vartheta_w - \vartheta_2), \\ U_1 &= \frac{1}{d_1/\lambda_1}, \quad U_2 = \frac{1}{d_2/\lambda_2} + \frac{4\sigma T_0^3}{1/\varepsilon_1 + 1/\varepsilon_2 - 1}, \quad U_3 = \frac{1}{d_3/\lambda_3 + d_4/\lambda_4}, \end{aligned} \quad (174)$$

gdzie

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

Eliminując temperatury wewnętrzne ϑ_1, ϑ_2 w powyższym układzie równań otrzymujemy

$$\vartheta_w = \vartheta_z + q \left(\frac{1}{U_1} + \frac{1}{U_2} + \frac{1}{U_3} \right). \quad (175)$$

W przypadku pominięcia promieniowania mamy, oczywiście,

$$\vartheta_w = \vartheta_z + q \frac{1}{U}, \quad U = \frac{1}{d_1/\lambda_1 + d_2/\lambda_2 + d_3/\lambda_3 + d_4/\lambda_4}. \quad (176)$$

Podstawienie danych liczbowych daje

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

Przykład 2: Dla przegrody pokazanej na Rysunku 12 określić strumień ciepła q przy zadanej temperaturze wewnętrznej ϑ_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 (174). Obliczamy z nich ϑ_1, ϑ_2 i q . Po eliminacji q otrzymujemy

$$\begin{aligned} U_3(\vartheta_w - \vartheta_2) &= U_2(\vartheta_2 - \vartheta_1), \\ U_1(\vartheta_1 - \vartheta_z) &= U_2(\vartheta_2 - \vartheta_1), \end{aligned} \quad (177)$$

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

$$\begin{aligned} \vartheta_2 - \vartheta_1 &= \frac{\vartheta_w - \vartheta_z}{U_2/U_3 + U_2/U_1 + 1}, \\ \vartheta_2 &= \vartheta_w - \frac{U_2}{U_3}(\vartheta_2 - \vartheta_1). \end{aligned} \quad (178)$$

Strumień ciepła ma więc postać

$$q = \begin{cases} U(\vartheta_w - \vartheta_z) & \text{bez uwzględnienia promieniowania} \\ U_3(\vartheta_w - \vartheta_2) & \text{z uwzględnieniem promieniowania} \end{cases} \quad (179)$$

Podstawienie danych liczbowych daje

$$\begin{aligned} \frac{1}{U} &= 2,5361, & \frac{1}{U_1} &= 0.007353, & \frac{1}{U_2} &= 0.7875, & \frac{1}{U_3} &= 0.6057, \\ \vartheta_1 &= -19,79^0 \text{ C}, & \vartheta_2 &= 2,70^0 \text{ C}, \\ q &= \begin{cases} 15,77 \text{ W/m}^2 & \text{bez promieniowania} \\ 28,56 \text{ W/m}^2 & \text{z promieniowaniem.} \end{cases} \end{aligned} \quad (180)$$

3.5 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

$$\rho^- w^- = \rho^+ w^+, \quad w^\pm = \mathbf{v}^\pm \cdot \mathbf{n} - c, \quad (181)$$

2. zasada zachowania pędu

$$p^- = p^+, \quad (182)$$

3. zasada zachowania energii

$$h^+ - h^- = \frac{\mathbf{q}^- \cdot \mathbf{n} - \mathbf{q}^+ \cdot \mathbf{n}}{\rho^- w^-}, \quad h^\pm = \varepsilon^\pm + \frac{p^\pm}{\rho^\pm}, \quad (183)$$

4. bilans entropii

$$\rho^- w^- \eta^- + \frac{1}{T^-} \mathbf{q}^- \cdot \mathbf{n} = \rho^+ w^+ \eta^+ + \frac{1}{T^+} \mathbf{q}^+ \cdot \mathbf{n}. \quad (184)$$

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 (182)) $p^- = p^+ = p_c$. Linia przejścia od lewej strony izotermy (Rys. 13) do prawej musi być pozioma. Ciśnienie p_c musimy określić. Do rozwiązania tego zadania wykorzystamy wzory (183) i (184) przy założeniu, że przejście następuje na tej samej izotermie, a więc $T^- = T^+ = T$. Mamy wtedy

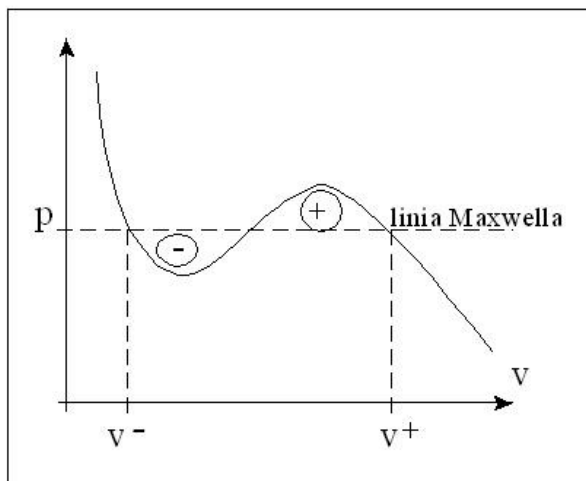
$$\underbrace{\varepsilon^- - T\eta^-}_{=\psi^-} + p_c v^- = \underbrace{\varepsilon^+ - T\eta^+}_{=\psi^+} + p_c v^+. \quad (185)$$

Warunek ten można również napisać w postaci

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

Biorąc pod uwagę wzór (149) mamy ostatecznie

$$p_c(v^+ - v^-) = \int_{v^-}^{v^+} p dv. \quad (186)$$



Rys. 13: 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. 13). 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:

$$p_c(\vartheta) = 611,2 \cdot \exp \left\{ 17,67 \cdot \frac{\vartheta}{\vartheta + 243,5} \right\}, \quad \vartheta = T - 273^0K, \quad (187)$$

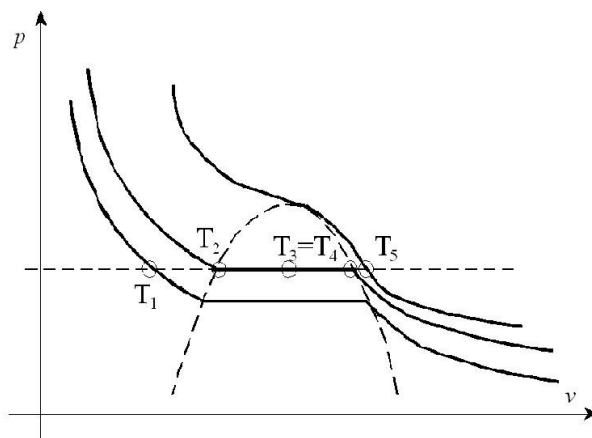
wartość ciśnienia otrzymuje się w Paskalach.

Na Rys. 14 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.

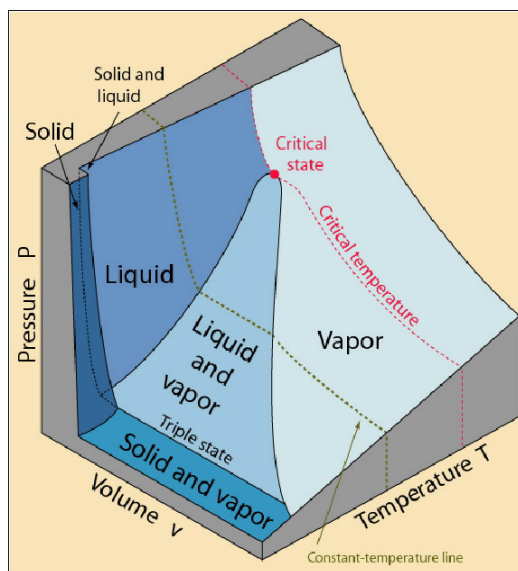
Powstaje pytanie, co się dzieje w punktach pośrednich linii Maxwella. Jeśli w eksperymencie kontrolujemy ciśnienie, to punkty te są nieosiągalne - układ przeskakuje natychmiast z jednej gałęzi izotermy na drugą. Jeśli natomiast kontrolowana jest objętość, to można się zatrzymać w dowolnym punkcie linii 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 można by go dopasować do rzeczywistych substancji. Z tego powodu stosuje się w praktyce różne wzory empiryczne.



Rys. 14: Parowanie na skutek podgrzania - typowe stany pośrednie przemiany izobarycznej



Rys.15: Diagram fazowy

Na Rys. 15 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.

3.6 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. (136)). Jednocześnie przy pomocy drugiej zasady termodynamiki zredukowaliśmy problem do określenia funkcji energii swobodnej Helmholtza (por. wzór (154)).

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

$$\rho\psi = -\frac{1}{2}\rho\frac{c_v}{T_0}(T - T_0)^2 - \gamma(T - T_0)e_{kk} + \frac{1}{2}c_{ijkl}e_{ij}e_{kl}, \quad (188)$$

gdzie

$$c_{ijkl} = \lambda\delta_{ij}\delta_{kl} + \mu(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}). \quad (189)$$

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 λ, μ (**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 (154) mamy

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial T} = -T\frac{\partial^2\psi}{\partial T^2} \approx c_v. \quad (190)$$

Ten związek określa sposób eksperymentalnego wyznaczania ciepła właściwego. Wreszcie γ jest współczynnikiem rozszerzalności termicznej. Powróćmy dalej do jego interpretacji.

Zróżniczkowanie energii swobodnej ψ względem deformacji prowadzi do następującego związku dla naprężeń

$$\sigma_{kl} = \lambda e_{mm}\delta_{kl} + 2\mu e_{kl} - \gamma(T - T_0)\delta_{kl}, \quad \text{tzn.} \quad \mathbf{T} = \lambda(\text{tr } \mathbf{e})\mathbf{1} + 2\mu\mathbf{e} - \gamma(T - T_0)\mathbf{1}. \quad (191)$$

Są to tzw. związki Duhamela-Neumanna.

Obliczając ślad naprężeń otrzymujemy następujący związek dla ciśnienia hydrostatycznego

$$p = -\frac{1}{3}\sigma_{kk} = -K\left(e_{kk} - \frac{\gamma}{K}(T - T_0)\right), \quad K = \lambda + \frac{2}{3}\mu, \quad (192)$$

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

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

Odwrócenie związków dla naprężeń daje następujące zależności

$$\begin{aligned} e_{11} &= \frac{1}{E}(\sigma_{11} - \nu(\sigma_{22} + \sigma_{33})) + \alpha(T - T_0), \\ e_{22} &= \frac{1}{E}(\sigma_{22} - \nu(\sigma_{11} + \sigma_{33})) + \alpha(T - T_0), \\ e_{33} &= \frac{1}{E}(\sigma_{33} - \nu(\sigma_{11} + \sigma_{22})) + \alpha(T - T_0), \end{aligned} \quad (193)$$

$$e_{12} = \frac{1}{2\mu}\sigma_{12}, \quad e_{13} = \frac{1}{2\mu}\sigma_{13}, \quad e_{23} = \frac{1}{2\mu}\sigma_{23}, \quad (194)$$

gdzie

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

$$\Rightarrow \quad \lambda = \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}, \quad \mu = \frac{E}{2(1 + \nu)}. \quad (195)$$

Oczywiście, E jest modułem sprężystości, a ν liczbą Poissona.

Przykładowe wartości stałych Lamé są podane w poniższej Tabeli.

Tabela: *Niektóre stałe Lamé*

	λ [10^{10} Pa]	μ [10^{10} Pa]
aluminium	5.63	2.6
ołów	4.07	0.57
duraluminium	5.78	2.7
lód (-4°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 γ jest zwykle zależny od temperatury. Tego efektu nie można opisać przy pomocy liniowej termosprężystości. W normach podaje się zwykle współczynnik termicznej rozszerzalności liniowej α

$$\alpha = \frac{\gamma}{3K}. \quad (196)$$

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.

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

aluminium	23.8	żelazo odlew.	11.8
asfalt	200	wapno, proszek	20
lód (0°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

$$\begin{aligned}\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} &= (\lambda + \mu) \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{u} + \mu \nabla^2 \mathbf{u} - \gamma \operatorname{grad} T + \rho_0 \mathbf{b}, \\ \rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \operatorname{div} \operatorname{grad} T &= \rho_0 r - \rho_0 T_0 \gamma \frac{\partial \operatorname{div} \mathbf{u}}{\partial t}.\end{aligned}\quad (197)$$

W układzie współrzędnych kartezjańskich

$$\begin{aligned}\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} &= (\lambda + \mu) \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_i \partial x_j} + \mu \nabla^2 u_i - \gamma \frac{\partial T}{\partial x_i} + \rho b_i, \\ \rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \nabla^2 T &= \rho r - \rho_0 T_0 \gamma \frac{\partial^2 u_i}{\partial t \partial x_i}.\end{aligned}\quad (198)$$

Jak widać, przy stałej temperaturze pierwsze równanie staje się równaniem Lamé klasycznej sprężystości. Drugie równanie przechodzi w klasyczne równanie przewodnictwa cieplnego jeśli pominąć 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.

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.

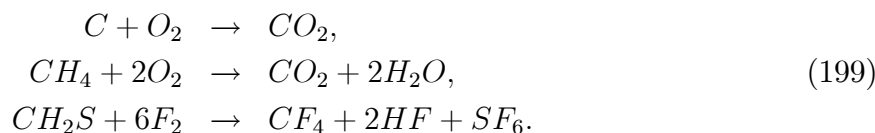
4 Ochrona przeciwpożarowa

4.1 Spalanie

Spalanie jest złożonym ciągiem procesów chemicznych reakcji *egzotermicznych* pomiędzy paliwem i tlenem, któremu towarzyszy produkcja ciepła i światła w postaci albo żarzenia albo też płomienia.

Spalanie bezpośrednio w tlenie atmosferycznym jest reakcją, w której pośredniczą wolne rodniki, tzn. substancje z wolnymi elektronami na zewnętrznych powłokach². Warunki do produkcji wolnych rodników są tworzone przez niekontrolowalne procesy termiczne, w których ciepło generowane przez spalanie jest konieczne do podtrzymania dostatecznie wysokiej temperatury do powstawania wolnych rodników.

W kompletnej reakcji spalania paliwo reaguje z elementem oksydującym, takim jak tlen lub fluor, a wynikiem spalania są związki elementów paliwa z elementami składnika oksydującego. Na przykład



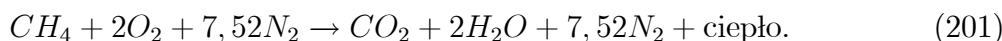
W pierwszej z tych reakcji, jeśli węgiel jest w postaci ciała stałego, zostaje uwolniona energia 393,42 kJ/mol.

Innym prostym przykładem jest spalanie wodoru z tlenem, używane w silnikach rakietowych



A więc wynikiem tej reakcji jest woda. W przypadku tej reakcji zostaje uwolniona energia 286,02 kJ/mol jeśli woda występuje w postaci cieczy, a 241,99 kJ/mol, jeśli woda występuje w postaci pary wodnej.

W większości przypadków o znaczeniu praktycznym spalanie wykorzystuje tlen z powietrza, a wynikający stąd dym zawiera azot



² *Wikipedia*: "Rodnik to cząsteczka posiadająca jeden lub więcej wolnych, niesparowanych elektronów. Innymi słowy, jest to cząsteczka (lub jon) o spinie elektronowym różnym od 0. Niektóre układy o całkowitym spinie równym 0, lecz wykazujące tzw. polaryzację spinową (np. niektóre stany przejściowe) czasem traktowane są jako dwurodniki.

Większość elektronów w atomach i cząsteczkach występuje parami (po dwa na każdym orbitalu). Układ, w którym na jakimś orbitalu jest tylko jeden elektron jest zazwyczaj nietrwały i dąży do przyjęcia lub oddania elektronu - zwykle z udziałem innego atomu lub cząsteczki.

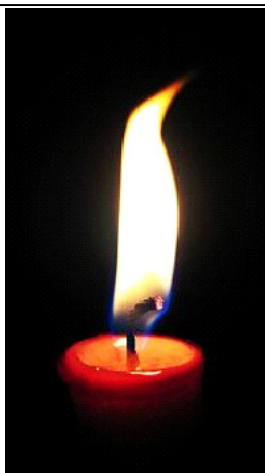
Rodniki są zwykle obojętne elektrycznie i zazwyczaj bardzo reaktywne. W "typowych" reakcjach z udziałem rodników ich stężenie w mieszaninie reakcyjnej jest zwykle dość niskie, ze względu na ich dużą reaktywność.

Najprostszym rodnikiem jest pojedynczy atom wodoru, który składa się z protonu i właśnie jednego, niesparowanego elektronu. Średni czas życia rodnika wodorowego, w gazowym wodorze w temperaturze pokojowej to ok. 2,5 nanosekundy - co oznacza, że statystycznie tyle czasu mija od powstania tego rodnika do jego związania z drugim rodnikiem i powstania zwykłej cząsteczki wodoru: H₂. Czasy życia rodników i ich reaktywność zależą od ich struktury. Trwałość rodników alkilowych rośnie wraz z ich rzędowością. Stabilizujący wpływ ma także sprzężenie z sąsiednimi grupami (np. z podwójnym wiązaniem)."

A więc w przypadku spalania w powietrzu azot jest główną składową dymu.

Tabela: *Typowe temperatury płomieni*

Płomień wodorowy	2000 ⁰ C i więcej (3645 ⁰ F)
Płomień palnika Bunsena	1300 do 1600 ⁰ C (2372 do 2912 ⁰ F)
Płomień lampy lutowniczej	1300 ⁰ C (2372 ⁰ F)
Płomień świecy	1000 ⁰ C (1832 ⁰ F)
Papieros	bez zaciągania: 400 ⁰ C (750 ⁰ F), w części środkowej 585 ⁰ C
	podczas zaciągania w części środkowej 700 ⁰ C



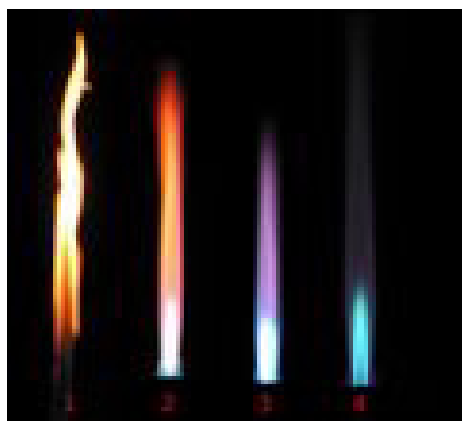
Rys. 16: *Płomień świecy*

Tabela: *Wygląd płomieni*

czerwony	ledwo widoczny	525 ⁰ C
	ciemny	700 ⁰ C
	wiśniowy ciemny	800 ⁰ C
	wiśniowy	900 ⁰ C
	wiśniowy jasny	1000 ⁰ C
pomarańczowy	głęboki	1100 ⁰ C
	jasny	1200 ⁰ C
biały	białawy	1300 ⁰ C
	lśniący	1400 ⁰ C
	oślepiający	1500 ⁰ C

W rzeczywistości procesy spalania nigdy nie są doskonałe lub kompletne. W dymie powstającym przy spalaniu węgla i jego związków (np. węglowodorów lub drewna) występują zarówno niespalony węgiel w popiołach jak i związki węgla takie jak CO . W przypadku spalania w powietrzu powstają również różne związki tlenu z azotem NO_x .

Przebieg reakcji spalania zależy głównie od dopływu tlenu do obszaru spalania. Z tego powodu najczęściej występuje przy spalaniu płomień dyfuzyjny, w którym dostateczny dopływ tlenu jest jedynie w obszarach zewnętrznych płomienia. Jeśli jednak paliwo zostanie dobrze wymieszane z tlenem pojawia się płomień wstępnie zmieszany o szczególnie intensywnym procesie spalania. Na Rys. 17 pokazano płomień w palniku Bunsena dla różnych intensywności doprowadzenia tlenu z powietrza.



Rys. 17: *Różne kolory i kształty płomienia palnika Bunsena w zależności od ilości upuszczanego powietrza:*

1 brak powietrza, 2 niewiele powietrza, 3 dużo powietrza, 4 przepływ maksymalny.

W płomieniu dyfuzyjnym (z którym spotykamy się w przypadku np. świecy czy zapalniczki) można wyróżnić kilka warstw:

– stożek wewnętrzny, zwany także strefą rozkładu. Następuje w nim rozkład cząsteczek paliwa (substancji spalanej) na atomy oraz wolne rodniki. Tworzy on niemal niewidoczną, świecąca słabym fioletowym światłem warstwę w dolnej części płomienia. Tutaj temperatura osiąga 800 °C.

– stożek środkowy, zwany strefą spalania niecałkowitego. Jest to najsilniej świecąca warstwa (to od niej pochodzi żółte światło świecy). Następuje w niej rozżarzanie cząsteczek węgla, które wracając do stanu podstawowego emitują kwanty światła. W strefie tej z powodu niedoboru tlenu nie może dojść do całkowitego utlenienia spalanej substancji, dlatego przedmioty, które znajdują się w tej warstwie są silnie zredukowane. Z tego względu strefę tę zwie się płomieniem redukującym. Tutaj temperatura osiąga 900 - 950 °C.

– stożek zewnętrzny, zwany strefą spalania całkowitego. W tym znajdującym się na zewnątrz płomienia stożku świecącym słabym niebieskim światłem zachodzi całkowite spalanie paliwa. W wyniku wydzielania się ogromniej ilości energii stożek ten odznacza się najwyższą temperaturą. Panuje w nim pełny dostatek tlenu, a z powodu dużej ilości jego wolnych rodników substancje, które znajdują się w tym stożku są utleniane - stąd jego nazwa - płomień utleniający. W nim temperatura osiąga 1400 °C.

Szybkość procesu spalania zależy od szybkości reakcji. W klasycznym podejściu opisywanym w chemii zakłada się jednorodność układu, pomija procesy dyfuzyjne i, na przykład, dla następującej reakcji



gdzie a, b, p, q są *współczynnikami stechiometrycznymi*, A, B oznaczają reagujące substancje chemiczne (*substraty*), a P, Q są *produktami* tej reakcji, *prędkość reakcji* λ jest określona związkiem

$$\lambda = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{p} \frac{dc_P}{dt} = \frac{1}{q} \frac{dc_Q}{dt}. \quad (203)$$

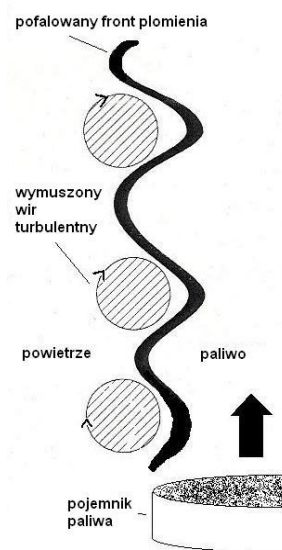
W tych wzorach c_A, c_B, c_P, c_Q jest koncentracją poszczególnych reagentów w zadanej stałej objętości, a układ jest izolowany.

Szybkość spalania zależy nie tylko od własności uczestniczących w nim substancji, ale również od warunków zewnętrznych, a w szczególności

- dopływu powietrza (zwiększenie dopływu zwiększa szybkość spalania, turbulentny ruch powietrza może doprowadzić do powstawania walców ogniowych),
- koncentracji tlenu (w powietrzu zwykle 21%, ale w urządzeniach specjalnych, np. komorach kesonowych lub przy wybuchu butli z tlenem, może być większa zwiększając szybkość spalania),
- powierzchni palącego się materiału (duża powierzchnia, np. pofalowana lub chropowata, zwiększa szybkość spalania),
- stopień nasycenia materiału palnego tlenem (np. duży w przypadku pyłów, co może prowadzić do wybuchowego charakteru spalania).



plomień turbulentny



model płomienia turbulentnego

Rys. 18: *Plomień turbulentny*

Dramatycznym przykładem wpływu warunków zewnętrznych jest powstanie walca ogniowego. Występuje on, na przykład, w pożarach lasów lub dużych ciągów zabudowanych (np. pożar San Francisco w 1906 r. po trzęsieniu ziemi, lub pożar Drezna po bombardowaniu w 1943 r.). Zjawisko to pojawia się przy sprzężeniu procesu spalania mieszanki stechiometrycznej (patrz dalej) z turbulentnym ruchem powietrza, który powoduje deformację płomienia i jego szybkie przenoszenie się. Jest to związane ze zwiększeniem powierzchni kontaktu płomienia z powietrzem. Na Rys. 18 pokazano eksperyment, w którym sztucznie wywołuje się plomień turbulentny poprzez rotację cylindrycznej siatki osłonowej. Na prawym Rysunku pokazano schemat modelowy takiego płomienia.

Poniżej przedstawimy elementy nowoczesnej teorii reakcji chemicznych, których przypadkiem szczególnym jest spalanie.

4.2 Reakcje chemiczne

Zacznijmy od prostego przykładu konstrukcji współczynników stechiometrycznych. Rozpatrzmy mieszaninę, która składa się z różnych kombinacji wodoru H i tlenu O . Takich

podstawowych kombinacji jest sześć: H, O, H_2, O_2, OH, H_2O , a tym samym mieszanina jest sześciokładnikowa. Mogą w niej zachodzić następujące reakcje chemiczne

$$\begin{aligned} H_2 - 2H &= 0, \\ O_2 - 2O &= 0, \\ H + O - OH &= 0, \\ H + OH - H_2O &= 0, \\ 2H_2 + O_2 - 2H_2O &= 0, \end{aligned} \quad (\gamma_\alpha^r) = \begin{pmatrix} -2 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 2 & 1 & 0 & -2 \end{pmatrix}, \quad (204)$$

Macierz współczynników $\gamma_\alpha^r, [-], \alpha = 1, \dots, 6, r = 1, \dots, 5$ jest nazywana *macierzą stechiometryczną*. Jej rząd określa ilość niezależnych reakcji chemicznych. W powyższym przykładzie $\nu = \text{rank}(\gamma_\alpha^r) = 4$. Zasada zachowania masy (molekularnej!) w każdej z tych reakcji prowadzi do związku

$$\sum_{\alpha=1}^A \gamma_\alpha^r M_\alpha \mu_0 = 0, \quad r = 1, \dots, R, \quad (205)$$

gdzie $M_\alpha [-]$ jest masą molekularną reagenta α , $\mu_0 [\text{kg}]$ jest masą atomową wodoru, a R jest ilością reakcji. Oczywiście, związek (205) jest tylko innym sposobem zapisania związków (204).

Reakcje chemiczne mogą przebiegać w obu kierunkach. Nie oznacza to jednak ich termodynamicznej odwracalności. Przeciwnie, wszystkie reakcje prowadzą do wymiany ciepła, a to oznacza dysypację w układzie.

Oznaczmy ilość niezależnych reakcji przez ν . Wkład każdego reagenta w danej reakcji na jednostkę czasu i objętości jest zadany przez *szybkość reakcji*, którą oznaczamy przez $\lambda^r, [1/\text{m}^3\text{s}], r = 1, \dots, \nu$. Jest ona równa zero w stanie równowagi termodynamicznej. Lokalne równanie bilansu masy dla każdego składnika (reagenta) ma postać

$$\frac{\partial \rho^\alpha}{\partial t} + \text{div} \rho^\alpha \mathbf{v}^\alpha = \hat{\rho}^\alpha, \quad (206)$$

gdzie ρ^α jest gęstością masy składnika α , \mathbf{v}^α jego prędkością, a $\hat{\rho}^\alpha$ jest źródłem masy tego składnika. Wykorzystując pojęcie szybkości reakcji możemy to źródło napisać w postaci

$$\hat{\rho}^\alpha = \sum_{r=1}^{\nu} \gamma_\alpha^r M_\alpha \mu_0 \lambda^r. \quad (207)$$

Wynika z tego związku następująca tożsamość

$$\sum_{\alpha=1}^A \hat{\rho}^\alpha = 0, \quad (208)$$

która odpowiada zasadzie zachowania masy w makroskopowej teorii mieszanin.

W przypadku jednorodnych mieszanin niedyfundujących ($\mathbf{v}^\alpha \equiv \mathbf{0}$) równanie bilansu masy w układzie z jedną reakcją chemiczną o szybkości λ można napisać następująco

$$\frac{dm_\alpha}{dt} = \gamma_\alpha M_\alpha \mu_0 \lambda V \quad \Rightarrow \quad m_\alpha = m_\alpha^0 + \gamma_\alpha M_\alpha \mu_0 \int_{t_0}^t \lambda V dt, \quad (209)$$

gdzie V jest objętością układu, $m_\alpha = \rho_\alpha V$, m_α^0 masą składnika α w chwili t_0 . Wilekość

$$\mathfrak{R} = \int_{t_0}^t \lambda V dt, \quad (210)$$

nazywa się *stopniem reakcji*

$$m_\alpha = m_\alpha^0 + \gamma_\alpha M_\alpha \mu_0 \mathfrak{R}. \quad (211)$$

Jak widzimy, \mathfrak{R} [-] określa wszystkie masy składników w tej reakcji. Często wygodniej jest posługiwać się *względny stopniem reakcji*

$$\tau = \frac{\mathfrak{R}}{A}, \quad A = 6,0237 \cdot 10^{23} - \text{liczba Avogadro}. \quad (212)$$

Związki (209) prowadzą również do następujących tożsamości

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{N_\alpha}{\gamma_\alpha} - \frac{N_\beta}{\gamma_\beta} \right) = 0, \quad \Rightarrow \quad \frac{N_\alpha}{\gamma_\alpha} - \frac{N_\beta}{\gamma_\beta} = \frac{N_\alpha^0}{\gamma_\alpha} - \frac{N_\beta^0}{\gamma_\beta}, \quad N_\alpha = \frac{m_\alpha}{M_\alpha \mu_0}, \quad (213)$$

gdzie $\frac{N_\alpha^0}{\gamma_\alpha}$, $\frac{N_\beta^0}{\gamma_\beta}$ są ważonymi wartościami ilości cząstek w chwili t_0 . Równoważnie, na podstawie prawa konstytutywnego dla gazu idealnego $p_\alpha = N_\alpha kT/V$, mamy

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{p_\alpha}{\gamma_\alpha} - \frac{p_\beta}{\gamma_\beta} \right) = 0, \quad \Rightarrow \quad \frac{p_\alpha}{\gamma_\alpha} - \frac{p_\beta}{\gamma_\beta} = \frac{p_\alpha^0}{\gamma_\alpha} - \frac{p_\beta^0}{\gamma_\beta}. \quad (214)$$

Przypomnijmy, że w mieszaninie dla stałej temperatury T i stałego ciśnienia p stan równowagi termodynamicznej jest wyznaczany przez minimum potencjału termodynamicznego, który nazywamy swobodną entalpią (funkcja energii swobodnej Gibbsa)

$$G = \sum_{\alpha=1}^A \mu_\alpha m_\alpha, \quad (215)$$

gdzie μ_α jest potencjałem chemicznym składnika α . Mamy wtedy w stanie równowagi

$$\left. \frac{\partial G}{\partial \mathfrak{R}} \right|_E = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\beta=1}^A \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial m_\beta} m_\alpha \frac{dm_\beta}{d\mathfrak{R}} \Big|_E + \sum_{\alpha=1}^A \mu_\alpha \frac{dm_\alpha}{d\mathfrak{R}} \Big|_E = 0. \quad (216)$$

W wyniku zastosowania związku Gibbsa-Duhema (??)

$$\sum_{\beta=1}^A \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial m_\beta} m_\beta = 0, \quad (217)$$

pierwszy człon znika. Otrzymujemy więc

$$\sum_{\alpha=1}^A \mu_\alpha \frac{dm_\alpha}{d\mathfrak{R}} \Big|_E = \mu_0 \sum_{\alpha=1}^A \mu_\alpha \Big|_E \gamma_\alpha M_\alpha = 0. \quad (218)$$

Jest to tzw. *prawo działania mas.* (prawo Guldburga i Waagego): Szybkość reakcji chemicznej jest proporcjonalna do efektywnego stężenia wszystkich uczestniczących w niej reagentów.

Prawo to pozwala określić \mathfrak{R} , a tym samym m_α w stanie równowagi termodynamicznej jako funkcje T i p . Wystarczy to do określenia całkowitego wyniku reakcji chemicznej, która przebiega pomiędzy zaburzeniem stanu w chwili t_0 i końcowym stanem równowagi termodynamicznej w chwili t , gdy reakcja ustaje.

Dla mieszaniny gazów idealnych potencjał chemiczny μ_α jest dany związkiem

$$\mu_\alpha = \frac{\partial G}{\partial m_\alpha} = g_\alpha - \frac{RT}{M_\alpha} \ln \frac{p}{p_\alpha}, \quad (219)$$

który wynika z (??). Podstawienie w (218) daje

$$\sum_{\alpha=1}^A \left[(z_\alpha + 1) \frac{RT}{M_\alpha} + (\alpha_\alpha - T\beta_\alpha) - (z_\alpha + 1) \frac{RT}{M_\alpha} \ln T \right] \gamma_\alpha M_\alpha = -RT \sum_{\alpha=1}^A \gamma_\alpha \ln p_\alpha. \quad (220)$$

Zapiszemy ten związek w następującej postaci

$$\prod_{\alpha=1}^A (p_\alpha)^{\gamma_\alpha} = K_p(T), \quad (221)$$

gdzie

$$K_p(T) = T^{\sum_{\alpha=1}^A \gamma_\alpha (z_\alpha + 1)} \exp \left[- \sum_{\alpha=1}^A \left(\gamma_\alpha \frac{\alpha_\alpha - T\beta_\alpha}{RT/M_\alpha} + \gamma_\alpha (z_\alpha + 1) \right) \right], \quad (222)$$

jest tzw. stałą chemiczną, która jest wielkością stabelaryzowaną. Zauważmy, że wartość stałej chemicznej zależy, obok temperatury T , od stałych energetycznych α_α i entropijnych β_α , które w rozważanych poprzednio związkach termodynamicznych nie odgrywały żadnej roli. Odzwierciedlają one wpływ wiązań chemicznych na szybkość reakcji. Związek (221) jest jednym z równań układu, określającego ilościowo reakcję chemiczną. Składa się on z równań bilansu masy, prawa Daltona (uproszczona zasada zachowania pędu) i prawa działania mas (warunek równowagi termodynamicznej)

$$\frac{p_\alpha}{\gamma_\alpha} - \frac{p_\beta}{\gamma_\beta} = \frac{p_\alpha^0}{\gamma_\alpha} - \frac{p_\beta^0}{\gamma_\beta}, \quad p = \sum_{\alpha=1}^A p_\alpha, \quad (223)$$

$$\prod_{\alpha=1}^A (p_\alpha)^{\gamma_\alpha} = K_p(T).$$

Poniżej przedstawiamy dwa przykłady analizy tego układu.

Stałą chemiczną $K_p(T)$ można również powiązać z szybkością reakcji λ , a raczej jej wartością średnią $\mathfrak{R} = \tau A = \int_{t_0}^t \lambda V dt$. Pokażemy ten związek dla tzw. mieszaniny stechiometrycznej.

Rozpatrzmy pojedynczą reakcję chemiczną opisywaną przez następujące równanie bilansu masy

$$\gamma_1 S_1 + \dots + \gamma_m S_m - \gamma_{m+1} S_{m+1} - \gamma_A S_A = 0, \quad (224)$$

gdzie m substratów jest w chwili początkowej w takim stosunku, jak ich współczynniki stechiometryczne, a $A - m$ produktów w tej chwili początkowej jeszcze nie występuje

$$\frac{N_1^0}{\gamma_1} = \dots = \frac{N_m^0}{\gamma_m}, \quad N_{m+1}^0 = \dots = N_A^0 = 0. \quad (225)$$

Taka mieszanina jest nazywana *stechiometryczną*.

Z równań bilansu masy (213) wynika

$$\frac{N_1}{\gamma_1} = \dots = \frac{N_m}{\gamma_m}, \quad \frac{N_{m+1}}{\gamma_{m+1}} = \dots = \frac{N_A}{\gamma_A}. \quad (226)$$

Te związki określają stosunki ciśnień parcjalnych dla substratów (227)₁ i produktów (227)₂

$$\begin{aligned} \frac{p_1}{p} &= \frac{N_1}{N} = \gamma_1 \frac{\frac{N_1}{\gamma_1}}{\frac{N_1}{\gamma_1} \Gamma_m + \frac{N_{m+1}}{\gamma_{m+1}} \Gamma_{A-m}}, \quad \text{itd.}, \quad \Gamma_m = \sum_{\beta=1}^m \gamma_\beta, \quad \Gamma_{A-m} = \sum_{\beta=m+1}^A \gamma_\beta, \\ \frac{p_{m+1}}{p} &= \frac{N_{m+1}}{N} = \gamma_{m+1} \frac{\frac{N_{m+1}}{\gamma_{m+1}}}{\frac{N_1}{\gamma_1} \Gamma_m + \frac{N_{m+1}}{\gamma_{m+1}} \Gamma_{A-m}}, \quad \text{itd.} \end{aligned} \quad (227)$$

Przyjmijmy, że w chwili początkowej $N_1^0 = \gamma_1 A$, gdzie A jest liczbą Avogadro. Wtedy (211) daje

$$\frac{N_1}{\gamma_1} = \frac{N_1^0}{\gamma_1} - \tau A = (1 - \tau) A, \quad \frac{N_{m+1}}{\gamma_{m+1}} = \tau A. \quad (228)$$

Wykorzystując (226) i podstawiając do (227) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \frac{p_\alpha}{\gamma_\alpha p} &= \frac{1 - \tau}{\Gamma_m + (\Gamma_{A-m} - \Gamma_m) \tau}, \quad \alpha = 1, \dots, m, \\ \frac{p_\alpha}{\gamma_\alpha p} &= \frac{\tau}{\Gamma_m + (\Gamma_{A-m} - \Gamma_m) \tau}, \quad \alpha = m + 1, \dots, A. \end{aligned} \quad (229)$$

Podstawienie tych zależności w prawie działania mas (221) prowadzi do wyniku

$$K_p(T) = \frac{\prod_{\beta=1}^m (\gamma_\beta)^{\gamma_\beta}}{A} \frac{(1 - \tau)^{\Gamma_m}}{\tau^{\Gamma_{A-m}}} \left(\frac{p}{\Gamma_m + (\Gamma_{A-m} - \Gamma_m) \tau} \right)^{\Gamma_m - \Gamma_{A-m}}. \quad (230)$$

Jest to zależność pomiędzy stałą chemiczną i szybkością reakcji dla różnych ciśnień p . Aby zrozumieć jej rolę rozpatrzmy następujący prosty przykład reakcji chemicznej



Mamy tu

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= 2, \quad \gamma_2 = 2, \quad \gamma_3 = 1, \\ \Gamma_m &= 2, \quad \Gamma_{A-m} = 3, \\ K_p(T) &= \frac{2^2}{2^2 1^1} \frac{(1 - \tau)^2 (2 + \tau)}{\tau^3 p} \approx \frac{2}{p \tau^3}, \quad \text{dla } \tau \ll 1, \end{aligned} \quad (232)$$

tzn.

$$\tau \approx \sqrt[3]{\frac{2}{p K_p}}. \quad (233)$$

Oznacza to, że rozpad CO_2 jest wolniejszy przy podwyższonym ciśnieniu. Powróćmy dalej do tego przykładu.

Przechodzimy do dwóch przykładów wykorzystania układu równań (223).

1. Pierwszy przykład jest uproszczonym opisem syntezy amoniaku, zaproponowanej przez Habera i Boscha. Reakcja chemiczna zachodzi przy ustalonej temperaturze T i ciśnieniu p i ma postać

$$N_2 + 3H_2 - 2NH_3 = 0, \quad (234)$$

i to równanie mówi nam, że, powiedzmy, jeden mol azotu cząsteczkowego $N_{N_2}^0 = A$ (=28 g) w połączeniu z trzema molami wodoru cząsteczkowego $N_{H_2}^0 = 3A$ (=6 g) tworzy dwa mole amoniaku. Równania bilansu masy mają postać

$$\begin{aligned} N_{N_2} + \frac{N_{NH_3}}{2} &= A, & \frac{N_{H_2}}{3} + \frac{N_{NH_3}}{2} &= A & \Rightarrow & \\ \Rightarrow p_{N_2} + \frac{p_{NH_3}}{2} &= \frac{AkT}{V}, & \frac{p_{H_2}}{3} + \frac{p_{NH_3}}{2} &= \frac{AkT}{V}. & & \end{aligned} \quad (235)$$

Prawo Daltona ma postać

$$p = p_{N_2} + p_{H_2} + p_{NH_3}. \quad (236)$$

Prawo działania mas jest następujące

$$\frac{p_{N_2} p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2} = K_p(T). \quad (237)$$

Z powyższych czterech równań należy określić p_{N_2} , p_{H_2} , p_{NH_3} i V . Po eliminacji otrzymujemy następujące równanie dla p_{NH_3}

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{3}{4} \right)^2 (p - p_{NH_3})^2 = p_{NH_3} \sqrt{K_p(T)}. \quad (238)$$

Zamiast podawać stałą chemiczną dla tej reakcji założmy, że w temperaturze $T = 298^0K$ i pod ciśnieniem $p = 200$ bar ilość amoniaku, wytworzona w tej reakcji jest znana i daje $p_{NH_3}/p = 0.02$. Wtedy równanie (238) określa stałą chemiczną dla tej temperatury. Otrzymujemy

$$K_p(T = 298^0K) = 9,73 \cdot 10^6 \text{ (bar)}^2. \quad (239)$$

Dla tej samej temperatury, ale przy ciśnieniu $p = 300$ bar równanie (238) prowadzi do następującego ciśnienia amoniaku: $p_{NH_3}/p = 0.03$, czyli ten wzrost ciśnienia powiększa zawartość amoniaku w mieszaninie o 50%.

2. W drugim przykładzie określimy rozpad dwutlenku węgla na skutek wzrostu temperatury. Reakcja jest opisana równaniem

$$CO_2 - CO - \frac{1}{2}O_2 = 0. \quad (240)$$

Założmy, że opisujemy rozpad jednego mola dwutlenku węgla. Równania mają wtedy postać

$$\begin{aligned} p_{CO} - p_{O_2} &= 0, & p_{CO_2} + p_{CO} &= \frac{AkT}{V}, \\ p &= p_{CO_2} + p_{CO} + p_{O_2}, \\ \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}\sqrt{p_{O_2}}} &= K_p(T). \end{aligned} \quad (241)$$

Eliminacja p_{O_2} , p_{CO_2} i V z tych równań prowadzi do następującego kubicznego równania dla $\sqrt{p_{CO}/p}$

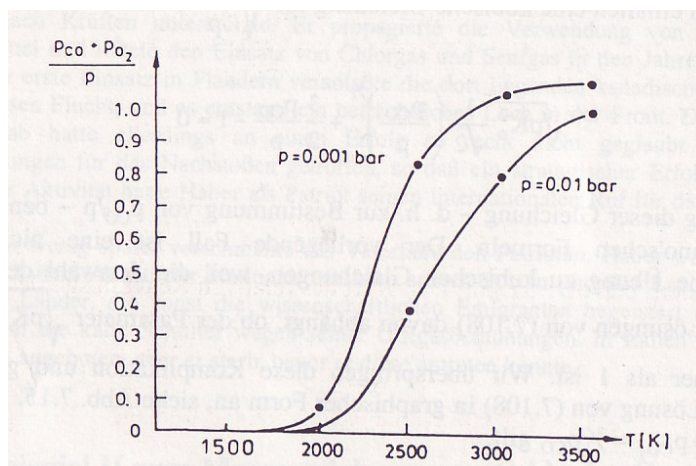
$$\sqrt{pK_p^2} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{p_{CO}}{p} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \frac{p_{CO}}{p} - 1 = 0. \quad (242)$$

Równanie to można rozwiązać numerycznie dla różnych wartości stałej chemicznej, które podane są w Tabeli.

Tabela: Stała chemiczna dla reakcji $CO + 0.5O_2 = CO_2$ (wg. Ingo Müllera).

temperatura $^{\circ}K$	$\log K_p$
298,15	45,0437
500	25,0054
1000	10,1991
1500	5,2944
1750	3,9021
2000	2,8633
2500	1,4203
3000	0,5065
3500	-0,2012

Wynik analizy numerycznej przedstawiono na Rys. 19 dla dwóch wartości ciśnienia: 0.001 bar i 0.01 bar. Na osi pionowej naniesiono udział objętościowy produktów rozpadu $(p_{CO} + p_{O_2})/p \equiv 3p_{CO}/2p$. Jak widać, ten mechanizm powstawania tlenku węgla z dwutlenku węgla zaczyna być istotny dopiero we względnie wysokich temperaturach.



Rys. 19: Reakcja rozpadu CO_2 na CO i O_2 dla różnych temperatur

Ostatnie zagadnienie, związane z reakcjami chemicznymi jest związane z ciepłem reakcji. Ten problem odgrywa szczególnie ważną rolę w pożarnictwie. Przystępujemy do omówienia jego głównych aspektów teoretycznych.

Ciepło, konieczne do przebiegu reakcji chemicznej obliczamy z zasady zachowania energii (??). Równanie to, napisane dla procesu pomiędzy stanem początkowym i końcowym możemy dla gazów i cieczy napisać w dwóch równoważnych postaciach

$$\begin{aligned} E_{kon} - E_{pocz} &= Q_V + p(V_{kon} - V_{pocz}), \\ H_{kon} - H_{pocz} &= Q_p - V(p_{kon} - p_{pocz}), \end{aligned} \quad (243)$$

gdzie $H = E + pV$ jest entalpią. Pierwsza postać jest dogodna w procesach izochorycznych i określa ciepło reakcji Q_V , a druga w przypadku procesów izobarycznych i określa ciepło reakcji Q_p . W postaci lokalnej obliczenia przebiegają tak, jak w przypadku przemian fazowych (por. (??)).

Rozpatrzmy jako przykład syntezę wody w procesie izobarycznym



Entalpie właściwe są zadane związkami

$$\begin{aligned} h_{H_2} &= \frac{7}{2} \frac{R}{M_{H_2}} (T - T_R) + \alpha_{H_2}, \\ h_{O_2} &= \frac{7}{2} \frac{R}{M_{O_2}} (T - T_R) + \alpha_{O_2}, \\ h_{H_2O} &= c_p (T - T_R) + \alpha_{H_2O}, \end{aligned} \quad (245)$$

jeśli powstaje para wodna. W przeciwnym wypadku trzeba uwzględnić zmiany ciśnienia. Jak widać, określenie ciepła reakcji wymaga znajomości stałych α_{H_2} , α_{O_2} , α_{H_2O} . Te z kolei można wyznaczyć ze stałych chemicznych.

Określenie ciepła spalania ciał stałych wymaga bardziej skomplikowanych rozważań termodynamicznych. W zastosowaniach budowlanych wyznacza się je eksperymentalnie.

Powyższe rozważania pomijają wpływ dyfuzji. Poza tym określenie wzrostu temperatury na skutek spalania wymaga rozwiązania lokalnego w czasie równania bilansu energii. W ramach ogólnej makroskopowej teorii mieszynin R. Bowen skonstruował w 1968 model mieszanki dyfundującej i reagującej chemicznie, które zawiera równanie bilansu energii. Nie będziemy się tym problemem zajmować w tych notatkach.

4.3 Charakterystyka pożarowa materiałów budowlanych

Reakcja materiałów budowlanych na podwyższone temperatury jest związana nie tylko z ich własnościami chemicznymi i sposobem reakcji chemicznej z tlenem, ale również z charakterem elementu budowlanego, do którego ten materiał został zurzyty. W szczególności podwyższone temperatury mogą spowodować powstanie istotnych naprężeń termicznych, które z kolei wynikają z rozszerzalności termicznej materiałów, jak również istotne zmiany w deformacji elementów, wynikające z zależności własności mechanicznych materiałów (np. modułu sprężystości lub granicy plastyczności) od temperatury.

Poniżej wymieniamy podstawowe cechy pożarowe wybranych materiałów³.

Wyroby ceramiczne

Ze względu na technologię ich wytwarzania materiały te cechuje duża odporność na działanie ognia. W wysokich temperaturach mogą jednak powstać pęknięcia spowodowane naprężeniami termicznymi. Takie szczeliny powietrzne nie obniżają w istotny sposób własności izolacyjnych tych materiałów ze względu na złe przewodnictwo cieplne powietrza. Zachowanie się w ogniu wyrobów ceramicznych jest lepsze niż materiałów kamiennych.

Szkło

³wg. P. Kamiński, *Charakterystyka pożarowa materiałów stosowanych w budownictwie - cz. II*, www.muratorplus.pl, 2007 (?).

Niezależnie od postaci (szkło taflowe płaskie walcowane i ciągnięte, zespolone, cegły, pustaki, luksfery) szkło zaczyna mięknąć w temperaturach 500-600⁰C, a w temperaturze 900-1000⁰C topi się. Specjalne szkło borowo-krzemowe nie ma tych wad, ale jest zbyt drogie do powszechnego stosowania w budownictwie. Z tych powodów szkło nie powinno być stosowane w elementach budowlanych stanowiących oddzielenie pożarowe. Dotyczy to również szkła zbrojonego siatkami, gdyż, mimo, że przy spękaniu termicznym nie rozpada się na kawałki, przewodzi dobrze ciepło ($\lambda = 0,65 \text{ kcal/m}\cdot\text{h}\cdot\text{0}^{\circ}\text{C}$) i powoduje istotne efekty nagrzewania przez promieniowanie. Wełna szklana nie pali się, ale topi się również w temperaturze ok. 500⁰C.

Zaprawy budowlane

– **wapienne:** w ogniu wykazują niską wytrzymałość, bowiem zawarty w nich wodorotlenek wapniowy ulega rozkładowi w temperaturze 500⁰C na tlenek wapnia i wodę. Tynk wapienny pęka i odpada dużymi płatami.

– **cementowe:** mają podobne wady, ale z czasem zmniejsza się zawartość niezwiązanej wody i jakość ogniowa poprawia się. Najlepsze są zaprawy z cementu glinowego.

– **cementowo-wapienne:** posiadają podobne wady, jak powyżej.

– **gipsowe:** w warunkach pożaru tworzywa gipsowe wykazują dużą wytrzymałość. Rozkład termiczny gipsu dwuwodnego ma jedynie charakter powierzchniowy. Znaczna część pochłoniętego ciepła zostaje zurzyta na odparowanie wody krystalizacyjnej, co chroni elementy przed wzrostem temperatury. Jest to proces powolny. Elementy konstrukcji budowlanych osłonięte tynkiem gipsowym lub wyłożone suchymi tynkami gipsowymi uzyskują znaczną odporność ogniową:

1. beton wiórowo-gipsowy: 3” (76,2 mm) – 6 godzin odporności ogniowej, 2” (50,8 mm) – 4 godziny odporności ogniowej,

2. bloki gipsowe pełne: 3” – 6 godzin odporności ogniowej, 2” – 4 godziny odporności ogniowej,

3. bloki pustakowe: 3” – 4 godziny odporności ogniowej,

4. tynk na siatce metalowej: 3” – 1 godzina odporności ogniowej,

5. tynk gipsowy na suchym tynku V₂” (12,77 mm) – 2 godziny odporności ogniowej,

6. tynk gipsowo-wermikulitowy na siatce metalowej 1” – 2 godziny odporności ogniowej,

7. tynk gipsowo-wermikulitowy wzmocniony siatką metalową na suchym tynku 1,5” – 4 godziny odporności ogniowej.

Beton: wytrzymałość betonów na działanie ognia jest taka, jak i zapraw cementowych. Wytrzymałość elementów budowlanych po ich ogrzaniu do 500⁰C spada o jedną czwartą, a przy 650⁰C o połowę. Mimo stosunkowo wysokiej przewodności cieplnej betonu ($\lambda \sim 0,30 - 1,35 \text{ kcal/m}\cdot\text{h}\cdot\text{0}^{\circ}\text{C}$) temperatura krytyczna 500⁰C jest osiągnięta w większości wypadków przez zewnętrzne warstwy. Na skutek tego elementy budowlane betonowe i żelbetowe zachowują po pożarze dostateczną wytrzymałość nośną.

Stal budowlana: stal jest materiałem niepalnym. Praktycznie stal, której temperatura nie przekroczyła 800⁰C ulega zmianom odwracalnym. Przy wyższych temperaturach pojawiają się deformacje trwałe (np. pęknięcia hartownicze), rekrytalizacja, osiadanie podciągów, wyboczenie słupów i wybrzuszenie blach. Dla oceny zachowania się stali w warunkach pożarowych nie tyle jest istotna jej wytrzymałość na rozciąganie, ile granica plastyczności, przy której należy się liczyć ze znacznymi i trwałymi deformacjami. Nośność stali walcowej obniża się w temperaturze 600⁰C o 25-30%. Dlatego też niezbędne jest, żeby elementy konstrukcyjne ze stali, a przynajmniej te, od których uzależniona jest

stateczność budowli, były chronione przed niedopuszczalnym nagrzewaniem odpowiednio grubymi okładzinami lub innym materiałami ochronnymi, np. farbami pęczniejącymi. Szczególnie wrażliwe na działanie wysokich temperatur są elementy budowlane z betonu wstępnie sprężonego, w których występuje utrata sprężenia już przy temperaturach 200-300°C.

Drewno: jest zaliczane do materiałów palnych. Proces zwęglania następuje średnio z szybkością 4 cm na godzinę i zależy od gatunku. Szybkość rośnie w następującym uszeregowaniu: buk, brzoza, sosna, świerk. Drewno zapala się w temperaturze 150-170°C.

Płyty drewnopochodne: należą do grupy materiałów palnych. Bardzo groźne jest zjawisko bardzo szybkiego rozszerzania się płomieni po powierzchni płyt palnych.

Trocinobeton: zaliczany jest do materiałów niepalnych.

Obciążenie ogniowe określa ilość energii, jaka może zostać uwolniona na skutek spalania w odniesieniu do jednostki powierzchni pomieszczenia, strefy pożarowej lub składowiska materiałów. W obliczeniach należy uwzględnić materiały palne składowane, wytwarzane przerabiane lub transportowane w sposób ciągły przez dany obszar. Do obliczania obciążenia ogniowego stosuje się wzór

$$Q_d = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^n Q_{cl}^i G_1^i, \quad (246)$$

gdzie n - liczba rodzajów materiałów palnych, znajdujących się w pomieszczeniu, strefie pożarowej lub składowisku, G_1 - masa poszczególnych materiałów, A - powierzchnia rzutu poziomego pomieszczeniu, strefie pożarowej lub składowisku, Q_{cl} - ciepło spalania poszczególnych materiałów na jednostkę masy. Przykładowe wartości ciepła spalania podano w Tablicy poniżej.

Tabela (wg. P. Kamiński): *Ciepłota spalania wybranych materiałów*

Rodzaj materiału	Q_{cl} [MJ/kg]	Rodzaj materiału	Q [MJ/kg]
aceton	31	acetylen	50
acetyloaminobenzen	31		
alkohole:	38	cetylowy	62
allilowy	32	etylowy	30
amyłowy benzyłowy	33	metylowy	23
butylowy	36	propylowy	34
		izopropylowy	31
aluminium (proszek, folie)	31	asfalt	40
bakelity	20	benzen	44
benzyna (średnio)	47	bitum	35
butan	46	butylen	49
celuloid	17	celuloza	18
drewno (wilgotn. do 12%)	18	drewno (wilgotn. ponad 12%)	15
dwusiarczek węgla	23	guma (średnio)	40
guma piankowa	37	koks	29
len (surowiec i wyroby)	15	linoleum	21
magnez	28	makaron	15
margaryna	31	masło	31
metan	57	nitrobenzen	25
oktan	48	opony gumowe	32
oleje:	44		
gazowe napęd., miner.	40	parafinowy	42
rycynowy	37	lniany	42
papier	16	pianka poliuretanowa (PU)	26
pleksiglas (PMN)	27	płyta wiórowa	18
poliamidy (PA)	29	polichlorek - wyroby plastyfik. (PCV)	25
Polichlorek winylu	21	poliester	31
poliester wzmacn. włóknem	21	polietylen i wyroby (PE)	42
polipropylen (PP)	43	polistyren i wyroby (PS)	42
poliuretany (PU)	25	poliwęglany (PC)	29
produkty naftowe (średnio)	44	propan	46
ropa naftowa	41	smary	41
smoła	35	szmaty (średnio)	19
tekstyli	19	tlenek węgla	10
tworzywa ABS	36	węgiel antracytowy	33
węgiel brunatny	22	węgiel drzewny	30
węgiel kamienny (średnio)	32		
żywica melaminowa	18	żywice karbamidowe	17

Przy obliczaniu obciążenia ogniowego nie bierze się pod uwagę: – materiałów palnych o zawartości wody ponad 60% lub zanurzonych w wodzie, – podłóg układanych na podłożu wykonanym z materiałów niepalnych, – stolarki budowlanej (okna, drzwi i klapy) osadzonej w elementach budowlanych wykonanych z materiałów niepalnych.

Poza tym redukuje się ilość materiału palnego, jeśli spełnione są następujące warunki. O 10% rzeczywistej masy w przypadkach:

- papier w rolach o średnicy co najmniej 0,5 m i długości co najmniej 1,0 m,
- papier w belach o wymiarach co najmniej 0,20 m×1,0 m×1,0 m,
- drewno okrągłe o średnicy co najmniej 0,2 m,
- węgiel kamienny i koks w pryzmach i zwałach o wysokości co najmniej 1,0 m,
- zboże, wysłodki buraczane itp. w stosach i pryzmach wysokości powyżej 1,0 m,
- płyty drewnopodobne, ułożone w stosy ściśle, bez przekładek, o wymiarach stosów 1,0 m×1,0 m×1,0 m,
- zboże w zasiekach i komorach wykonanych z materiałów niepalnych, mrożonki owocowo-warzywne w kartonach, workach papierowych, foliowych, itp.,
- przetwory owocowo-warzywne w puszkach, słoikach, butelkach, złożone w paletach drewnianych, w tym foliowanych,
- napoje niegazowane i gazowane na paletach drewnianych (w tym foliowanych), w skrzynkach drewnianych, plastikowych, kartonach, składowane jako wyrób gotowy.

O 20 % rzeczywistej masy w przypadkach:

- zboże, cukier, mąka, kasze itp. w workach, ułożonych w stosy, warstwy, itp.; ograniczenie to nie dotyczy nasion oleistych,
- papa smołowa i asfaltowa w rolkach,
- papier w procesach poligraficznych prasowany w ściśle ukształtowane paczki półproduktu (krudy) oraz jako produkt gotowy po obróbce introligatorskiej, w pełnopaletowych ładunkach o masie ponad 400 kg.

4.4 Wymagania ppoż dla budynków

W czasie projektowania budynku analizie z punktu widzenia zagrożenia pożarowego powinny być poddawane następujące czynniki:

- liczba kondygnacji budynku,
- wielkość stref pożarowych,
- obciążenie ogniowe,
- możliwość zwalczania pożaru,
- występowanie szczególnych niebezpieczeństw i trudności,
- skuteczność działania automatycznych instalacji gaśniczych,
- istnienie instalacji sygnalizacji pożarowej,
- działanie wyciągów do odprowadzania dymu i ciepła oraz występowanie klap dymowych.

Zgodnie z *Rozporządzeniem Ministra Spraw Wewnętrznych* z dnia 03.11.1992 (Dz. U. Nr. 92, poz.460 z dnia 10.12.1992 r.) budynki, ich części lub pomieszczenia ze względu na ich funkcję kwalifikuje się do **kategorii zagrożenia ludzi**:

ZL I – budynki użyteczności publicznej lub ich części, w których mogą przebywać ludzie w grupach ponad 50 osób,

ZL II – budynki lub ich części przeznaczone do użytku ludzi o ograniczonej zdolności poruszania się,

ZL III – szkoły, budynki biurowe, domy studenckie, internaty, hotele, ośrodki zdrowia, otwarte przychodnie lekarskie, sanatoria, lokale handlowo-usługowe, w których może przebywać do 50 osób, koszary, pomieszczenia ETO, zakłady karne i inne podobne,

ZL IV – budynki mieszkalne,

ZL V – archiwa, muzea i biblioteki.

Budynki mieszkalne, niezależnie od rodzaju zabudowy kwalifikuje się do kategorii zagrożenia ludzi ZL IV. Ta klasyfikacja oraz wysokość budynku (liczba kondygnacji) decydują o wymaganiach w zakresie odporności pożarowej, a tym samym o doborze materiałów pod względem palności, z jakich budynek może być zbudowany.

Odporność pożarowa budynków jest to umowny podział budynków na 5 klas, charakteryzujących budynki pod względem wymagań dla wyrobów budowlanych, stanowiących elementy składowe budynku. Klasy odporności pożarowej budynków oznaczone są literami A, B, C, D, E. Wymagania w zakresie odporności pożarowej budynków zestawiono w poniższej Tabeli.

Należy podkreślić, że wymagania w zakresie odporności pożarowej budynku nie precyzują jednoznacznie czasu, w jakim budynek nie powinien zostać zniszczony przez pożar. Klasa odporności pożarowej budynku narzuca wymagania w tym zakresie dla poszczególnych jego elementów.

Odporność ogniowa elementów budynku jest parametrem określającym w jednostkach czasu jego zdolność do spełnienia wymagań podczas pożaru. Element budowlany stanowi wyodrębnioną część konstrukcji budynku wraz ze stykami i połączeniami. Do elementów budynku zalicza się słupy, belki, stropy, ściany, sufity podwieszane, dachy, zamknięcia otworów itp.

Materiały ze względu na niepalność dzieli się na

– niepalne – materiały, które w zdefiniowanych warunkach badań nie ulegają procesowi spalania,

– palne – materiały, które nie zostały sklasyfikowane jako materiał niepalny.

Te ostatnie dzielą się na trzy stopnie palności:

– I stopień palności – materiał niezapalny,

– II stopień palności – materiał trudno zapalny,

– III stopień palności – materiał łatwo palny.

Tabela: Wymagana (minimalna) odporność pożarowa budynków

Klasa odporności	Budynki produkcyjne i magazynowe	Budynki zaliczane do kategorii zagrożenia ludzi ZL
A	budynki o max. obciążeniu ogniowym strefy poż. $\geq 4000 \text{ MJ/m}^2$	–
B	budynki o max. obciążeniu ogniowym strefy poż. ≥ 2000 i $\leq 4000 \text{ MJ/m}^2$ budynki (W) ²⁾ i (WW) ¹⁾ $\leq 2000 \text{ MJ/m}^2$	a) liczące powyżej 2 kondygn. kategorii: ZL I, ZL II, ZL V b) wysokie (W) ²⁾ i wysokościowe (WW) ¹⁾ c) wysokościowe (WW) ¹⁾ kat. ZL IV
C	budynki średniowysokie (SW) ³⁾ o max. obciążeniu ogniowym strefy poż. ≤ 2000 oraz budynki niskie (N) ⁴⁾ o max. obciążeniu ogniowym strefy poż. $\geq 2000 \text{ MJ/m}^2$ i $\leq 2000 \text{ MJ/m}^2$	a) 2-kondygnacyjne kategorii: ZL I, ZL II, ZL V b) powyżej 2 kondygnacji niskie i średniowysokie kat. ZL III c) powyżej 3 kondygnacji niskie średniowysokie i wysokie kat. ZL IV
D	budynki niskie (N) ⁴⁾ o max. obciążeniu ogniowym strefy poż. $\leq 1000 \text{ MJ/m}^2$	a) jednokondygnacyjne kat. ZL II b) do 2 kondygnacji kat. ZL III c) 3-kondygnacje kat. ZL IV
E	budynki jednorodzinne o max. obciążeniu ogniowym strefy poż. $\leq 500 \text{ MJ/m}^2$	a) jednokondygnacyjne z elementów nie rozprzestr. ognia kat. ZL V b) do 2 kondygnacji kat. ZL IV

¹⁾ wysokościowy (WW) – oznacza budynek powyżej 55 m nad poziom terenu,

²⁾ wysoki (W) – oznacza budynek o wysokości od 25 do 55 m włącznie nad poziomem terenu,

³⁾ średniowysoki (SW) – oznacza budynek o wysokości od 12 do 25 m włącznie nad poziomem terenu,

⁴⁾ niski (N) – oznacza budynek o wysokości do 12 m nad poz. terenu, w tym bud. mieszk. do 4 kondygnacji włącznie.

Uwaga 1: Liczba kondygnacji nie obejmuje tutaj: piwnic, suterenu, antresoli oraz poddaszy nieużytkowych

Uwaga 2: Wymagania dotyczące klasy odporności pożarowej budynków nie dotyczą budynków mieszkalnych o wysokości do 3 kondygnacji w zabudowie jednorodzinnej, zagrodowej, w gospodarstwach leśnych.

Tabela: Odporność ogniowa elementów budynku w zależności od wymaganej klasy odporności pożarowej (minimalna odporność ogniowa i rozprzestrzenianie ognia)

Klasa odporn. pożar. bud.	Główna konstr. nośna	Rozp. ognia	Stropy	Rozp. ognia	Ścianki dział. Ścianki osłon.	Rozp. ognia	Dachy ¹⁾ Tarasy	Rozp. ognia
A	240 min	NRO	120 min	NRO	60 min ²⁾	NRO	30 min	NRO
B	120 min	NRO	60 min	NRO	30 min ²⁾	NRO	30 min	NRO
C	60 min	NRO	60 min	NRO	15 min ²⁾	NRO	15 min	NRO
D	30 min	NRO	30 min	NRO	(-)	SRO ³⁾	(-)	SRO ³⁾
E	(-)	SRO	(-)	SRO	(-)	SRO	(-)	SRO

Oznaczenia: NRO – nierozprzestrzeniające ognia, SRO – słabo rozprzestrzeniające ogień, (-) – nie stawia się wymagań.

¹⁾ Wymagania odporności ogniowej nie dotyczą naświetli dachowych, świetlików i okien połudowych, jeśli zastosowano je na powierzchni nie większej, niż 20% powierzchni połaci dachu

²⁾ Dla komór zsyków na odpadki – 60 min, drzwi – 30 min.

³⁾ Dla budynków kategorii ZL II jest wymagane NRO.

Należy dodać, że zarówno oznaczenia klas odporności pożarowej, jak i odporności ogniowe poszczególnych elementów budynku różnią się w różnych krajach. Motywacją dla różnicy w wymaganiach jest głównie czynnik kosztów – wraz ze wzrostem klasy rośnie znacznie koszt inwestycji. Dla poszczególnych elementów, takich jak drzwi lub okna różnica w kosztach może być nawet pięciokrotna.

Specjalne przepisy określają warunki dla dróg pożarowych i ewakuacyjnych. Nie będziemy ich tutaj cytować (por. Rozporządzenia Ministra Spraw Wewnętrznych w Dziennikach Ustaw z 1992, 1998 i 1999 r.).

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	μ	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/s²m)*

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/s²)*

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·m²/s²)*

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