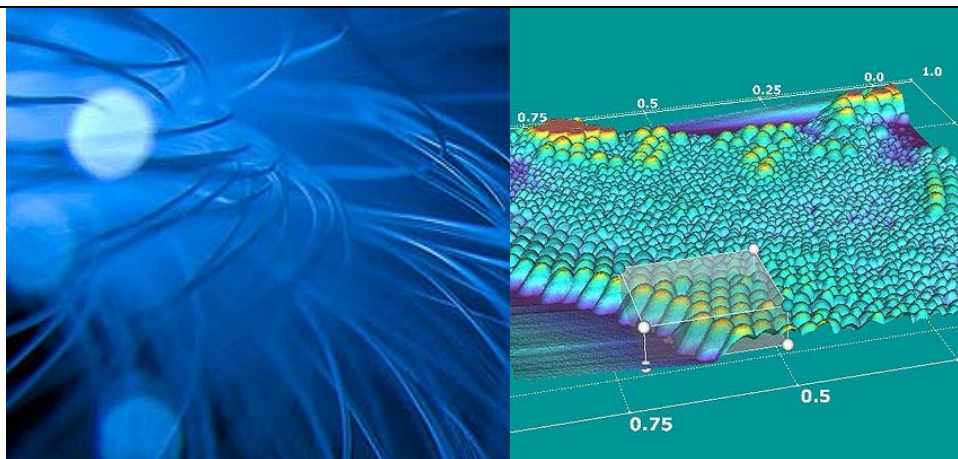
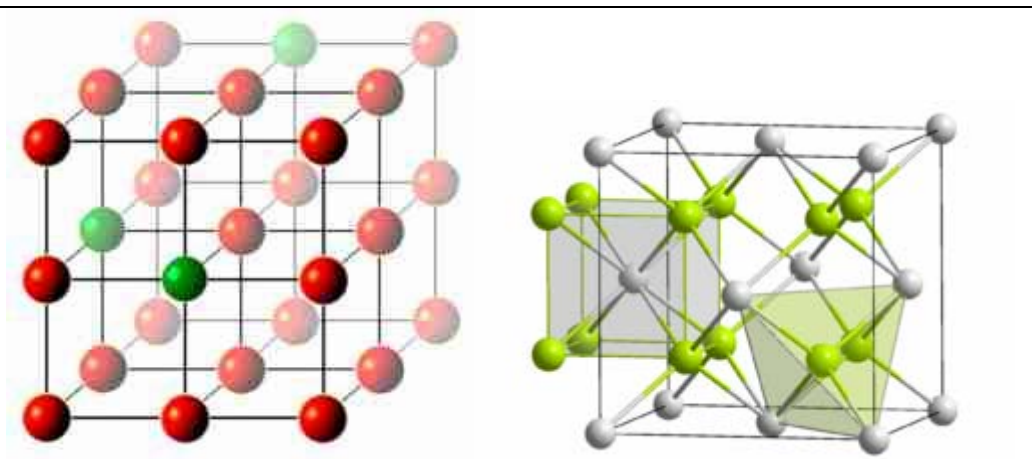


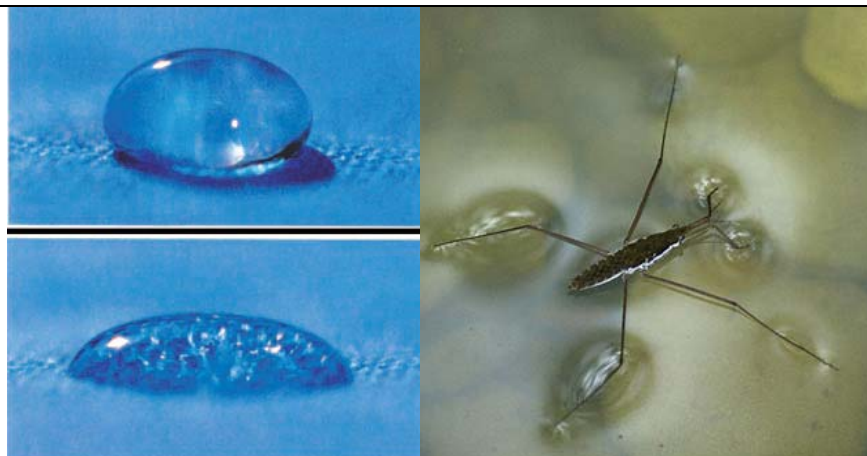
WŁASNOŚCI CIAŁ STAŁYCH I CIECZY



Polimery



Sieć krystaliczna



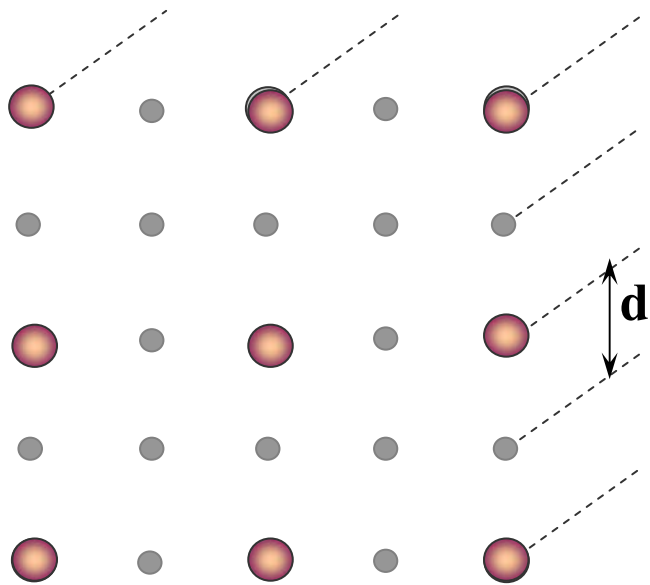
Napięcie powierzchniowe



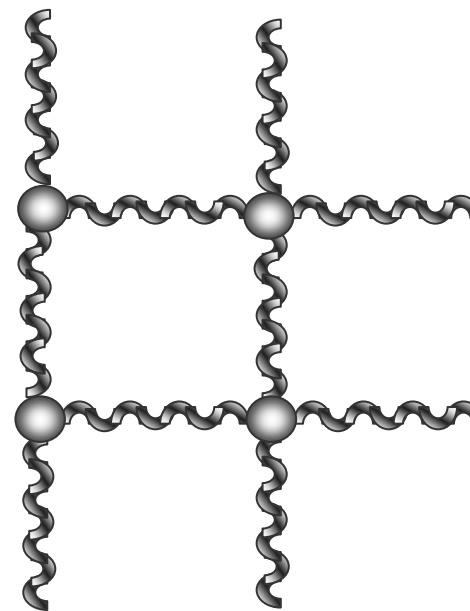
Dyfuzja

BUDOWA CIAŁ STAŁYCH

- Ciała krystaliczne (kryształy): monokryształy, polikryształy
- Ciała amorficzne (bezpostaciowe)
- Polimery



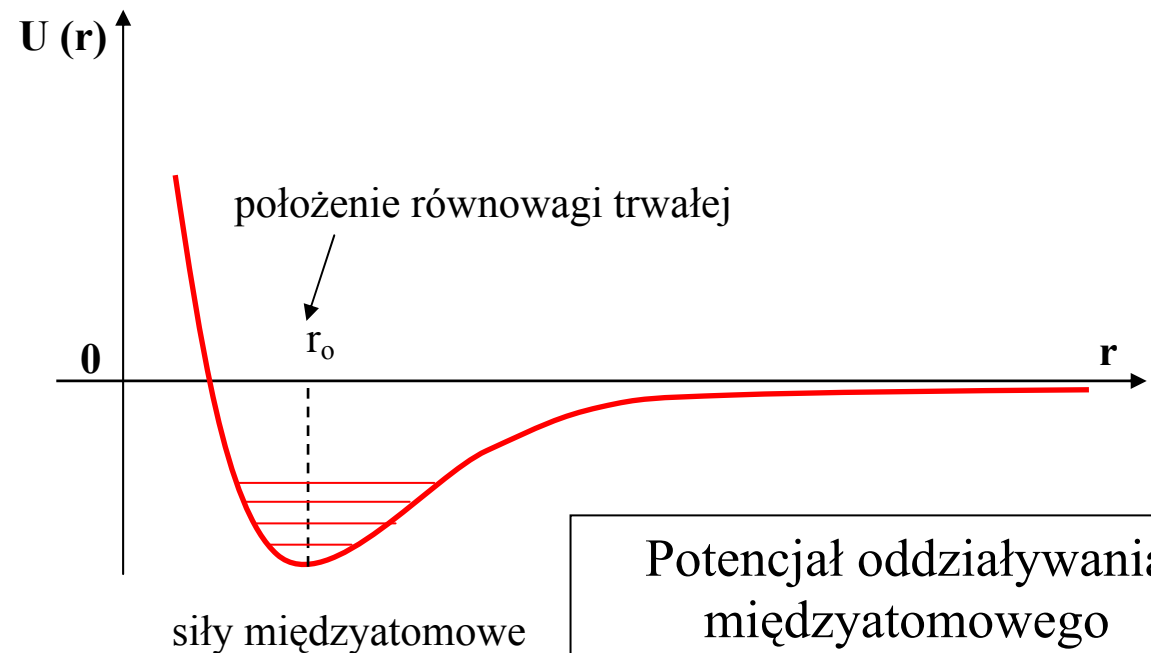
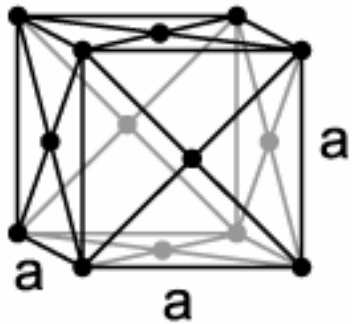
struktura przestrzenna



drgania sprzężone atomów

STRUKTURA PRZESTRZENNA KRYSZTAŁU I DRGANIA ATOMÓW

- Stała sieci $d \sim 10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ \AA}$
- Drgania sprzężone atomów (drżania cieplne), amplituda drgań jest mniejsza od stałej sieciowej:
Amplituda drgań $\sim 10^{-11} \text{ m}$, Częstość drgań $\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (ultradźwięki $\sim 10^7 \text{ s}^{-1}$)
- Na podstawie modelu drgań cieplnych atomów w sieci krystalicznej wyjaśnić można makroskopowe własności krysztalów: rozszerzalność cieplną, przewodnictwo cieplne, opór elektryczny, własności optyczne.
- Siły międzyatomowe



DRGANIA SPRZEŻONE ATOMÓW \Leftrightarrow FALE CIEPLNE, SPRĘŻYSTE

- Drgania sprzężone atomów powodują, że w kryształach rozchodzą się sprężyste fale cieplne
- Funkcja rozkładu częstości drgań atomów w sieci krystalicznej, w objętości V kryształu

$$g(\nu)d\nu = 3V \frac{4\pi\nu^2}{\nu^3} d\nu$$

$$\nu \sim 5 \cdot 10^3 \text{ m/s}$$

prędkość fazowa fali cieplnej

$$\nu_{\min} \sim 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$$

najmniejsza obserwowana częstość drgań

$$\nu_{\max} = \nu_D \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

maksymalna obserwowana częstość drgań tzw. częstość Debye'a

FONONY

Atom drgający w sieci stanowi oscylator harmoniczny, którego stany energii drgań podlegają kwantowaniu. Kwantem energii drgań (kwantem energii fali cieplnej) jest **fonon** (nie mylić z fotonem!). **Fonony (quasi – cząstki)** – istnieją tylko wtedy, gdy istnieje sieć

- Energia kwantowego oscylatora harmonicznego: $E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu \quad n = 0,1,2,\dots$
- Energia fononu $E = h\nu$, h – stała Plancka = $6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s
- Fala sprężysta (cieplna) w kryształe przedstawia sobą zbiór fononów przemieszczających się z prędkością fali.

Średnia energia fononu

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$$

Średnia liczba fononów o danej energii

$$f(E) = \langle E \rangle / h\nu = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$$

T – temperatura kryształu, k – stała Boltzmannna

ENERGIA WEWNĘTRZNA I CIEPŁO WŁAŚCIWE KRYSTAŁÓW

- Energię wewnętrzną kryształu = energia sieci

$$U = \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} \langle E \rangle g(\nu) d\nu$$
$$U = \int_0^{\nu_D} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \frac{12\pi\nu^2}{\nu^3} V d\nu$$

- **Temperatura Debye'a kryształu Θ**

Graniczna wartość temperatury poniżej której przejawia się kwantowy charakter drgań cieplnych w kryształach. Powyżej temperatury Debye'a $T > \Theta$ dozwolone są wszystkie częstotliwości drgań.

Warunek na Θ : (ν_D – częstość Debye'a, k – stała Boltzmannna)

$$k\Theta = h\nu_D \Rightarrow \Theta = \frac{h\nu_D}{k}$$

Temperatury wysokie $T \gg \Theta$ ($kT \gg h\nu_D$)

- Atomy w kryształach można traktować jak gaz doskonały o sześciu stopniach swobody

$U = 3RT$ - energia wewnętrzna 1 mola kryształu, R – uniwersalna stała gazowa

- **Prawo Dulonga i Petita:** Właściwe ciepło molowe kryształu nie zależy od temperatury.

$$C_v = \frac{dU}{dT} = 3R$$

Właściwe ciepło molowe kryształu nie zależy od temperatury

- Koncentracja fononów

$$n_f = \frac{9}{2} n \frac{T}{\Theta}, \quad n - \text{koncentracja atomów}$$

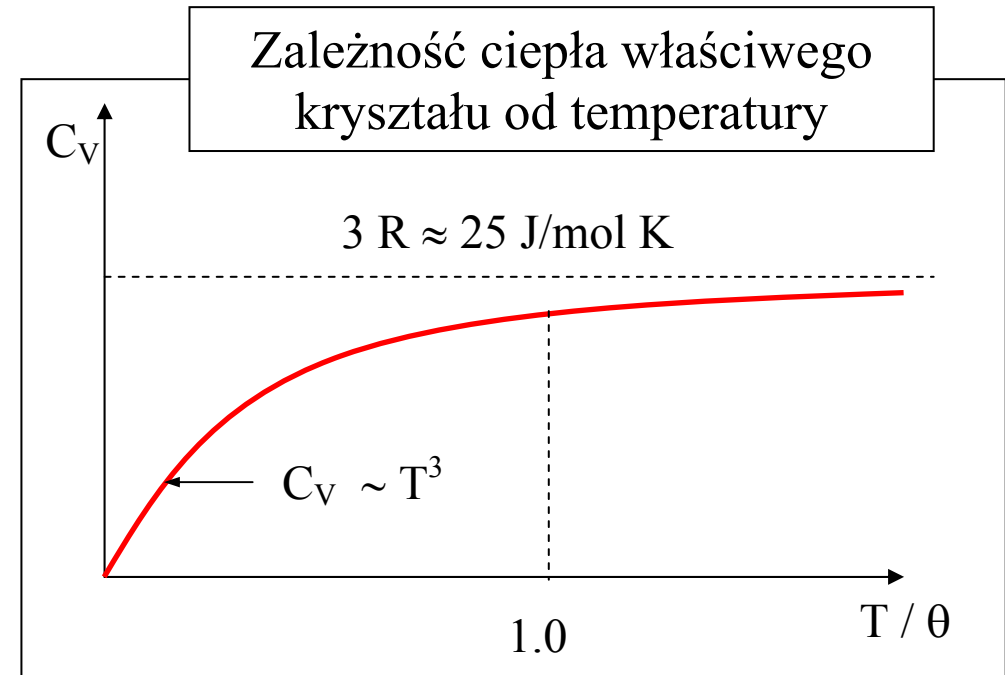
Temperatury niskie $T \ll \Theta$

- Energia wewnętrzna 1 mola kryształu

$$U = \frac{3\pi^4}{5} N_A k \Theta \left(\frac{T}{\Theta} \right)^4, \quad N_A - \text{stała Avogadro}$$

- Molowe ciepło właściwe kryształu,

wzór Debye'a $C_V = \frac{12\pi^4}{5} N_A k \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3$



Ciepło właściwe kryształu zależy silnie od temperatury

- Koncentracja fononów: $n_f = 3\pi^2 n \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3$
- Temperatury Debye'a różnych kryształów

Kryształ	Fe	Si	NaCl	Diament
Θ [K]	460	630	280	2050

ROZSZERZALNOŚĆ CIEPLNA CIAŁ STAŁYCH

- Zmiana rozmiarów liniowych ciała z temperaturą np. zmiana długości pręta

$$l = l_0 [1 + \alpha(T_0 - T)] \Rightarrow \alpha = \frac{1}{l_0} \frac{\Delta l}{\Delta T} = \text{const}$$

α - współczynnik rozszerzalności cieplnej (względna zmiana długości przypadająca na zmianę temperatury o 1 stopień



- W miarę wzrostu temperatury kryształu rośnie energia drgań atomów i ich amplituda drgań – wychylenie z położenia równowagi. Wskutek tego zwiększają się odległości międzyatomowe.

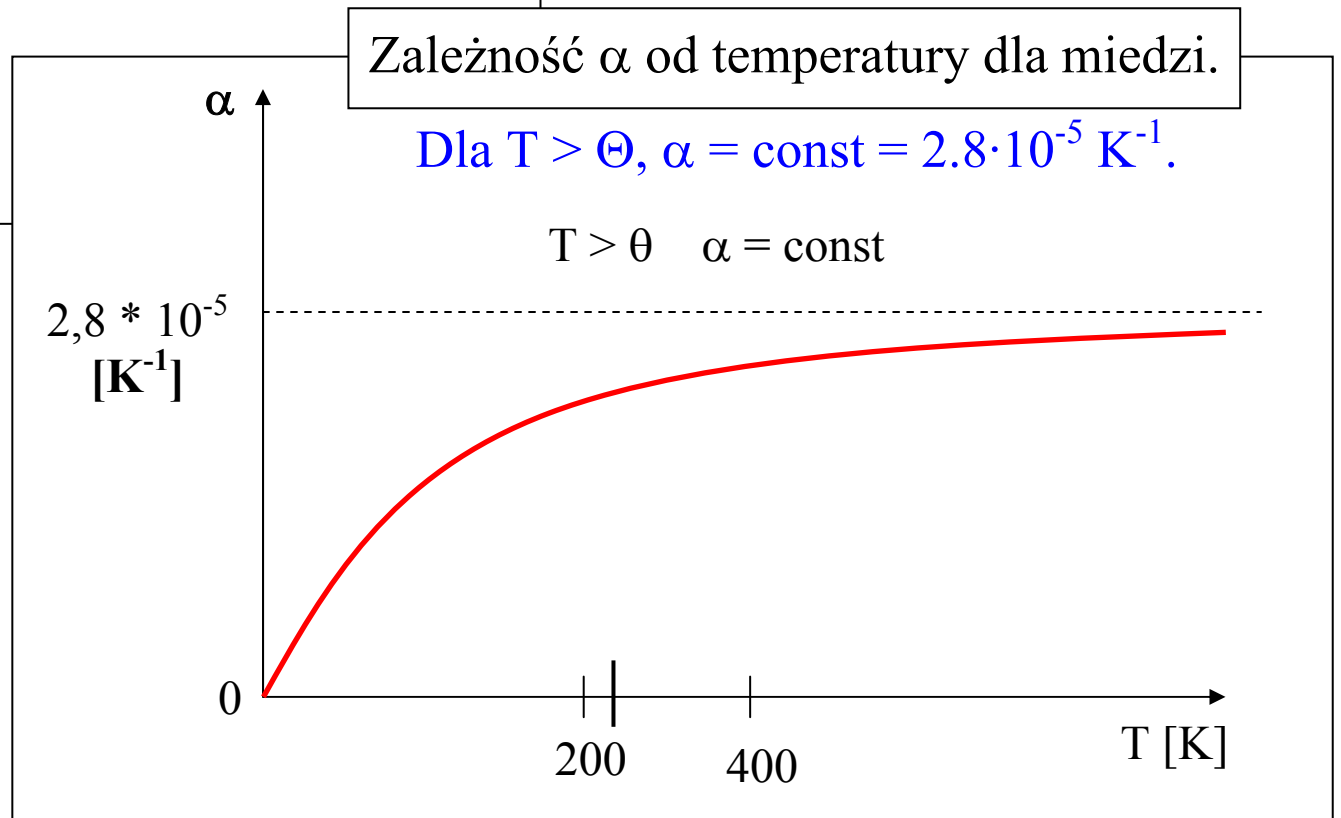
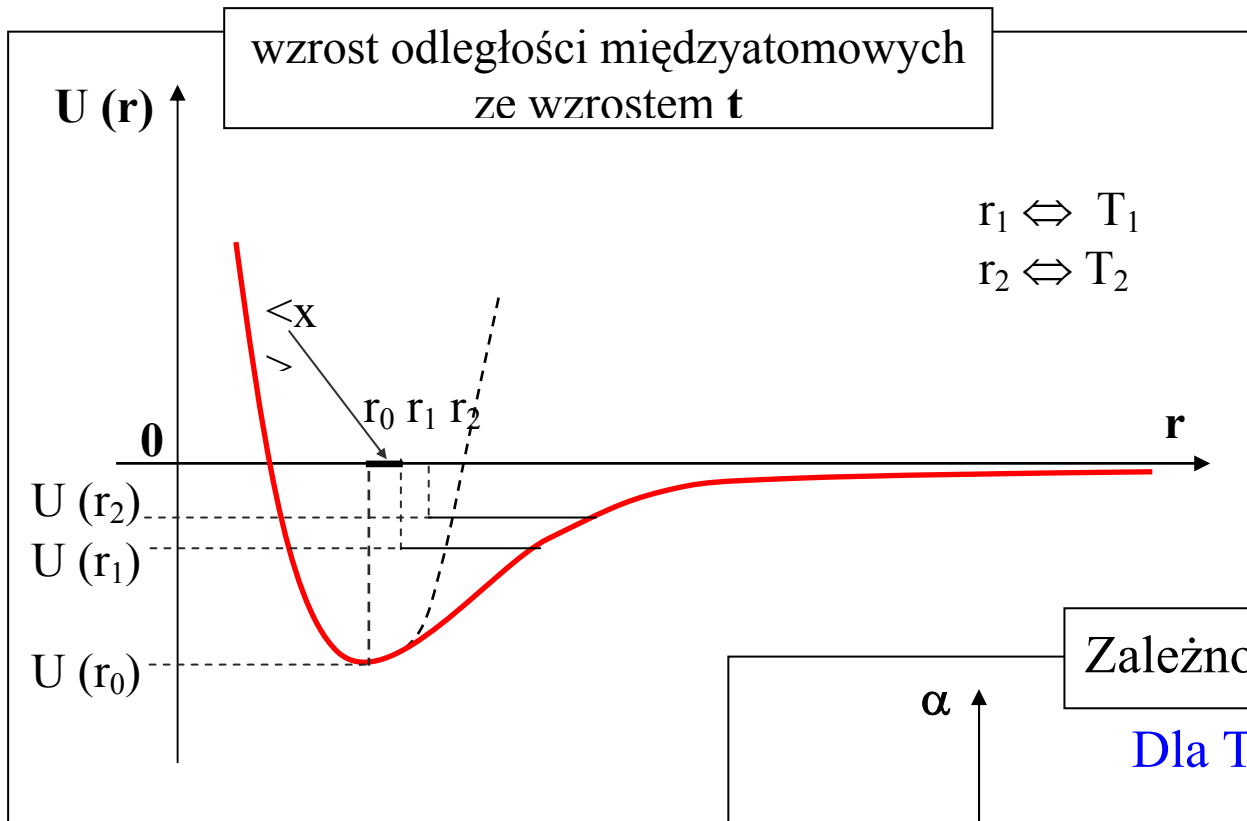
$$\alpha = \frac{1}{r_0} \frac{d \langle x \rangle}{dT} = \frac{1}{r_0} \frac{\gamma}{\beta^2} C_V$$

r_0 – wychylenie atomu z położenia równowagi w temperaturze T_0 (temperatura, której odpowiada minimalna energia atomu),

$\langle x \rangle$ - średnie wychylenie atomu w temperaturze T ,

r_0, β, γ - stałe charakterystyczne dla oddziaływań między-atomowych,

C_V – ciepło właściwe.



PRZEWODNICTWO CIEPLNE CIAŁ STAŁYCH

- Przewodnictwo sieciowe (fononowe)
- Elektronowe (elektrony swobodne)
- Równanie przewodnictwa cieplnego: gęstość strumienia energii cieplnej „j” jest proporcjonalny do gradientu temperatury

$$\bar{j} = -\kappa \text{grad}T$$

$$j = -\kappa \frac{dT}{dx}$$

PRZEWODNICTWO SIECIOWE

- Energia cieplna transportowana przez falę sprężystą. Ciepło rozchodzi się w gazie składającym się z fononów

- Współczynnik przewodnictwa cieplnego sieciowego: $\kappa = \frac{1}{3} C_V v_f \lambda_f$

v_f, λ_f – średnia prędkość i średnia droga swobodna fononów

- W temperaturach pokojowych współczynnik przewodnictwa cieplnego κ_f zależy

odwrotnie proporcjonalnie od temperatury: $\kappa_f \sim \frac{1}{T}$

np. dla miedzi, $T=293$ K, $\kappa_f=17$ W/(m·K)

(dla gazu doskonałego $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ W/(m·K))

- W niskich temperaturach, podobnie jak C_V , κ_f zależy od temperatury w trzeciej

potęgze: $\kappa_f \sim T^3$

PRZEWODNICTWO CIEPLNE ELEKTRONOWE

- Przeważa w metalach; transport ciepła w gazie elektronowym (gaz elektronów swobodnych) o własnościach gazu doskonałego

$$\kappa_{el} = \frac{1}{3} C_{el} v_F \lambda_{el}$$

C_{el} – ciepło właściwe elektronowe

v_F, λ_{el} – prędkość i średnia droga swobodna elektronów na poziomie Fermiego

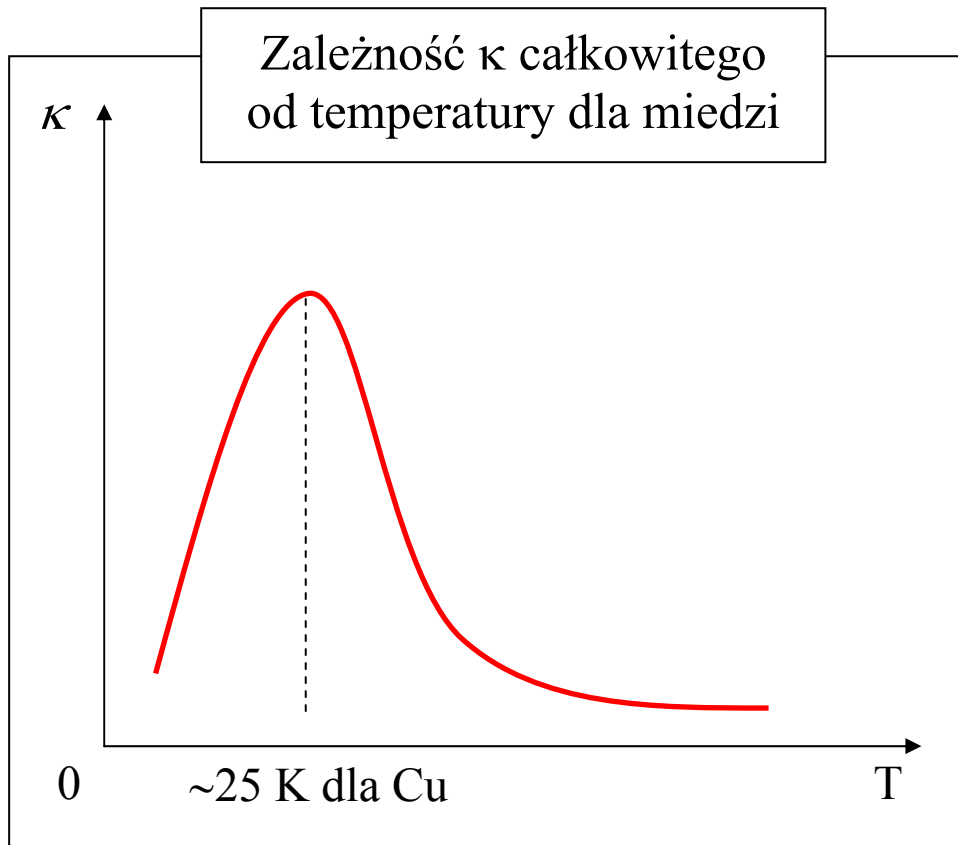
- $v_F = 1.5 \cdot 10^6$ m/s nie zależy od T

$\lambda_{el} = 10^{-8}$ m w temperaturach pokojowych $\sim 1/T$

$C_{el} \sim T$

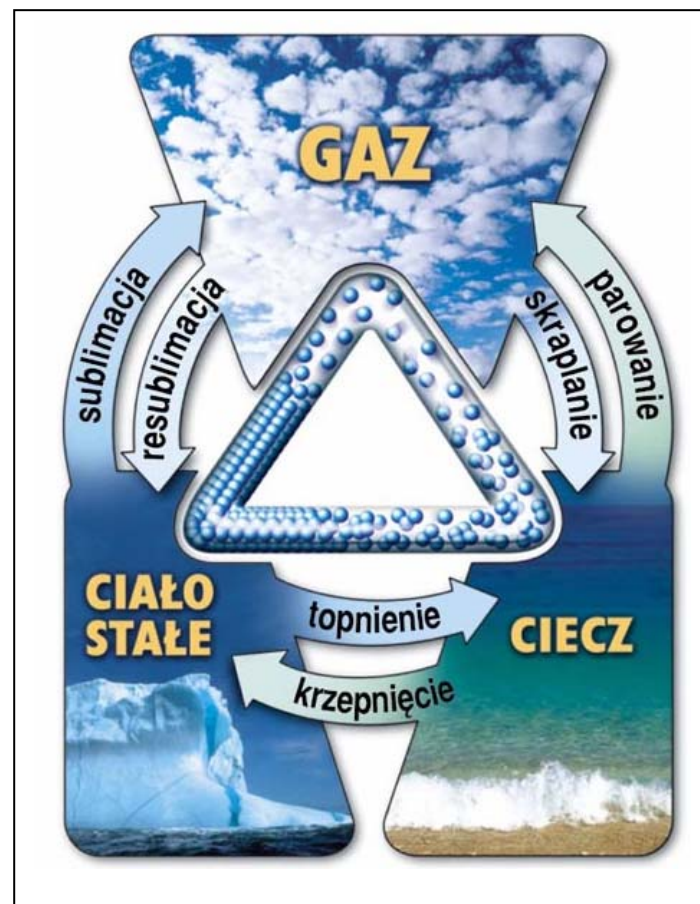
Wynika stąd, że $\kappa_{el} = 100$ W/(m·K) nie zależy od T

- W metalach $\kappa_{el} \gg \kappa_f$, dlatego metale są dobrymi przewodnikami ciepła. Zależność wypadkowego współczynnika przewodnictwa cieplnego od temperatury dla metali jest skomplikowana.

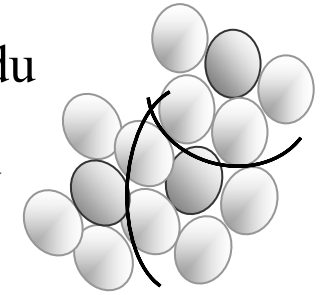


BUDOWA I NIEKTÓRE WŁASNOŚCI CIECZY

- Ciecze posiadają stan pośredni pomiędzy stanem stałym i gazowym . Pewne własności cieczy pokrywają się z własnościami ciał stałych, inne – gazów
- Zmiany stanu skupienia ciał
- Sublimacja – bezpośrednie przejście ze stanu stałego w stan gazowy, resublimacja – zjawisko odwrotne
- Temperatura krytyczna (dla każdej substancji) jest to temperatura powyżej której ciecz nie może występować w równowadze z własną parą
- Każdy stan ma tylko jedną fazę ciekłą. Wyjątek stanowi hel, który posiada 2 fazy (zwykły hel, ^4He i ^3He występują w stanie ciekłym) oraz ciekłe kryształy



- Warunki energetyczne istnienia ciał stałych, gazów i cieczy: stan układu opisywany jest przez wartość jego średniej energii kinetycznej $\langle E_{kin} \rangle$ i potencjalnej $\langle E_{pot} \rangle$



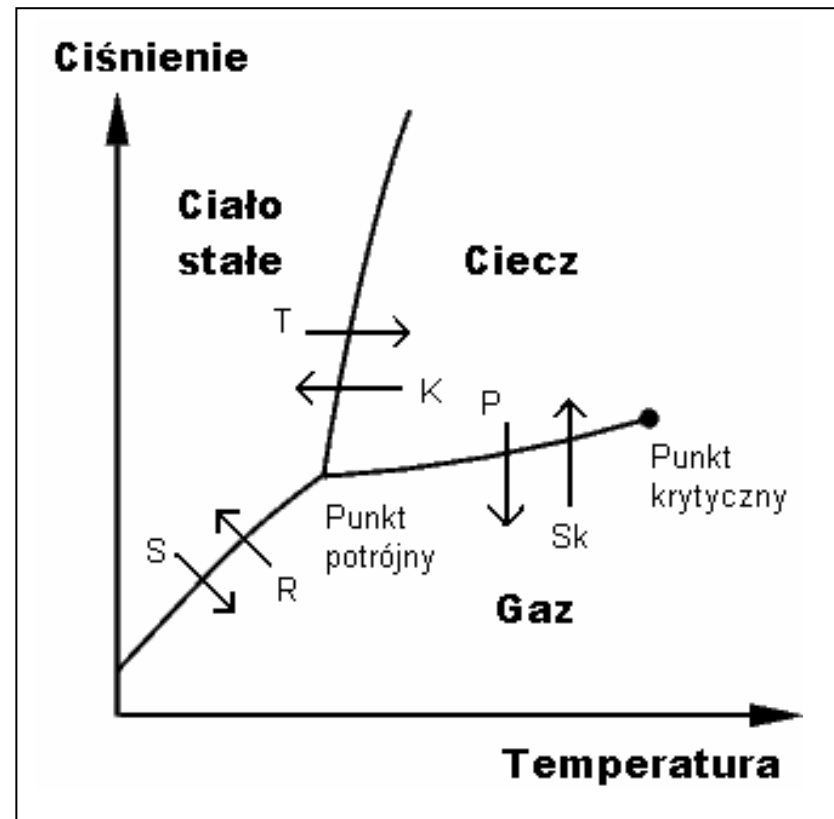
- Parametr stanu P

$$P = \frac{\langle E_{pot} \rangle}{\langle E_{kin} \rangle}$$

$P \gg 1$ ciała stałe

$P \ll 1$ gazy

$P \approx 1$ ciecze



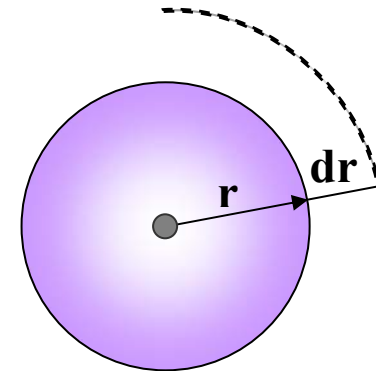
UPORZĄDKOWANIE MOLEKUŁ W CIECZACH

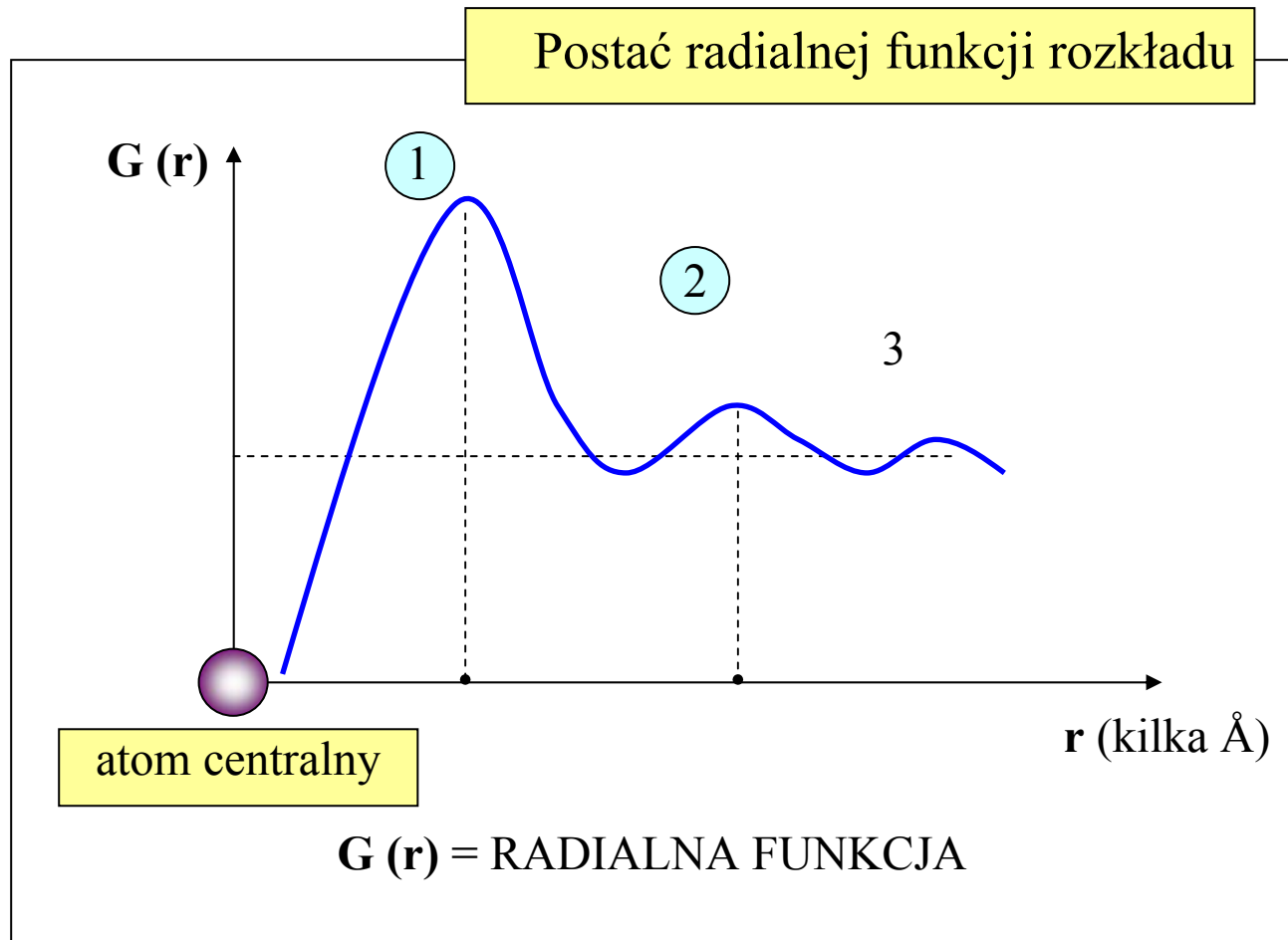
- Jest to uporządkowanie bliskiego zasięgu, tzn. że zarówno liczba jak i wzajemne położenie najbliższych sąsiadów są, średnio biorąc, jednakowe dla każdej molekuly
- Korelacja wzajemnego położenia molekuł przy założeniu, że ciecz składa się z jednego rodzaju molekuł

Liczba atomów dN w kulistej warstwie o grubości dr , jeżeli liczba atomów w objętości V wynosi N

$$dN = 4\pi\left(\frac{N}{V}\right)G(r)dr$$

$G(r)$ - radialna funkcja rozkładu molekuł



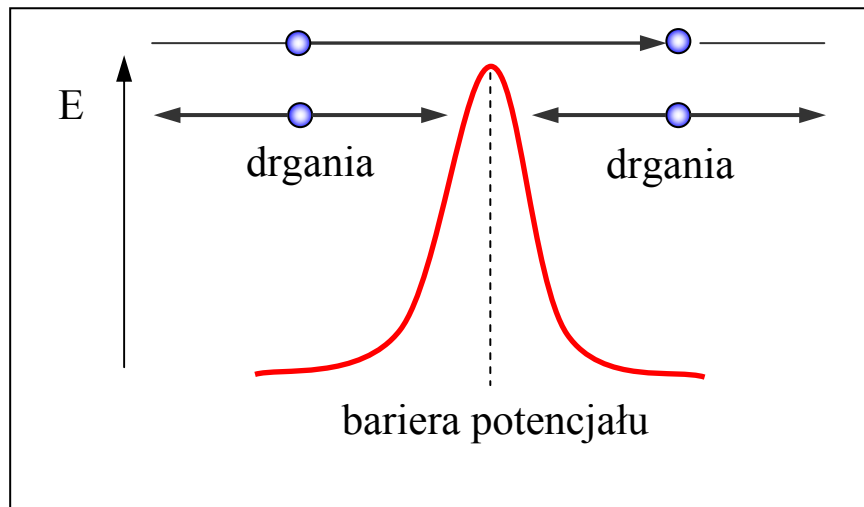


- Położenia maksimów funkcji G odpowiadają średnim odległościom pierwszych, drugich i dalszych sąsiadów od atomu centralnego. Są to położenia tzw. **stref koordynacyjnych**: 1, 2, 3,

RUCHY CIEPLNE MOLEKUŁ CIECZY (według teorii Frenkla)

- Molekuły wykonują nieregularne drgania o średniej częstości $\nu_o = \frac{1}{\tau_o}$. Jest to częstość zbliżona do częstości drgań atomów w kryształach.
- Amplituda drgań zależy od rozmiarów tzw. objętości swobodnej.
- Środek drgań zmienia swoje położenie; położenia równowagi nie są trwałe.
- Wskutek dużego upakowania molekuł (dużej gęstości) oraz silnych oddziaływań przemieszczenia molekuł w cieczy odbywają się „przeskokami”.

Skokowe zmiany położenia molekuł.



- Czas relaksacji oznacza czas, w którym molekula pozostaje w stanie równowagi między kolejnymi przeskokami

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{E}{kT}\right)}$$

E – energia aktywacji. Jest to wysokość bariery potencjału, którą molekula musi pokonać, aby skokowo zmienić swoje położenie,

k – stała Boltzmannna,

T – temperatura.

- Średnia częstość drgań molekuł w cieczy, wynosząca około 10^{12} s^{-1} , wyznacza

wartość $\tau_0 = \frac{1}{\nu_0}$

- Wartość czasu relaksacji τ zależy od lepkości cieczy, zawsze $\tau \gg \tau_0$

- ✓ Najmniejsze wartości czasu relaksacji, $\tau = 10^{-11}$ s, posiadają molekuly w cieczach o małej lepkości
- ✓ Molekuly szkliv posiadają czas relaksacji rzędu doby!
- ✓ Napięcie powierzchniowe (przyleganie, menisk)
- ✓ Lepkość
- ✓ Płynność
- ✓ Samodyfuzja, dyfuzja

