

Molární tepelné kapacity ideálního plynu ^{*)}

Zobecněný ekvipartiční teorém:

Na každý z kvadratických členů skládajících dohromady energii molekuly přísluší střední energie $\frac{1}{2}k_B T$.

$$\langle \varepsilon \rangle = j \cdot \frac{1}{2} k_B T ,$$

kde j je počet kvadratických členů.

Pro molární tepelnou kapacitu při stálém objemu platí:

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V .$$

První termodynamická věta:

$$dQ = dU + p dV .$$

Při stálém objemu je ale $dV=0$. Proto platí:

$$dQ = dU$$

a pro molární tepelnou kapacitu při stálém objemu dostaneme:

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V .$$

Vnitřní energie 1 molu ideálního plynu je s uvážením ekvipartičního principu:

$$U = N_A \cdot \frac{j}{2} k_B T = j \cdot \frac{1}{2} RT .$$

Molární tepelná kapacita při stálém objemu:

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = \frac{d}{dT} \left(j \cdot \frac{1}{2} RT \right) = j \cdot \frac{1}{2} R .$$

Pro každý kvadratický člen je tedy příspěvek k molární tepelné kapacitě při stálém objemu $\frac{1}{2} R$ (platí pro ideální plyn).

Molární tepelné kapacity C_V (stálý objem) a C_p (stálý tlak) jsou svázány Mayerovým vztahem:

$$C_p = C_V + R .$$

Jak je to s kvadratickými členy:

a) translace molekuly

Každému stupni volnosti přidělujeme kinetickou energii (kvadratický člen $\frac{1}{2} m v^2$). Každý translační stupeň volnosti přidává k molární tepelné kapacitě příspěvek $\frac{1}{2} R$.

b) rotace molekuly

Každému stupni volnosti odpovídá kinetická energie $\frac{1}{2}J\omega^2$ (kvadratický člen). Každý rotační stupeň volnosti přidává k molární tepelné kapacitě $\frac{1}{2}R$.

U jednoatomových molekul rotaci nezapočítáváme (zanedbatelný moment setrvačnosti molekuly vůči ose jdoucí jejím těžištěm – hmota je téměř výhradně v jádru atomu, a to má poloměr $\approx 10^{-15}$ m).

U víceatomových lineárních molekul ze stejného důvodu nezapočítáváme rotaci kolem osy spojující těžiště atomů molekuly.

b) vibrace molekuly

Každému vibračnímu stupni volnosti přidělíme kinetickou a potenciální energii ($\varepsilon_k = \frac{1}{2}\mu v^2$, $\varepsilon_p = \frac{1}{2}\mu x^2 \omega^2$; μ - redukovaná hmotnost molekuly). Každému vibračnímu stupni volnosti tedy přiřadíme dva kvadratické členy. Každý z těchto stupňů volnosti přispívá k molární tepelné kapacitě příspěvkem $2 \cdot \frac{R}{2} = R$.

Určíme tedy molární tepelné kapacity a Poissonovu konstantu pro jednotlivé druhy ideálního plynu (Poissonova konstanta $\kappa = C_p/C_V$).

1-atomový plyn

$C_V = \frac{3}{2}R$... 3 translační stupně volnosti.

$$C_p = C_V + R = \frac{5}{2}R.$$

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}.$$

2-atomový plyn

$C_V = \frac{7}{2}R$... 3 x $R/2$ – translace, 2 x $R/2$ – rotace, 1 x R – vibrace (kmitá v ose spojující atomy).

$$C_p = C_V + R = \frac{9}{2}R.$$

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{9}{7}.$$

3-atomový plyn

lineární molekuly

3 translační stupně volnosti ... 3 x $R/2$

2 rotační stupně volnosti 2 x $R/2$

4 vibrační stupně volnosti 4 x R

Proč 4 vibrační stupně? Celkem má 3-atomová molekula 9 st. volnosti. Takže:
počet vibračních stupňů = $9 - 3_{transl.} - 2_{rot.} = 4$.

$$C_V = \frac{13}{2}R \dots 3 \times R/2 - \text{translace, } 2 \times R/2 - \text{rotace, } 4 \times R - \text{vibrace}$$

$$C_p = C_V + R = \frac{15}{2}R.$$

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{15}{13}.$$

nelineární molekuly

$$C_V = \frac{12}{2}R = 6R \dots 3 \times R/2 - \text{translace, } 3 \times R/2 - \text{rotace, } 3 \times R - \text{vibrace}$$

$$C_p = C_V + R = 7R.$$

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{7}{6}.$$

N-atomový plyn ($N \geq 3$, jenom nelineární molekuly)

3N stupňů volnosti;

z toho 3 translační, 3 rotační, zbytek (3N-6) vibrační.

$$C_V = \left(3 \cdot \frac{1}{2}R\right)_{translace} + \left(3 \cdot \frac{1}{2}R\right)_{rotace} + ((3N - 6)R)_{vibrace}.$$

$$C_V = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + (3N - 6)R = 3R + (3N - 6)R = 3R - 3NR - 6R = 3NR - 3R$$

$$C_V = (3N - 3)R$$

$$C_p = C_V + R = (3N - 3)R + R = (3N - 2)R$$

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{3N - 2}{3N - 3}.$$

Shrnutí tématu molární tepelné kapacity ideálního plynu

→ Pro střední hodnotu energie molekuly ideálního plynu jsme získali vztah:

$$\langle \varepsilon \rangle = j \cdot \frac{1}{2} k_B T, \tag{1}$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta, T (termodynamická) teplota a j je počet kvadratických členů, které „skládají“ vztah pro energii molekuly.

Vztah (1) je obecným vyjádřením ekvipartičního teorému.

→ Platí vztahy $C_p - C_V = R$, $\kappa = \frac{C_p}{C_V}$,

kde C_p – molární tepelná kapacita při stálém tlaku; C_V – molární tepelná kapacita při stálém

objemu, R – univerzální plynová konstanta, κ - Poissonova konstanta.

→ Pro výpočet C_V jsme si odvodili vztah:

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V, \quad (2)$$

kde U je vnitřní energie (ideálního) plynu, kterou získáme jako:

$$U = N_A \cdot \langle \varepsilon \rangle \quad (3)$$

Charakteristiky ideálního plynu s různými „typy“ molekul (jednoatomový plyn, dvouatomový plyn,...) můžeme shrnout do následující tabulky (ověřte si, že tabulka je správně vyplněná):

plyn	C_V	C_P	κ
1-atomový	$3R/2$	$5R/2$	$5/3$
2-atomový	$7R/2$	$9R/2$	$9/7$
3-atomový (lineární molekuly)	$13R/2$	$15R/2$	$15/13$
3-atomový (nelineární molekuly)	$12R/2$	$14R/2$	$7/6$
N-atomový	$(3N-3)R$	$(3N-2)R$	$(3N-2)/(3N-3)$

Hodnoty vypočtené v tabulce lze ověřit experimentem. Molární tepelné kapacity i Poissonovu konstantu lze relativně snadno měřit. Tím je možné ověřit, zda je teorie správně vymyšlená.

Podívejte se na následující tabulku. V ní jsou hodnoty naměřené pro (samozřejmě reálné) jednoatomové plyny:

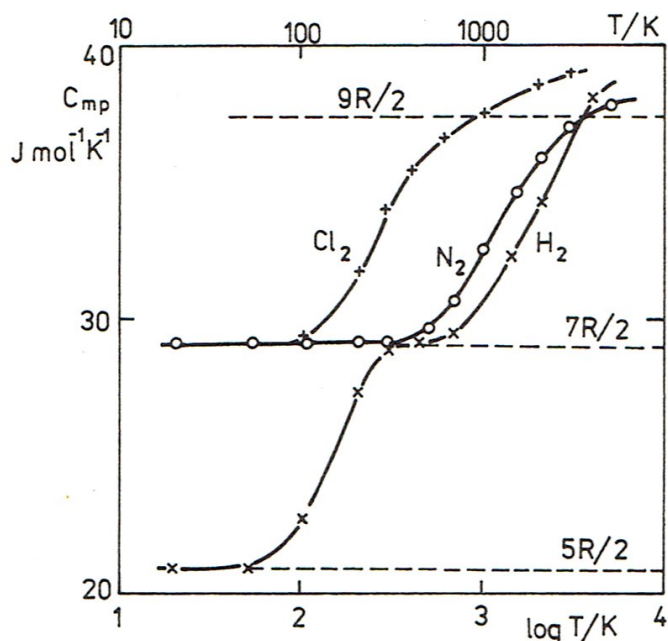
plyn	C_P ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	κ
Ar	20,89	1,648
He	20,94	1,630
Kr	20,79	1,689
Ne	20,79	1,642
Xe	20,79	1,666

Spočítejte teoretické hodnoty pro ideální jednoatomový plyn. Mělo by vyjít:

$$C_P = 20,786 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}, \quad \kappa = 1,66.$$

Je vidět, že pro jednoatomové plyny je teorie ve velmi dobrém souladu s experimentem.

Výsledky experimentů pro některé dvouatomové plyny jsou v následujícím grafu:



Na svislé ose je molární tepelná kapacita měřená při stálém tlaku. Všimněte si, že pro nízké teploty se plyny chovají jako jednoatomové, od určité teploty se začínají chovat jako dvouatomové, jejichž molekuly rotují, ale nevibrují a až pro hodně vysoké teploty se plyny chovají, jakoby jejich molekuly rotovaly i vibrovaly. (Jednotlivé případy jsme rozebírali na minulé přednášce.

Toto chování víceatomových plynů nedokázala klasická fyzika vysvětlit. Poradila si s tím ale kvantová teorie.

Rotační i vibrační energie molekuly je kvantovaná. Konkrétně je to takto:

→ rotace molekuly: $\varepsilon_r = \frac{j(j+1)\hbar^2}{8\pi^2 I}$, kde $j=0,1,2,\dots$; I je moment setrvačnosti molekuly

→ vibrace: $\varepsilon_v = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$, kde $n=0,1,2,\dots$; ν - frekvence kmitů.

Je tedy vidět, že k tomu, abychom vybudili rotaci, resp. vibraci molekuly, je nutno dodat jí určitou energii (příslušné kvantum energie).

Rozmyslete si, jak je možné, že v grafu jsou i hodnoty, které odpovídají „energetickým mezistavům“. Dokážete to vysvětlit?

**) Tvorba materiálu byla podpořena z Fondu vzdělávací politiky MŠMT na rok 2020, projekt Podpora zkvalitnění přípravy učitelů matematiky, fyziky a informatiky na MFF UK.*