

Dokončení tématu molární tepelné kapacity ideálního plynu

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

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

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:

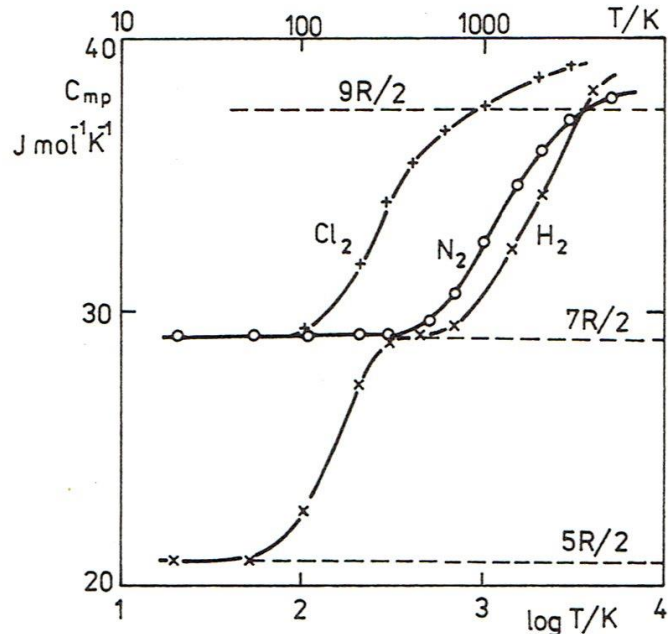
plyn	C_p ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	κ
Ar	20,89	1,648
He	20,94	1,630
Kr	20,79	1,689
Ne	20,79	1,642
Xe	20,79	1,666

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

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

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?