Molární tepelné kapacity ideálního plynu

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

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

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:

$$dQ = dU + pdV .$$

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 $\frac{1}{2}mv^2$). 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 ≈ 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:
$počet\ vibračních\ stupňů = 9 - 3_{transl.} - 2_{rot.} = 4$.

$C_V = \frac{13}{2}R$ ... 3 x R/2 – translace, 2 x R/2 – rotace, 4 x R – vibrace

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

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

nelineární molekuly

$C_V = \frac{12}{2}R = 6R$ ... 3 x R/2 – translace, 3 x R/2 – rotace, 3 x R – 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.

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

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

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

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

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