

# Tepelná kapacita vodíku H<sub>2</sub>

Lukáš Michalec

*Katedra fyziky, Přírodovědecká fakulta Univerzity J.E. Purkyně v Ústí n.L.  
ročník, specializace*

## Abstract

Seminární práce se zabývá výpočet tepelné kapacity při konstantním dvou atomární molekuly v závislosti na teplotě.

## 1 Zadání

Vyneste do grafu vámi vypočtené hodnoty molární tepelné kapacity při konstantním objemu plynného vodíku H<sub>2</sub> jako funkci teploty od 25 K do 5000 K. Při výpočtu využijte znalostí, které jste získali v kurzu statistické fyziky. Vzdálenost atomů vodíků v molekule je 0.074 nm. Frekvence kmitů atomů v molekule je  $1.27 \cdot 10^{14}$  Hz.

Příspěvky, u kterých to rozumně snadno jde, vyjádřete formou analytické funkce. Ostatní příspěvky se pokuste určit numerickým výpočtem (numerická derivace nebo proložení funkce a následná analytická derivace). Pokud se vám nepodaří na některém intervalu teplot některé příspěvky určit, označte tento interval a diskutujte váš postup řešení a proč selhal.

## 2 Teorie

Při výpočtu tepelné kapacity vodíku H<sub>2</sub> při konstantním objemu, budeme vycházet z termodynamiky:

$$C_V = \left( \frac{\delta U}{\delta T} \right)_V \quad (1)$$

V případě naší dvouatomární molekuly H<sub>2</sub>, musíme spočítat všechny druhy energií, které nám ovlivňují tepelnou kapacitu:

$$U = U_{tran} + U_{rot} + U_{vib} + U_{el} + \dots \quad (2)$$

kde  $U_{tran}$  je translační energie,  $U_{rot}$  je rotační energie,  $U_{vib}$  je vibrační energie a  $U_{el}$  je elektronová energie molekuly. Jednotlivé příspěvky k celkové energii závisí na typu molekuly. V našem případě budeme brát v potaz jen první tři energie.

Po derivaci celkové energie podle teploty získáme už požadovanou tepelnou kapacitu.

### 2.1 Výpočet translační energie

U výpočtu translační energie budeme vycházet z ekvipartičního teorému, kde na každý stupeň volnosti přichází  $1/2k_B T$ :

$$\begin{aligned} \frac{U_{tran}}{N} &= \frac{3}{2} k_B T \\ U_{tran} &= \frac{3}{2} k_B T N \end{aligned} \quad (3)$$

kde  $k_B$  je boltzmannova konstanta,  $T$  je teplota a  $N$  je počet částic, v našem případě je  $N = 2$ .

## 2.2 Výpočet rotační energie

Naše molekula je prostorové těleso, takže k její celkové energii bude přispívat i rotace. Z rotační partiční funkce si můžeme odvodit vztah pro rotační energii:

$$\begin{aligned}\frac{\beta U_{rot}}{N} &= 1 \\ U_{rot} &= \frac{N}{\beta}\end{aligned}\tag{4}$$

kde  $N$  je počet částic a  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ . U tohoto odvození byl využit předpoklad, že za běžných teplot je  $\theta_{rot} \ll T$  a proto se v partiční funkci dala sumace vyměnit za integrál.

Ovšem tento výpočet je přesný pro teploty větší než  $\theta_{rot}$ :

$$\theta_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 k_B I}\tag{5}$$

Kde  $I$  je moment setrvačnosti. V našem případě dvouatomární molekuly vodíku je kritická teplota:

$$\begin{aligned}\theta_{rot} &= \frac{(6.626 * 10^{-34})^2}{8 * \pi^2 * 1.3806 * 10^{-23} * \left(\frac{0.074 * 10^{-9}}{2}\right)^2 * 2 * 1.00794 * 10^{-27} * 1.66)} \\ \theta_{rot} &= 87.72K\end{aligned}\tag{6}$$

Pro teploty menší než  $\theta_{rot}$  použijeme jiný výpočet. Střední hodnota energie rotačního pohybu je dána známým vztahem:

$$\overline{\epsilon^{(r)}} = -\frac{\delta \ln(z^{(r)})}{\delta \beta}\tag{7}$$

kde rotační partiční funkce je:

$$z^{(r)} = \sum_{j=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-\frac{\beta h^2}{2I} J(J+1)}\tag{8}$$

Při nízkých teplotách je obsazení vyšších rotačních energetických hladin velmi malá, protože pro pravděpodobnost obsazení energetických hladin  $P_j$

lze napsat úměru:

$$P_j \propto (2J + 1)e^{-\frac{h^2}{2Ik_B T} J(J+1)} \quad (9)$$

$$\frac{h^2}{2Ik_B T} \gg 0$$

Pro výpočet partiční funkce je tak rozhodující jen prvních několik členů, v mém případě jsem použil první 2 členy a logaritmus  $z^{(r)}$  lze psát jako:

$$\ln(z^{(r)}) \simeq \ln[1 + 3e^{-\frac{2\beta h^2}{I}}] \simeq 3e^{-\frac{2\beta h^2}{I}} \quad (10)$$

zde jsme využili skutečnosti, že druhý člen v součtu za logaritmem je v této oblasti teplot malý a vztahu pro počítání s malými čísly:  $\ln[1 + \epsilon] \simeq \epsilon$ . Pro střední hodnotu energie rotačního pohybu molekuly dostaneme:

$$\overline{\epsilon^{(r)}} = 6 \frac{h^2}{I} e^{-\frac{2\beta h^2}{I}} \quad (11)$$

$$\overline{\epsilon^{(r)}} = 6k\theta_r e^{-\frac{2\theta_r}{T}}$$

### 2.3 Výpočet vibrační energie

Jelikož naše molekula má jednu vazbu, která umožňuje atomům vibrovat v jednom směru, tz. má jeden stupeň volnosti a opět můžeme z vibrační partiční funkce odvodit vztah:

$$\frac{\beta U_{vib}}{N} = \frac{x}{x^e - 1} \quad (12)$$

Takže výsledný vztah pro vibrační energii je následující:

$$U_{vib} = \frac{N}{\beta} \frac{x}{x^e - 1} \quad (13)$$

kde:

$$x = \beta h\nu \quad (14)$$

kde  $\nu$  je frekvence charakterizující danou molekulu.

## 2.4 Výpočet derivace pomocí metody vyššího řádu

Pro zpřesnění výpočtu derivace funkce v bodě, jsem místo výpočtu, kde se berou v úvahu jen dva okolní body, udělal výpočet, který bere v úvahu 4 okolní body, aby se zmenšila chyba.

$$f'(x) \approx \frac{-f(x + 2h) + 8 * f(x + h) - 8 * f(x - h) + f(x - 2h)}{12 * h} \quad (15)$$

### 3 Výsledky a diskuze

Výsledná tepelná kapacita a její příspěvky vypadají následovně:

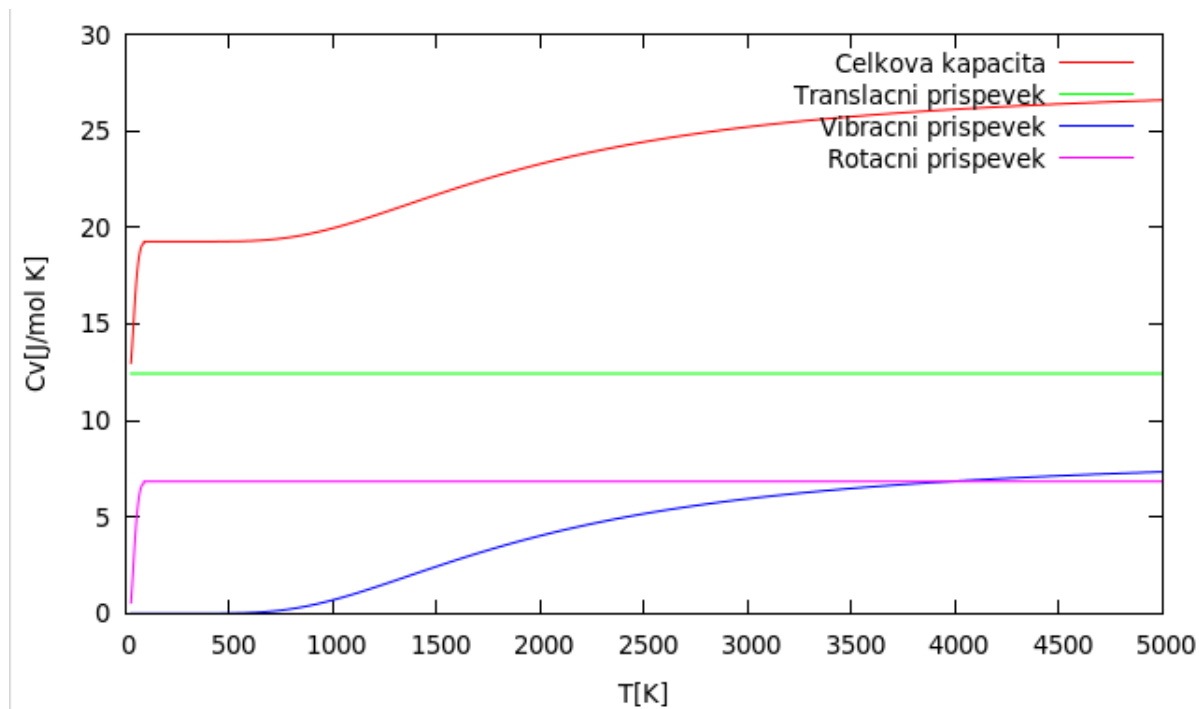


Figure 1: Závislost tepelné kapacity na teplotě

Translační příspěvek je zde konstantní, protože energie je z ekvipartičního teoremu přímo úměrná teplotě a po derivaci dostaneme konstantní funkci. Při extrémně nízkých teplotách se pro translační příspěvek musí použít jiný vztah, aby při teplotách blízkým nule i tento příspěvek klesal k nule.

Rotační příspěvek roste do teploty  $\theta_R(87K)$ , kdy se použije vztah pro nízké teploty. Na vyšší teploty se použije druhý vztah ( $N/\beta$ ), který má po derivaci konstantní charakter. Vidíme, že pro nízké teploty je v souladu s 3. TD zákomen a klesá k nule.

Vibrační příspěvek začíná růst u vyšších teplot, řádově  $10^3K$  a opět je v souladu s 3. TD zákonem a s klesající teplotou klesá k nule.

Výsledný graf závislosti tepelné kapacity na teplotě s porovnáním s experimentálními daty vypadá následovně:

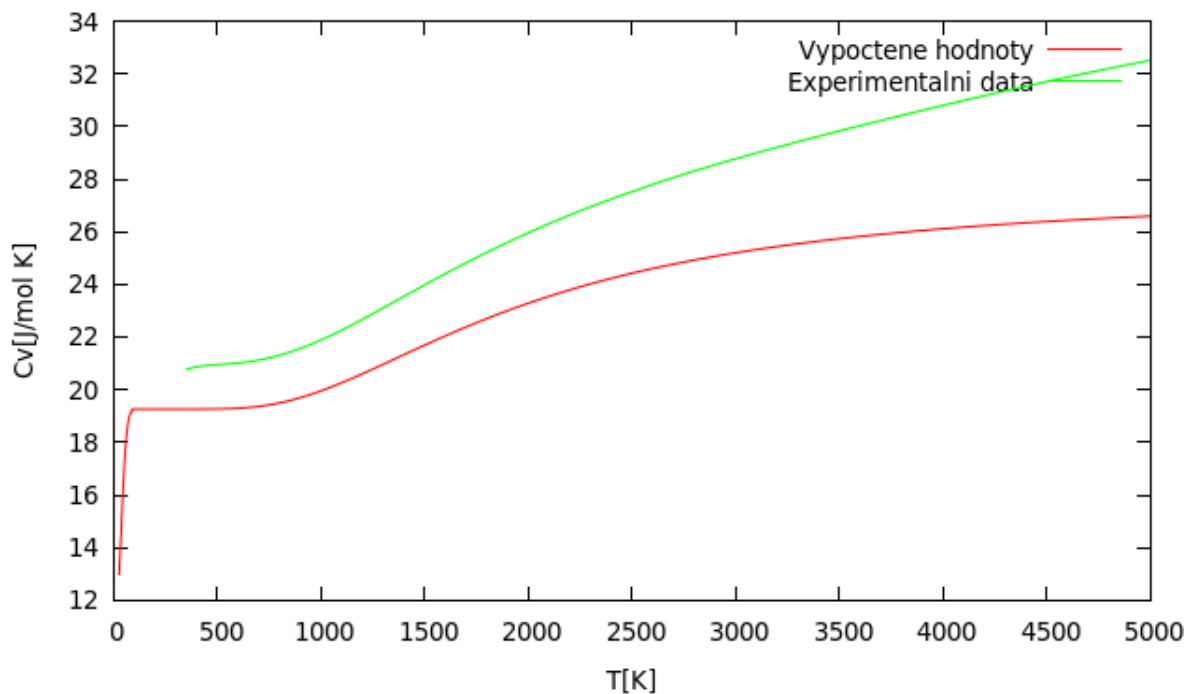


Figure 2: Závilost tepelné kapacity na teplotě

Zelené experimentální data, byla převzata z: <http://webbook.nist.gov/>

Narůstající chyba při vyšších teplotách je způsobena zanedbáním ostatních energií, zejména elektronové energie, protože při vyšších teplotách dochází k excitaci elektronů na vyšší energetické hladiny.

## 4 Závěr

Úlohou jsme zjistili, že pro přesnější výpočet při vyšších teplotách tepelné kapacity molekuly H<sub>2</sub> je zapotřebí započítat do celkové energie i energii elek-

tronovou. Při výpočtu rotační energie jsou zapotřebí dva vztahy, jeden pro nízké teploty a druhý pro vysoké teploty.