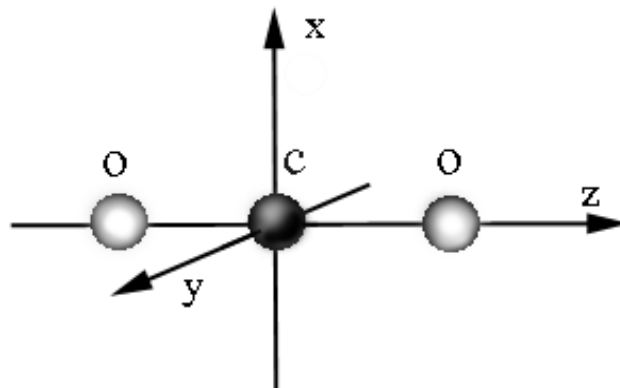


МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. М.В.ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Лабораторный практикум
по молекулярной физике

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ
 C_p/C_v ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВ**

Задача №202



Москва, 2010

Авторы описания: Булкин П.С., Васильева О.Н., Манцызов Б.И.
Рецензент: Митин И.В.

Введение

Целью настоящей работы является определение **отношения теплоемкостей C_p/C_V для различных газов** и оценка **частоты колебаний атомов и характеристической температуры** в CO_2 .

Внутренняя энергия газа складывается из кинетической и потенциальной (при наличии колебаний атомов внутри молекулы) энергий его молекул, а также потенциальной энергии их взаимодействия. При нормальных условиях у большинства газов, входящих в состав воздуха (N_2 , O_2 , H_2 , CO_2), потенциальная энергия взаимодействия значительно меньше кинетической. Поэтому мы не будем принимать ее во внимание, полагая газ идеальным.

В свою очередь, кинетическая энергия включает в себя энергию поступательного движения молекул как целого, энергию ее вращательного движения вокруг трех независимых осей, а также кинетическую энергию колебаний атомов, составляющих молекулу. При колебательном движении атомов внутренняя энергия молекул включает также потенциальную энергию колебаний атомов.

Согласно закону классической термодинамики *о равномерном распределении энергии по степеням свободы*, в состоянии термодинамического равновесия на каждую степень свободы молекулы приходится средняя кинетическая энергия (и потенциальная, если речь идет о колебательной степени свободы), равная $\bar{E} = kT/2$ (k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура).

В газах, состоящих из **одноатомных молекул**, примером которых является изучаемый в задаче Ar, у молекулы существует только 3 степени свободы поступательного движения, поэтому молярная теплоемкость C_V аргона равна $3R/2$, $C_p = C_V + R = 5R/2$ и, соответственно, $\gamma = C_p / C_V = 5/3$.

Если газ состоит из **двухатомных молекул** (N_2 , O_2 , H_2), то у молекулы имеются 3 поступательных и 2 вращательных степени свободы (вращение вокруг оси, проходящей через связанные в молекулы атомы, практически не дает вклада во внутреннюю энергию молекулы из-за близости к нулю момента инерции молекулы при вращении вокруг этой оси), а также могут возникать колебания атомов внутри молекулы и связанная с ними кинетическая и потенциальная энергия. Однако, температуры $T_{\text{кол}}$, при которых в указанных газах включаются колебательные степени свободы, довольно высоки: у азота $T_{\text{кол}} = 3340$ К, у кислорода $T_{\text{кол}} = 2260$ К, у водорода $T_{\text{кол}} = 6410$ К. Поэтому при комнатных температурах у молекул этих газов имеется 5 степеней свободы, $C_V = 5R/2$, $C_p = C_V + R = 7R/2$ и, соответственно, $\gamma = C_p / C_V = 7/5$.

В состав воздуха входят в основном газы с *двухатомными молекулами*: азот N_2 – 78,08%, кислород O_2 – 20,95% (имеются также инертные газы и водород H_2 – 0,94%, CO_2 – 0,03%, в небольших количествах CO , CH_4 , NH_3 и др., а также пары воды H_2O). Поэтому для воздуха можно ожидать при комнатной температуре $\gamma = C_p / C_V = 7/5$.

Однако, закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы не всегда справедлив, если молекула описывается как квантовая система, т.е. энергия ее состояний имеет *дискретный (квантованный)* набор значений. Квантовые состояния молекулы проявляются при вращении атомов относительно ее центра масс и при колебаниях атомов в молекуле. Согласно законам квантовой механики, значения энергии при вращательном и колебательном движениях атомов могут принимать значения, соответственно: [1, 2]

$$E_{Bn} = h\nu_B n(n+1); \quad E_{Kn} = h\nu_K (n+1/2),$$

где ν_B и ν_K – частоты вращения и колебания, соответственно, $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж/с – постоянная Планка, $n = 0, 1, 2, \dots$ Эти соотношения позволяют найти среднее статистическое значение энергии, приходящейся на вращательную и колебательную степени свободы. Для этого необходимо использовать больцмановский закон распределения по энергии:

$$\bar{E}_B = A_B \sum_n E_{Bn} \exp(-E_{Bn}/kT); \quad \bar{E}_K = A_K \sum_n E_{Kn} \exp(-E_{Kn}/kT), \quad (1)$$

где A_B и A_K - нормировочные множители.

После суммирования получим среднее значение энергии, приходящееся на одну степень свободы вращательного и колебательного движений при температуре T : [1]

$$\bar{E}_B = \frac{1}{2} \frac{e^{-x_B}}{(1 - e^{-x_B})} h\nu_B; \quad \bar{E}_K = \frac{1}{2} h\nu_K + \frac{e^{-x_K}}{1 - e^{-x_K}} h\nu_K, \quad (2)$$

где $x_{B,K} = h\nu_{B,K}/kT$

Отсюда можно найти частоту колебаний $\nu_{B,K}$:

$$\nu_{B,K} = \frac{x_{B,K} kT}{h}. \quad (3)$$

Таким образом, внутренняя энергия 1 моля газа U складывается из трех компонент: энергий поступательного \bar{E}_0 , вращательного и колебательного движений:

$$U = i_1 \bar{E}_0 N + \sum_i^{i_2} \bar{E}_{Bi} N + \sum_i^{i_3} \bar{E}_{Ki} N. \quad (4)$$

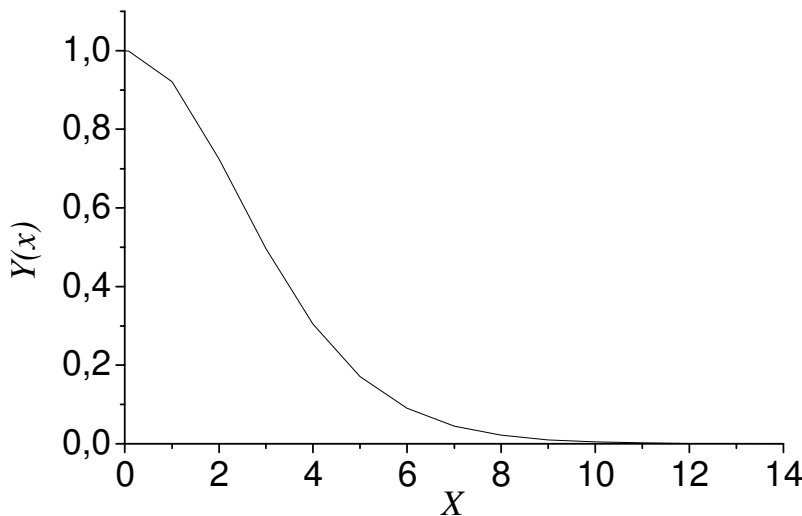
Здесь N - число Авогадро, i_1, i_2, i_3 - число поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы, соответственно. Молярная теплоемкость газа C_V

определяется соотношением $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$. Подставим соотношения (2) в формулу (4)

и продифференцируем выражение для U . Полученное выражение для полной теплоемкости C_V можно разделить условно на три части: $C_V = C_0 + C_B + C_K$, где

$$C_0 = \frac{i_1 R}{2}; \quad C_B = \frac{R}{2} \sum_i^{i_2} \frac{x_{Bi}^2 e^{-x_{Bi}}}{(1 - e^{-x_{Bi}})^2}; \quad C_K = R \sum_i^{i_3} \frac{x_{Ki}^2 e^{-x_{Ki}}}{(1 - e^{-x_{Ki}})^2}. \quad (5)$$

Таким образом, вклад поступательных степеней свободы в полную теплоемкость не зависит от температуры, а вклады вращательных и колебательных



степеней свободы зависят от температуры и частоты вращения (колебания). На рис. 1 представлен график функции

$$y(x) = \frac{x^2 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2}.$$

Из этого графика следует, что при $T \rightarrow 0$ ($x \rightarrow \infty$) $y \rightarrow 0$, а при $T \rightarrow \infty$ ($x \rightarrow 0$) $y \rightarrow 1$.

Введем характеристическую температуру

$$\underline{T_x} = h\nu/k, \quad (6)$$

Рис. 1.

которой соответствует величина $x = 1$. Каждой частоте колебательного или вращательного движения соответствует своя характеристическая температура. Из формул (2) следует, что при температуре $T \gg T_x$ (высокая температура) на каждую степень свободы вращательного движения приходится энергия $kT/2$, а на каждую степень свободы колебательного движения - энергия kT . В этом случае из (5) следует, что теплоемкости C_B и C_K стремятся соответственно к $i_2R/2$ и i_3R .

При низких температурах $T \ll T_x$ вращательные и колебательные уровни энергии слабо возбуждаются, поэтому вклад соответствующих степеней свободы в общую теплоемкость пренебрежимо мал. При температурах, близких к T_x , теплоемкости C_B и C_K определяются соотношениями (5).

Проведем анализ величины **теплоемкости для газа CO_2** . У любой молекулы, имеющей протяженные размеры, может быть три вращательные степени свободы. Кроме того, имеется i_3 колебательных степеней свободы, где i_3 - число нормальных колебаний, которые могут возникнуть в молекуле. В молекуле CO_2 атомы С и О расположены на одной прямой (см. рис. 2). Согласно квантовой механике, минимальная частота вращения молекулы определяется соотношением $\nu_B = h/(2\pi)^2 I$, где I - момент инерции молекулы относительно рассматриваемой

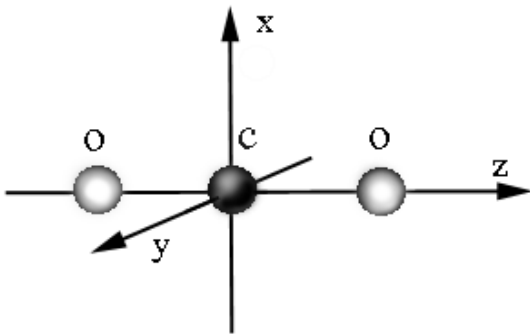


Рис. 2.

оси. Очевидно, моменты инерции молекул относительно осей X и Y должны быть значительно больше, чем момент инерции относительно оси Z . Соответственно, характеристическая температура для вращательного движения вокруг осей X и Y значительно меньше, чем для оси Z . Поэтому при комнатной температуре достаточно учитывать вклад в общую теплоемкость только двух вращательных степеней свободы: $C_B = i_2R/2$, где $i_2 = 2$.

Аналогичный анализ проведем для колебательных степеней свободы. Молекула CO_2 имеет три нормальные частоты колебаний (рис 3). Два колебания происходят по прямой, соединяющей ионы (1 и 2), а третье сопровождается изгибом молекулы.

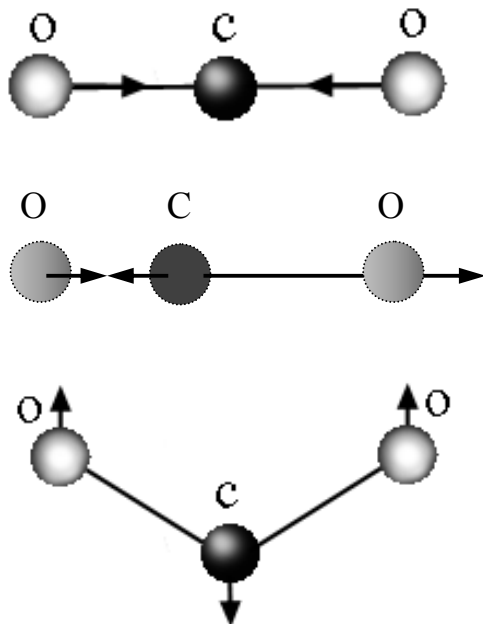


Рис. 3.

При колебаниях первого типа с частотой ν_1 атомы О отклоняются симметрично в разные стороны относительно атома С (валентно-симметричные колебания). При втором типе колебаний (частота ν_2) атом С отклоняется в

одну сторону, а атомы О - в противоположную (валентно-асимметричные колебания). При третьем типе колебаний (частота ν_3) молекула испытывает изгибы в процессе колебаний (деформационные колебания). Они могут реализоваться в двух плоскостях: как показано на рис.3 и в плоскости, перпендикулярной рисунку. Следовательно, возможны две моды колебаний с частотой ν_3 . При этом во всех трех случаях центр масс системы остается на месте. Частоты ν_1 и ν_2 значительно выше, чем частота ν_3 . Поэтому характеристические

температуры для первых двух частот значительно выше, чем для третьей частоты. Они равны, соответственно, $T_1=2100$, $T_2=3700$ и $T_3=1066$ К.

Таким образом, при расчете теплоемкости газа CO_2 следует учитывать только две моды колебательного движения, двумя другими при комнатной температуре T_0 можно пренебречь.

Т.к. температура T_3 сравнима с температурой T_0 (превышает ее примерно в 3 раза), C_K необходимо рассчитывать по формуле (5). Полная теплоемкость C_V для 1 моля газа CO_2 выражается соотношением:

$$C_V = \frac{3}{2}R + R + C_K = \frac{5}{2}R + C_K. \quad (7)$$

Используя отношение $\gamma = C_p / C_V$ и $C_p = C_V + R$, получаем следующее выражение:

$$C_K = \frac{7-5\gamma}{2(\gamma-1)}R \quad (8)$$

Из выражений (5) и (7) получим уравнение:

$$\frac{7-5\gamma}{2(\gamma-1)} = \frac{2x_k^2 e^{-x_k}}{(1-e^{-x_k})^2}. \quad (9)$$

Если экспериментально определить величину γ , то из уравнения (9) можно найти значение x_k , а потом частоту колебаний атомов в молекуле и характеристическую температуру для колебательной степени свободы газа CO_2 . Поскольку аналитически рассчитать x_k по формуле (9) достаточно сложно, следует воспользоваться графиком на рис.1 (удвоенное значение функции $y(x)$ стоит в

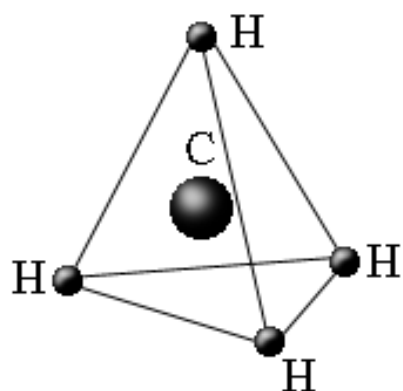


Рис. 4.

правой части уравнения (9)).

Для примера анализа газа **из многоатомных молекул** рассмотрим газ метан CH_4 . Атомы Н, входящие в состав молекулы метана, образуют тетраэдр, в центре которого находится атом углерода (рис. 4). Поэтому помимо трех поступательных степеней свободы молекула CH_4 имеет *три вращательных степени свободы* $i_2 = 3$. Т.к. характеристические частоты для этих степеней свободы малы, то *полное число поступательных и вращательных степеней свободы равно 6*. Конструкция из 5-ти атомов имеет несколько

нормальных частот колебаний. Поскольку атом углерода имеет массу, значительно превосходящую массу атома водорода, то при колебаниях молекулы его можно считать неподвижным. Поэтому тетраэдр атомов водорода имеет 4 нормальные частоты. Колебания, при которых движение атомов водорода происходит в радиальном (относительно атома углерода) направлении, имеют высокую частоту и высокую характеристическую температуру (около 3000 К). Два других вида колебаний, сопровождающихся скручиванием молекулы, имеют более низкие частоты. Характеристические температуры для них лежат вблизи 1000 К. Таким образом, в суммарную колебательную теплоемкость метана C_K вклады различных

степеней свободы неравноценны. Полная молярная теплоемкость метана выражается формулой:

$$C_V = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + C_K. \quad (10)$$

Отсюда следует, что $C_K = \frac{4-3\gamma}{\gamma-1}R$. (11)

Это выражение позволяет оценить вклад колебательных степеней свободы в теплоемкость метана.

Методика измерений

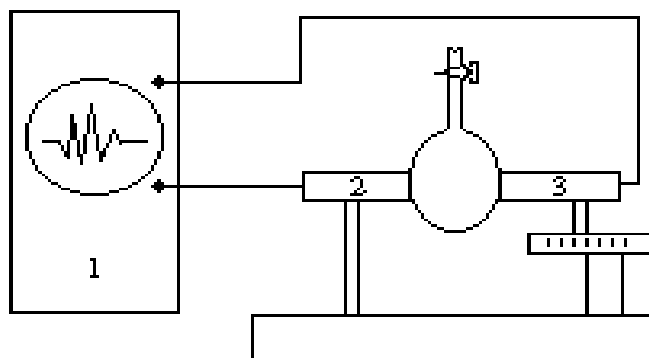
Определение отношения теплоемкостей $\gamma = C_p/C_V$ основано на измерении скорости ультразвуковых волн в газе. В идеальном газе она равна:

$$v = \sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}}, \quad (12)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура газа, μ – молярная масса газа. Таким образом, измерив скорость УЗВ в газе, можно рассчитать γ по формуле:

$$\gamma = \mu v^2 / RT \quad (13)$$

Экспериментальная установка



Измерение скорости звука ведется *импульсным методом* с помощью ультразвукового локатора УКБ-1М. Для возбуждения и приема ультразвуковой волны (УЗВ) используются *акустические головки*, представляющие собой пластины из *пьезоэлектрического* материала. При подаче на такую пластину электрического напряжения она деформируется, изменяя свои размеры в определенном направлении. При воздействии переменным электрическим

полем частоты, близкой к собственной частоте колебаний пластины, возникают резонансные колебания и в окружающей среде возбуждаются УЗВ. И наоборот, если на пластину действует УЗВ соответствующей частоты, на ее обкладках возникает переменное электрическое поле, которое может быть усилено и зарегистрировано [5]. Таким образом, *пластинка пьезокристалла служит и источником, и индикатором УЗВ*.

Рис. 5.

прибор УКБ и две акустические головки 2 и 3, укрепленные на штативах, один из которых неподвижен, а другой может перемещаться вдоль направляющего рельса. На неподвижном штативе имеется каретка с микрометрическим винтом, которым можно смещать акустическую головку с точностью до 1 мм.

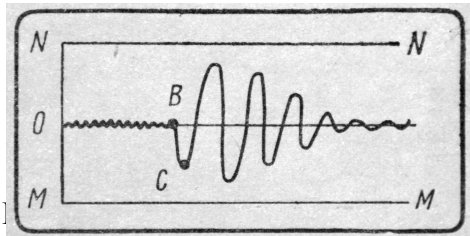
Метод измерения состоит в определении времени прохождения УЗВ-импульсом известного пути от излучающей головки до приемной. Прибор УКБ допускает измерение длительности этого времени до 5500 мкс с точностью до 2%. В приборе предусмотрена возможность плавной или ступенчатой регулировки задержки сигнала, запускающего развертку осциллографического индикатора.

Перед началом работы ручки и переключатели прибора УКБ-1М должны находиться в следующих положениях:

«множитель» - 5 или 4,6 (указано на установке);

«отсчет ступ.» - 0;

«осл. дБ» - 0;



«развертка» - II.

На задней стенке прибора расположено гнездо «выход генератора» для подключения кабеля излучающей головки. Гнездо «вход усилит.» на передней панели прибора служит для подключения кабеля от приемной акустической

головки.

После установки головок и подключения кабелей прибор включается поворотом ручки «выкл.-сеть-смещ.Х» направо. Сразу загорается подсветка шкалы и через 2-3 минуты появляется картинка на экране осциллографа, подобная изображенной на рис.6. Поворачивая ручку «отсчет плавно, мкс», совместить первое вступление сигнала (точка В) с началом развертки (точка О). Время распространения звукового импульса определяется показаниями шкал лимба (вертикальная шкала), нониуса (шкала на приборном диске) и переключателя «множитель». нониусу 5 оцифрованных и 3 неоцифрованных деления, переключатель «множитель» в положении 5, переключатель «отсчет ступенч.» - в положении «0». Тогда время распространения звукового сигнала равно:

$$(80+5+0,2\cdot 3)\cdot 5=428 \text{ мкс.}$$

Исследуемые газы CO₂ и Ar (кроме воздуха) заключены в резиновые баллоны. Наполнение баллонов производит лаборант. Положение кранов на баллонах менять нельзя.

Упражнение 1. Измерение скорости звука в воздухе

Установить микрометрическим винтом подвижную головку на расстоянии 4 см от центра шкалы в сторону, противоположную другой головке. Установить подвижный штатив на направляющем рельсе так, чтобы расстояние между головками составляло 10 - 15 см. Закрепить штатив. Включить прибор УКБ. Измерить время t распространения сигнала между головками по лимбу прибора УКБ. Расстояние между головками подобрано так, чтобы время распространения сигнала не превосходило 500

мкс. С помощью микрометрического винта приблизить подвижную головку к неподвижной на расстояние $\Delta X=5$ мм. Снова измерить время t . Далее повторить эту процедуру, перемещая каждый раз головку на 5 мм. Полное перемещение должно составлять не менее 8 см. Повторить опыт, перемещая головку в обратном направлении. По результатам опыта построить график зависимости $X(t)$ (X – полное перемещение головки). По наклону графика, используя метод МНК, найти скорость звука в воздухе v . Рассчитать отношение γ по формуле (13). Для воздуха $\mu=29 \cdot 10^{-3}$ кг/моль. Оценить погрешности v и γ .

Упражнение 2. Измерение скорости звука в аргоне

Установить микрометрическим винтом каретку подвижной головки на нулевое деление шкалы. Отвести подвижный штатив и поместить между головками резиновый баллон с газом Ar . Сдвинуть штатив так, чтобы баллон прилегал к рабочим плоскостям акустических головок и держался между головками силой трения. Рабочая плоскость головок не должна входить в баллон более, чем на 10 мм. Измерить время распространения сигнала t . Затем сблизить головки на $\Delta X=5$ мм и вновь измерить время. Сближение головок вести на 4 см с шагом 5 мм. Затем повторить опыт, перемещая головку в обратном направлении. По данным эксперимента построить график зависимости $X(t)$. По наклону графика, используя метод МНК, найти скорость звука и рассчитать отношение $\gamma = C_p/C_v$ по формуле (13). Для аргона $\mu = 40 \cdot 10^{-3}$ кг/моль. Оценить погрешности v и γ .

Упражнение 3. Измерение скорости звука в углекислом газе CO_2

Установить микрометрическим винтом каретку с подвижной головкой на нулевое деление. Вместо баллона с аргоном установить между акустическими головками баллон с CO_2 аналогично тому, как делалось в упражнении 2. Сближая головки каждый раз на 5 мм, измерять время распространения звука t , пока полное перемещение головки не составит 4 см. Повторить опыт в обратном направлении. По данным эксперимента построить график зависимости $X(t)$. По наклону графика, используя метод МНК, найти скорость звука в CO_2 и рассчитать отношение $\gamma = C_p/C_v$ по формуле (13).

По формуле (8) найти теплоемкость C_K . Используя уравнение (9), рассчитать значение левой части этого уравнения (равное удвоенному значению функции $Y(x)$, изображенной на рис.1). С помощью графика на рис.1 найти значение x_K . Применяя формулу (3), найти частоту колебаний ν_K , а затем рассчитать характеристическую температуру T_x по формуле (6). Оценить погрешности всех рассчитанных величин.

Литература

1. А. Н. Матвеев. «Молекулярная физика», М.: Высш. шк., 1981; стр.132-140, 322.
2. Д. В. Сивухин. «Общая физика» т. 2, М.: Наука, 1983, стр.229.
3. П.С.Булкин, И.И.Попова. «Общий физический практикум. Молекулярная физика.»Изд-во Московского университета, 1988, стр.62-68.
4. К. Накамото. «ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений», М.: Мир, 1991.
5. Физическая энциклопедия. М., из-во «Большая Российская энциклопедия», 1994; т.4, стр.189-191.