

NIT OVERENIE IZOTERMICKÉHO DEJA A URČENIE POČTU MOLEKÚL PLYNU

Úlohy merania

1. Meraním tlaku pri rôznych objemoch vzduchu v injekčnej striekačke pri nezmenenej teplote overiť platnosť rovnice (1).
2. Zostrojiť graf závislosti tlaku p od objemu V a použitím metódy najmenších štvorcov nameranými dátami preložiť optimálnu krivku modelovou funkciou (8).
3. Pomocou parametra A modelovej funkcie určiť počet molekúl vzduchu N uzavretého v injekčnej striekačke a výsledok ohodnotiť štandardnou neistotou $u(N)$.

Teoretický základ

Tlak p , teplota T , objem V , energia E a entropia S sú príkladmi veličín, ktoré závisia len od okamžitého stavu (mikrostavu) systému. Takéto veličiny voláme *stavové*. Stavové veličiny nie sú navzájom nezávislé, napr. keď zvýšime teplotu plynu a keď necháme jeho objemovú hmotnosť (hustotu) nezmenenú, zvýši sa nutne tlak. Rovnica, ktorá zväzuje rôzne stavové veličiny systému v termodynamickej rovnováhe sa nazýva *stavová rovnica*

$$\frac{pV}{T} = \text{konšt.}, \quad (1)$$

ktorú odvodil francúzsky inžinier *Benoît Clapeyron* v roku 1834. Keď do vzťahu (1) zavedieme namiesto V molárny objem plynu V_m dostaneme

$$pV_m = RT, \quad (2)$$

kde $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ je *plynová konštanta* a má rovnakú hodnotu pre všetky plyny. Rovnica sa volá *stavová rovnica*, je zovšeobecnením rovnice (1) a odvodil ju ruský chemik *Dmitrij Ivanovič Mendelejev*.¹ V súvislosti s tým dostala rovnica pomenovanie *Mendelejevova-Clapeyronova rovnica*.

¹Mendelejev o nej prvýkrát podal správu v r. 1874 na zasadnutí Ruskej chemickej spoločnosti a fyzikálnej spoločnosti.

Vzťah (2) platný pre jeden mól plynu, môžeme zovšeobecniť pre ľubovoľné množstvo plynu, napr. pre m kilogramov plynu pri rovnakom tlaku a teplote zaujíma plyn objem $V = \frac{m}{M} V_m$. Pri daných hodnotách T a p bude výraz $\frac{pV}{T}$ tiež $\frac{m}{M}$ -krát väčší ako plynová konštanta R a teda

$$\frac{pV}{T} = \frac{m}{M} R \quad \text{alebo} \quad pV = \frac{m}{M} RT, \quad (3)$$

kde M je molárna hmotnosť plynu. Vzťah (3) je zovšeobecnením rovnice (2) a platí pre ľubovoľné množstvo akéhokoľvek *ideálneho plynu*. Grafickým zobrazením závislosti $p = f(V)$ pri stálej teplote T je hyperbola a nazýva sa *izoterma*, a prebiehajúci dej sa volá *izotermický dej*.

Molekulárno-kinetický model plynu² je nasledovný: plyn sa skladá z neusporiadane sa pohybujúcich molekúl, pružných guľôčok. Sily medzi molekulami sa prejavujú len v okamihu zrážok, sú to pružné odpudivé sily. Predpokladá sa, že rozmery molekúl sú také malé vzhľadom na vzdialenosti medzi molekulami, že ich môžeme zanedbať. Taký je model *ideálneho plynu*, t. j. plynu, ktorý je opísaný stavovou rovnicou (2). Reálne plyny však majú odlišné vlastnosti od vlastností ideálneho plynu, po prvé preto, že molekuly majú vlastné rozmery a po druhé preto, lebo sily, ktorými molekuly na seba vzájomne pôsobia sú oveľa zložitejšej povahy ako sily medzi pružnými guľôčkami. Z prvej okolnosti vyplýva, že je nutné nahradiť objem V_m v stavovej rovnici veličinou $V_m - b^*$, kde b^* je objem, ku ktorému sa približuje molárny objem V_m pri veľmi vysokých tlakoch (je rovný objemu, ktorý zaujímajú všetky molekuly nachádzajúce sa v danom objeme, keď sú nahustené tesne jedna vedľa druhej). Z druhej okolnosti vyplýva, že sa molekuly do istej vzdialenosti navzájom priťahujú. Príťažlivé sily medzi molekulami spôsobujú, že plyn zaujíma menší objem ako V , ako keby bol pod tlakom $p' = p + p_v$, takže vonkajší tlak p v rovnici (2) musí byť nahradený veličinou p'

$$(p + p_v)(V_m - b^*) = RT, \quad (4)$$

kde veličina p_v sa nazýva *vnútorný tlak* plynu. Vlastnosti skutočných plynov dobre opisuje rovnica, ktorú v roku 1881 odvodil holandský fyzik *Johannes Diderik van der Waals*

$$\left(p + \frac{a^*}{V_m^2}\right)(V_m - b^*) = RT, \quad (5)$$

kde člen $\frac{a^*}{V_m^2}$ súvisí s existenciou síl medzi molekulami a člen b^* súvisí s vlastným objemom molekúl. Pre n mólov plynu má van der Waalsova rovnica tvar

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT, \quad (6)$$

²Reálne fyzikálne systémy sú často veľmi komplikované a ich úplný a presný opis by bol nad naše sily aj v prípade použitia metód štatistickej fyziky. Preto sa používa nejaký *model* – zjednodušený opis skutočného systému, ktorý berie do úvahy len podstatné vlastnosti systému (nepodstatné zanedbáva). Reálny plyn je toho príkladom, je zložený z molekúl, ktoré na seba neustále pôsobia silami. Keď plyn nie je príliš stlačený, sú molekuly od seba ešte stále tak ďaleko, že ich vzájomné pôsobenie je zanedbateľné. Pôsobia na seba len počas veľmi krátkeho okamihu zrážky a inak sa pohybujú rovnomerne priamočiaro. Zanedbaním nepatrných síl pôsobiacich medzi molekulami (časticami) plynu, dostávame model, ktorý sa volá *ideálny plyn*.

kde $n = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A}$ je počet mólov daného plynu, m je hmotnosť plynu v kg, M je molárna hmotnosť plynu v kg/mol, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ je Avogadrova konštanta, N je celkový počet molekúl v objeme V a T je teplota plynu v K. V literatúre sa často môžeme stretnúť s van der Waalsovou rovnicou v tvare

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T, \quad (7)$$

kde výraz $\frac{aN^2}{V^2}$ charakterizuje vnútorný tlak, ktorý pochádza od príťažlivých síl medzi molekulami, výraz Nb charakterizuje *efektívny objem*³ všetkých molekúl a $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ je Boltzmannova konštanta, pričom platí $R = N_A k_B$. Avšak ani van der Waalsova rovnica nezachytáva dostatočne presne deje v reálnych plynoch, je však lepším priblížením ku skutočnosti ako Mendelejevova-Clapeyronova rovnica (3).

Postup pri meraní, spracovaní a vyhodnotení

Meranie prevedieme podľa zostavy a postupu, ktorý je opísaný v návode na obsluhu laboratórneho prístroja LabQuest. Návod si môžete stiahnuť z URL adresy http://web.tuke.sk/feikf/FEI/LCFEI/NIT_LabQuest.pdf. Merané dáta súčasne zapisujeme do tabuľky 1.

Tabuľka 1 Vzorová tabuľka k úlohe NIT na záznam nameraných dát

i	$\frac{V}{\text{ml}}$	$\frac{p}{\text{kPa}}$	$\frac{t}{^\circ\text{C}}$	$\frac{T}{\text{K}}$
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				

Na numerické a grafické spracovanie merania rovnicu (7) aproximujeme modelovou funkciou v tvare

$$y = \frac{A}{x + B} - C, \quad (8)$$

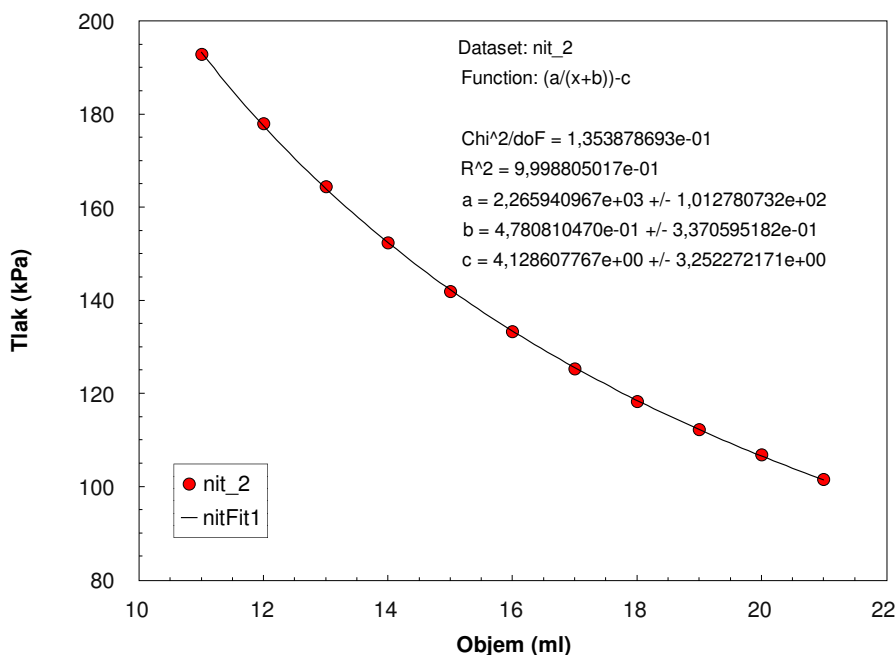
kde x predstavuje objem vzduchu v striekačke, parameter $A = Nk_B T$, parameter B zodpovedá objemu tlakového senzora a objemu hadičky medzi sensorom a striekačkou a efektívnemu

³Efektívny objem molekuly je väčší ako jej skutočný objem pretože aj pri najtesnejšom poskladaní molekúl ostane medzi nimi prázdny priestor.

objemu plynu, parameter C súvisí, ako už bolo spomenuté, s vnútorným tlakom plynu (v našom prípade vzduchu). Pri výpočtoch musíme mať na zreteli, že tlak meriame v kPa a objem v ml, preto je potrebné parameter A vynásobiť faktorom 10^{-3} . Počet molekúl sa potom vypočíta podľa vzťahu

$$N = \frac{A}{k_B T} \cdot 10^{-3}. \quad (9)$$

Na určenie parametra A grafický priebeh $y = p$ a $x = V$ analyzujeme metódou najmenších štvorcov, napr. použitím open source programu SciDavis (alebo QtiPlot). Graf vypracujeme podľa pokynov, ktoré sú uvedené v učebnici *Fyzikálne merania*. Príklad spracovaných dát je na obrázku 1.



Obrázok 1 Graf znázorňuje priebeh závislosti tlaku vzduchu p ako funkciu jeho objemu V . Numerické výsledky boli získané programom SciDavis. V okne grafu sú zobrazené programom odhadnuté hodnoty parametrov z rovnice (8). Vyčíslená hodnota počtu molekúl vzduchu v objeme striekačky $V = 20$ ml je $N = (55 \pm 3) \cdot 10^{19}$ častíc

Vypracoval: L. Ševčovič