

D403026:

Pokročilé metody charakterizace pevných látek

K3 Stanovení absolutní entropie



V. Pokorný, T. Mahnel, M. Fulem, K. Růžička

Ústav fyzikální chemie VŠCHT Praha

Praha 2019 (verze 04)

Vypracováno v rámci projektu PIGA C1_VSCHT_2019_040

**Rozšíření spektra laboratorních úloh pro předmět DSP
D403026 „Pokročilé metody charakterizace pevných látek“
a vytvoření jejich anglických verzí**

Obsah

<u>1</u>	<u>Úvod</u>	2
1.1	<u>Entropie a druhý termodynamický zákon</u>	2
1.2	<u>Entropie a třetí termodynamický zákon</u>	2
1.3	<u>Absolutní entropie</u>	2
1.4	<u>Teplotní závislost tepelné kapacity</u>	3
<u>2</u>	<u>Výpočet absolutní entropie</u>	4
2.1	<u>Export dat</u>	4
2.2	<u>Určení koeficientů závislosti tepelné kapacity na teplotě</u>	6
2.3	<u>Vlastní výpočet absolutní entropie</u>	7

Souhrn

Úloha K3 Stanovení absolutní entropie přímo navazuje na úlohu K0 Stanovení tepelné kapacity pomocí PPMS. Jedná se o teoretickou úlohu, ve které jsou zpracována data naměřená v úloze K0.

1 Úvod

1.1 Entropie a druhý termodynamický zákon

Entropie je jednou ze stavových veličin (dalšími jsou např. vnitřní energie, entalpie, Gibbsova energie a Helmholtzova energie) a značí se S . Její termodynamickou definici (1.1), která je matematickým vyjádřením druhého termodynamického zákona, formuloval Rudolf Clausius.

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.1)$$

Q představuje teplo vyměněné s okolím během děje a T je termodynamická teplota. Diferenciál entropie je roven výrazu na pravé straně rovnice v případě, že je děj proveden vratně. V případě nevratného děje platí znaménko nerovnosti.

Kromě termodynamické definice entropie existuje tzv. mikroskopická definice entropie (1.2), jejímž autorem je Ludwig Boltzmann.

$$S = k_B \ln \Omega \quad (1.2)$$

k_B je Boltzmannova konstanta a Ω počet možných mikrostavů daného systému.

1.2 Entropie a třetí termodynamický zákon

Veličina zvaná entropie vystupuje též ve třetím termodynamickém zákoně, jehož Lewisova-Randallova definice zní:

„Entropie čisté pevné látky ve stavu ideálního krystalu je při teplotě absolutní nuly nulová“

Matematicky vyjádřeno

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (1.3)$$

U některých látek, např. CO, H₂O, N₂O, H₂ bylo experimentálně zjištěno, že se jejich entropie neblíží nule s teplotou blížící se absolutní nule. Vysvětlit tuto anomálii je možné uvažováním mikroskopické definice entropie (1.2) a tím, že tyto molekuly mohou v krystalu existovat v různých mikrostavech (např. v krystalu CO je možné molekulární uspořádání CO-OC nebo CO-CO resultující v reziduální entropii při 0 K $S_{\text{res}} = k \ln 2^{N_A} = R \ln 2 = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). Rozpor mezi entropií plynu počítanou pomocí statistické termodynamiky a spektroskopických dat a hodnotou určenou na základě kalorimetrických dat je také často přisouzen reziduální entropii (data určená na základě kalorimetrických dat předpokládající nulovou hodnotu entropie krystalu při 0 K jsou systematicky nižší). Dalším příkladem systémů vykazujících reziduální entropii jsou amorfní pevné fáze (i při teplotách blízkých 0 K).

1.3 Absolutní entropie

Třetí termodynamický zákon umožňuje výpočet absolutní hodnoty entropie při libovolné teplotě:

$$S(T_2) = S(T = 0) + \Delta S \quad (1.4)$$

Výchozím bodem je entropie ideálního krystalu při teplotě absolutní nuly, která je nulová. Cestu termodynamické změny ΔS následně volíme tak, abychom měli pro výpočet k dispozici potřebná experimentální data. V případě této konkrétní úlohy to je pouze teplotní závislost tepelné kapacity. V případě, že by docházelo mezi $T = 0$ a T_2 k nějakému fázovému přechodu, byly by dále k výpočtu absolutní entropie potřeba teploty a entalpie daných fázových přechodů.

Změna entropie ΔS se v této konkrétní úloze vypočítá podle vztahu

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (1.5)$$

1.4 Teplotní závislost tepelné kapacity

V úloze K0 naměřené tepelné kapacity jsou k dispozici ve formě diskretních bodů při daných teplotách v teplotním intervalu 2 K až 300 K. Pro výpočet změny entropie je však vhodnější analytický předpis vyjadřující závislost tepelné kapacity na teplotě.

K popisu této závislosti je různými autory doporučováno několik různých postupů¹. V našem případě použijeme rovnici navrženou Archerem².

$$C_{pm}/C_p^o = \left(\frac{T}{T^o f(T) + bT} \right)^3 + \gamma_{el} T/C_p^o \quad (1.6)$$

kde T^o je 1 K, C_p^o je $1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ a γ_{el} se u izolantů rovná nule. Funkce $f(T)$ je popsána sérií polynomů

$$f(T) = a_i (T - T_i)^3 + b_i (T - T_i)^2 + c_i (T - T_i) + d_i \quad (1.7)$$

přičemž v každém teplotním intervalu je optimalizován pouze jeden parametr (d_i) a ostatní jsou dopočteny tak, aby byly zachovány podmínky spojitosti a hladkosti křivky závislosti na teplotě. Parametr b v rovnici (1.6) je určený ze směrnice $f'(T)$ při teplotách vyšších než 70 K. Výhodou této rovnice je, že automaticky zaručuje nulovou hodnotu entropie při nulové teplotě.

¹ Teplotní závislost tepelné kapacity lze při nízkých teplotách popsat vztahem $C_p = \gamma T + aT^3$, kde γ popisuje elektronový příspěvek a u izolantů se rovná nule. Pro extrapolaci se používá lineární vztah $C_p/T = aT^2$, který umožňuje z dat v rozsahu 10 – 20 K určit parametr a .

² D.G. Archer, *Enthalpy Increment Measurements from 4.5 to 318 K for Bismuth(cr). Thermodynamic Properties from 0 K to the Melting Point*, J. Chem. Eng. Data 40 (1995) 1015-1024.

2 Výpočet absolutní entropie

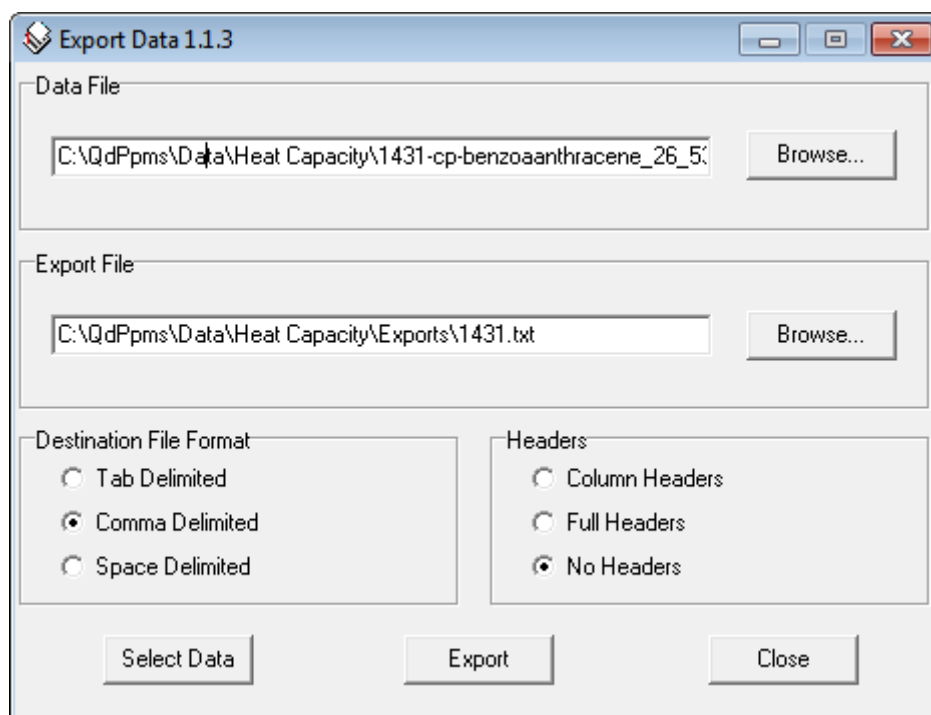
Výpočet absolutní entropie se bude skládat ze čtyř kroků:

- export naměřených dat do textového souboru (Export Data)
- vyhodnocení tepelné kapacity (PPMSeval)
- určení koeficientů závislosti tepelné kapacity na teplotě (ArcherFit)
- vlastní výpočet absolutní entropie (TabulateCSHG)

2.1 Export dat

V průběhu měření na PPMS se data ukládají do souboru s příponou .dat (např. „1XXX-cp-Cu-63_55mg_300K-2K.dat“, kde znaky „XXX“ představují číslo experimentu, „Cu“ název vzorku, „63_55mg“ hmotnost vzorku a „300K-2K“ teplotní interval, ve kterém je tepelná kapacita měřena).

Aby bylo možné naměřená data dále zpracovat, je potřeba je převést do formátu vhodného k jejich nakopírování např. do Excelu. K tomu slouží program „Export Data 1.1.3“, který se nachází v adresáři „QdPpms\Tools\ExportData.exe“. Po jeho spuštění se objeví okno na obrázku 2.1.



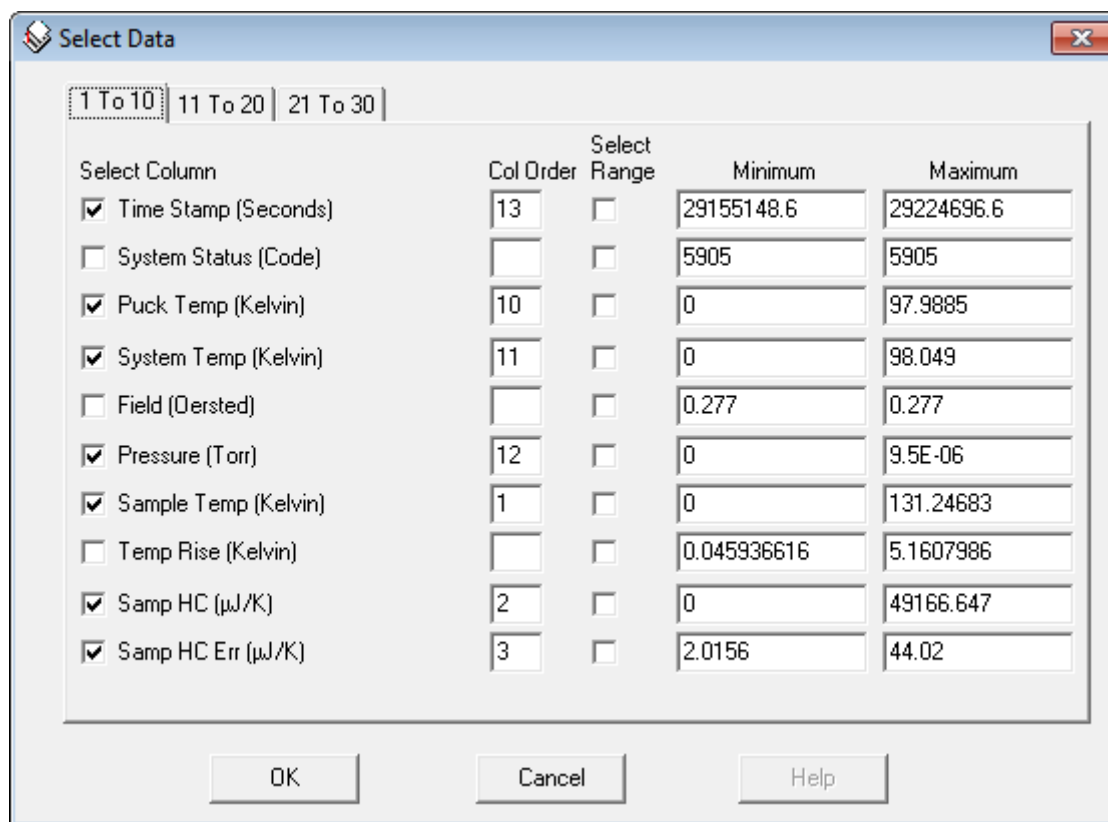
Obrázek 2.1: Hlavní okno programu Export Data 1.1.3.

V horní části okna („Data File“) je řádek pro zapsání cesty k umístění souboru s daty (*.dat). Název souboru a cestu k němu je možné zapsat do řádku buď přímo nebo soubor nalézt v seznamu adresářů po kliknutí na tlačítko „Browse...“.

V prostřední části okna je položka „Export File“, obsahující řádek, do kterého je třeba zapsat název souboru (+ příponu, např. txt), do kterého mají být data vyexportována, a cestu k němu. Možné je opět použít tlačítko „Browse...“ a cestu nalézt v seznamu adresářů.

Ve spodní části okna jsou položky „Destination File Format“ a „Headers“. V první jmenované je možnost zvolit oddělovač jednotlivých položek ve vyexportovaném souboru (tabulátor, čárka nebo mezera). V položce „Headers“ je možné vybrat, zda je požadováno záhlaví ve vyexportovaných datech či nikoliv. V našem případě zvolíme možnosti „**Tab Delimited**“ a „**Column Headers**“, což znamená, že budou jednotlivé sloupce odděleny tabulátorem a záhlaví souboru bude obsahovat názvy a jednotky veličin v jednotlivých sloupcích.

Data, která budou vyexportována, je nutné vybrat v dialogovém okně, které se zobrazí po kliknutí na tlačítko „Select Data“ (viz obrázek 2.2).



Obrázek 2.2: Dialogové okno pro výběr dat, která mají být vyexportována

Dialogové okno na obrázku 2.2 obsahuje celkem tři karty (označené „1 To 10“, „11 To 20“ a „21 To 30“). Každá obsahuje celkem pět sloupečků. V prvním z nich („Select Column“) se pomocí zatržítka vyberou data, která mají být vyexportována. Názvy u jednotlivých řádků se zobrazí v záhlaví vyexportovaného souboru. Do políček ve sloupečku označeném „Col Order“ je možno dopsat celá kladná čísla, která specifikují, v jakém pořadí (zleva doprava) se mají jednotlivé sloupce vyexportovat (v našem případě na pořadí sloupců nezáleží).

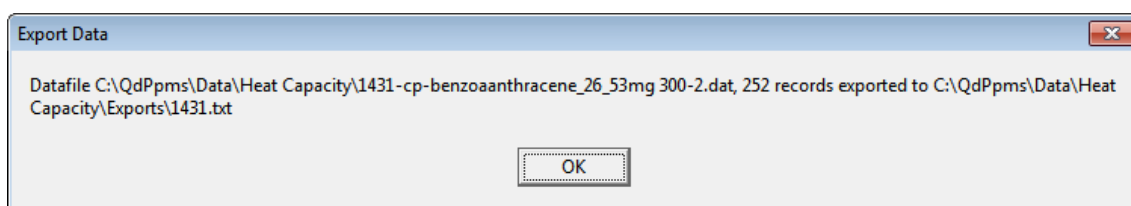
Poslední tři sloupečky („Select Range“, „Minimum“ a „Maximum“) umožňují nastavit interval, ve kterém se mají pohybovat hodnoty exportované položky. Tuto volbu v laboratorní práci nevyužijeme.

Pro další zpracování dat naměřených v této laboratorní práci vyberte následující položky:

Pressure (Torr), Sample Temp (Kelvin), Samp HC ($\mu\text{J/K}$), Samp HC Err ($\mu\text{J/K}$), Addenda HC ($\mu\text{J/K}$), Fit Deviation (ChiSquare), Sample Coupling (Percent)

Poté klikneme na tlačítko „OK“. Objeví se okno, které nás informuje o počtu vybraných položek. To odsouhlasíme kliknutím na tlačítko „OK“.

Nakonec klikneme na tlačítko „Export“ v hlavním okně (obrázek 2.1). V případě, že export proběhl v pořádku, objeví se okno informující o této skutečnosti (obrázek 2.3).



Obrázek 2.3: Okno s informací o úspěšném exportu dat

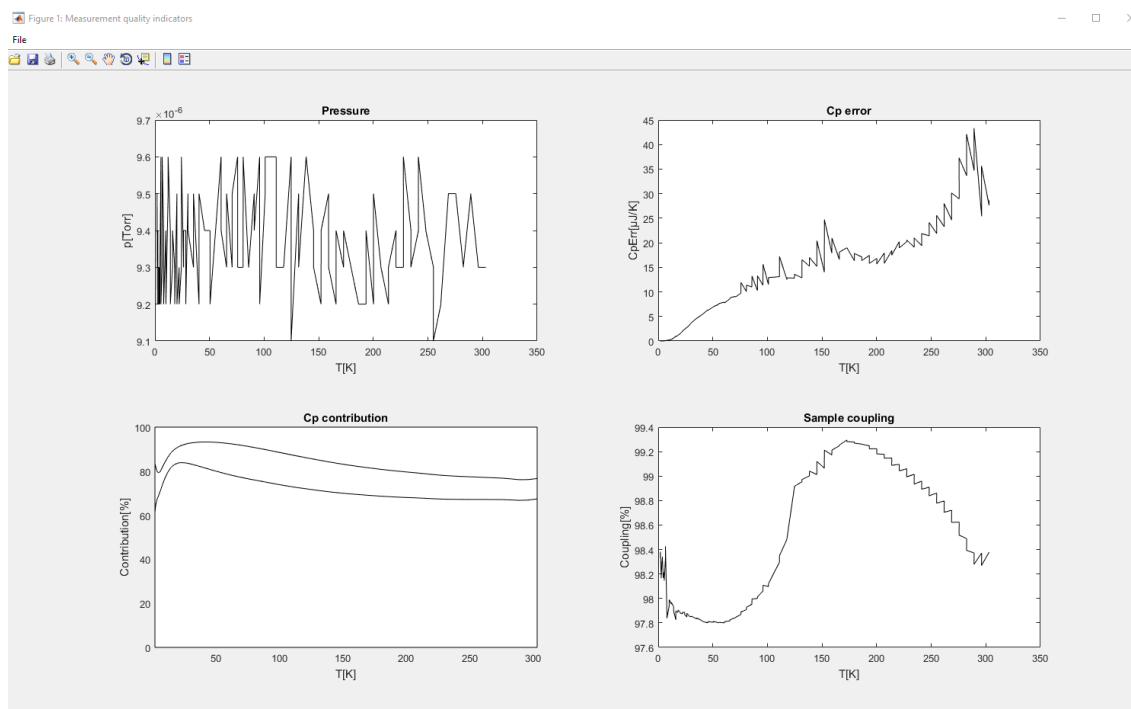
2.2 Vyhodnocení tepelné kapacity

K dalšímu zpracování dat budeme potřebovat programy PPMSeval, ArcherFit a TabulateCSHG, vytvořené v prostředí MATLAB (pro nejnovější verzi programů kontaktujte Ing. Václava Pokorného). Ke spuštění programů budeme ještě potřebovat MATLAB compiler runtime, který si můžeme zdarma stáhnout na stránkách MATLAB (www.mathworks.com/products/compiler/matlab-runtime.html).

Vyhodnocení tepelné kapacity probíhá stejně jako v návodu K0_Stanovení tepelné kapacity pomocí PPMS. Pro snazší použití je zde postup ve stručnosti zopakován.

Spustíme program PPMSeval.exe, zvolíme textový soubor s exportovanými daty a vybereme typ vzorku (samotný vzorek / vzorek v měděné folii / vzorek v DSC pánvičce). Dále po nás bude program vyžadovat informace o vzorku. Jako první se zeptá na hmotnost mědi, nebo DSC pánvičky (pokud byly použity). Objeví se zároveň ještě jedno okno, ve kterém vidíme název zvoleného souboru, proto je užitečné do názvu souboru zahrnout hmotnost vzorku (případně i molární hmotnost). Ve druhém kroku se po nás vyžaduje hmotnost vzorku. Musíme zadat hmotnost samotného vzorku (tzn. bez měděné folie, pánvičky, atd.). Jako třetí zadáme molární hmotnost vzorku. Pokud chceme jako výsledek specifickou tepelnou kapacitu místo molární, zadáme 1.

Poté se nám zobrazí okno se čtyřmi grafy pro posouzení správnosti měření (viz obrázek 2.4). Tlak (levý horní graf) by neměl být řádově vyšší než $1 \cdot 10^{-5}$, Sample coupling (pravý dolní graf) by neměl být nižší než 90% a příspěvek vzorku k celkové tepelné kapacitě (levý dolní graf) by měl být vyšší než příspěvek addendy (příspěvek jednotlivých složek od spodu: vzorek, měděná folie / DSC pánvička, addenda).

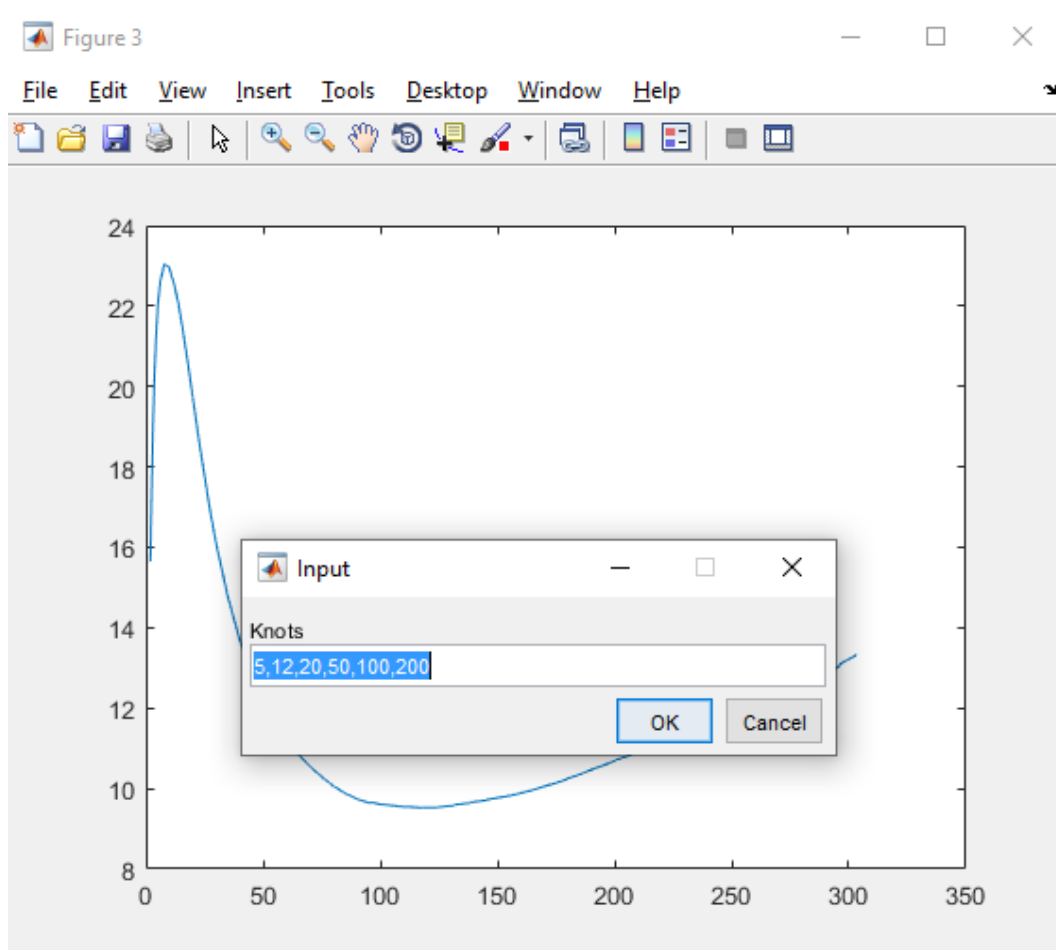


Obrázek 2.4: Okno se zobrazenými indikátory správnosti měření

Kromě toho vytvoří program soubor s koncovkou .RES. Jde o textový soubor, který by měl jít otevřít v libovolném textovém editoru (Notepad, Word, ...). Soubor obsahuje hlavičku se jménem původního exportovaného souboru (.txt), se zadanými hmotnostmi měděné folie / DSC pánvičky a vzorku a se zadanou molární hmotností vzorku. Dále jsou v souboru vyhodnocené molární kapacity vzorku, které budeme dále používat.

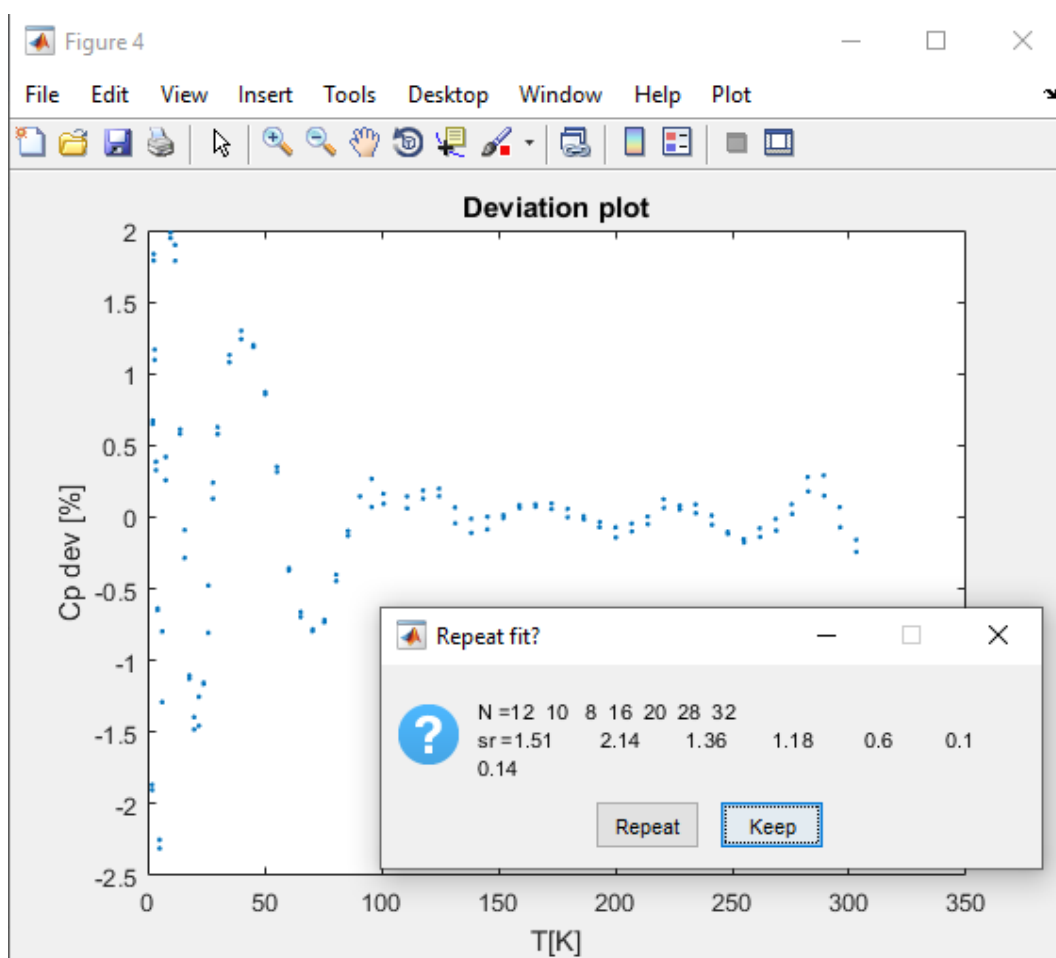
2.3 Určení koeficientů závislosti tepelné kapacity na teplotě

Nyní spustíme program ArcherFit.exe, který slouží k určení koeficientů rovnic (1.6) a (1.7), které popisují závislost tepelné kapacity na teplotě. Opět se nám otevře dialogové okno pro výběr souboru. Vybereme soubor .RES vytvořený v předchozím kroku. Následně se otevrou 2 nová okna (Obrázek 2.5.). V prvním oknu je zobrazen průběh funkce $f(T)$ (rovnice 1.7) a druhé okno nám umožní výběr uzlových bodů (pokud chceme první okno lépe vidět, můžeme druhé libovolně posunout). Původní hodnoty (5,12,20,50,100,200) dávají u většiny vzorků poměrně rozumné výsledky, ale někdy je třeba je trochu upravit.



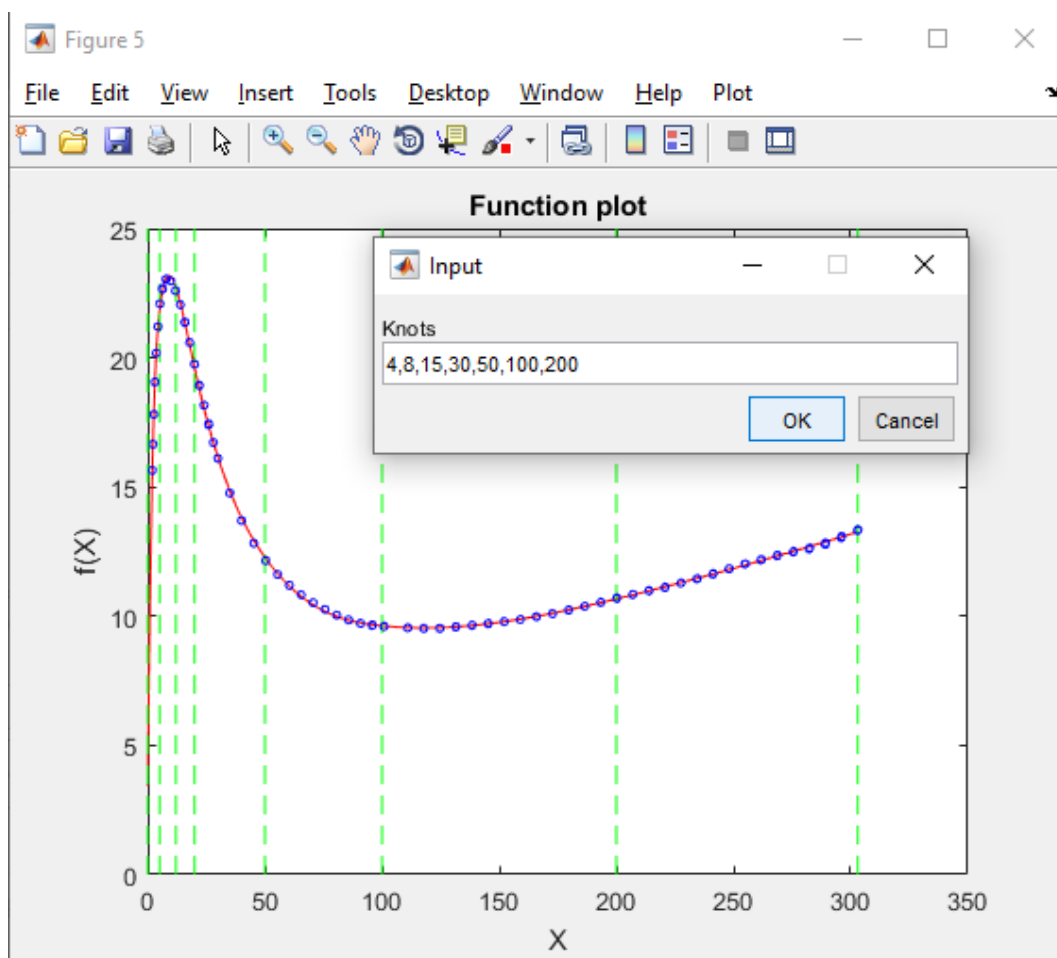
Obrázek 2.5: Okna pro zobrazení průběhu funkce $f(T)$ a výběr uzlových bodů

Volbu potvrdíme stisknutím tlačítka OK a zobrazí se nám nová dvojice oken (Obrázek 2.6). Tady vidíme odchylku experimentálních bodů od našeho „fitu“ (rovnice s námi spočítanými parametry) a pomocné parametry: N – počet bodů mezi uzlovými body a sr – směrodatná odchylka v rozsahu mezi uzlovými body. Podle těchto informací můžeme posoudit, jestli rovnice správně popisuje experimentální data. Snažíme se dosáhnout co nejmenší odchylky na obě strany (ideálně $sr < 1$ ve všech oblastech) a toho, aby funkce nebyla příliš „zvlněná“. Pokud nám popis dat připadá dostatečný, můžeme stisknout tlačítko „Keep“ a výsledné parametry (spolu s původními daty a jejich odchylkami) uloží do textového souboru .FIT. Ten opět můžeme otevřít v libovolném textovém editoru (Notepad, Word, ...).



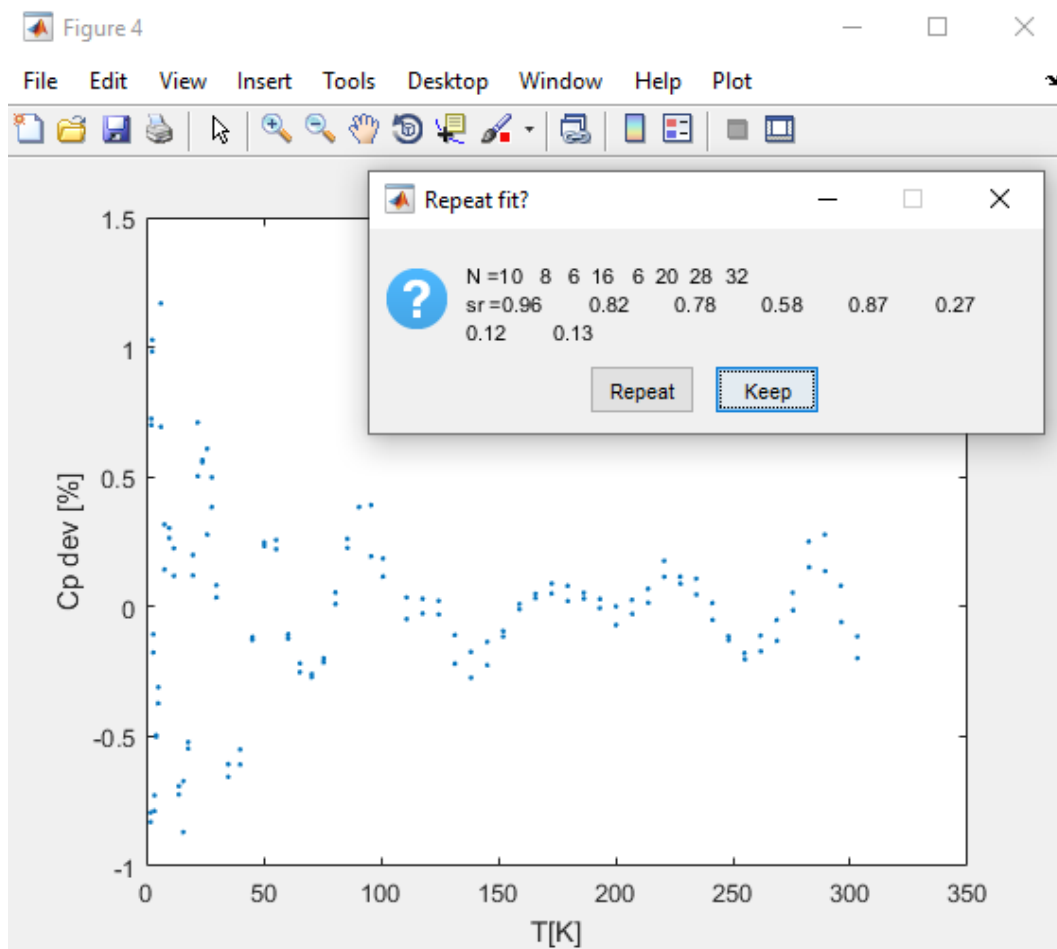
Obrázek 2.6: Okna pro zobrazení odchylky experimentálních dat od rovnice a pomocných parametrů fitu (N – počet bodů mezi uzlovými body, sr – směrodatná odchylka v rozsahu mezi uzlovými body), které nám umožňují vrátit se k předchozímu kroku

Pokud bychom chtěli popis dat o něco vylepšit, můžeme stisknout tlačítko „Repeat“. Tím se vrátíme o krok zpět a můžeme změnit uzlové body. V okně zobrazujícím funkci $f(T)$ teď máme několik informací navíc (viz obrázek 2.7). Zelené pruhy označují uzlové body a modrá kolečka experimentální data. Uzlové body můžeme libovolně posouvat (nemusí to být celá čísla), přidávat, nebo ubírat. Většinou pomáhá umístit uzlové body do minima nebo maxima funkce a pokud je v nějakém intervalu příliš velká směrodatná odchylka, můžeme ho rozdělit na 2 přidáním dalšího uzlového bodu. Jen si musíme dát pozor, abychom data „nepřefitovali“ (poznáme podle toho, že se některé $sr = \text{Inf}$. V každém intervalu by mělo být minimálně 6 experimentálních bodů).



Obrázek 2.7: Okna pro zobrazení průběhu funkce $f(T)$ a výběr uzlových bodů při opakování

V tomto případě se přidáním jednoho uzlového bodu a drobným posunutím dalších tří (4,8,15,30,50,100,200) popis výrazně zlepšil. Na obrázku 2.8 můžeme vidět, že funkce již není zdaleka tolik zvlněná jako na obrázku 2.6 a v žádném intervalu nepřesahuje směrodatná odchylka 1%.



Obrázek 2.8: Okna zobrazující odchylky experimentálních dat od rovnice a pomocné parametry fitu po upravení uzlových bodů

Tento krok můžeme opakovat, dokud nebudeme s popisem spokojeni. Nakonec stiskneme tlačítko „Keep“ a získáme soubor .FIT, který budeme potřebovat v posledním kroku.

2.4 Vlastní výpočet absolutní entropie

Nyní máme tepelnou kapacitu vzorku popsanou jako funkci teploty. Abychom dostali absolutní entropii podle vztahu (1.5), musíme tuto funkci ještě zintegrovat. Integrovat takto složitý vzorec by zabralo mnoho času, ale naštěstí máme program, který to může udělat za nás.

Spustíme program TabulateCSHG.exe a zvolíme soubor .FIT, který jsme vytvořili v předchozím kroku. Zde již nemusíme nic nastavovat, program pouze vytvoří soubor .TAB. Opět se jedná o textový soubor a obsahuje tabulku s pěti sloupci: Teplota (T [K]), Tepelná kapacita (C_p [J/K/mol]), entropie (S [J/K/mol]), entalpie (H [kJ/mol]) a Gibbsova energie (G [kJ/mol]) při určitých celočíselných teplotách³ (obrázek 2.9), které program vypočítal z parametrů, které jsme mu poskytli. Tabulku můžeme zkopírovat do excelové tabulky a výsledky vynést do grafu. Při této úloze nás zajímá především entropie.

³ 1 – 20 K po 1 K, 25 – 100 K po 5 K a 110 – 300 K po 10 K + 273.15 K a 298.15 K

 2017-cp-copper_44_414mg_300-2_puck1676.TAB – Poznámkový blok

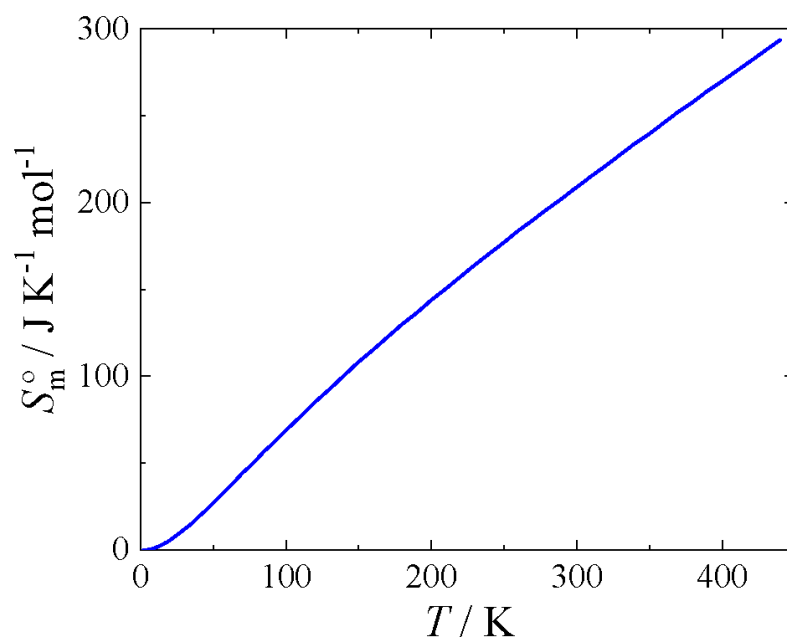
Soubor Úpravy Formát Zobrazení Nápověda

2017-cp-copper_44_414mg_300-2_puck1676 Tabulated data

T [K]	Cp [J/K/mol]	S [J/K/mol]	H [kJ/mol]	G [kJ/mol]
1	5.8400E-04	3.1122E-04	2.0806E-07	-1.0317E-07
2	1.7619E-03	1.0533E-03	1.3455E-06	-7.6109E-07
3	3.4640E-03	2.0678E-03	3.9046E-06	-2.2990E-06
4	5.9737E-03	3.3847E-03	8.5419E-06	-4.9971E-06
5	9.6555E-03	5.0877E-03	1.6242E-05	-9.1969E-06
6	1.4927E-02	7.2869E-03	2.8384E-05	-1.5338E-05
7	2.2125E-02	1.0103E-02	4.6742E-05	-2.3976E-05
8	3.1361E-02	1.3636E-02	7.3308E-05	-3.5783E-05
9	4.2885E-02	1.7971E-02	1.1023E-04	-5.1516E-05
10	5.7078E-02	2.3199E-02	1.5997E-04	-7.2023E-05
11	7.4393E-02	2.9424E-02	2.2542E-04	-9.8246E-05
12	9.5372E-02	3.6768E-02	3.0997E-04	-1.3124E-04
13	1.2064E-01	4.5369E-02	4.1759E-04	-1.7220E-04
14	1.5086E-01	5.5382E-02	5.5290E-04	-2.2245E-04
15	1.8675E-01	6.6980E-02	7.2120E-04	-2.8349E-04
16	2.2904E-01	8.0346E-02	9.2853E-04	-3.5700E-04
17	2.7844E-01	9.5676E-02	1.1816E-03	-4.4484E-04
18	3.3559E-01	1.1317E-01	1.4880E-03	-5.4907E-04
19	4.0098E-01	1.3303E-01	1.8556E-03	-6.7197E-04
20	4.7488E-01	1.5544E-01	2.2928E-03	-8.1598E-04
25	9.7609E-01	3.1108E-01	5.8266E-03	-1.9504E-03

Obrázek 2.9: Struktura souboru .TAB

Závislost absolutní entropie na teplotě vyneseme do grafu (příklad na obrázku 2.10).



Obrázek 2.10: Závislost absolutní entropie na teplotě