Úloha VI.S ... závěrečná

6 bodů; průměr 3,07; řešilo 29 studentů

a) *Najděte v tabulkách nebo na internetu, jak se změní entalpie a Gibbsova energie při reakci*

$$2\,\mathrm{H_2} + \mathrm{O_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{H_2O}\,,$$

kde jde o přeměnu plynů na plyn a odehrává se při standardních podmínkách. Vypočítejte také, jak se změní entropie při takovéto reakci. Výsledky udávejte vztažené na jeden mol.

b) *Pro fotonový plyn platí, že tok energie skrze plochu je dán vztahem*

$$j = \frac{3}{4}\frac{k_\mathrm{B}^4 \pi^2}{45\hbar^3 c^3} c T^4\,.$$

Dosaďte hodnoty konstant a porovnejte výsledek se Stefanovým-Boltzmannovým zákonem.

c) *Vypočítejte vnitřní energii a Gibbsovu energii fotonového plynu. Dále pomocí vnitřní energie vypočítejte závislost teploty fotonového plynu na objemu při adiabatickém rozpínaní, tedy při procesu s $\delta Q = 0$.*

Nápověda: *Zákon pro adiabatický děj s ideálním plynem jsme odvodili v druhém dílu seriálu.*

d) *Vezměme si fotonový plyn. Ukažte pro $\delta Q/T$, že pokud ho vyjádříme jako*

$$\delta Q/T = f_{,T}\mathrm{d}T + f_{,V}\mathrm{d}V\,,$$

tak funkce $f_{,T}$ a $f_{,V}$ splňují nutnou podmínku na existenci entropie, tedy že

$$\frac{\partial f_{,T}(T,V)}{\partial V} = \frac{\partial f_{,V}(T,V)}{\partial T}\,.$$

Janči se pokusil vymyslet jednodušší úlohu než posledně.

1. Pozrieme sa napríklad do tabuľky 1 z termodynamických tabuliek na ChemWiki.[1] Hodnoty potenciálov pre plynný H_2 a O_2 sú nula, lebo sa berú ako štandard. Pre vodnú paru máme reakčnú entalpiu a Gibbsovu voľnú energiu.

$$\Delta H_{\mathrm{H_2O}} = -241{,}8\,\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}\,,$$
$$\Delta G_{\mathrm{H_2O}} = -228{,}6\,\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}\,.$$

Pri reakcii sa ale vytvoria dve molekuly H_2O, takže sa pri nej zmení Gibbsova energia o $2\Delta G_{\mathrm{H_2O}}$ a entalpia o $2\Delta H_{\mathrm{H_2O}}$.
Zmenu entropie pri reakcii vieme vypočítať zo vzťahu

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

V našom prípade to bude (všetky hodnoty sú pri štandardných podmienkach s 25 °C)

$$\Delta S = \frac{2\Delta H_{\mathrm{H_2O}} - 2\Delta G_{\mathrm{H_2O}}}{T} \doteq -88{,}5\,\mathrm{J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}}\,.$$

[1] http://chemwiki.ucdavis.edu/Reference/Reference_Tables/Thermodynamics_Tables

V tabuľke, odkiaľ sme prevzali hodnoty, sú dané aj hodnoty entropie:

$$S_{\mathrm{O_2}} = 205{,}2\,\mathrm{J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}}\,,$$
$$S_{\mathrm{H_2}} = 130{,}7\,\mathrm{J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}}\,,$$
$$S_{\mathrm{H_2O}} = 188{,}8\,\mathrm{J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}}\,.$$

Zmena entropie pri našej reakcii je rovná

$$\Delta S = 2S_{\mathrm{H_2O}} - \left(S_{\mathrm{O_2}} + 2S_{\mathrm{H_2}}\right) \doteq -89{,}0\,\mathrm{J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}}\,,$$

čo pekne súhlasí s predchádzajúcim výsledkom.

2. Stefanov-Boltzmannov zákon hovorí, že plošný tok tepla z čierneho telesa vypočítame ako

$$j = \sigma T^4\,,$$

kde $\sigma \doteq 5{,}67 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{W{\cdot}m^{-2}{\cdot}K^{-4}}$ je Stefanova-Boltzmannova konštanta. My by sme ju radi porovnali s konštantou zo seriálu, ktorá je rovná

$$\frac{3}{4}\frac{k_\mathrm{B}^4\pi^2}{45\hbar^3c^3}c\,.$$

Po dosadení základných konštánt skutočne dostaneme to isté číslo

$$\frac{3}{4}\frac{k_\mathrm{B}^4\pi^2}{45\hbar^3c^3}c = \frac{k_\mathrm{B}^4\pi^2}{60\hbar^3c^2} \doteq 5{,}67 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{W{\cdot}m^{-2}{\cdot}K^{-4}}\,.$$

Tu treba konštantny dosadzovať na štyri platné cifry, aby sme si mohli byť istí troma ciframi vo výsledku. Taktiež takýto výpočet nemusí fungovať na kalkulačke, kde pretečie medzivýsledok. Preto je výhodné pozbierať mocniny 10 z k_B, $\hbar$ a c v jednotkách SI na papieri, dostaneme

$$\frac{(10^{-23})^4}{(10^{-34})^3 \cdot (10^8)^2} = 10^{-23\cdot4+34\cdot3-8\cdot2} = 10^{-6}\,.$$

So zvyškom si už kalkulačka ľahko poradí.

3. Poznáme voľnú energiu

$$F = -\alpha V T^4$$

a teda aj tlak $p = \alpha T^4$ a entropiu $S = 4\alpha V T^3$. Pretože platí $F = U - TS$, vnútornú energiu vypočítame ako

$$U = F + TS = -\alpha V T^4 + 4\alpha V T^4 = 3\alpha V T^4\,.$$

Pre Gibbsovu voľnú energiu platí

$$G = F + pV = -\alpha V T^4 + \alpha V T^4 = 0\,.$$

V tomto prípade teda Gibbsova energia nie je termodynamický potenciál. To súvisí s tým, že fotónový plyn má nulový chemický potenciál a jeho stavové veličiny nezávisia na počte častíc.

Pri adiabatickom deji platí

$$0 = \delta Q = \mathrm{d}U - \delta W = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V\,.$$

Ak vyjadríme U ako funkciu V a T, dostaneme

$$0 = \mathrm{d}(3\alpha V T^4) + p\mathrm{d}V = 3\alpha T^4 \mathrm{d}V + 12\alpha T^3 V \mathrm{d}T + \alpha T^4 \mathrm{d}V\,.$$

Upravíme pomocou $\mathrm{d}\ln(x) = 1/x$ na

$$0 = 4\alpha(T^4\mathrm{d}V + 3T^3V\mathrm{d}T) = 4\alpha V T^4 (\frac{\mathrm{d}V}{V} + 3\frac{\mathrm{d}T}{T}) = 4\alpha V T^4 \mathrm{d}(\ln V + 3\ln T)$$

Okrem nefyzikálnych stavov s nulovým objemom alebo teplotou teda musí pri adiabatickom deji platiť

$$\mathrm{d}(\ln V + 3\ln T) = 0\,.$$

Ak je zmena funkcie nulová, táto funkcia je konštantná, pri adiabatickom deji sa teda zachováva

$$\ln V + 3\ln T = 3\ln\left(V^{\frac{1}{3}}T\right) = \mathrm{konst}\,,$$

čo je ekvivalentné tomu, že teplota klesá s treťou odmocninou objemu

$$T \propto \frac{1}{\sqrt[3]{V}}\,.$$

Takto sa napríklad správa fotónový plyn pri rozpínaní vesmíru.

4. V predchádzajúcom bode sme vypočítali

$$\delta Q = \mathrm{d}U - \delta W = 4\alpha T^4 \mathrm{d}V + 12\alpha T^3 V \mathrm{d}T\,.$$

Funkcie $f_{,T}$ a $f_{,V}$ zo zadania dostaneme vydelením T

$$f_{,T} = 12\alpha T^2 V\,,$$
$$f_{,V} = 4\alpha T^3\,.$$

Vypočítame parciálne derivácie (vždy podľa tej druhej premennej)

$$\frac{\partial f_{,T}}{\partial V} = 12\alpha T^2\,,$$
$$\frac{\partial f_{,V}}{\partial T} = 12\alpha T^2\,,$$

ktoré sa rovnajú. Práve vďaka tomu potom existuje entropia S. Ak chcete, skúste si overiť, že jej parciálne derivácie podľa teploty a objemu sú rovné $f_{,T}$ a $f_{,V}$.

Ján Pulmann
`janci@fykos.cz`

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením pro vnější vztahy a propagaci MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků.