

BARBARA SIEMEK

ZAKŁAD FIZYKI, UNIWERSYTET ROLNICZY im.H.KOŁŁĄTAJA W KRAKOWIE

Do użytku wewnętrznego

## Ćwiczenie 15

# WYZNACZANIE ZMIANY ENTROPII UKŁADU W PROCESIE TOPNIENIA LODU

Kraków, 2016r.

### SPIS TREŚCI

<b>I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA .....</b>	<b>2</b>
1. TERMODYNAMIKA - PODSTAWOWE POJĘCIA .....	2
2. STAN UKŁADU. PARAMETRY STANU .....	2
3. CIEPŁO .....	2
4. FUNKCJE STANU .....	2
5. PROCESY TERMODYNAMICZNE .....	3
6. PIERWSZA ZASADA TERMODYNAMIKI .....	4
7. ENTROPIA .....	5
10. WYRÓWNYWANIE SIĘ TEMPERATUR .....	7
11. ENTROPIA W UJĘCIU MIKROSKOPOWYM .....	8
13. SPOSÓB OBLICZANIA ZMIANY ENTROPII .....	10
<b>II. CEL ĆWICZENIA .....</b>	<b>11</b>
<b>III. OPRACOWANIE WYNIKÓW .....</b>	<b>12</b>

# I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

## 1. Termodynamika - podstawowe pojęcia

*Termodynamika* to dział fizyki, w którym rozpatruje się procesy zachodzące w układach składających się z dużej liczby cząstek. Układy takie zwane są *układami makroskopowymi*.

Pojęcie *układu fizycznego* - wycinka materii, który został wyodrębniony w myślach z otoczenia - jest jednym z kilku podstawowych pojęć stosowanych w termodynamice. W omawianych poniżej zagadnieniach posługiwać się będziemy pojęciami układu izolowanego, (zamkniętego) i otwartego.

*Układ izolowany* czyli *zamknięty* to układ, który nie wymienia z otoczeniem ani energii ani masy. *Układ otwarty* może wymieniać z otoczeniem i energię i masę. Jeżeli badamy zachodzące w układzie zjawiska cieplne, to taki układ nazywamy *termodynamicznym*.

## 2. Stan układu. Parametry stanu

Opis termodynamiczny nie wymaga znajomości dużej liczby *wielkości mikroskopowych* opisujących układ, takich jak położenia i prędkości poszczególnych atomów lub cząsteczek i ich energii. W celu opisu stanu układu makroskopowego posługujemy się jedynie kilkoma wielkościami. Są nimi np. ciśnienie ( $p$ ), temperatura ( $T$ ) lub objętość ( $V$ ). Wielkości te zwane są *parametrami stanu* lub *parametrami makroskopowymi*.

Wielkości mikroskopowe i makroskopowe są ze sobą związane. Wartości parametrów stanu danego układu są wynikiem pewnego "uśrednienia" wielkości mikroskopowych.

## 3. Ciepło

*Ciepło* to energia, która przepływa z jednego ciała do drugiego, w wyniku istnienia różnicy temperatur (Halliday D., Resnick R., Fizyka Tom 1, ).  
Jednostką tak rozumianego "ciepła" jest 1 dżul (1J).

## 4. Funkcje stanu

Oprócz wymienionych wyżej parametrów  $p$ ,  $V$  i  $T$  do opisu układu używa się bardziej złożonych wielkości fizycznych zależnych od wartości parametrów stanu. Niektóre z nich nazywamy *funkcjami stanu*. Funkcjami stanu są np. energia wewnętrzna  $U$ , entalpia  $H$ , entropia  $S$ , energia swobodna  $F$ , entalpia swobodna  $G$ . Zmiana wartości funkcji stanu zależy jedynie od stanu początkowego i końcowego, a nie zależy od sposobu realizacji przejścia między tymi stanami.

Jedną z funkcji stanu jest *energia wewnętrzna*  $U$ . Energia wewnętrzna jest sumą energii kinetycznych ruchu postępowego i obrotowego cząsteczek, energii ruchu drgającego cząsteczek, energii potencjalnej oddziaływania cząsteczek, energii chemicznej, jądrowej i energii stanów elektronowych.

Dla gazu *doskonałego*, czyli gazu składającego się z nie oddziaływujących ze sobą cząsteczek, energia wewnętrzna  $U$  jest sumą energii kinetycznych tworzących go cząsteczek

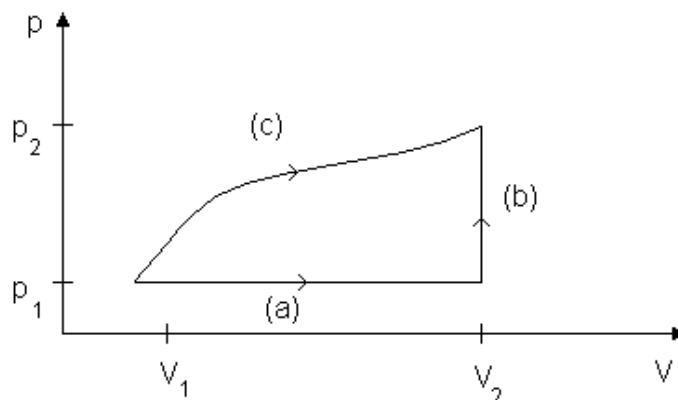
$$U = \sum E_{kin}, \quad (1)$$

Jeśli mamy do czynienia z określoną ilością gazu doskonałego to można udowodnić, że zdefiniowana wyżej energia wewnętrzna zależy (jest funkcją) tylko jednego parametru stanu - temperatury - i jest do niej proporcjonalna:

$$U \sim T, \quad (2)$$

## 5. Procesy termodynamiczne

Stan, w którym w układzie nie zachodzą żadne zmiany parametrów stanu tj. ciśnienia ( $p$ ), temperatury ( $T$ ) i objętości ( $V$ ) nazywamy stanem *równowagi termodynamicznej*. Pod pojęciem *procesu termodynamicznego* rozumie się proces przejścia układu z jednego stanu charakteryzowanego przez wartości parametrów ( $p_1, V_1, T_1$ ) do innego o parametrach ( $p_2, V_2, T_2$ ). Procesy termodynamiczne można ilustrować na wykresach np. rys.1 ilustruje trzy przykładowe procesy: pewien proces (a), w którym nie zachodzi zmiana ciśnienia (*izobaryczny*), proces (b) bez zmiany objętości (*izochoryczny*) oraz proces (c) ze zmianą ciśnienia i objętości.



Rys. 1. Procesy termodynamiczne: (a) izobaryczny, (b) izochoryczny, (c) ze zmianą ciśnienia i objętości.

Szczególnie ważną rolę w rozważaniach termodynamicznych pełnią *procesy równowagowe*. Proces równowagowy to proces, podczas którego układ w każdej chwili znajduje

się w stanie równowagi (a dokładniej: quasi-równowagi) z otoczeniem. Przebieg takiego procesu można rozumieć jako ciąg następujących po sobie stanów równowagi, przy czym kolejne stany równowagi różnią się od siebie o nieskończenie małe wartości parametrów stanu. Takie procesy (przejścia między kolejnymi stanami równowagi) zachodzą więc nieskończenie wolno i dlatego nazywamy je również *procesami quasistatycznymi*. Mają one jeszcze jedną ważną cechę. Ponieważ kolejne stany równowagi są położone nieskończenie blisko siebie, procesy te mogą zachodzić równie łatwo w obu kierunkach (tzn. od stanu A do stanu B jak i od stanu B do stanu A). Aby zmienić kierunek takiego procesu wystarcza nieskończenie mała zmiana parametrów stanu, np. ciśnienia lub temperatury układu. Każdy proces quasistatyczny jest zatem *procesem odwracalnym*. Podczas procesu odwracalnego, powrót układu do stanu wyjściowego odbywa się *także* bez zmian w otoczeniu układu.

Przykładem procesu quasistatycznego może być topnienie lodu mającego temperaturę  $0^{\circ}C$ , który wrzucono do wody o temperaturze nieskończenie mała wyższej ( $0^{\circ}C + dt$ ), od temperatury lodu. Ze względu na nieskończenie małą różnicę temperatur ( $dt$ ) mamy tu do czynienia ze stanem quasi-równowagi, a przemiana zachodzi nieskończenie wolno.

Równocześnie nieskończenie małe obniżenie temperatury ( $0^{\circ}C - dt$ ), spowoduje odwrócenie kierunku procesu – woda zacznie zamarzać.

Procesy równowagowe (quasistatyczne, odwracalne) są użytecznymi idealizacjami potrzebnymi w przy opisie zjawisk termodynamicznych. W praktyce wszystkie procesy zachodzą przy braku równowagi i ze skończoną szybkością, tzn. nie są quasistatyczne. Jako takie, są *procesami nieodwracalnymi*. Można wprawdzie odwrócić kierunek ich biegu, ale wymaga to zastosowania skończonych (tzn. nie nieskończenie małych) zmian parametrów układu, co pociąga za sobą powstanie *zmian* w otoczeniu układu.

## 6. Pierwsza zasada termodynamiki

Energia wewnętrzna  $U$  jest funkcją stanu i jej zmiana zależy jedynie od stanu końcowego i początkowego układu.

Matematyczny związek pomiędzy zmianą energii wewnętrznej  $\Delta U$  układu, powstałej wskutek przekazania ciepła  $\Delta Q$  i wykonania pracy  $\Delta W$  wyraża równanie:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W, \quad (3)$$

**Jest to pierwsza zasada termodynamiki, która stwierdza, iż zmiana energii wewnętrznej układu może odbywać się poprzez wymianę ciepła  $\Delta Q$  oraz wykonanie pracy**

**$\Delta W$  przez układ lub nad układem.** W szczególności całkowita energia wewnętrzna układu izolowanego jest wielkością stałą, niezależną od przebiegających w tym układzie procesów.

## 7. Entropia

Formalnie nie wszystkie procesy zgodne z pierwszą zasadą termodynamiki zachodzą w przyrodzie np. ciało o wyższej temperaturze oddaje ciepło ciału o temperaturze niższej, jednak proces ten nie może zachodzić w kierunku odwrotnym, w sposób samorzutny. Jest to proces nieodwracalny. Jednakże tak przebiegający proces zachodzący w układzie izolowanym nie łamałby zasady zachowania energii tzn. nie stwierdzilibyśmy sprzeczności gdyby energia przepływała od ciała zimniejszego do cieplejszego. Tak więc to nie energia wyznacza kierunek procesów nieodwracalnych przebiegających w układzie zamkniętym. Decyduje o nim zmiana innej wielkości – zmiana entropii  $\Delta S$  układu.

## 8. Entropia w ujęciu makroskopowym

Zdefiniujemy bardzo małą zmianę entropii  $dS$  układu. Doprowadzenie nieskończenie małej energii  $dQ$  do układu w formie ciepła, powoduje nieskończenie małą zmianę  $dS$  entropii układu, określoną następującym wyrażeniem:

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (4)$$

Gdzie:  $T$  oznacza temperaturę układu w **skali Kelvina**. Jednostką zmiany entropii jest J/K. Przy skończonej zmianie, w procesach nie przebiegających w stałej temperaturze dla przemiany, która przeprowadza układ ze stanu początkowego P (o temperaturze  $T_1$ ) do stanu końcowego K (o temperaturze  $T_2$ ), zmianę entropii układu  $\Delta S = S_K - S_P$  definiujemy za pomocą równania:

$$\Delta S = S_K - S_P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T}, \quad (5)$$

gdzie  $T_1$  - temperatura początkowa układu,  $T_2$  - jego temperatura końcowa. Obliczenie całki (6) jest możliwe gdy znany jest przebieg zmian temperatury  $T$  związany z przepływem energii  $dQ$ . Całka ma sens sumy zmian entropii dla kolejnych stanów w procesie quasistatycznym.

Dla izotermicznych procesów ( $T = \text{const}$ ), definicja (4) przyjmuje prostą postać:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{\Delta Q}{T}, \quad (6)$$

gdzie:  $\Delta Q$  - ciepło pobrane ( $\Delta Q > 0$ ) lub oddane ( $\Delta Q < 0$ ) przez układ,  $S_1$  i  $S_2$  - entropia w stanie początkowym i końcowym, a  $\Delta S$  - jest to zmiana entropii układu. Wzór powyższy można zinterpretować następująco: izotermiczne dostarczenie do układu energii  $\Delta Q$  w postaci ciepła powoduje wzrost entropii.

Definicja zmiany entropii (4) oraz (6) dotyczy procesów quasistatycznych, tzn. przebiegających przez stany bliskie stanom równowagi. Rozpatrywany w poniższym ćwiczeniu proces topnienia lodu wrzuconego do kalorymetru zawierającego wodę przebiega w sposób, który daleki jest od spełnienia warunków quasistatyczności. Dla rozwiązania problemu znalezienia zmiany entropii w tym procesie wykorzystamy fakt, że entropia jest funkcją stanu. Ten sam przyrost entropii odpowiada więc procesowi quasistatycznemu i niequasistatycznemu o ile stany: początkowy i końcowy w obu tych przemianach są te same. W myśl tej idei proces ogrzewania wody, która powstaje podczas topnienia lodu w zetknięciu z wodą w kalorymetrze, możemy zastąpić procesem quasistatycznym ogrzewania wody o masie równej masie lodu i temperaturze rosnącej o  $0^\circ\text{C}$  do temperatury końcowej mieszaniny. Można wtedy skorzystać ze wzoru (4) i obliczona dla takiego procesu zmiana entropii będzie poprawnym rozwiązaniem postawionego zadania.

## 9. Druga zasada termodynamiki.

Drugą zasadę termodynamiki sformułować można w sposób następujący: "wszystkie procesy samorzutne, zachodzące w przyrodzie mają charakter nieodwracalny" i można określić „kierunek zachodzących zmian, mianowicie w procesach nieodwracalnych jest to kierunek wzrostu entropii „.

Ilościowo II zasadę termodynamiki pozwala wyrazić funkcja stanu zwana entropią.

Posługując się pojęciem entropii, drugą zasadę termodynamiki można sformułować następująco:

**„w układach izolowanych mogą zachodzić tylko takie procesy, w których entropia układu wzrasta w przemianach nieodwracalnych i nie zmienia się w przemianach odwracalnych.**

**Tak więc entropia nigdy nie maleje czyli jej zmiana zawsze jest większa lub równa od zera”.**

Drugą zasadę termodynamiki można zapisać wzorem:

$$\Delta S \geq 0, \quad (7)$$

Przy czym znak „większy niż” odnosi się do przemian nieodwracalnych, a znak „równa się „ do przemian odwracalnych.

Np. w przykładowy proces termodynamiczny polegający na wymianie ciepła zasadę tę można sformułować następująco: niemożliwy jest proces, w którym ciepło przechodziłoby samorzutnie od ciała o niższej temperaturze do ciała o temperaturze wyższej.

W rzeczywistym świecie wszystkie przemiany są w zasadzie nieodwracalne ze względu na obecność tarcia, turbulencji itd., a więc entropia wszystkich rzeczywistych układów zamkniętych rośnie. Procesy, w których entropia układu zamkniętego jest stała są procesami idealnymi.

## 10. Wyrównywanie się temperatur

Zbadajmy zmianę entropii  $\Delta S$  w następującym przykładzie, w którym izolowany układ termodynamiczny tworzą dwa podukłady o różnych temperaturach  $T_1$ ,  $T_2$ , oraz  $T_2 > T_1$ .

Dla ustalenia uwagi przyjmijmy, że układ stanowią dwie porcje wody o masach  $m_1 = m_2 = 100\text{g}$  i temperaturach  $T_1 = 20^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 40^\circ\text{C}$ . Z doświadczenia wiemy, że po doprowadzeniu do kontaktu cieplnego (zmieszaniu), temperatury obu cieczy wyrównają się i otrzymamy ciecz o pewnej pośredniej temperaturze  $T$ . Posługując się zasadą zachowania energii (*bilansem cieplnym*) nietrudno sprawdzić, że temperatura końcowa mieszaniny będzie równa  $30^\circ\text{C}$  (tzn.  $T = 303\text{K}$ ). Woda o temperaturze  $T_1 = 20^\circ\text{C}$  ( $293\text{K}$ ) i o cieple właściwym  $c = 4190\text{J/kg}\cdot\text{K}$  ogrzewając się o  $10^\circ\text{C}$  pochłania ciepło

$$Q = cm_1\Delta T = 4190\text{J/kg}\cdot\text{K} \cdot 0.1\text{kg} \cdot 10\text{K} = 4190\text{J}$$

Zwiększa przy tym swoją entropię o  $\Delta S_1$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^T \frac{dQ}{T} = cm_1 \int_{T_1}^T \frac{dT}{T} = cm_1 \ln \frac{T}{T_1} = 4190\text{J/kg}\cdot\text{K} \cdot 0.1\text{kg} \cdot \ln \frac{303}{293} = 14.06 \frac{\text{J}}{\text{kg}}, \quad (8)$$

Woda o temperaturze  $T_2 = 40^\circ\text{C}$  ( $313\text{K}$ ) oddając tę samą ilość ciepła  $Q$  ochładza się o  $10^\circ\text{C}$ .

Towarzyszy temu zmniejszenie entropii ochładzającej się wody o  $\Delta S_2$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^T \frac{dQ}{T} = cm_2 \ln \frac{T}{T_2} = 4190\text{J/kg}\cdot\text{K} \cdot 0.1\text{kg} \cdot \ln \frac{303}{313} = -13.61 \frac{\text{J}}{\text{kg}}, \quad (9)$$

Całkowita zmiana entropii układu izolowanego

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2, \quad (10)$$

jest dodatnia i równa  $14.06\text{ J/kg} + (-13.61\text{ J/kg}) = +0.46\text{ J/kg}$ .

W omówionym przykładzie nastąpił wzrost entropii, a więc wynik ten potwierdza, iż procesy zachodzące w układach izolowanych prowadzą do wzrostu entropii. Zgodnie z II-gą zasadą termodynamiki mamy tu do czynienia z procesem nieodwracalnym. Dlaczego nie zachodzi proces wymiany ciepła w kierunku przeciwnym? Zasada zachowania energii dopuszcza

możliwość takiego procesu o ile ciepło oddane  $Q$  jest równe ciepłu pobranemu. Załóżmy, że tak jak w powyższym przykładzie mamy do czynienia z wodą o masie  $m_1=m_2=0.1\text{kg}$ , a przekaz ciepła  $Q=4190\text{J}$  następuje w kierunku przeciwnym niż poprzednio tzn. od ciała chłodniejszego do cieplejszego. Różnica temperatur pomiędzy porcjami cieczy wzrasta z  $20^{\circ}\text{C}$  do  $40^{\circ}\text{C}$ . Obliczając całkowitą zmianę entropii w tym procesie przekonamy się, że jest ona ujemna i równa

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -14.55 + 13.18 = -1.37 \text{ J / kg}$$

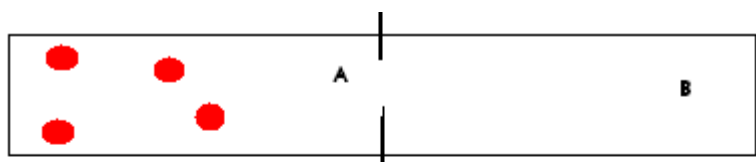
Widzimy zatem, że taki nieprawdopodobny proces, nigdy nie zachodzący w przyrodzie, powodowałby zmniejszenie się entropii.

Nietrudno dowieść, że w dowolnym izolowanym układzie dwu ciał o różnych temperaturach nie jest możliwy samorzutny proces prowadzący do wzrostu różnicy temperatur pomiędzy tymi ciałami. Wymiana ciepła musi prowadzić do wyrównania temperatur.

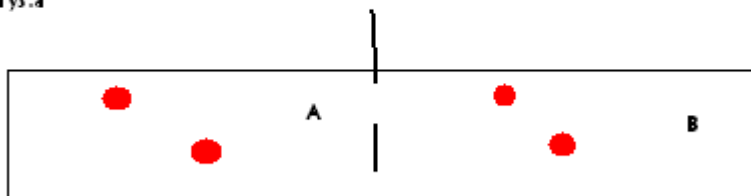
## 11. Entropia w ujęciu mikroskopowym

Entropia precyzyjnie określa stopień nieporządku w układzie fizycznym i określa w jakim kierunku mogą zachodzić procesy w układzie izolowanym.

Rozważmy następujący przykład. Weźmy pod uwagę cztery identyczne cząstki gazu, ponumerowane 1, 2, 3, 4, zamknięte w izolowanym cieplnie naczyniu podzielonym na dwie równe części, oznaczone przez A i B. Każda z cząstek z jednakowym prawdopodobieństwem może się znaleźć w części A lub B naczynia.



rys.a



rys.b

Rys2. Izolowane cieplne naczynie zawierające cztery identyczne cząstki

rys. a odpowiada konfiguracji ( stanowi makroskopowemu) I

rys.b odpowiada konfiguracji ( stanowi makroskopowemu) III

W dowolnej chwili dana cząstka może znaleźć się w części A lub B naczynia. Ponieważ



objętości połówek naczynia są takie same, jednakowe są prawdopodobieństwa znalezienia się cząstek w każdej z nich. Można wyróżnić pięć mikrostanów, w zależności od tego ile cząstek znajduje się w stanie A, a ile w B, przy czym każdy z tych stanów może być zrealizowany na kilka sposobów co ilustruje poniższa tabelka

Tabela 1. Cztery cząstki w zbiorniku.

Stan makroskopowy		Stany mikroskopowe						Liczba mikrostanów W
I	A - 4 cz	1	2	3	4			1
	B - 0 cz	0						
II	A - 3 cz	1,2,3	2,3,4	3,4,1	4,1,2			4
	B - 1 cz	4	1	2	3			
III	A - 2 cz	1,2	2,3	3,4	4,1	1,3	2,4	6
	B - 2 cz	3,4	4,1	1,2	2,3	2,4	3,1	
IV	A - 1 cz	4	1	2	3			4
	B - 3 cz	1,2,3	2,3,4	3,4,1	4,1,2			
V	A - 0 cz	0						1
	B - 4 cz	1	2	3	4			

Liczba mikrostanów W realizujących ten sam stan makroskopowy nazywana jest **prawdopodobieństwem termodynamicznym**. Jak zilustrowano na przykładzie, najbardziej prawdopodobny (W=6) jest makrostan III i nazywamy go stanem o największym „nieporządku”. Makrostany I i V, są stanami jednoczesnego przemieszczenia cząsteczek gazu do jednej połowy naczynia i nazwać je można najbardziej „uporządkowanymi”. Znalezienie wszystkich cząsteczek gazu w jednej części naczynia jest najmniej prawdopodobne (W=1). (różnica ciśnień doprowadziłaby do wyrównania gęstości).

## 12. Definicja entropii w ujęciu mikroskopowym.

Z prawdopodobieństwem termodynamicznym W związana jest wielkość S, zwana entropią, która wiąże się z W następującą definicją:

$$S = k \cdot \ln W, \quad (11)$$

gdzie  $k$  jest pewną stałą, zwaną stałą Boltzmanna,  $k = 1,38 \cdot 10^{-38}$  J/K.

Jednostką, w której wyrażamy stałą Boltzmanna i entropię  $S$ , jest w układzie SI [J/K].

Jeżeli entropia układu w stanie początkowym była równa  $S_1 = k \ln W_1$  a w stanie końcowym  $S_2 = k \ln W_2$  to przy przejściu układu z tego pierwszego stanu do drugiego nastąpiła zmiana entropii równa:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \cdot (\ln W_2 - \ln W_1) = k \cdot \ln \frac{W_2}{W_1}, \quad (12)$$

W układzie izolowanym procesy przebiegają od stanów mniej prawdopodobnych do bardziej prawdopodobnych, a więc

$$W_2 > W_1, \quad \text{zatem} \quad \frac{W_2}{W_1} > 1 \quad (13)$$

Ponieważ logarytm liczby  $W_2/W_1$  większej od jedności jest dodatni, entropia w takim procesie rośnie czyli

$$\Delta S > 0, \quad (14)$$

Niech w naszym przykładzie stanem początkowym jest ten o największym uporządkowaniu czyli np. makrostan I ( $W_1 = 1$ ), a stanem końcowym makrostan III ( $W_2 = 6$ ), gdyż różnica ciśnień w obu częściach naczynia powoduje przejście cząsteczek gazu z jednej połowy do drugiej. Tak więc zmiana entropii

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \cdot \ln \frac{W_2}{W_1} = k \cdot \ln 6/1 = k \cdot \ln 6, \quad (15)$$

$$\text{i} \quad \Delta S > 0. \quad (16)$$

### 13. Sposób obliczania zmiany entropii

Przedmiotem ćwiczenia jest wyznaczenie zmiany entropii izolowanego układu termodynamicznego złożonego z lodu, wody i kalorymetru. Kalorymetr realizuje ideę izolacji układu od otoczenia. Zmiana entropii związana jest z procesem topnienia lodu i procesami wyrównywania się temperatur wody i kalorymetru. Do obliczenia wartości liczbowej zmiany entropii konieczny jest kilkakrotny pomiar temperatur i mas.

Całkowita zmiana entropii  $\Delta S$  rozpatrywanego układu równa jest sumie zmian entropii: w samym tylko procesie topnienia lodu ( $\Delta S_1$ ), podczas ogrzewania wody powstałej ze stopionego lodu  $\Delta S_2$  i podczas obniżania temperatury kalorymetru wraz z zawartą w nim wodą  $\Delta S_3$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3, \quad (17)$$

Poszczególne przyczynki  $\Delta S_1$ ,  $\Delta S_2$  i  $\Delta S_3$  wyliczone są poniżej:

Zmiana entropii  $\Delta S_1$  w procesie topnienia lodu, który zachodzi w stałej temperaturze  $T_0=273\text{K}$ , jest równa:

$$\Delta S_1 = \frac{Q}{T_0}, \quad (18)$$

gdzie  $Q$  - ciepło potrzebne do stopienia lodu. Ponieważ  $Q = mL$ , ( $m$  oznacza masę lodu a  $L$  - ciepło topnienia lodu) zmiana entropii  $\Delta S_1$  jest równa:

$$\Delta S_1 = \frac{mL}{T_0}, \quad (19)$$

Zmianę entropii  $\Delta S_2$  podczas ogrzewania wody powstałej ze stopionego lodu obliczamy według wzoru uzyskanego jak w przykładzie z rozdziału 10:

$$\Delta S_2 = c_w m \ln \frac{T_k}{T_0}, \quad (20)$$

gdzie  $c_w$  - ciepło właściwe wody,  $T_k$  - temperatura końcowa układu,  $T_0$  - temperatura początkowa wody powstałej z lodu, równa temperaturze topnienia lodu.

Zmianę entropii  $\Delta S_3$  podczas obniżania temperatury wody i kalorymetru od temperatury początkowej  $T_p$  do temperatury końcowej  $T_k$ , wspólnej dla całego układu, można obliczyć podobnie jak w poprzednim przypadku otrzymując:

$$\Delta S_3 = (c_w m_w + c_k m_k) \ln \frac{T_k}{T_p}, \quad (21)$$

gdzie:  $m_w$  - masa wody znajdującej się w kalorymetrze przed stopieniem lodu,  $c_k$  - ciepło właściwe kalorymetru a  $m_k$  jego masa.

Omówiony powyżej proces jest nieodwracalny, tak więc entropia układu rośnie ( $\Delta S > 0$ ), mimo że

zmiana entropii  $\Delta S_3$  jest ujemna:  $(T_k < T_p \quad \frac{T_k}{T_p} < 1 \quad \ln \frac{T_k}{T_p} < 0)$

## II. CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie zmiany entropii układu termodynamicznego złożonego z lodu, wody i kalorymetru towarzyszącej procesowi topnienia lodu i wyrównywania temperatur wody i kalorymetru.

### III. WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Po dokładnym wysuszeniu wewnętrznego naczynia kalorymetrycznego wyznaczyć jego masę  $m_k$  wraz z mieszadełkiem, notując niepewność maksymalną pomiaru masy:  $\Delta_d m_k = 0,1 \text{ g} = 10^{-4} \text{ kg}$ .
2. Napełnić wewnętrzne naczynie kalorymetru do połowy wodą i wyznaczyć masę całości  $m_1$ , notując niepewność maksymalną pomiaru masy :  $\Delta_d m_1 = 0,1 \text{ g} = 10^{-4} \text{ kg}$ .  
Masa wody  $m_w = m_1 - m_k$ ,
3. Umieścić naczynie z wodą w osłonie termicznej kalorymetru i zmierzyć temperaturę początkową  $t_p$ . Temperatura w skali Kelvina  $T_p = t_p + 273$ . Zanotować niepewność maksymalną pomiaru temperatury :  $\Delta_d T_p = 0,2^\circ \text{C} = 0,2 \text{ K}$ .
4. Z zamrażalnika lodówki wyjąć kawałek lodu i umieścić go w niewielkiej zlewce zawierającej około 50ml wody destylowanej. Po upływie 1 minuty można uznać, że temperatura lodu osiągnęła  $0^\circ \text{C}$ .
5. Lód wyjąć z wody w zlewce, osuszyć bibułą i wrzucić go do wody w kalorymetrze. Odczytać najniższą temperaturę końcową  $t_k$  po stopieniu lodu. W skali Kelvina:  $T_k = t_k + 273$ .  
Zanotować niepewność maksymalną pomiaru temperatury:  $\Delta_d T_k = 0,2^\circ \text{C} = 0,2 \text{ K}$ .
6. Wyznaczyć masę  $m_2$  kalorymetru z wodą i stopionym lodem , notując niepewność maksymalną pomiaru masy :  $\Delta_d m_2 = 0,1 \text{ g} = 10^{-4} \text{ kg}$ .                      Masa wrzuconego lodu:  $m = m_2 - m_1$

### III.OPRACOWANIE WYNIKÓW

#### A. Korzystając z równań (17)-(21) obliczyć:

1. Zmianę entropii  $\Delta S_1$  w procesie topnienia lodu (ciepło topnienia lodu  $L = 3.3 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$ ),  
(wzór 19).
2. Zmianę entropii  $\Delta S_2$  wody powstałej ze stopionego lodu (ciepło właściwe wody  $c_w = 4190 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ , temperatura topnienia lodu  $T_o = 273 \text{ K}$ ), (wzór 20).
3. Zmianę entropii kalorymetru z wodą  $\Delta S_3$ , (ciepło właściwe kalorymetru aluminiowego  $c_k = 892 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ ), (wzór 21).
4. Całkowitą zmianę entropii układu  $\Delta S$ .

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3, \text{ (wzór 17).}$$

## B. Analiza niepewności pomiarowych.

### B1. Niepewności wielkości mierzonych bezpośrednio.

Niepewności wielkości mierzonych bezpośrednio obliczyć na podstawie wzoru (4) w materiałach „Wprowadzenie do metod opracowania wyników pomiarowych”:

1. Ponieważ niepewności maksymalne pomiaru mas oraz temperatur są jednakowe czyli:

$$\Delta_d m_k = \Delta_d m_2 = \Delta_d m_1 = \overset{ozn}{\Delta_d m} = 0,1 \text{ g} = 10^{-4} \text{ kg}$$

$$\Delta_d T_p = \Delta_d T_k = \overset{ozn}{\Delta_d T} = 0,2^\circ \text{C} = 0,2 \text{ K}.$$

więc niepewności standardowe pomiaru mas oraz temperatur obliczone na podstawie wzoru (4) w materiałach „Wprowadzenie do metod opracowania wyników pomiarowych” są równe :

$$u(m_2) = u(m_k) = u(m_1) = \frac{\Delta_d m}{\sqrt{3}} = \frac{0,0001 \text{ kg}}{\sqrt{3}} = 0,000058 \text{ kg} = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$$
$$u(T_p) = u(T_k) = \frac{\Delta_d T}{\sqrt{3}} = \frac{0,2}{\sqrt{3}} = 0,12 \text{ K}$$

1

### B2. Niepewności wielkości mierzonych pośrednio.

Niepewności wielkości mierzonych pośrednio obliczyć na podstawie wzoru (9) w materiałach „Wprowadzenie do metod opracowania wyników pomiarowych”:

Korzystając ze wzorów rozszerzonych (22) do (25) określających zmiany entropii rozpatrywanego układu: w samym tylko procesie topnienia lodu ( $\Delta S_1$ ), podczas ogrzewania wody powstałej ze stopionego lodu ( $\Delta S_2$ ), podczas obniżania temperatury kalorymetru wraz z zawartą w nim wodą ( $\Delta S_3$  oraz całkowitej zmiany entropii  $\Delta S$ , otrzymujemy wzór rozszerzony (26), na podstawie którego obliczamy niepewność standardową  $u(\Delta S)$  całkowitej zmiany entropii  $\Delta S$ .

$$\Delta S_1 = \frac{(m_2 - m_1)L}{T_0} \quad (22)$$

$$\Delta S_2 = c_w (m_2 - m_1) \ln \frac{T_k}{T_0} \quad (23)$$

$$\Delta S_3 = [c_w (m_1 - m_k) + c_k m_k] \ln \frac{T_k}{T_p} \quad (24)$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3, \quad (25)$$

$$\Delta S = \frac{(m_2 - m_1)L}{T_0} + c_w m_1 \ln \frac{T_0}{T_p} + c_w m_2 \ln \frac{T_k}{T_0} + m_k (c_k - c_w) \ln \frac{T_k}{T_p} \quad (26)$$

1. Obliczyć niepewność standardową złożoną pomiaru pośredniego  $u(\Delta S)$ , całkowitej zmiany entropii  $\Delta S$  korzystając ze wzoru rozszerzonego (26):

$$u(\Delta S) = \sqrt{\left(\frac{\partial(\Delta S)}{\partial m_1}\right)^2 (u(m_1))^2 + \left(\frac{\partial(\Delta S)}{\partial m_2}\right)^2 (u(m_2))^2 + \left(\frac{\partial(\Delta S)}{\partial m_k}\right)^2 (u(m_k))^2 + \left(\frac{\partial(\Delta S)}{\partial T_p}\right)^2 (u(T_p))^2 + \left(\frac{\partial(\Delta S)}{\partial T_k}\right)^2 (u(T_k))^2}$$

2. Obliczyć niepewność rozszerzoną:  $U(\Delta S) = k u(\Delta S)$ ,  $k = 2$

3. Zapisać wynik:  $\Delta S \pm U(\Delta S)$

## V. LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA

Davies P., Strzałka czasu. Problemy n.4, kwiecień 1988, s.50-53

Chyla K., Fizyka dla ZSZ, Wydanie trzecie, WSzIP, Warszawa 1991. s.96-103

Feynman R. P., Leighton R. B., Sands M., Feynmana wykłady z fizyki, Tom I część 2, PWN, Warszawa 1974

Gabrylewski E., Fizyka dla I klasy liceów ogólnokształcących, techników i liceów zawodowych. Wyd.VII. PZWS, Warszawa 1973, s.143-149

Halliday D., Resnick R., Fizyka Tom 1, PWN, Warszawa 1975, s.739-767

Hawking S.W., Krótka historia czasu. Strzałka czasu, PWN?, Warszawa 1990, s.135-143

Orear J., Fizyka Tom 1, WNT, Warszawa 1993, s.234-240

Piech T., Fizyka dla II klasy liceum ogólnokształcącego, technikum i liceum zawodowego. Wyd.V. PZWS, Warszawa 1973, s.43-62

Pilawski A., Podstawy biofizyki, PZWL, Warszawa 1985, s.95-104

Reif F., Fizyka statystyczna, PWN, Warszawa 1973

Szczeniowski Sz., Fizyka Doświadczalna, Tom II, PWN, Warszawa 1976, s.155-201

Zalewski K., Wykłady z termodynamiki fenomenologicznej i statystycznej, PWN, Warszawa 1978, s.49-99