

M10: Opis ćwiczenia

Wyznaczanie zmian termodynamicznych funkcji stanu.

Wyznaczanie zmiany entropii układu

Literatura:

- William Moebis, Samuel J. Ling, Jeff Sanny, *Fizyka dla szkół wyższych, Tom 2*, Wyd. OpenStax, R. 2017, **Rozdziały 1,3,4.** <https://openstax.org/books/fizyka-dla-szk%C3%B3%C5%82-wy%C5%BCszych-tom-2/pages/1-wstep>
- Drabent R., Machholz Z., Siódmiak J., Wieczorek Z., *Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki*, Wyd. UWM, R. 2017. Rozdział 4.3. strony: 169 – 172, 177 – 182.
- Jaroszyk F., *Biofizyka. Podręcznik dla studentów*, Wyd. Lekarskie PZWL, R. 2014. **Rozdział 7**, strony: 143 – 164, 178 – 183.



Zagadnienia:

- Układ termodynamiczny. Opis stanu układu termodynamicznego.
- Zasady termodynamiki.
- Energia wewnętrzna, entalpia i entropia jako termodynamiczne funkcje stanu.
- Bilans cieplny. Pojęcie ciepła i temperatury.
- Proces topnienia. Ciepło topnienia.
- Proces rozpuszczania. Ciepło rozpuszczania.
- Podstawy biotermodynamiki.

Wymagane umiejętności:

- Posługiwanie się termometrem.
- Posługiwanie się tablicami fizycznymi.

Cel ćwiczenia:

Wyznaczenie zmiany entropii układu termodynamicznego w procesie topnienia się lodu.

Podstawowe definicje i prawa

Układ termodynamiczny to wyodrębniona (w myśli lub fizycznie) część przestrzeni, w której obserwuje się i analizuje zjawiska termodynamiczne. Układ ten jest oddzielony od otoczenia rzeczywistymi lub umownymi granicami, przez które może następować wymiana masy i/lub energii na sposób ciepła i/lub pracy.

Stan układu termodynamicznego to pełny opis właściwości układu w danej chwili, określony przez wartości wielkości fizycznych, takich jak: ciśnienie (p), objętość (V), temperatura (T), energia wewnętrzna (U), entropia (S) czy skład chemiczny. Stan układu termodynamicznego może być zmieniany poprzez wymianę z nim ciepła i/lub wykonywanie nad nim/przez niego pracy.

Funkcja stanu układu termodynamicznego to taka wielkość fizyczna, która **zależy wyłącznie od aktualnego stanu układu** (czyli od jego parametrów stanu, np. p, V, T), a **nie zależy sposobu w jaki układ się zmieniał (tzw. drogi), aby ten stan osiągnąć**. Funkcje stanu to: U – energia wewnętrzna, H – entalpia, S – entropia, G – energia swobodna Gibbsa (entalpia swobodna), F – energia swobodna Gibbsa. UWAGA! **Ciepło i praca nie są funkcjami stanu** i zależą od sposobu przeprowadzania układu od stanu początkowego do stanu końcowego.

Entropia to funkcja stanu układu termodynamicznego, która jest miarą **nieuporządkowania** (chaosu) lub równoważnie – liczbą możliwych mikrostanów układu odpowiadających danemu makrostanowi.

Pierwsza zasada termodynamiki to forma zasady zachowania energii w odniesieniu do układów termodynamicznych:

$$\Delta U = Q + W$$

gdzie:

ΔU – zmiana energii wewnętrznej układu,

Q – ilość ciepła przekazanego do układu (dodatnie, gdy układ pobiera ciepło),

W – praca wykonana nad układem (dodatnia, gdy praca jest wykonywana na układzie).

Druga zasada termodynamiki stwierdza, że w termodynamicznym **układzie izolowanym** entropia (stopień nieuporządkowania) w procesach rzeczywistych zawsze rośnie, czyli $\Delta S > 0$.

UWAGA! Bardzo ważnym aspektem drugiej zasady termodynamiki jest fakt, że dotyczy ona układów izolowanych. **Entropia układów otwartych** może maleć lub utrzymywać się na stałym poziomie, co ma **kluczowe znaczenie** dla funkcjonowania organizmów żywych.

Ciepło przemiany fazowej λ to stosunek ilości ciepła Q , pobranego lub wydzielonego przez substancję podczas przejścia fazowego, do masy m tej substancji:

$$\lambda = \frac{Q}{m} [J/kg]$$

Ciepło właściwe to ilość ciepła potrzebna do podniesienia temperatury 1 kg substancji o 1 K.

$$c_w = \frac{Q}{m \cdot \Delta T} \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]$$

Opis metody pomiarowej

W niniejszym doświadczeniu badany jest proces topnienia lodu umieszczonego w kalorymetrze do połowy wypełnionym wodą o temperaturze pokojowej. Po wrzuceniu kostki lodu do wody znajdującej się w kalorymetrze powstaje układ w stanie nierównowagowym, w którym zachodzi przepływ ciepła spowodowany różnicą temperatur pomiędzy lodem a otaczającą go wodą. Proces ten trwa aż do momentu całkowitego stopienia lodu i osiągnięcia przez układ stanu równowagi termicznej, w którym przepływ ciepła ustaje.

Topnienie lodu zachodzi na skutek przepływu energii w postaci ciepła od otaczającej go wody i wewnętrznego płaszcza kalorymetru do lodu, co prowadzi do przemiany fazowej lodu w wodę oraz podniesienia temperatury powstałej z niego wody. Doświadczenie przeprowadzane jest w kalorymetrze, którego zadaniem jest termiczne odizolowanie badanego układu od otoczenia (układ adiabatyczny). Dzięki temu można przyjąć, że przepływ ciepła następuje wyłącznie od układu woda–kalorymetr, który obniża swoją temperaturę, w kierunku kostki lodu ulegającej stopieniu.

Zjawisko to wiąże się również ze zmianami stopnia uporządkowania składników układu, a tym samym ze zmianami entropii. Stopień nieuporządkowania lodu rośnie (wzrost entropii), natomiast w układzie woda–kalorymetr maleje (spadek entropii). Całkowity balans entropii układu adiabatycznego powinien spełniać drugą zasadę termodynamiki.

Matematyczny opis procesu

Dla badanego procesu możemy zapisać równanie bilansu cieplnego:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 \quad (1)$$

Gdzie po lewej stronie równania znajduje się ciepło oddane przez układ woda – kalorymetr, a po prawej ciepło przyjęte przez lód oraz powstałą z niego wodę. Poszczególne składniki równania (1) wyglądają następująco:

$$Q_1 = c_w m_w (T_p - T_k) \quad (1.1)$$

to ciepło przekazane do lodu przez otaczającą wodę, gdzie: c_w - ciepło właściwe wody, m_w – masa wody, T_p – temperatura początkowa wody, T_k – temperatura końcowa wody.

$$Q_2 = c_k m_k (T_p - T_k) \quad (1.2)$$

to ciepło przekazane do lodu przez wewnętrzny płaszcz kalorymetru, gdzie: c_k – ciepło właściwe materiału z którego wykonany jest kalorymetr (aluminium), m_k – masa wewnętrznego płaszcza kalorymetru.

$$Q_3 = m_l \lambda \quad (1.3)$$

to ciepło przemiany fazowej lodu w wodę, gdzie: m_l – masa lodu, λ – ciepło topnienia lodu.

$$Q_4 = c_w m_l (T_k - T_0) \quad (1.4)$$

to ciepło potrzebne do podniesienia temperatury wody powstałej z lodu do temperatury T_k .

Wstawienie równań (1.1) – (1.4) do równania (1) pozwala wyznaczyć ciepło topnienia lodu:

$$\lambda = \frac{(c_w m_w + c_k m_k)(T_p - T_k) - c_w m_l (T_k - T_0)}{m_l} \quad (2)$$

W badanym procesie zmienia się również entropia (poziom nieuporządkowania) poszczególnych jego składników. Całkowita zmiana entropii układu to suma trzech zmian:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \quad (3)$$

Proces topnienia zmienia relatywnie uporządkowaną strukturę jaką jest lód w bardziej nieuporządkowaną wodę, dlatego ten proces prowadzi do wzrostu entropii:

$$\Delta S_1 = \frac{m_l \lambda}{T_0} > 0 \quad (3.1)$$

gdzie: $T_0 = 273,15 \text{ K}$ – temperatura topnienia lodu.

Drugi składnik zmiany entropii wynika ze wzrostu temperatury wody powstałej z lodu od T_0 do temperatury końcowej T_k . Wzrost drgań termicznych cząsteczek wody powoduje zwiększenie się nieporządku w tej części układu, a co za tym idzie dodatnią zmianę entropii:

$$\Delta S_2 = c_w m_l \ln \frac{T_k}{T_0} > 0 \quad (3.2)$$

Ostatni składnik sumy w równaniu (3) jest mniejszy od zera, co odzwierciedla spadek temperatury wody oraz temperatury kalorymetru, prowadzący do wzrostu stopnia ich uporządkowania:

$$\Delta S_3 = (c_k m_k + c_w m_w) \ln \frac{T_k}{T_p} < 0 \quad (3.3)$$

Ponieważ badany układ jest w przybliżeniu układem izolowanym to powinna dla niego obowiązywać druga zasada termodynamiki tzn. całkowita zmiana entropii badanego układu powinna być większa od zera.

Niepewności

W ćwiczeniu należy oszacować niepewność ciepła topnienia lodu $u(\lambda)$, którą wyznaczamy stosując zasadę obliczania niepewności złożonych dla zależności (2):

$$u(\lambda) = \sqrt{\left(\frac{\partial \lambda}{\partial m_l}\right)^2 u^2(m_l) + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial m_w}\right)^2 u^2(m_w) + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial m_k}\right)^2 u^2(m_k) + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T_p}\right)^2 u^2(T_p) + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T_k}\right)^2 u^2(T_k)} \quad (\text{N.1})$$

gdzie:

$$u(m) = u(m_l) = u(m_w) = u(m_k) = \frac{\Delta m}{\sqrt{3}}$$

Natomiast

$$u(T) = u(T_p) = u(T_k) = \frac{\Delta T}{\sqrt{3}}$$

gdzie Δm – niepewność bezwzględna masy (zapisana literą d przy wyświetlaczu wagi analitycznej) oraz ΔT – niepewność bezwzględna temperatury = działce używanego termometru.

Poszczególne pochodne wynoszą:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial m_l} = -\frac{(c_w m_w + c_k m_k)(T_p - T_k)}{m_l^2} \quad (\text{N.2})$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial m_w} = \frac{c_w(T_p - T_k)}{m_l} \quad (\text{N.3})$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial m_k} = \frac{c_k(T_p - T_k)}{m_l} \quad (\text{N.4})$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T_p} = \frac{c_w m_w + c_k m_k}{m_l} \quad (\text{N.5})$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T_k} = -\frac{c_w m_w + c_k m_k}{m_l} - c_w \quad (\text{N.6})$$

Powyższe równania pozwalają na oszacowanie niepewności ciepła topnienia lodu.

Następnie szacujemy niepewności poszczególnych wkładów entropowych. Niepewność ΔS_1 szacujemy korzystając z równania (3.1):

$$u(\Delta S_1) = \sqrt{\left(\frac{\partial \Delta S_1}{\partial m_l}\right)^2 u^2(m_l) + \left(\frac{\partial \Delta S_1}{\partial \lambda}\right)^2 u^2(\lambda)} \quad (\text{N.7})$$

Gdzie:

$$\frac{\partial \Delta S_1}{\partial m_l} = \frac{\lambda}{T_0} \quad (\text{N.8})$$

$$\frac{\partial \Delta S_1}{\partial \lambda} = \frac{m_l}{T_0} \quad (\text{N.9})$$

Po wstawieniu (N.8) i (N.9) do (N.7) dostajemy

$$u(\Delta S_1) = \Delta S_1 \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m_l}\right)^2 + \left(\frac{u(\lambda)}{\lambda}\right)^2} \quad (\text{N.10})$$

Niepewność ΔS_2 szacujemy korzystając z równania (3.2):

$$u(\Delta S_2) = \sqrt{\left(\frac{\partial \Delta S_2}{\partial m_l}\right)^2 u^2(m_l) + \left(\frac{\partial \Delta S_2}{\partial T_k}\right)^2 u^2(T_k)} \quad (\text{N.11})$$

Gdzie:

$$\frac{\partial \Delta S_2}{\partial m_l} = c_w \ln \frac{T_k}{T_0} \quad (\text{N.12})$$

$$\frac{\partial \Delta S_2}{\partial T_k} = \frac{c_w m_l}{T_k} \quad (\text{N.13})$$

Po wstawieniu (N.12) i (N.13) do (N.11) dostajemy

$$u(\Delta S_2) = \Delta S_2 \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m_l}\right)^2 + \left(\frac{u(T)}{T_k \ln \frac{T_k}{T_0}}\right)^2} \quad (\text{N.14})$$

Wreszcie niepewność dla ΔS_3 szacujemy korzystając z równania (3.3):

$$u(\Delta S_3) = \sqrt{\left(\frac{\partial \Delta S_3}{\partial m_k}\right)^2 u^2(m_k) + \left(\frac{\partial \Delta S_3}{\partial m_w}\right)^2 u^2(m_w) + \left(\frac{\partial \Delta S_3}{\partial T_p}\right)^2 u^2(T_p) + \left(\frac{\partial \Delta S_3}{\partial T_k}\right)^2 u^2(T_k)} \quad (\text{N.15})$$

Gdzie:

$$\frac{\partial \Delta S_3}{\partial m_k} = c_k \ln \frac{T_k}{T_p} \quad (\text{N.16})$$

$$\frac{\partial \Delta S_3}{\partial m_w} = c_w \ln \frac{T_k}{T_p} \quad (\text{N.17})$$

$$\frac{\partial \Delta S_3}{\partial T_p} = -\frac{c_k m_k + c_w m_w}{T_p} \quad (\text{N.18})$$

$$\frac{\partial \Delta S_3}{\partial T_k} = \frac{c_k m_k + c_w m_w}{T_k} \quad (\text{N.19})$$

Po wstawieniu (N.16) - (N.19) do (N.15) dostajemy

$$u(\Delta S_3) = \sqrt{(c_w^2 + c_k^2) \left(u(m) \ln \frac{T_k}{T_p}\right)^2 + (c_k m_k + c_w m_w)^2 \left(\frac{1}{T_p^2} + \frac{1}{T_k^2}\right) (u(T))^2} \quad (\text{N.20})$$

Niepewność zmiany entropii układu wynosi:

$$u(\Delta S) = \sqrt{(u(\Delta S_1))^2 + (u(\Delta S_2))^2 + (u(\Delta S_3))^2} \quad (\text{N.21})$$

Pytania i zadania

1. Podaj i uzasadnij kierunki zmian entropii: wewnętrznego płaszcza kalorymetru, wody i lodu w kalorymetrze w badanym procesie.
2. Określ i uzasadnij kierunek zmian entropii badanego układu.
3. Opisz matematycznie bilans cieplny w badanym procesie.
4. Udowodnij, że dla gazu doskonałego $C_p = C_v + R$
5. Jednoatomowy gaz doskonały o ciśnieniu **0,5 kPa** rozprężono adiabatycznie do osiem razy większej objętości, a następnie sprężono izotermicznie do pierwotnej objętości. Ile wynosi ciśnienie tego gazu po tych przemianach?
6. W przemianie izobarycznej **10 moli** jednoatomowego gazu doskonałego temperatura wzrosła o **20 K**. O ile wzrosła energia wewnętrzna gazu?
7. Jednoatomowy gaz doskonały w przemianie izobarycznej wykonał pracę **3324 J**, a jego temperatura wzrosła o **40 K**. Oblicz liczbę moli tego gazu.
8. Układ termodynamiczny w stanie A ma entropię S_A , a w stanie B $S_B = 2 \cdot S_A$. Stan A realizuje **10 tysięcy** mikrostanów. Ile mikrostanów realizuje stan B?
9. Oblicz zmianę entalpii **4 moli** dwuatomowego gazu doskonałego ogrzewanego w przemianie izobarycznej od temperatury **37°C** do **62°C**.