

Ćwiczenie nr 1

WYZNACZANIE ZMIAN ENTROPII

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie zmian entropii w układzie zamkniętym podczas topnienia lodu.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Sformułowanie II zasady termodynamiki.
2. Pojęcie entropii.
3. Zmiany entropii w procesach odwracalnych i nieodwracalnych.
4. Sposoby obliczania zmian entropii w procesach izotermicznych, izobarycznych i izochorycznych.
5. Entropia mieszania.

Literatura obowiązuja:

1. P.W. Atkins, *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, 1999.
2. S. Danek, *Chemia fizyczna*, PZWL, 1977.
3. Praca zbiorowa, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
4. H. Buchowski, W. Ufnalski, *Podstawy termodynamiki*, WNT, 1998.
5. E. Szymański, *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, cz.1, Wyd. UMCS Lublin, 1991.

III. Część teoretyczna

III. 1. Procesy samorzutne

I zasada termodynamiki mówi, że w układzie izolowanym zmiana energii wewnętrznej (ΔU) jest równa zero, a gdy układ jest otwarty, zmiana energii wewnętrznej układu i otoczenia jest taka sama co do wartości bezwzględnej, ale różni się znakami. Z I zasady wynika zatem, że we wszelkiego rodzaju procesach energia wewnętrzna (U) musi być zachowana. Procesy, które spełniają ten warunek są możliwe. **Energia wewnętrzna jest funkcją stanu, która określa, czy dany proces jest dozwolony, czy nie.** Nie określa jednak, czy dany proces zajdzie samorzutnie i w jakim kierunku się on rozwinie.

Załóżmy, dla przykładu, że badanym układem jest gaz w naczyniu zamkniętym tłokiem. Rozpatrując stan samego tylko układu nie jesteśmy w stanie przewidzieć jego zachowania, gdyż I zasada termodynamiki zezwala zarówno na jego ekspansję, jak i kompresję. Z doświadczenia wiemy jednak, że gaz będzie rozprężał się samorzutnie wtedy tylko, gdy jego ciśnienie jest większe, niż otoczenia.

Uogólniając, można stwierdzić, że **warunkiem samorzutności procesu jest istnienie odpowiednich dla danego rodzaju przemiany bodźców.** W powyższym przykładzie była to różnica ciśnień, dla przewodzenia ciepła konieczna jest różnica temperatur, zjawiska dyfuzyjne spowodowane są różnicą stężeń a procesy chemiczne powinowactwem chemicznym (wielkość związana z różnicą potencjałów chemicznych).

Wszystkie tego typu procesy samorzutne są jednocześnie nieodwracalne. Nieodwracalność termodynamiczna jakiegoś zjawiska nie oznacza, że układ nie może powrócić do stanu początkowego, ale dokonuje się to kosztem otoczenia. Zatem w procesie nieodwracalnym nie jest możliwy **równoczesny powrót układu i otoczenia** do stanu początkowego.

Gdy różnice wielkości, powodujących odpowiednie przemiany, dążą do zera, procesy zaczynają przebiegać nieskończenie powoli, w każdym momencie oscylując wokół stanu równowagi. Zwane są one **procesami kwazystatycznymi** i przebiegają one w sposób odwracalny. W takim przypadku możliwy jest jednoczesny powrót układu i otoczenia do stanu początkowego, zatem po tego typu przemianie nie pozostaje żaden ślad w przyrodzie.

Podsumowując, należy podkreślić dwie sprawy. Po pierwsze energia wewnętrzna nie może być stosowana do określania kierunków procesów. Po drugie, po to, by określić kierunek zachodzenia procesu należy rozważać zarówno układ, jak i otoczenie.

Funkcją stanu, która służy do określania kierunku przemian samorzutnych, a także jest kryterium ich odwracalności, jest **entropia**, oznaczana symbolem **S**.

III.2. Entropia oraz II zasada termodynamiki

Entropia ma tę właściwość, że w przypadku procesów odwracalnych jej sumaryczna wartość dla układu i otoczenia przed przemianą jest równa tej wartości po przemianie:

$$(S_u + S_o)_k = (S_u + S_o)_p \quad (1)$$

gdzie indeksy „u“ i „o“ odnoszą się odpowiednio do układu i otoczenia, a „p” i „k” oznaczają stan początkowy i końcowy. Dla procesu nieodwracalnego natomiast:

$$(S_u + S_o)_k > (S_u + S_o)_p \quad (2)$$

Równania (1) i (2) można zapisać nieco inaczej, wprowadzając pojęcie zmiany entropii układu i otoczenia (ΔS_u i ΔS_o), jako różnicę odpowiednich entropii w stanie końcowym i początkowym ($\Delta S_i = S_{i,k} - S_{i,p}$):

$$\Delta S_u + \Delta S_o = 0 \quad (3)$$

dla procesu odwracalnego, oraz:

$$\Delta S_u + \Delta S_o > 0 \quad (4)$$

dla procesu nieodwracalnego. Oznaczając **sumę zmian entropii układu i otoczenia** symbolem ΔS można równania (3) oraz (4) zapisać krótko:

$$\Delta S = 0 \quad (5)$$

dla procesu odwracalnego, oraz:

$$\Delta S > 0 \quad (6)$$

dla procesu nieodwracalnego. Można zatem stwierdzić, że w procesie odwracalnym sumaryczna zmiana entropii układu i otoczenia wynosi 0, a w przypadku procesów nieodwracalnych zmiana ta jest większa od zera, czyli suma entropii układu i otoczenia wzrasta.

Te dwa stwierdzenia, zapisane łącznie:

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

stanowią matematyczny zapis **II zasady termodynamiki**, która stanowi, iż entropia układu izolowanego (lub suma entropii układu i otoczenia) nie maleje: nie zmienia się ona w przypadku procesów odwracalnych a wzrasta dla nieodwracalnych.

Należy raz jeszcze podkreślić, że stwierdzenie, stanowiące treść II zasady termodynamiki nie oznacza, że entropia samego układu (lub otoczenia) nie może się zmniejszać. Dla przykładu woda, zamarzając samorzutnie, gdy temperatura spada poniżej 0°C, zmniejsza swoją entropię, natomiast entropia wody i otoczenia, liczona łącznie, wzrasta.

III.3. Termodynamiczne określenie entropii

Wzrost sumarycznej entropii układu i otoczenia w procesie nieodwracalnym jest związany z chaotycznym rozproszeniem energii w czasie przemiany fizycznej lub chemicznej. Inaczej mówiąc, układ i otoczenie rozpatrywane łącznie są po przemianie nieodwracalnej bardziej nieuporządkowane, niż przed tą przemianą.

Entropia jest zatem funkcją stanu, która określa stopień nieuporządkowania układu (również otoczenia). Im większa entropia, tym struktura układu jest bardziej chaotyczna i na odwrót, im entropia mniejsza, tym stopień uporządkowania układu wzrasta.

Wiadomo, że wymiana energii pomiędzy układem a otoczeniem może odbywać się na sposób pracy lub ciepła. Praca, która polega na ukierunkowanym ruchu molekuł, nie zmienia stopnia uporządkowania układu. Zatem za rozproszenie energii (wzrost nieuporządkowania układu) odpowiedzialne jest ciepło, które powoduje chaotyczny ruch molekuł. Entropia jest zatem związana z ciepłem i można ją zdefiniować następująco:

$$dS = \frac{Q_{el,odwr}}{T} \quad (8)$$

gdzie: $Q_{el,odwr}$ oznacza elementarne ciepło procesu, prowadzonego w sposób odwracalny.

Zmianę entropii określa całka oznaczona wyrażenia (8), obliczana od stanu początkowego („1”) do końcowego („2”):

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{Q_{el,odwr}}{T} \quad (9)$$

Gdy proces odwracalny odbywa się w stałej temperaturze ($T = \text{const}$), wówczas:

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 Q_{el,odwr} = \frac{Q_{odwr}}{T} \quad (10)$$

W stałej temperaturze, dla procesu odwracalnego, zmianę entropii wyraża stosunek ciepła do temperatury, w której ten proces zachodzi.

Jeżeli do wyrażenia (8) wstawi się ciepło procesu nieodwracalnego, to spełniona jest następująca nierówność:

$$dS > \frac{Q_{el}}{T} \quad (11)$$

Często wzory (8) i (10) zapisywane są łącznie, jako tak zwana nierówność Claussiusa:

$$dS \geq \frac{Q_{el}}{T} \quad (12)$$

III. 4. Entropia przemiany fazowej

Zmiana stanu skupienia wiąże się ze znaczną zmianą entropii, gdyż następuje gwałtowna zmiana stopnia uporządkowania układu. Przemiana taka zachodzi w stałej temperaturze, zwanej **temperaturą przemiany fazowej** (T_{pf}). Ponadto, odbywa się ona w stanie równowagi, więc mamy do czynienia z procesem odwracalnym. Jeżeli przemiana fazowa odbywa się pod stałym ciśnieniem, wówczas ciepło odpowiedniej przemiany równe jest zmianie entalpii (tzw. entalpii przemiany fazowej):

$$Q_{odwr} = \Delta H_{pf} \quad (13)$$

Biorąc po uwagę, że $T_{pf} = \text{const}$, zgodnie z równaniem (10) otrzymujemy:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{pf}}{T_{pf}} \quad (14)$$

Jeśli przemiana jest egzotermiczna ($\Delta H < 0$), jak na przykład w procesie krzepnięcia lub kondensacji, wówczas entropia układu obniża się ($\Delta S < 0$). Istotnie, układ ulega wówczas uporządkowaniu. Z kolei w endotermicznych przejściach fazowych (topnienie, wrzenie) entropia układu wzrasta.

III. 5. Związek entropii z temperaturą układu

Jeżeli zmiana temperatury układu odbywa się pod stałym ciśnieniem, to efekt cieplny takiego procesu odpowiada zmianie entalpii tego układu, o ile praca ma jedynie charakter objętościowy. Ponieważ entalpia jest funkcją stanu, jej zmiana nie zależy od drogi procesu, a w szczególności od tego, czy proces jest odwracalny, czy nie. Zmiana entalpii, spowodowana izobarycznym ogrzaniem lub ochłodzeniem układu, dotyczy zatem również procesu odwracalnego, czyli odpowiada odwracalnemu efektowi cieplnemu:

$$dH = Q_{el.odwr} \quad (15)$$

Zmianę entalpii związaną z ogrzaniem lub ochłodzeniem układu można powiązać z jego pojemnością cieplną pod stałym ciśnieniem (C_p):

$$dH = C_p dT \quad (16)$$

co po podstawieniu do wyrażenia (9) daje:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} \quad (17)$$

Jeżeli założymy dodatkowo, że C_p nie zależy od temperatury, co bez większego błędu można zrobić dla niewielkich jej zmian, wówczas wyrażenie (17) można zapisać w postaci:

$$\Delta S = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (18)$$

Aby obliczyć zmianę entropii, gdy ogrzewany lub ochładzany układ zachowuje stałą objętość ($V = \text{const}$), należy we wzorze (18) zastąpić C_p przez C_v .

IV. Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:
 - układ kalorymetryczny,
 - mieszadło elektryczne,
 - cyfrowy miernik temperatury,
 - czasomierz,
 - zestaw do wyznaczania pojemności cieplnej kalorymetru (zasilacz, woltomierz, amperomierz, grzałka umieszczona w pokrywie kalorymetru).
2. Odczynniki:
 - woda destylowana.
 - lód

B. Opis metody

Efekty cieplne, towarzyszące wszelkiego rodzaju reakcjom chemicznym lub procesom fizykochemicznym, mierzone są najczęściej w przyrządach zwanych kalorymetrami. W zależności od przeznaczenia, np. do pomiarów efektu cieplnego w niskich lub wysokich temperaturach, pod wysokimi lub niskimi ciśnieniami itp., stosuje się kalorymetry o różnej budowie.

Zasadniczą częścią kalorymetru zastosowanego w ćwiczeniu jest naczynie Dewara z pokrywą, w której znajduje się mieszadło szklane napędzane silnikiem elektrycznym, czujnik temperatury połączony z miernikiem cyfrowym oraz element grzejny z drutu oporowego, służący do wyznaczenia pojemności cieplnej kalorymetru metodą elektryczną.

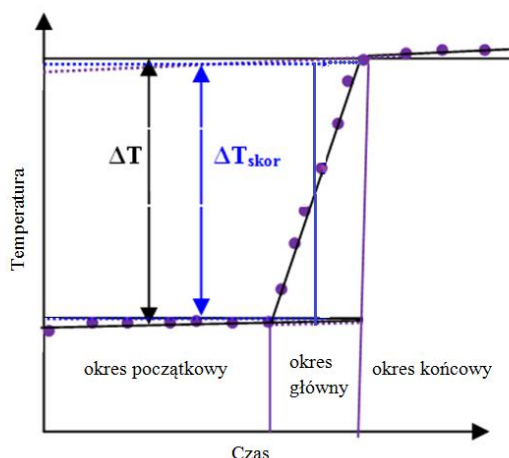
Bezpośrednio do naczynia Dewara wprowadza się ciecz kalorymetryczną (w tym przypadku wodę) i zakręca pokrywę. Pokrywa zabezpiecza ciecz przed parowaniem a także przed stratami cieplnymi. Kalorymetr zastosowany w ćwiczeniu nie jest całkowicie zabezpieczony od wymiany cieplnej z otoczeniem, wobec czego temperatura wewnątrz naczynia Dewara nie osiąga stałej wartości nawet po długim czasie. Początkowo wahania temperatury są znaczne, a po upływie kilkunastu minut od chwili włączenia kalorymetru ustala się tzw. bieg temperatury, charakteryzujący się tym, że w jednostce czasu zmiany temperatury są niewielkie lub prawie jednakowe. W zależności od temperatury otoczenia następuje albo powolny i stały wzrost temperatury albo powolne i stałe obniżanie się jej wewnątrz naczynia Dewara.

Pomiary ustalonych zmian temperatury w czasie umożliwiają obliczenie poprawki temperaturowej, uwzględniającej ogólną wymianę ciepła pomiędzy kalorymetrem a otoczeniem. Każdy pomiar kalorymetryczny polega na odczytach

temperatury w określonych odstępach czasu, wyznaczeniu poprawki temperaturowej, a następnie wyznaczeniu pojemności cieplnej kalorymetru i obliczeniu efektu cieplnego badanego procesu. Temperaturę wewnątrz kalorymetru mierzy się z dokładnością do 0,01 K w stałych, na ogół półminutowych odstępach czasu. Na rys. 1 przedstawiono zmiany temperatury w trzech okresach: początkowym, głównym i końcowym.

Stosując metodę graficzną można łatwo wyznaczyć zmianę temperatury, spowodowaną badanym procesem, skorygowaną na wymianę ciepła pomiędzy kalorymetrem a otoczeniem (ΔT_{skor}).

Uwaga! Ponieważ w wykonywanym ćwiczeniu wartości ΔT i ΔT_{skor} są bardzo zbliżone do siebie, do obliczeń stosowane będą jedynie wartości ΔT .



Rys 1. Wykres zmian temperatury w kalorymetrze (punkty ● oznaczają dane eksperymentalne).

Efekt cieplny procesu przebiegającego w kalorymetrze oblicza się z równania:

$$Q_p = \Delta H = C_k \Delta T \quad (19)$$

gdzie: C_k oznacza pojemność cieplną kalorymetru. Wielkość tę wyznacza się precyzyjnie przez dostarczenie do kalorymetru znanej ilości ciepła, stosując element grzewczy (druć oporowy), przez który przepływa prąd stały o znanym napięciu (U) i natężeniu (I). Ilość wydzielonego ciepła (Q) wynosi wtedy:

$$Q = U \cdot I \cdot t \quad [J] \quad (20)$$

gdzie: t oznacza czas przepływu prądu wyrażony w sekundach.

C. Kalibracja kalorymetru

1. Do naczynia Dewara wlać 500 g wody o temperaturze pokojowej.
2. Po zakryciu pokrywy kalorymetru załączyć czujnik temperatury i uruchomić mieszadło.
3. Za pomocą zestawu komputerowego przypisanego do ćwiczenia, uruchomić program AR-Soft rejestrujący zmiany temperatury.
4. Po uruchomieniu programu kliknąć ikonkę „Konfiguracja kanałów i transmisji”. W zakładce „Konfiguracja kanałów” zaznaczyć opcję „Monitoring” oraz „Rejestracja” i zatwierdzić zmiany.
5. Zmiany temperatury monitorować klikając uprzednio ikonkę „Podgląd danych”.
6. Po kilku minutach, gdy zmiany temperatury będą nieznaczne, włączyć grzałkę.
7. Odczytać napięcie (w woltach) i natężenie (w amperach) prądu.
8. Kiedy temperatura wody wzrośnie o ok. 1°C wyłączyć zasilanie grzałki i w dalszym ciągu monitorować zmiany temperatury przez około 3-5 minut.
9. Po pomiarze wylać wodę z kalorymetru.

D. Pomiar główny

1. Rozkruszyć porcję lodu i pozostawić na ok. 30 minut aż zacznie topnieć.
2. Zważyć lód (ok. 100 g) na wadze technicznej.
3. Do naczynia Dewara wlać 500 g wody o temperaturze około 35°C.
4. Po zakryciu pokrywy kalorymetru załączyć czujnik temperatury i uruchomić mieszadło.
5. Za pomocą zestawu komputerowego przypisanego do ćwiczenia, uruchomić program AR-Soft rejestrujący zmiany temperatury.
6. Po uruchomieniu programu kliknąć ikonkę „Konfiguracja kanałów i transmisji”. W zakładce „Konfiguracja kanałów” zaznaczyć opcję „monitoring” oraz „rejestracja” i zatwierdzić zmiany.
7. Zmiany temperatury monitorować klikając uprzednio ikonkę „Podgląd danych”.
8. Po kilku minutach, gdy zmiany temperatury są nieznaczne, wsypać do kalorymetru wcześniej odważony lód.
9. Nieustannie monitorować zmiany temperatury aż do momentu, gdy cały lód ulegnie stopieniu, o czym świadczy powolna, niewielka zmiana temperatury (okres końcowy na wykresie).
10. Obserwację zmian temperatury prowadzić jeszcze przez około 5 minut.
11. Po pomiarze wylać wodę z kalorymetru.

UWAGA! Jeżeli odważony lód nie został ilościowo przeniesiony do kalorymetru (część lodu rozsypała się), należy po pomiarze zważyć wodę z kalorymetru i z różnicy masy przed i po pomiarze obliczyć masę lodu.

E. Opracowanie wyników

Korzystając ze zmierzonych zmian temperatury należy wykonać wykresy zależności temperatury od czasu dla kalibracji kalorymetru i dla pomiaru głównego (topnienie lodu). Zależności te należy przedstawić na oddzielnych wykresach.

Następnie wyznaczyć graficznie, w sposób opisany powyżej, zmianę temperatury (ΔT) dla obu procesów.

Całkowita zmiana entropii związana z topnieniem lodu jest sumą zmian entropii układu (lód) i otoczenia (kalorymetr wraz cieczą kalorymetryczną). Z kolei zmiana entropii lodu związana jest z dwoma procesami:

- przejściem fazowym (topnienie lodu). Zmiana entropii związana z tym procesem (ΔS_1), zgodnie z wyrażeniem (14), wynosi:

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta H_{top}}{T_{top}} = \frac{mL_{top}}{T_{top}} \quad (21)$$

gdzie: ΔH_{top} – zmiana entalpii związana ze stopieniem lodu, T_{top} – temperatura topnienia lodu, m – masa lodu, $L_{top} = 3,352 \times 10^5$ J/kg (ciepło topnienia lodu)

- ogrzaniem wody, powstałej ze stopionego lodu, od temperatury topnienia lodu do temperatury końcowej pomiaru (T_k). Związana z tym procesem zmiana entropii (ΔS_2) wynosi:

$$\Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_k}{T_{top}} = mc_p \ln \frac{T_k}{T_{top}} \quad (22)$$

gdzie: C_p – pojemność cieplna wody ze stopionego lodu pod stałym ciśnieniem, c_p – średnie ciepło właściwe wody, T_k – końcowa temperatura pomiaru, równa $T_k = T_1 + \Delta T$; T_1 – początkowa temperatura pomiaru, ΔT – zmiana temperatury w procesie topnienia lodu.

Zmiana entropii otoczenia (układu kalorymetrycznego) związana z jego ochłodzeniem od temperatury początkowej (T_1) do temperatury końcowej T_k dana jest równaniem:

$$\Delta S_3 = C_k \ln \frac{T_k}{T_1} \quad (23)$$

gdzie: C_k jest pojemnością cieplną kalorymetru daną równaniem:

$$C_k = \frac{Q}{\Delta T_{kal}} \quad (24)$$

W wyrażeniu tym Q dane jest równaniem (20), a ΔT_{kal} jest zmianą temperatury podczas kalibracji kalorymetru.

Całkowita zmiana entropii układu i otoczenia jest sumą wyżej obliczonych zmian entropii.

Na podstawie obliczonej sumarycznej zmiany entropii określić, czy badany proces przebiega w sposób odwracalny czy nieodwracalny.