Labaratorinis darbas Nr. MT-23

**ENTROPIJOS POKYČIO NUSTATYMAS, LYDANT KRISTALINĮ KŪNĄ**

**DARBO TIKSLAS:**  
Nustatyti: a) natrio druskos lydymosi temperatūrą; b) entropijos pokytį, šildant ir išlydant duotajį kristalinio natrio druskos kiekį.

**DARBO PRIEMONĖS:**

Elektroninis termometras, elektrinė plytelė, mėgintuvėlis su druska, kolba su vandeniu, elektroninis sekundometras.

**TEORINĖ EKSPERIMENTO DALIS:**

1. **Termodinaminė sistema. Pusiusvyrieji ir nepusiausvyrieji būviai ir procesai.**

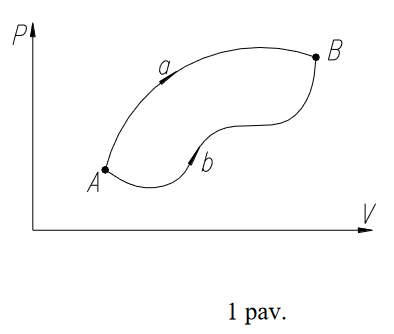
Kūno (ar kūnų sistemos) būvį galima apibūdinti makroskopiniais ar mikroskopiniais parametrais (kintamaisiais). Makroskopiniai parametrai - tūris V, slėgimas p, absoliutinė temperatūra T, tankis, laidumas šilumai ir elektrai ir t.t., o mikroskopiniai - atskirų molekulių greičiai, koordinatės ir t.t.

Kūnai, tarp kurių (ir aplinkos - jei sistema neizoliuota) vyksta energijos mainai darbo ir šilumos kiekio perdavimo būdu, sudaro termodinaminę sistemą. Termodinaminės sistemos būvis apibūdinamas makroskopiniais parametrais. Sistemos būviui nusakyti reikalingas tam tikras skaičius nepriklausomų parametrų. Chemiškai vienalyčių termodinaminių sistemų (dujų, skysčių, kietųjų kūnų) nesančių išorinių jėgų lauke, būviui nusakyti pakanka dviejų nepriklausomų parametrų iš trijų (V, p, T), nes trečią parametrą

galime apskaičiuoti iš būvio lygties f (p, V, T) = 0. Būvio lygčių pavyzdžiai: idealioms dujoms- Mendelejevo-Klapeirono lygtis pV = RT, realioms dujoms -Van-der-Vaalso lygtis (p+a/V2)(V-b) = RT (R - universali dujų konstanta, a,b-konstantos, charakterizuojančios dujas).

Pusiausvyriniais vadinami būviai, kai sistemą nusakantys parametrai turi apibrėžtas, laiko bėgyje nekintančias vertes. Pusiausvyriniais procesais vadinami procesai, kurių metu sistemos parametrų vertės lieka apibrėžtos. Pavyzdžiui, cilindre dujos, stumiant stumoklį, slegiamos. Slėgis prie stumoklio bus šiek tiek didesnis nei tolesnėse nuo jo srytyse. Taigi, šio proceso metu slėgio parametras p apibrėžtos vertės neturės ir minėtas suspaudimo procesas bus nepusiausvyrinis. Griežtai įmant pusiausvyriniu galime laikyti tik be galo lėtą procesą (šiuo atveju sistemos parametrų vertės spėja išsilyginti ir proceso eigoje turi apibrėžtas vertes). Pusiausvyrinį procesą galime pavaizduoti kaip eilę pusiausvyrinių būvių, kuriuos praeina sistema, todėl pusiausvyriniai procesai dar vadinami kvazistatiniais. Realūs procesai, griežtai imant, yra nepusiausvyriniai. Termodinamikoje realūs procesai yra nagrinėjami laikant juos pusiausvyriniais, t.y. realūs procesas yra pakeičiamas (modeliuojamas) daugiau ar mažiau jam artimu pusiausvyriniu procesu.

1. **Būvių diagramos. Izoprocesai.**

Pusiausvyriniai dujų bei skysčių būviai ir procesai vaizduojami p-V, p-T ir kt. būvių diagramose (1 pav.). Diagramoje tašku A pavaizduotas būvis, kai slėgimas p = pA ir tūris V = VA (temperatūrą T = TA galima

rasti iš būvio lygties) ir pan. Keičiantis būviui, keičiasi parametrų vertės. Į būvį B galima pereiti įvairiai - pvz., procesu AaB arba procesu AbB (1 pav.). Jei būviui keičiantis, vienas parametras nesikeičia, turime vadinamąjį izoprocesą. Kai T = const., procesas vadinamas izoterminiu, kai p = const. - izobariniu, kai V = const. - izocho-riniu. Procesas, kuriam vykstant sistema iš aplinkinių kūnų negauna ir neatiduoda šilumos, vadinamas adiabatiniu (adiabatinis procesas yra izoentropinis žr. toliau).

Kai sistema neizoliuota, vykstant joje procesams, kinta ne tik jos būvis, bet nuo to keičiasi ir neįeinančių į sistemą aplinkinių kūnų būvis. Pvz., dujos besiplėsdamos gali atlikti darbą išorinių kūnų atžvilgiu, jiems gali perduoti, ar gauti iš jų šilumos kiekį ir pan.

1. **Grįžtami, negrįžtami procesai.**

Procesą vadiname grįžtamuoju, jei sistemai pereinant iš būvio A į būvį B kreive AaB ir vėl sugrįžus į pradinį būvį tuo pačiu keliu kreive BaA (1 pav.) aplinkoje nelieka jokių pasikeitimų, t.y. aplinkiniai kūnai taip pat sugrįžta į pradinius būvius. Procesai, kuriuos lydi trintis bei šiluminis laidumas yra negrįžtami. Iš to seka, kad visi realūs procesai yra negrįžtami. Grįžtamas procesas - tai realaus proceso idealizacija. Termodinamikoje įrodoma, jog pusiausvyrieji procesai yra grįžtami.

1. **Būvio funkcijos. Entropija.**

Kaip minėta, du parametrus iš trijų (p, V, T) mes galime keisti laisvai, todėl juos vadiname sistemos būvį nusakančiais nepriklausomais parametrais. Trečiasis parametras išreiškiamas per kitus du, pavyzdžiui T=f (p,V), taigi, jis yra šių parametrų būvio funkcija. Kurį iš trijų parametrų laikyti būvio funkcija, priklauso nuo konkretaus uždavinio. Taigi, tas pats dydis vieną kartą gali būti nepriklausomas parametras, kitą kartą - būvio funkcija. Termodinamikoje, aprašant sistemą, naudojama eilė būvio funkcijų: vidinė energija, entropija, entalpija ir kt.

Viena svarbiausių būvio funkcijų yra entropija. Įrodoma, kad elementaraus proceso metu sistemai, kurios temperatūra T, suteikus šilumos kiekį dQ, sistemos elementarus entropijos pokytis dS yra nemažesnis kaip

Ženklas > atitinka negrįžtamą procesą, ženklas = rašomas, kai turime grįžtamą procesą. Santykis dQ/T vadinamas redukuotu šilumos kiekiu. Entropijos pokytis yra lygus redukuotai šilumai gautai (ar atiduotai) grįžtamajame procese. Lygybę (1) naudojamasi, skaičiuojant entropijos pokytį. Sistemai grįžtamuoju procesu pereinant iš būvio A į būvį B entropijos pokytį surandame integruodami (1):

Keičiantis būviui, entropija gali nesikeisti, tuomet turime izoentropinį procesą (toks yra adiabatinis procesas, nes dQ = 0 ir iš (1) seka, kad dS = 0).

1. **Termodinamikos dėsniai.**

Kaip minėta, visi realūs procesai yra negrįžtami, todėl vykstant bet kokiems procesams izoliuotoje sistemoje (sistema negauna ir neatiduoda šilumos, dQ = 0) iš (1) gauname, jog - izoliuotos sistemos antropija didėja. Reikia pažymėti, jog atskirų sistemos dalių entropija proceso metu gali ir sumažėti, tačiau bendras entropijos pokytis izoliuotoje sistemoje bet kokio proceso metu visada yra didesnis už nulį.

Izoliuotoje sistemoje galimi tik tokie procesai, kurių išdavoje sistemos entropija didėja. Tai viena iš II termodinamikos dėsnio (entropijos didėjimo dėsnio), nusakančio proceso vyksmo kryptį, formuluočių. Pavyzdžiui, jei taškai A ir B (1 pav.) vaizduoja izoliuotos sistemos būvius ir juose SA > SB, tai joks procesas negalimas, galimi tik procesai .

Pagal I termodinamikos dėsnį: **dQ=dU+dA (4)** - sistemai suteiktas šilumos kiekis dQ sunaudojamas jos vidinei energijai pakeisti dydžiu dU ir darbui dA prieš išorines jėgas atlikti. Įstatę šią išraišką į (1), gauname pagrindinį termodinamikos sąryšį: , apjungiantį I ir II termodinamikos dėsnius. Dažnai entropijos pokytį patogiau skaičiuoti pasinaudojant (5) formulę:

II termodinamikos dėsnio ir entropijos fizikinę prasmę paaiškino statistinė teorija. Bolcmanas įrodė, jog entropija yra susijusi su sistemos būvio termodinamine tikimybe:kur W - sistemos būvio termodinaminė tikimybė, k - Bolcmano konstanta.

Sistemos būvio termodinaminę tikimybę W galima apibrėžti taip: tai dalelių (atomų,

molekulių) mikropasiskirstymų skaičius, duodantis tą patį makrobūvį (W sąvoka plačiau pasiaiškinti siūlome teoriniame fizikos kurse). Termodinaminio būvio tikimybė charakterizuoja makrobūsenos netvarkos laipsnį. Remiantis Bolcmano formulę (7), II termodinamikos dėsnį (entropijos didėjimo dėsnį) galima suformuluoti taip: izoliuotoje sistemoje procesai vyksta tik taip, jog jos būvio termodinaminė tikimybė didėja (). Gamtoje visais atvejais savaiminių procesų metu (temperatūros susilyginimas

kūnų sistemoje, skysčių susimaišymas, druskų tirpimas, difuzija ir kt.) sistema pereina iš būvio su mažesne netvarka (mažesne termodinamine tikimybe arba mažesne entropija) į būvį su didesne netvarka (didesne termodinamine tikimybe arba didesne entropija).

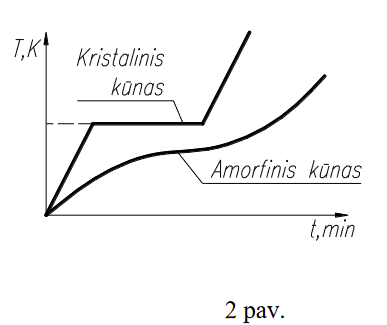
Remiantis I ir II termodinamikos dėsniais galima surasti tik entropijos pokytį (formulės (2) ar (6)) bet ne jos absoliutinę vertę. (Absoliuti entropijos vertė reikalinga fizikinėje chemijoje ir kt., ieškant termodinaminių potencialų ir kt. funkcijų). V. Nernstas, apibendrindamas eksperimentinius duomenius gautus prie labai žemų temperatūrų, priėjo išvados: **arti absoliutaus nulio visi procesai tampa grįžtamais, t. y. sistemos entropija nebekinta:** , .

Tai viena iš V. Nernsto teoremos (vadinamos III termodinamikos dėsniu) formuluočių.

M. Plankas, išvystės V. Nernsto principą parode, kad esant T=0 K, entropija **S=S0=0 (10)**. Statistiniu požiūriu tai tolygu tvitrtinimui, kad prie 0 K dalelių (elektronų, atomų) energija yra minimali ir jie pasiskirsto vieninteliu galimu būdu, kitaip tariant, makrobūvį prie 0 K atitinka vienintelis mikropasiskirstymas ir termodinaminė tikimybė W=1.

Remiantis III termodinamikos dėsniu parodoma, kad jokiais realiais procesais, atimant iš sistemos šilumą, negalima pasiekti absoliutaus nulio temperatūros (absoliutaus nulio nepasiekiamumo principas).

1. **Eksperimento formulės.**

Kietojo kūno terminas fizikoje taikomas kristaliniams kūnams. Kietiems kūnams lydantis, yra jo kristalinės gardelės ir vyksta fazinis perejimas iš kietos į skystą fazę. Lydymosi metu temperatūra nesikeičia (Tlyd =const), kol visas kristalas nevirsta skysčiu (2 pav.). TK – pradinė (kambario) temperatūra. Amorfiniai kūnai (pavyzdžiui, vaškas, stiklas) struktūros požiūriu yra “kieti” skysčiai. Šildant, jie laipsniškai minkštėja, o jų temperatūra kyla visą laiką. Lydymosi temperatūros, kaip fazinio virsmo kietas kūnas → skystis temperatūros sąvoka jiems netaikytina, nes fazinio virsmo čia neturime.

Tegul termodinaminė sistema - kristalinis kūnas. Kristaliniame kūne medžiagos dalelės išdėstytos tvarkingai. Jam virstant skysčiu (lydantis), mažėja dalelių išsidėstymo tvarkingumas, entropija padidėja dydžiu : Tlyd = const ir ją galima iškelti prieš integralą. Integralas - lydymuisi sunaudotas šilumos

kiekis. Čia m - kūno masė, λ - savitoji lydymosi šiluma - šilumos kiekis, reikalingas masės vienetui kristalinio kūno lydymosi temperatūroje paversti skysčiu. Tokiu būdu Kad kūno temperatūrą pakiltų dydžiu dT, reikalingas šilumos kiekis **dQ= mcdT (14)**, kur c- savitoji šiluma. Kristalinį kūną pašildant nuo kambario temperatūros Tk iki Tlyd, jam suteikiamas šilumos kiekis

Suteikus šią šilumą, kūno entropija padidėja dydžiu :

Čia laikome, kad (Tk, Tlyd) intervale c = const. Tokiu būdu, bendras entropijos pokytis, kūną pašildant nuo kambario temperatūros iki lydymosi ir paverčiant jį skysčiu, lygus

**DARBO REZULTATAI:**

1. Rezultatų lentelė:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Nr.** | **t, min** | **t, °C** | **T, °K** |
| 1 | 0,0 | 23,0 | 296,0 |
| 2 | 0,5 | 24,5 | 297,5 |
| 3 | 1,0 | 26,1 | 299,1 |
| 4 | 1,5 | 28,3 | 301,3 |
| 5 | 2,0 | 30,8 | 303,8 |
| 6 | 2,5 | 33,8 | 306,8 |
| 7 | 3,0 | 37,1 | 310,1 |
| 8 | 3,5 | 41,0 | 314,0 |
| 9 | 4,0 | 44,1 | 317,1 |
| 10 | 4,5 | 47,7 | 320,7 |
| 11 | 5,0 | 48,1 | 321,1 |
| 12 | 5,5 | 48,3 | 321,3 |
| 13 | 6,0 | 48,6 | 321,6 |
| 14 | 6,5 | 50,6 | 323,6 |
| 15 | 7,0 | 57,9 | 330,9 |
| 16 | 7,5 | 67,9 | 340,9 |

**IŠVADOS:**

1. Temperatūros priklausomybė nuo laiko ir tlyd radimas:
2. Entropijos pokytis druskos šilimo ir lydimosi metu:
3. Apibendrinimas:

Iš druskos temperatūros pokyčio laiko atžvilgiu, jos šildymo ir lydimo metu, grafiko aiškiai matome kaip tolygiai kylanti temperatūra vienu metu pasiekia “lygumą”. Ši lyguma susidaro, nes šilumos energija yra išnaudojama druskos kristalų entropijai didinti jos lydimo metu. Druskos šildymo iki lydimosi ir po jo metu dalis energijos irgi išnaudojama entropijai, bet kadangi šių procesų metu entropijos pokytis nėra toks didelis, tai ir energijos išnaudojimas entropijos didinimui nėra toks didelis. Pasiekus lydimosi temperatūrą, druskos kristalų dalelių būsena iš ganėtinai tvarkingos virsta į ganėtinai chaotišką (šiuo atveju pereinama iš tvirto kūno būsenos į skystą), t.y. vyksta druskos dalelių entropija (artėjimas į chaosą).

Dėl šių priežasčių, iš šio grafiko galime nustatyti druskos lydimosi temperatūrą iš susidariusios “lygumos”(). Žinoma, galima šios nustatytos temperatūros paklaida, kadangi susidariusi “lyguma” nėra visiškai “lygi” (visuose jos taškuose vienodos reikšmės).

Gavę druskos lydimosi temperatūrą Tlyd, galime apskaičiuoti entropijos pokytį druskos šilimo ir lydimosi metu pagal formulę (17). Įstatę reikšmes gauname:

Šis skaičius rodo druskos entropijos pokyti prikalusomai nuo temperatūros.