

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**

Кафедра физики, электротехники и автоматики

методические указания к лабораторным работам по физике  
для бакалавров всех направлений подготовки

**Лабораторная работа № 17**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРАЩЕНИЯ ЭНТРОПИИ ПРИ  
НАГРЕВАНИИ И ПЛАВЛЕНИИ ОЛОВА**

Казань  
2023

УДК 535  
ББК 23.343  
Ф47

Ф47 Методические указания к лабораторным работам по физике для бакалавров всех направлений подготовки. Лабораторная работа № 17. Определение приращения энтропии при нагревании и плавлении олова/Сост.: В. Л. Фурер. Казань: Изд-во Казанск. гос. архитектур.-строит. ун-та, 2023.- 11 с.

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Казанского государственного архитектурно-строительного университета

В работе рассмотрен второй закон термодинамики и понятие энтропии. Приводится описание экспериментальной установки, на которой проводятся измерения приращения энтропии при нагревании и плавлении олова.

Илл. 2, табл. 2

Рецензент  
Доцент кафедры химии и инженерной экологии в строительстве  
**Н.С. Громаков**

УДК 535  
ББК 23.343

© Казанский государственный  
архитектурно-строительный  
университет, 2023.

© Фурер В.Л., 2023.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

*Термодинамической системой* называется совокупность большого числа частиц (атомов, молекул, ионов), которые находятся в тепловом движении и, взаимодействуя между собой, обмениваются энергиями. Примером термодинамических систем служат газы, жидкости, твёрдые тела.

Всякая система может находиться в различных равновесных состояниях, отличающихся температурой, давлением, объёмом. Величины, характеризующие состояние системы, называются **параметрами состояния**. **Равновесными** называются такие состояния, в которых термодинамическая система может пребывать сколь угодно долго при неизменных внешних условиях.

Переход термодинамикой системы из одного состояния в другое через какую-то последовательность промежуточных состояний называется **процессом**. При протекании процесса меняется хотя бы один параметр состояния. Если начальное и конечное состояния системы, а также все промежуточные состояния являются равновесными, то и сам процесс называется **равновесным**. Равновесные процессы обратимы, т.е. их можно провести в обратном направлении в точности через те же промежуточные состояния, через которые система проходила в прямом направлении. При этом в окружающей среде не происходит никаких изменений.

Если при переходе системы из одного состояния в другое все промежуточные состояния, или хотя бы некоторые из них, являются неравновесными, то весь процесс называется **неравновесным**. Неравновесные процессы необратимы. Они сопровождаются какими-либо изменениями в окружающей среде. Все реальные процессы являются необратимыми, так как за счёт теплообмена, трения и других причин будут происходить изменения в окружающей среде, например, её нагревание.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ

Поясним смысл термодинамической вероятности на примере газа, состоящего из одинаковых молекул. В классической физике считается, что можно проследить за движением каждой молекулы. Поэтому пронумеруем их. Вследствие соударений молекулы обладают различными кинетическими энергиями.

Состояние, при котором в каждой точке находится молекула с определённым номером и значением энергии, называют **микросостоянием**.

Предположим, что в газе в результате теплового движения две молекулы с одинаковыми энергиями поменялись местами. Это приводит к изменению микросостояния системы. Однако такой переход не меняет состояния термодинамической системы, поскольку переход указанных молекул не изменяет ни плотности газа, ни суммарной кинетической энергии молекул системы. Число молекул в газе велико (в одном моле  $\sim 10^{23}$  молекул). Поэтому и число переходов молекул с одинаковыми энергиями также велико. При таких переходах молекул состояние газа не изменяется, в то время как микросостояния этого газа изменяются, так как изменяются порядковые номера молекул в каждом месте объёма газа. Таким образом, одному состоянию термодинамической системы соответствует большое число микросостояний, которые отличаются друг от друга перестановками молекул, имеющих одинаковые энергии. Это число микросостояний и называют термодинамической вероятностью. Итак, **термодинамическая вероятность системы — это число равновероятных микросостояний, каждое из которых реализует данное состояние системы.**

Определение термодинамической вероятности системы представляет собой труднейшую задачу статистической физики. Поэтому рассмотрим простейший случай, когда удаётся её рассчитать.

Пусть в сосуде находятся четыре молекулы с одинаковыми кинетическими энергиями. Чтобы молекулы можно было различить, пронумеруем их от 1 до 4. Мысленно разделим сосуд на две равные части А и В. Вследствие движения молекул возможны следующие их распределения между этими частями (табл. 1). В части А (или В) молекул нет, а все они собираются в части В (или А). Такое состояние реализуется лишь одним микросостоянием. Поэтому термодинамическая вероятность состояний 1 и 5 равна 1. Состояния 2 и 4 каждое реализуется четырьмя микросостояниями, а состояние 3 — шестью. Следовательно, их термодинамическая вероятность равна 4 и 6 соответственно.

С термодинамической вероятностью состояния тесно связано понятие порядка и беспорядка системы. Поясним это на примере сосуда, в котором находятся четыре молекулы. Состояние 1 с минимальной термодинамической вероятностью ( $G = 1$ ) можно рассматривать как упорядоченное: одна половина сосуда пустая, все молекулы находятся во второй половине. Состояние 3 ( $G = 6$ ) — беспорядочное, так как молекулы распределены в сосуде равномерно (хаотично). Таким образом, существует прямая взаимосвязь между понятием беспорядка системы и её термодинамической вероятностью: чем выше термодинамическая вероятность состояния, тем больше беспорядок.

Таблица 1

Номер состояния	Способы реализации		Число микросостояний, реализующих данное состояние, или термодинамическая вероятность, $G$
	Номера молекул в части А	Номера молекул в части В	
1	–	1; 2; 3; 4	1
2	1	2; 3; 4	4
	2	1; 3; 4	
	3	1; 2; 4	
	4	1; 2; 3	
3	1; 2	3; 4	6
	1; 3	2; 4	
	1; 4	2; 3	
	2; 3	1; 4	
	2; 4	1; 3	
	3; 4	1; 2	
4	1; 2; 3	4	4
	1; 2; 4	3	
	1; 3; 4	2	
	2; 3; 4	1	
5	1; 2; 3; 4	–	1

### ЭНТРОПИЯ. ФОРМУЛА БОЛЬЦМАНА. ТЕОРЕМА НЕРНСТА

Понятие беспорядка в молекулярной физике играет важную роль. Так молекулы в газе находятся в полном беспорядке, тогда как в кристалле они строго упорядочены. В физике для характеристики беспорядка в термодинамической системе, удобно использовать величину, связанную с термодинамической вероятностью – энтропию.

Энтропия  $S$  термодинамической системы определяется по формуле

$$S = k \cdot \ln G + C, \quad (1)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $G$  – термодинамическая вероятность состояния системы,  $C$  – некоторая постоянная. Из этой формулы вытекает физический смысл энтропии: *энтропия есть мера беспорядка системы (или мера хаоса)*.

Действительно, как было показано, термодинамическая вероятность  $G$  характеризует беспорядок, а энтропия зависит от  $G$ . Как видно, энтропия определяется с точностью до постоянной величины. Согласно **третьему закону термодинамики** или **теореме Нернста**, "*Энтропия любой термодинамиче-*

*ской системы при абсолютном нуле температуры равна нулю*". Поэтому постоянная  $C=0$ . Таким образом, окончательно имеем

$$S = k \cdot \ln G. \quad (2)$$

Эта формула была получена Больцманом и носит его имя.

Формула Больцмана устанавливает взаимосвязь энтропии с термодинамической вероятностью состояния и определяет её физический смысл. Для практических расчётов энтропии она непригодна, так как задача вычисления термодинамической вероятности состояния для огромного числа молекул не имеет решения.

Энтропия зависит только от состояния термодинамической системы и наряду с температурой, давлением и объёмом рассматривается как параметр состояния. Таким образом, любое состояние системы характеризуется величинами  $T$ ,  $P$ ,  $V$  и  $S$ . Энтропию рассчитывают по формуле

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (3)$$

где  $dQ$  – количество теплоты, сообщенное системе, находящейся при температуре  $T$ . При равновесном переходе термодинамической системы из состояния 1 в состояние 2 изменение энтропии рассчитывается по формуле:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T}, \quad (4)$$

где  $S_1$  и  $S_2$  – энтропия термодинамической системы в начальном и конечном состояниях,  $dQ$  – количество теплоты, полученное или отданное термодинамической системой,  $T$  – абсолютная температура, при которой произошёл этот процесс.

Опытные данные позволили установить один из важнейших законов, согласно которому "энтропия замкнутой термодинамической системы не может уменьшаться", т.е.  $\Delta S \geq 0$ . Отсюда следует наиболее общая формулировка **второго закона термодинамики: "В замкнутой термодинамической системе самопроизвольно протекают лишь процессы, приводящие к возрастанию энтропии"**, т.е. процессы, сопровождающиеся ростом беспорядка в системе.

Этот закон позволяет объяснить ряд явлений. Например, капля чернил падает в чистую воду. Через некоторое время вода становится равномерно окрашенной, потому, что энтропия системы при перемешивании возрастает. Аналогичным образом объясняется распространение запаха по комнате от источника. Два тела, имеющие разную температуру и приведённые в контакт (нагретый чайник, помещённый в ведро с холодной водой), через некоторое время будут иметь одинаковую температуру. В ответе за это рост энтропии. Таким образом, возрастание энтропии определяет направление процесса.

Предметом изучения данной работы является изменение энтропии при нагревании и плавлении кристаллического тела. Ионы находятся в узлах кристаллической решетки и расположены в строгом порядке. При нагревании тела увеличивается амплитуда колебаний ионов около их положений равновесия, что приводит к

частичному нарушению порядка в их расположении. Плавление тела, т.е. переход его в жидкое состояние, ведёт к ещё большему беспорядку во взаимном расположении частиц. Поэтому при нагревании и плавлении тела его энтропия возрастает.

Плавление представляют собой фазовый переход вещества из твердой фазы в жидкую фазу. Обратный процесс перехода вещества из жидкой фазы в твердую фазу называется кристаллизацией. Фазовый переход 1 рода сопровождается поглощением или выделением теплоты при неизменной температуре.

Вся поглощенная при плавлении теплота пойдет на совершение работы по разрушению кристаллической решетки, поэтому температура остается постоянной до тех пор, пока не расплавится весь кристалл. Дальнейшее нагревание пойдет на увеличение кинетической энергии молекул жидкого олова, и температура снова будет повышаться. При охлаждении температура будет понижаться до тех пор, пока не начнется кристаллизация. Выстраивая кристаллическую решетку, атомы олова возвращают в виде теплоты ту энергию, которая была затрачена на ее разрушение при плавлении. Таким образом,  $T_{пл} = T_{кр}$ .

## ВЫВОД РАБОЧЕЙ ФОРМУЛЫ

В данной работе предлагается измерить изменение энтропии некоторого количества олова при его нагревании от комнатной температуры до температуры плавления с последующим плавлением. Приращение энтропии олова в этом случае определяется двумя слагаемыми: 1) изменением энтропии  $\Delta S_1$  при нагревании металла от комнатной температуры  $T_k$  до  $T_{пл}$ ; 2) изменением энтропии  $\Delta S_2$  при плавлении олова:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2. \quad (5)$$

Тогда для  $\Delta S_1$ , согласно формуле (4), получим:

$$\Delta S_1 = \int_{T_k}^{T_{пл}} \frac{dQ}{T} = \int_{T_k}^{T_{пл}} \frac{mc \cdot dT}{T} = mc \int_{T_k}^{T_{пл}} \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_{пл}}{T_k}, \quad (6)$$

где  $m$  – масса олова;  $c$  – удельная теплоёмкость олова.

Плавление происходит при постоянной температуре, называемой температурой плавления  $T_{пл}$ . Поэтому приращение  $\Delta S_2$  равно

$$\Delta S_2 = \int_{(1)T_{пл}}^{(2)dQ} \frac{1}{T_{пл}} = \frac{1}{T_{пл}} \int_{(1)}^{(2)} dQ = \frac{Q_{12}}{T_{пл}}, \quad (6)$$

где  $Q_{12}$  — количество теплоты, необходимое для плавления олова, равно произведению удельной теплоты плавления  $\lambda$  на массу олова  $m$ , т.е.

$$Q_{12} = \lambda \cdot m. \quad (7)$$

Подставляя (7) в (6), получаем:

$$\Delta S_2 = \frac{m \cdot \lambda}{T_{\text{пл}}} \quad (8)$$

Полное приращение энтропии

$$\Delta S = mc \ln \frac{T_{\text{пл}}}{T_{\text{к}}} + \frac{m \cdot \lambda}{T_{\text{пл}}} \quad (9)$$

Как видим, при нагревании и плавлении металла энтропия возрастает, причём приращение энтропии зависит от температуры начального и конечного состояния  $T_{\text{к}}$  и  $T_{\text{пл}}$ . Для определения изменения энтропии необходимо измерить комнатную температуру и температуру плавления олова.

### ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ



Рис. 1

1 – кнопка включения «Сеть»; 2 – измеритель-регулятор температуры; 3 – кнопка включения нагрева; 4 – панель индикации секундомера; 5 – кнопка запуска секундомера «Старт»; 6 – кнопка остановки секундомера «Стоп»; кнопка сброса секундомера «Сброс»; 7 – тигель; 8 – печь.

Для управления питанием стенда предназначен выключатель «Сеть» (1). Время нагрева образца отображается на панели индикации встроенного секундомера (4). С помощью кнопок «Старт» (5) и «Стоп/Сброс» (6) осуществляется управление секундомером. Управление печью осуществляется с помощью кнопки «Нагрев» (3).



В качестве измерителя-регулятора температуры (2) используется микропроцессорный блок ТРМ202. Он предназначен для измерения и автоматического регулирования температуры.

Тигель (7) предназначен для нагрева исследуемого образца. С этой целью тигель с исследуемым веществом помещают в печь (8) и, нагревая его, измеряют через определенные промежутки времени температуру вещества в тигле.

## ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Включить питание стенда нажатием на кнопку «Сеть».
2. Включить печь нажатием на кнопки «Нагрев» и одновременно запустить секундомер. Через равные промежутки времени (20 секунд) снимать показания температуры. Данные заносите в таблицу 2.
3. Измерения производят до тех пор, пока температура не достигнет постоянства (пока не начнётся плавление олова). Зафиксировать на измерителе - регуляторе стабилизацию температуры (начало плавления оловянного сплава);
4. Выключить печь при достижении температуры нагрева  $250^{\circ}\text{C}$  нажатием на кнопку «Нагрев».
5. ЗАПРЕЩАЕТСЯ прикасаться к крышке тигля после включения нагрева и до остывания образца до комнатной температуры.
6. Постройте график зависимости температуры от времени. Определите температуру плавления  $T_{\text{пл}}$  олова, соответствующую участку кривой, параллельной оси времени. Рассчитайте полное приращение энтропии, пользуясь формулой (9). Температуру выражайте в кельвинах. Масса олова равна 1 кг, удельная теплоемкость – 230 Дж/(кг·К), удельная теплота плавления – 58 кДж/кг.

Таблица 2

$\tau, \text{с}$	0	20	40	60	120	140	160	180
$t^{\circ}, \text{C}$								

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется термодинамической системой и параметрами состояния?
2. Какая термодинамическая система называется равновесной?
3. Что называется процессом, равновесным и неравновесным процессом?
4. Дайте понятие термодинамической вероятности.
5. Дайте понятие энтропии. Каков её физический смысл?
6. Сформулируйте теорему Нернста.

7. Получите формулу для расчёта энтропии при плавлении вещества.
8. Почему меняется энтропия, при переходе вещества из твёрдого состояния в жидкое состояние, и из жидкого в газообразное?

Методические указания к лабораторным работам по физике  
для бакалавров всех направлений подготовки

**Лабораторная работа № 17**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРАЩЕНИЯ ЭНТРОПИИ ПРИ  
НАГРЕВАНИИ И ПЛАВЛЕНИИ ОЛОВА**

Составитель: Фурер Виктор Львович

Редактор Л.З. Ханафиева

Издательство

Казанского государственного архитектурно-строительного университета

Подписано в печать 05.10.23

Формат 60-84/16

Заказ № 281

Печать ризографическая

Усл.-печ. л. 0,7 Тираж

50 экз.

Бумага офсетная № 1

Уч. - изд. л. 0,7

---

Отпечатано в полиграфическом секторе

Издательство КГАСУ

420043, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

---