



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 rozpręzał 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, zamrażając 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 Clausiusa:

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

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.

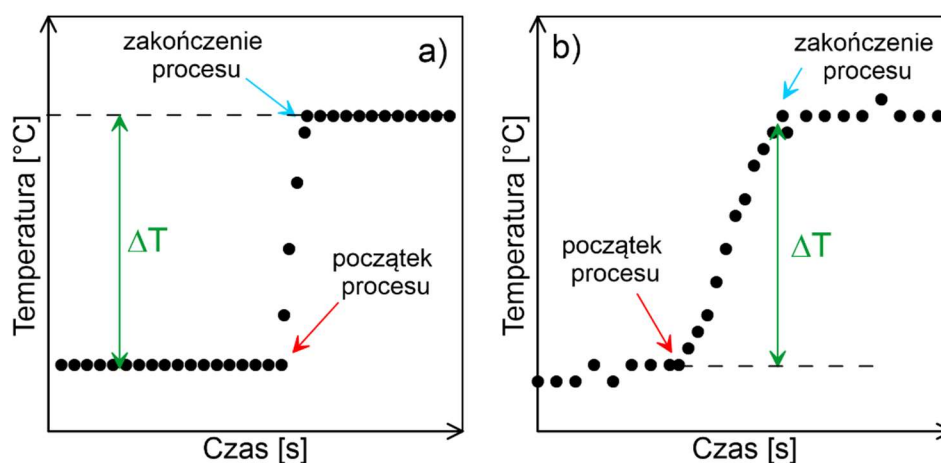
Zasadniczą częścią kalorymetru zastosowanego w ćwiczeniu jest naczynie Dewara z pokrywą, w której znajduje się mieszadło szklane napędzane silnikiem elektrycznym, czujnik temperatury połączony z miernikiem cyfrowym oraz element grzejny z drutu oporowego, służący do wyznaczenia pojemności cieplnej kalorymetru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



ciepłego badanego procesu. Temperaturę wewnątrz kalorymetru mierzy się z dokładnością do 0,01 K w stałych, na ogół półminutowych odstępach czasu. Przykładowe punkty zarejestrowane podczas badanego procesu dla idealnego układu zostały przedstawione na rysunku 1a. W podanym przypadku odczytanie różnicy temperatur (ΔT) nie stanowi większego problemu. Z uwagi na fakt, że kalorymetry nie są idealnymi układami, rejestrowane punkty pomiarowe bardzo rzadko „układają się” w linie równoległe lub prostopadłe do osi X (rys. 1b). Stąd, dla rzeczywistych układów istnieje potrzeba graficznego wyznaczenia różnicy temperatur skorygowanej na nieidealność układu (ΔT_{skor}).



Rys. 1. Wykres zmian temperatury w kalorymetrze dla procesu egzotermicznego prowadzonego w układzie idealnym (a) oraz w układzie rzeczywistym (nieidealnym) (b).

Graficznie wyznacza się tę wartość w kilku krokach. Najpierw punkty eksperymentalne dzieli się na okresy: początkowy, główny i końcowy (rys. 2a). Kryterium tego podziału jest czas rozpoczęcia i zakończenia badanego procesu lub reakcji chemicznej (rys. 1b). Następnie, dla punktów eksperymentalnych, w okresie początkowym i końcowym wyznacza się równania prostych (rys. 2b). Dla okresu początkowego:

$$y_1 = a_1x_1 + b_1 \quad (19)$$

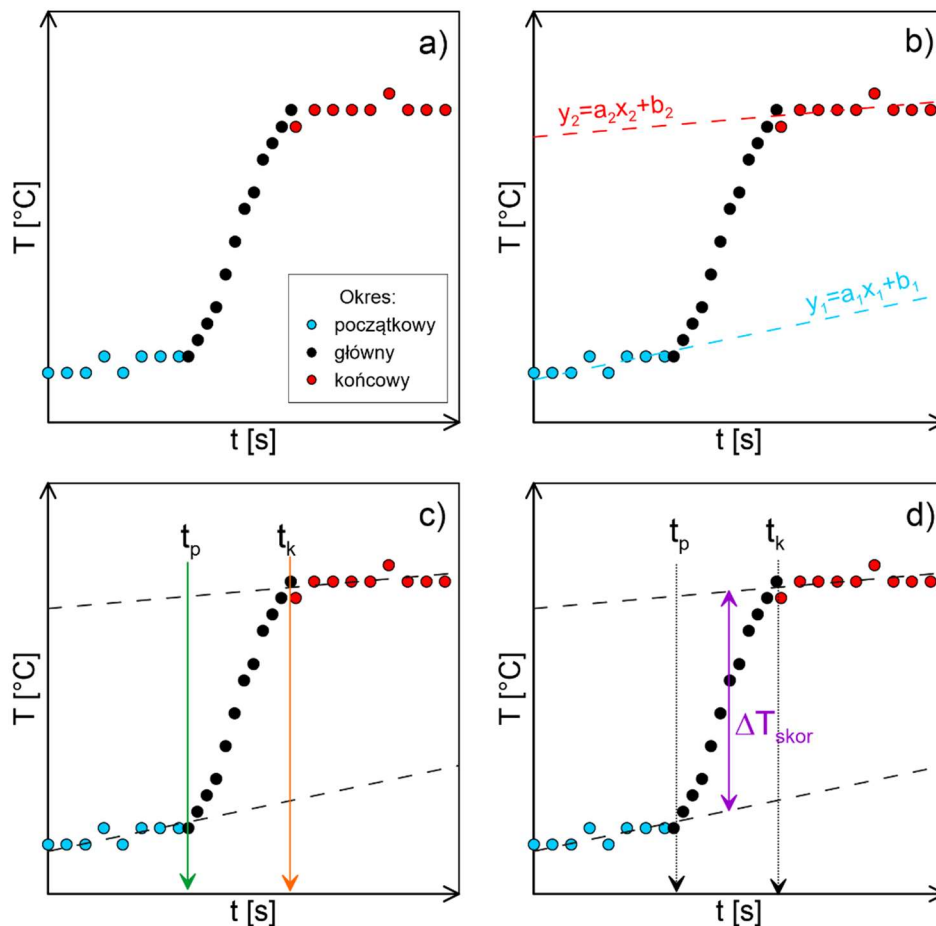
oraz dla okresu końcowego:

$$y_2 = a_2x_2 + b_2 \quad (20)$$

Po wyznaczeniu obu równań, określa się czas rozpoczęcia (t_p) i zakończenia (t_k) okresu głównego (rys. 2c). Po odczytaniu wartości t_p i t_k należy wyznaczyć czas t_x , przy którym odczyta się skorygowaną różnicę temperatur.

$$t_x = t_p + \frac{t_k - t_p}{2} \quad (21)$$





Rys. 2. Graficzny sposób wyznaczania wartości ΔT_{skor} .

Wartość t_x należy podstawić za x_1 i x_2 do równań (19) i (20), a następnie obliczyć y_1 oraz y_2 . Mając obliczone powyższe wartości pozostaje obliczyć ΔT_{skor} z równania 22:

$$\Delta T_{skor} = y_2 - y_1 \quad (22)$$

Najczęściej wyznaczone wielkości ΔT i ΔT_{skor} różnią się od siebie nieznacznie o ok. 0,1 °C lub 0,2 °C. Jednak różnice te mają duży wpływ na wartość wyznaczonych na ich podstawie zmian entropii, bowiem sięgają one od 10 % do nawet 20 %. Zaleca się, zatem by wszędzie tam, gdzie w równaniach występuje ΔT , stosować ΔT_{skor} . Graficzną metodę wyznaczania rzeczywistych zmian temperatury w układzie można wykorzystać również dla procesów lub reakcji endotermicznych zachodzących w kalorymetrze.

Efekt cieplny procesu przebiegającego w kalorymetrze oblicza się z równania:

$$Q_p = \Delta H = C_k \Delta T \quad (23)$$

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:

$$Q = U \cdot I \cdot t \text{ [J]} \quad (24)$$

gdzie: t oznacza czas przepływu prądu przez element grzewczy zanurzony w cieczy wewnątrz kalorymetru, wyrażony w sekundach.

C. Kalibracja kalorymetru

1. Do naczynia Dewara wlać 500 g wody o temperaturze pokojowej. **Przygotowując odważkę wody należy pamiętać, żeby na szalce wagowej stawiać naczynie suche z zewnątrz! Dodawanie i odejmowanie porcji wody do odważki należy przeprowadzać poza wagą.**
2. Po zakryciu pokrywy kalorymetru umieścić w kalorymetrze czujnik temperatury (przez otwór w pokrywie) i uruchomić mieszadło. Zasilanie czujnika temperatury jest włączane przez osobę prowadzącą zajęcia. Podłączyć wtyczkę od zasilacza grzałki do gniazdka na pokrywie kalorymetru.
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”.



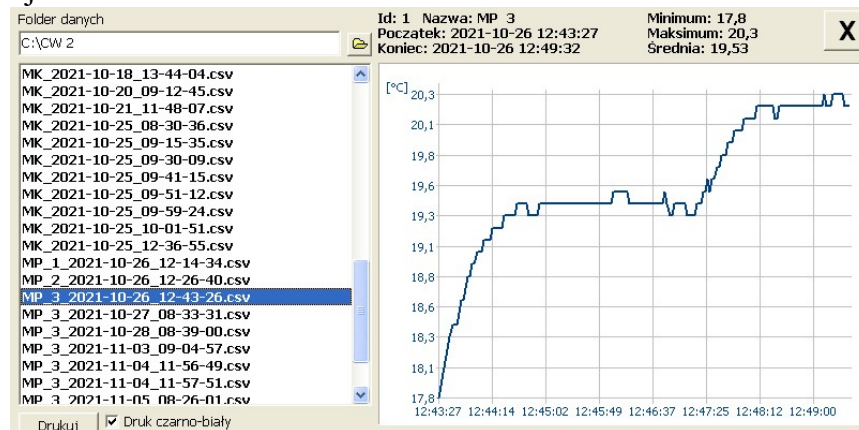
5. W zakładce „Konfiguracja kanałów” zaznaczyć opcję „Monitoring” oraz „Rejestracja” i zatwierdzić zmiany.



6. Zmiany temperatury należy monitorować na bieżąco po kliknięciu w ikonkę „Podgląd danych”.



7. W otwartym oknie po lewej stronie należy odszukać plik, który w nazwie ma aktualną datę i godzinę. Po kliknięciu w nazwę tego pliku, na wykresie po prawej stronie okna, wyświetli się aktualnie rejestrowany przebieg zmian temperatury w funkcji czasu.



- Po kilku minutach, gdy zmiany temperatury będą nieznaczne, wyłączyć (przyciskiem na obudowie zasilacza) jednocześnie zasilacz grzałki i czasomierz.
8. Odczytać i zapisać z wyświetlacza zasilacza grzałki napięcie (w voltach) i natężenie (w amperach) prądu.
9. Kiedy temperatura wody wzrośnie o 1 °C wyłączyć zasilanie grzałki i zatrzymać czasomierz. Zapisać odczytany czas. Przez kolejne minimum 5 min. należy monitorować zmiany temperatury cieczy w kalorymetrze.
10. Po zakończeniu pomiaru odłączyć od pokrywy kalorymetru wtyczkę od zasilacza grzałki, wyjąć i osuszyć ręcznikiem papierowym czujnik temperatury oraz wylać wodę z kalorymetru.



D. Pomiar główny

1. Porcję lodu otrzymaną od prowadzącego zajęcia należy pozostawić na stole laboratoryjnym na ok 15 min. w celu umożliwienia łatwego wyjęcia lodu z pojemnika z tworzywa sztucznego. Rozkruszyć lód za pomocą zestawu narzędzi dostępnych na pracowni i pozostawić w pojemniku z tworzywa sztucznego na ok. 15 minut aż zacznie topnieć. Kawałki lodu muszą być na tyle małe, żeby zmieścić się w otworze wyspowym pokrywy kalorymetru.
2. Zważyć lód (ok. 100 g) na wadze technicznej. Dokładną masę lodu należy zapisać. **Przygotowując odważkę lodu należy pamiętać, żeby dodawać i odejmować lód do odważki poza wagą.**
3. Do naczynia Dewara wlać 500 g wody o temperaturze około 35 °C. **Przygotowując odważkę wody należy pamiętać, żeby na szalce wagowej stawiać naczynie suche z zewnątrz!**
4. Po zakryciu pokrywy kalorymetru uruchomić mieszadło i zanurzyć czujnik temperatury w cieczy w kalorymetrze.
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, przez otwór w pokrywie, 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 minimum 5 minut.
11. Po zakończeniu pomiaru wyjąć i osuszyć ręcznikiem papierowym czujnik temperatury oraz 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 z zarejestrowanych 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:

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta H_{top}}{T_{top}} = \frac{mL_{top}}{T_{top}} \quad (25)$$

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:

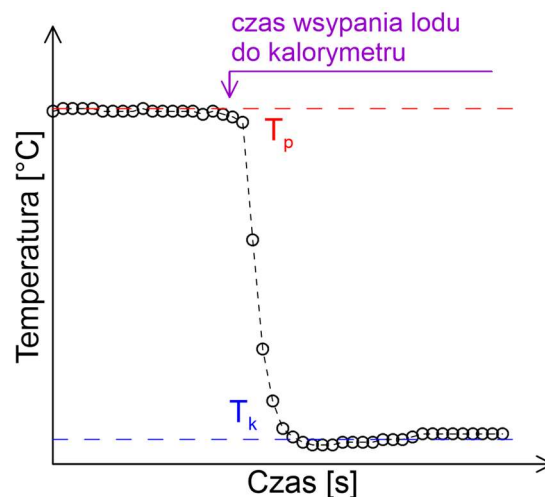
$$\Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_k}{T_{top}} = mc_p \ln \frac{T_k}{T_{top}} \quad (26)$$

gdzie:

C_p – pojemność cieplna wody ze stopionego lodu pod stałym ciśnieniem,

c_p – średnie ciepło właściwe wody,

T_k – końcowa temperatura pomiaru, równa $T_k = T_p + \Delta T$; T_p – początkowa temperatura pomiaru, ΔT – zmiana temperatury w procesie topnienia lodu.



Rys. 3. Zmiany temperatury wewnątrz kalorymetru związane z topnieniem lodu (pomiarem głównym).



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

$$\Delta S_3 = C_k \ln \frac{T_k}{T_p} \quad (27)$$

gdzie: C_k jest pojemnością cieplną kalorymetru daną równaniem:

$$C_k = \frac{Q}{\Delta T_{kal}} \quad (28)$$

W wyrażeniu tym Q dane jest równaniem (24), 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.

