

Введение

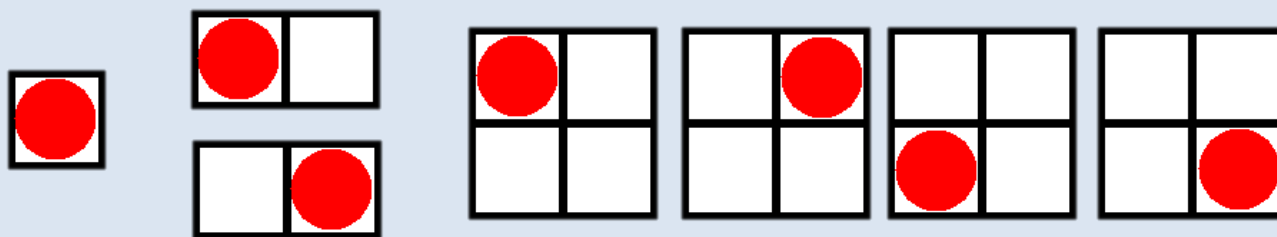
С данного занятия мы начинаем новый раздел: химическое равновесие. Первая тема будет посвящена рассмотрению энтропии. С понятием энтальпии мы подробно познакомились при изучении термохимии, и в данном разделе необходимо будет хорошо владеть данным понятием: помнить способы вычисления энтальпии, способы её оценки, единицы измерения и физический смысл.

Абсолютная энтропия

Абсолютная энтропия (S) – термодинамическая функция, характеризующая степень разупорядоченности вещества или системы. Единицей измерения энтропии служит Дж/К (Дж/(моль·К) для мольной энтропии). Строгое определение энтропии в рамках школьного курса дать весьма сложно, но можно проиллюстрировать данное понятие примерами.

Рассмотрим коробку, разделённую перегородками, в которой лежит шарик. В коробке размером 1 на 1 шарик всегда будет лежать в одной и той же секции, и вероятность угадать его расположение равна 100%. Если мы возьмём коробку размером 2 на 1, то вероятность снизится до 50%, так как шарик может быть обнаружен как в правой половине коробки, так и в левой. В случае размера 2 на 2 вероятность угадать становится ещё ниже – 25%. Поэтому энтропия в первом случае минимальна (неопределённость отсутствует), а в последнем максимальна (наименьшая вероятность угадать расположение шарика).

В учебниках или Интернете вы можете найти следующие формулы для вычисления энтропии: $dS = \frac{\delta Q}{T}$ и $S = k \ln W$. Мы не затронем их в нашем курсе.



По сути, энтропия системы тем выше, тем ниже наша вероятность угадать её текущее состояние. Чем выше упорядоченность системы, тем больше эта вероятность и тем ниже энтропия.

Чем меньше мы знаем о системе, тем выше её энтропия

Составляющие энтропии веществ

Статистическая термодинамика в совокупности с квантовой химией позволяют проводить вычисление абсолютной энтропии веществ с достаточно высокой точностью, вычисляя отдельные вклады в энтропию и затем суммируя их. Данные вычисления весьма сложно проводить самостоятельно, так что ограничимся описанием вкладов и их оценкой, что позволит сравнивать абсолютные энтропии веществ и предсказывать знаки ΔS реакций.

Энтропия идеального газа

Энтропия идеального газа складывается из поступательной, вращательной, колебательной, электронной и ядерной составляющих.

Высокое значение абсолютной энтропии газов обеспечивается большим вкладом поступательной составляющей. Поскольку молекулы постоянно находятся в движении, предсказать их положение в данный момент времени затруднительно, что и обуславливает большое значение энтропии. Из-за того, что кинетическая энергия движущихся частиц и, следовательно, скорость их движения определяется массой, поступательная составляющая растёт с увеличением молярной массы молекулы.

Вращательная составляющая присутствует только в энтропии многоатомных газов. Помимо движения молекула может поворачиваться на разные углы в разных плоскостях. Чем симметричнее молекула, тем ниже данная составляющая. Например, вращательная составляющая энтропии молекулы Н-Т будет выше, чем у молекулы D-D ввиду более низкой симметрии.

Колебательная составляющая. Атомы в молекулах способны совершать колебания вблизи положения равновесия. Чем больше атомов и связей в молекуле, тем выше вклад колебательной составляющей. К колебательной составляющей также иногда относят внутреннее вращение: вращение одного фрагмента молекулы относительно другого, например, фрагмента CH_3 - относительно другого фрагмента $-\text{CH}_3$ в молекуле этана C_2H_6 .

Электронная составляющая. Уже при комнатной температуре часть электронов в молекулах находится не на основных уровнях (уровнях с наименьшей энергией), а на уровнях с более высокой энергией. Хотя доля таких молекул (их называют возбуждёнными) и мала, её всё же стоит учитывать. Поэтому в энтропию входит также электронная составляющая, которая растёт с увеличением размера молекулы, но всё же достаточно невелика.

Ядерная составляющая похожа по своей природе на электронную, но обладает ещё меньшим вкладом в абсолютную энтропию вещества.

Энтропия конденсированных фаз

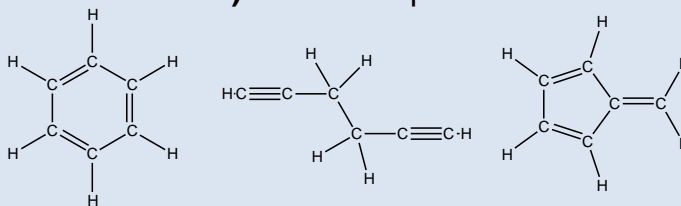
При переходе от газа к жидкости свободное движение становится в заметной мере ограниченным. По этой причине энтропия жидкости заметно меньше энтропии газа. В твёрдой фазе поступательное движение отсутствуют, зачастую отсутствует вращение, но по-прежнему присутствуют колебания. При этом колебания существуют даже в атомных кристаллах. В данном случае это не колебания связей, а колебания атомов в решётке. Небольшой вклад в энтропию твёрдых тел вносят и дефекты – отсутствующие или примесные атомы в кристаллической решётке. Тем не менее, данный фактор не компенсирует потерю энтропии вследствие исчезновения движения, и энтропия кристаллических веществ (при прочих равных) всегда ниже энтропии соответствующих жидких фаз. При сравнении двух кристаллических модификаций одного и того же вещества следует учитывать симметрию кристалла.

Пример 1. Расположите следующие вещества в порядке возрастания энтропии:

а) $\text{NH}_3(\text{ж})$, $\text{NH}_3(\text{г})$, $\text{NH}_3(\text{тв})$

б) $\text{CH}_4(\text{г})$, $\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$, $\text{C}_3\text{H}_8(\text{г})$

в) в газовой фазе:



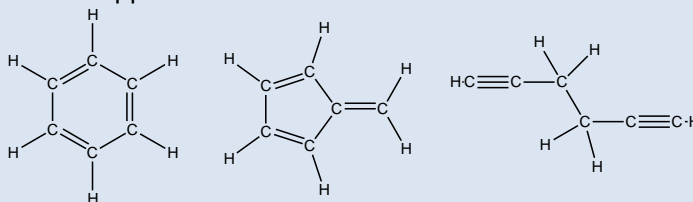
Решение

а) Одно и то же вещество – аммиак – находится в разном агрегатном состоянии. Энтропия кристалла будет наименьшей, энтропия газа – наибольшей, энтропия жидкости будет иметь промежуточное значение, но будет ближе к энтропии кристалла.

Ряд: $\text{NH}_3(\text{тв})$, $\text{NH}_3(\text{ж})$, $\text{NH}_3(\text{г})$

б) В веществах похожего строения, находящихся в одной фазе, растёт число атомов и связей. По этой причине энтропия в данном ряду также возрастает. Вещества уже расположены в нужной последовательности.

в) Все вещества имеют одну формулу, но разное строение. Первая и третья молекулы жёсткие и не способны к внутреннему вращению, в то время как центральная молекула является более гибкой. Она обладает наибольшей энтропией. Если сравнивать крайние молекулы, то первая молекула явно окажется более симметричной. Поэтому вещества нужно расположить в следующей последовательности:

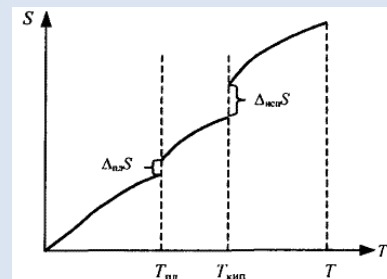


Третье начало термодинамики

При понижении температуры вклады всех составляющих в энтропию уменьшаются: движение замедляется, амплитуда колебаний падает. При стремлении абсолютной температуры к 0 К энтропия идеального кристалла (идеальный кристалл характеризуется отсутствием дефектов) также стремится к 0.

Третье начало термодинамики: энтропия идеального кристалла при 0 К равна 0.

Третье начало термодинамики позволяет вычислить абсолютные энтропии веществ при любой температуре, отталкиваясь от 0 К. Для этого необходимо вычислить изменение энтропии, сопутствующее нагреванию вещества от 0 К до данной температуры с учётом всех фазовых переходов на данном отрезке:



$$S(T) = \Delta_{\text{нагр. крист.}} S(0 \rightarrow T_{\text{пл.}}) + \Delta_{\text{плавл.}} S(T_{\text{пл.}}) + \Delta_{\text{нагр. жидк.}} S(T_{\text{пл.}} \rightarrow T_{\text{кип.}}) + \Delta_{\text{исп.}} S(T_{\text{кип.}}) + \Delta_{\text{нагр. газ.}} S(T_{\text{кип.}} \rightarrow T)$$

Вычисленные таким образом стандартные энтропии веществ при 298 К можно найти в справочниках термодинамических величин. Поскольку энтропия вещества в ходе нагревания растёт, стандартные энтропии всегда имеют положительный знак.

Важно помнить, что у простых веществ при комнатной температуре стандартные энтропии всегда больше нуля, в отличие от энтальпий образования!

Изменение энтропии процесса

Любой физико-химический процесс можно охарактеризовать изменением энтропии, ΔS , которое вычисляется как разность энтропии системы до и после:

$$\Delta S_{1-2} = S_2 - S_1.$$

Для химических реакций мольное изменение энтропии вычисляется как разность мольных энтальпий продуктов и реагентов с учётом их количества (этот метод вычисления похож на вычисление энтальпии реакции по первому следствию из закона Гесса):

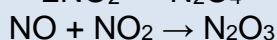
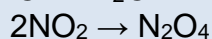
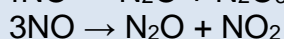
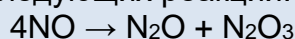
$$\Delta S = \sum_{i=1}^i S_i n_{i\text{продукты}} - \sum_{j=1}^j S_j n_{j\text{реагенты}}$$

Изменение энтропии **процесса**, в отличие от абсолютной энтропии **вещества**, может быть как положительным, так и отрицательным.

Пример 2. Стандартные энтропии оксидов азота в газовой фазе представлены в таблице:

Вещество	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₄
S, Дж/(моль·К)	220	211	307	240	304

Вычислите изменение энтропии следующих реакций:



Решение

Воспользуемся изученной формулой:

$$\Delta S_1 = 220 + 307 - 4 \cdot 211 = -317 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$\Delta S_2 = 220 + 240 - 3 \cdot 211 = -173 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

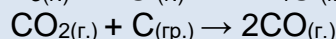
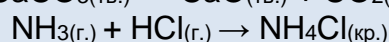
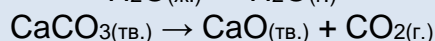
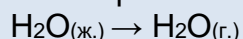
$$\Delta S_3 = 304 - 2 \cdot 240 = -176 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$\Delta S_4 = 307 - 240 - 211 = -144 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

Помимо вычисления энтропии, необходимо уметь производить её оценку – определять знак. Для этого необходимо сопоставить энтропии реагентов и продуктов реакции и оценить, упорядочивание или разупорядочивание произошло в ходе процесса. В **Примере 2** во всех реакциях происходит уменьшение количества вещества в газовой фазе: в реакции 1 из четырёх молекул образуется две, в реакции 2 из трёх молекул образуется две, а в реакциях 3 и 4 из двух молекул образуется одна. Поэтому все четыре реакции имеют отрицательное значение ΔS . Изменение числа молекул в газовой фазе обычно вносит наибольший вклад в изменение энтропии процесса.

Чтобы определить знак ΔS реакции, необходимо в первую очередь сравнить количества в левой и правой части уравнения реакции.

Пример 3. Определите знак изменения энтропии в следующих процессах:



Решение

Энтропия газа больше энтропии жидкости, поэтому в первой реакции энтропия увеличивается, $\Delta S > 0$.

Во второй реакции происходит образование газа из твёрдого вещества, энтропия увеличивается, $\Delta S > 0$.

В третьей реакции два газа соединяются с образованием твёрдого вещества, что соответствует уменьшению энтропии, $\Delta S < 0$.

В последней реакции в левой части уравнения 1 газ, а в правой части – 2 газа. Реакция протекает с увеличением энтропии, $\Delta S > 0$.

Задания

№1. Расположите вещества в порядке возрастания их стандартной мольной энтропии:

а) Li, Na, K (в металлическом состоянии)

б) Hg, HgCl₂, Hg₂Cl₂ (в газовой фазе)

в) ³⁷Cl₂, ³⁵Cl³⁷Cl, ³⁵Cl₂

г) Br₂ (г), Br₂ (ж), Br₂ (кр)

№2. Определите знаки ΔS в следующих процессах:

а) Расширение одного моль CO₂ от объема 20 л до объема 40 л при постоянной температуре.

б) Нагревание 1 моль воды от температуры 25 °С до 75 °С.

в) Сжигание 1 г древесины в кислороде.

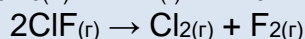
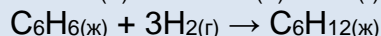
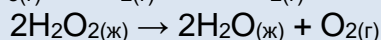
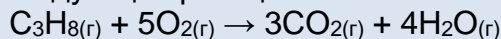
г) Взрыв 1 г нитроглицерина.

д) Замерзание 1 кг воды.

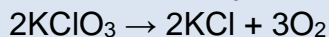
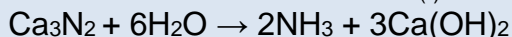
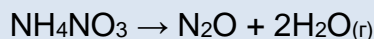
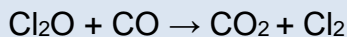
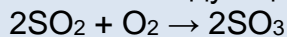
е) Смешение 1 л спирта и 1 литра воды.

ж) Разрезание 1 листа бумаги на 50 полосок.

№3. Определите знаки ΔS следующих реакций:



№4. Используя справочные данные из книги «Задачи и упражнения по общей химии», Н.Л. Глинка, вычислите изменение энтропии ΔS следующих реакций:



№5. Стандартная мольная энтропия некоторых кристаллических веществ похожего строения при 298 К может быть эмпирически связана с их молекулярной массой следующей зависимостью:

$$S = A \cdot \lg M + B$$

где A и B – некоторые константы, M – молярная масса, г/моль.

В таблице приведены мольные энтропии некоторых оксидов двухвалентных металлов:

Оксид	MgO	CuO	?	BaO	MnO
S , Дж/(моль·К)	26.49	44.75	35.35	?	?

Заполните пропуски в таблице, отмеченные знаком «?».