

Определяне абсолютната стойност на ентропията

Кристиян Гиргинов, Теменужка Хараланова, Вержиния Александрова,
Ангелина Попова

Determining the absolute value of the entropy: An algorithm is presented (stages) for the calculation of the absolute entropy (S_{298}^0) of an individual substance using the Nernst-Planck principle. This examination is methodological in nature and its purpose is to assist students in their more detailed study of some basic thermodynamic variables and dependencies.

Keywords: Nernst-Planck principle, absolute entropy of an individual substance

ВЪВЕДЕНИЕ

Първият термодинамичен принцип (I ТДП) въвежда термодинамичните функции: вътрешна енергия (U) и енталпия (H), чрез които се определят на топлинните ефекти на процесите (химичните реакции). Вторият ТДП чрез ентропията (S), енергията на Хелмхолц (F) и енергията на Гибс (G) позволява да се определи посоката на химичните реакции както и условията за установяване на равновесие. В своята диференциална форма, термодинамичните уравнения не дават възможност да се определи абсолютната стойност на тези функции, защото при тяхното интегриране задължително се поставят граници. Тези граници се определят от началното (1) и крайно (2) състояние на разглежданата термодинамична система. В този факт се изразява т.нар. принцип за недостатъчността на I и II ТДП: „Не е възможно само на основа на I и II ТДП да бъдат определени абсолютните стойности на термодинамичните величини“.

Представеният подход за определяне на абсолютната стойност на ентропията се основава на толинната теорема на Нернст и постулата на Планк. Разглеждането има само методичен характер и неговата цел е да се подпомогнат студентите при по-детайлното изучаване на някои основни термодинамични величини и зависимости.

ТОПЛИННА ТЕОРЕМА НА НЕРНСТ. ПОСТУЛАТ НА ПЛАНК

За да могат да се определят абсолютните стойности на термодинамичните функции Нернст (1906) е успял да намери едно допълнение към двата термодинамични принципа, като е показал, че при ниски температури ($T \rightarrow 0K$):

$$\lim(S_1 - S_2)_{T \rightarrow 0} = 0, \quad \text{или} \quad (S_1 = S_2)_{T \rightarrow 0}. \quad (1)$$

Изразът (1) е математична формулировка на топлинната теорема на Нернст, която често се нарича III ТДП. От нея следва, че при абсолютната нула ($T = 0K$) в изолираните системи са възможни всички посоки на процесите (химичните реакции).

Планк (1911) е разширил топлинната теорема, като е постулирал, че при абсолютната нула не само разликата в ентропиите е равна на нула, а самата ентропия има стойност нула:

$$(S = 0)_{T=0} \quad (\text{постулат на Планк}). \quad (2)$$

С помощта на постулата на Планк е възможно да бъдат определени абсолютните стойности на термодинамичните функции.

ПРОЦЕДУРА ЗА ОПРЕДЕЛЯНЕ НА АБСОЛЮТНАТА ЕНТРОПИЯ

Като илюстрация е представена процедурата за определяне на абсолютната стойност на ентропията (на дадено вещество) при стандартни условия (298.15 K,

101325 Pa). Подходът за определяне на тази величина (S_{298}^0) се състои в проследяване на изменението на ентропията на веществото при нагряване от 0 K до 298 K: $(T = 0K) \xrightarrow{\text{НАГРЯВАНЕ}} (T = 298.15K)$.

В общия случай при този процес могат да се разграничат пет етапа:

I Етап Веществата при абсолютната нула ($T = 0K$) са в твърда фаза и при тяхното нагряване се достига до температурата на фазов преход (топене) ($T_{\text{ТОПЕНЕ}}$):

$$(T = 0K) \xrightarrow{\text{НАГРЯВАНЕ (ТВЪРДА ФАЗА)}} (T = T_{\text{ТОПЕНЕ}}).$$

В този етап изменението на ентропията се определя от II ТДП:

$$dS = C_P \frac{dT}{T}; \int_{S_{T=0}}^{S_{T=T_{\text{ТОПЕНЕ}}}} dS = \int_{T=0}^{T=T_{\text{ТОПЕНЕ}}} C_P \frac{dT}{T}; \Delta S_I = (S_{T=T_{\text{ТОПЕНЕ}}} - S_{T=0}) = \int_{T=0}^{T=T_{\text{ТОПЕНЕ}}} C_{P(\text{ТВЪРДО})} \frac{dT}{T},$$

където $C_{P(\text{ТВЪРДО})}$ е топлинният капацитет на веществото в твърда фаза.

Според постулата на Планк при ($T = 0K$) стойността на ентропията е ($S = 0$), от което следва че ($S_{T=0} = 0$), тогава:

$$\Delta S_I = S_{T=T_{\text{ТОПЕНЕ}}} = \int_{T=0}^{T=T_{\text{ТОПЕНЕ}}} C_{P(\text{ТВЪРДО})} \frac{dT}{T}. \quad (3)$$

Чрез прилагането на този постулат, изчисленото изменение на ентропията (ΔS_I) вече има характер на абсолютна стойност, тъй като ($\Delta S_I = S_{T_{\text{ТОПЕНЕ}}}$).

II Етап В него твърдото вещество се нагрява при постоянна температура ($T_{\text{ТОПЕНЕ}}$) докато изцяло се превърне от твърда в течна фаза:

$$\left(\begin{array}{c} \text{твърда} \\ \text{фаза} \end{array} \right) \xrightarrow{\text{ФАЗОВ ПРЕХОД (Т ФАЗОВ ПРЕХОД)}} \left(\begin{array}{c} \text{течна} \\ \text{фаза} \end{array} \right).$$

В този етап изменението на ентропията се също се изчислява чрез II ТДП (за обратимите процеси):

$$dS = \frac{dQ}{T}; \quad \Delta S_{II} = \frac{\Delta H_{\text{ТОПЕНЕ}}}{T_{\text{ТОПЕНЕ}}}. \quad (4)$$

С $\Delta H_{\text{ТОПЕНЕ}}$ и $T_{\text{ТОПЕНЕ}}$ са отбелязани съответно топлината и температурата на фазовия преход ($T_{\text{ТОПЕНЕ}} = T_{\text{КРИСТАЛИЗАЦИЯ}}$).

III Етап В този етап веществото е в течна фаза и при нагряване неговата температура се променя от температурата на топене ($T_{\text{ТОПЕНЕ}}$) до температурата на кипене ($T_{\text{КИПЕНЕ}}$). Изменението на ентропията (ΔS_{III}) е в резултат на нагряване на течното вещество:

$$(T = T_{\text{ТОПЕНЕ}}) \xrightarrow{\text{НАГРЯВАНЕ (ТЕЧНА ФАЗА)}} (T = T_{\text{КИПЕНЕ}}).$$

Определянето на (ΔS_{III}) става по същата логика на етап I:

$$\Delta S_{III} = (S_{T_{\text{КИПЕНЕ}}} - S_{T_{\text{ТОПЕНЕ}}}) = \int_{T_{\text{ТОПЕНЕ}}}^{T_{\text{КИПЕНЕ}}} C_{P(\text{ТЕЧНО})} \frac{dT}{T}. \quad (5)$$

IV Етап Течното вещество се нагрява при постоянна температура ($T_{\text{КИПЕНЕ}}$) докато изцяло се превърне от течност в пари:

$$\left(\begin{array}{c} \text{течна} \\ \text{фаза} \end{array} \right) \xrightarrow{\text{ФАЗОВ ПРЕХОД (Т ФАЗОВ ПРЕХОД)}} \left(\begin{array}{c} \text{газова} \\ \text{фаза} \end{array} \right).$$

В този етап изменението на ентропията е:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad ; \quad \Delta S_{IV} = \frac{\Delta H_{\text{ИЗПАРИЕНИЕ}}}{T_{\text{КИПЕНЕ}}} \quad (6)$$

V Етап Парите на веществото се нагряват от $T_{\text{КИПЕНЕ}}$ до стандартната температура ($T = 298.15 \text{ K}$):

$$(T = T_{\text{КИПЕНЕ}}) \xrightarrow[\text{(ГАЗОВА ФАЗА)}]{\text{НАГРЯВАНЕ}} (T = 298.15 \text{ K}).$$

Изменението на ентропията (ΔS_V) в този етап е:

$$\Delta S_V = (S_{T=298} - S_{T=T_{\text{КИПЕНЕ}}}) = \int_{T_{\text{КИПЕНЕ}}}^{298.15} C_{P(\text{ПАРИ})} \frac{dT}{T} \quad (7)$$

Чрез изменението на ентропията в описаните етапи (от I до V) се изчислява абсолютната ентропия (S_{298}^0) на изучаваното вещество при стандартни условия:

$$S_{298}^0 = \Delta S_I + \Delta S_{II} + \Delta S_{III} + \Delta S_{IV} + \Delta S_V \quad (8)$$

Заслужава отново да се отбележи, че с прилагането на постулата на Планк (в I Етап) се изчислява абсолютната стойност на ентропията (S_{298}^0).

ПРИМЕР ЗА ОПРЕДЕЛЯНЕ НА АБСОЛЮТНАТА ЕНТРОПИЯ

Описаната процедура може да се илюстрира с определяне на (S_{298}^0) на едно конкретно вещество: азот ($^{14}\text{N}_2$).

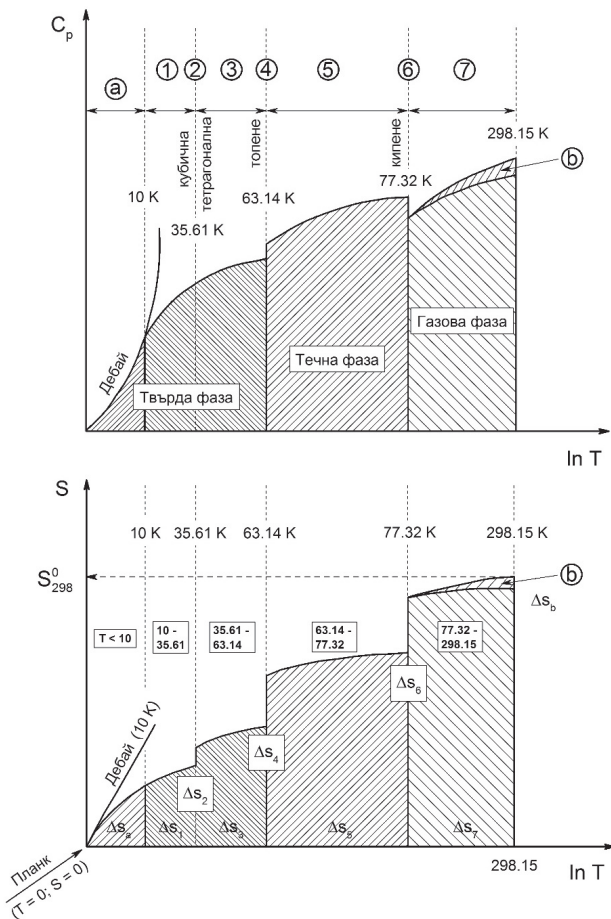
При атмосферно налягане твърдият (N_2) под 35.61 K е в кубична алотропна модификация, а над тази температура се трансформира в хексагонална решетка. Топлината на този фазов преход е 229 J mol^{-1} . При температура 63.14 K твърдият N_2 се топи, като топлината на това превръщане е 721.1 J mol^{-1} . При 77.32 K течният N_2 преминава в газова фаза (топлина на фазов преход - $5577.1 \text{ J mol}^{-1}$). Азотните пари могат да бъдат нагряти до достигане на стандартната температура (298.15 K).

Изчисляването на (S_{298}^0) абсолютната ентропия се извършва по описаните пет етапа, но в този случай обаче е необходимо да се вземе предвид и алотропното превръщане (кубична/хексагонална структура) на твърдия азот.

За пресмятанятия са необходими теоретични или експериментални уравнения, които описват $C_p(T)$ -зависимостите. В този смисъл е необходимо да се има предвид следното:

(а) Съществуват проблеми при определянето на $C_p(T)$ -зависимостите на веществата при ниски температури (под 10 K). За целта експерименталните данни за зависимостта на (C_p) от (T) се екстраполират до 0 K. (Фиг.1). Чрез апроксимацията на Дебай ($C_p = aT^3$) се определя константата (a). За температурите (над 10 K) се използват емпирични степенни редове от вида: $C_p(T) = a + bT + c'/T^2$, съответно за твърдата, течната и газова фази.

(б) Необходимо е също да се извърши и една корекция за отклонението на парите от законите за идеалния газ.



Фиг. 1 $C_p(T)$ -зависимост и нарастване на ентропията (уравн.(9)) при нагряване на азота в интервала $(T = 0\text{ K}) \rightarrow (T = 298.15\text{ K})$.

Като се вземат предвид тези обстоятелства, (S_{298}^0) за азота може да се изчисли с израза (9):

$$\begin{aligned}
 (S_{298}^0) = & (a) \text{ Дебай} + (1) \int_{10}^{35.61} C_{p(\text{КУБИЧНА ТЪВЪРДО})} \frac{dT}{T} + (2) \frac{229}{35.61} + (3) \int_{35.61}^{63.14} C_{p(\text{ТЕТРАГОНАЛНА ТЪВЪРДО})} \frac{dT}{T} + (4) \frac{721.1}{63.14} \\
 & + (5) \int_{63.14}^{77.32} C_{p(\text{ТЕЧНО})} \frac{dT}{T} + (6) \frac{5577.1}{77.32} + (7) \int_{77.32}^{298.15} C_{p(\text{ПАРИ})} \frac{dT}{T} + (b) \text{ Корекция}
 \end{aligned}$$

За конкретната задача (абсолютна ентропия на N_2 при 298.15 K) се изчислява по уравн. (9) чрез стойностите за изменението на ентропията (ΔS) в отделните етапи:

№	Етапи на процеса	(J K ⁻¹ mol ⁻¹)
(a)	Екстраполация на Дебай (T < 10 K)	$\Delta S_a = 1.92$
(1)	Интеграл (нагряване от 10 до 35.61 K)	$\Delta S_1 = 25.25$
(2)	Фазов преход (кубична/тетрагонална) - 35.61 K	$\Delta S_2 = 6.43$
(3)	Интеграл (нагряване от 35.61 до 63.14 K)	$\Delta S_3 = 23.38$
(4)	Фазов преход – топене (твърда/течна) - 63.14 K	$\Delta S_4 = 11.42$
(5)	Интеграл (нагряване от 63.14 до 77.32 K)	$\Delta S_5 = 11.41$
(6)	Фазов преход – кипене (течна/газова) - 77.32 K	$\Delta S_6 = 72.13$
(7)	Интеграл (нагряване от 77.32 до 298.15 K)	$\Delta S_7 = 39.29$
(b)	Корекция - отклонение на парите от идеалния газ	$\Delta S_b = 0.92$

На Фиг.1 графично е представен алгоритъмът за определяне на абсолютната стойност на ентропията на N₂ при стандартни условия (S_{298}^0).

Изчислената стойност (192.06 J K⁻¹ mol⁻¹) за (S_{298}^0) е табулирана в термодинамичните таблици.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представеният подход има само методичен характер и описва последователните етапи чрез които могат да се определи абсолютната стойност на ентропията на дадено индивидуално вещество. Определянето на абсолютните стойности на термодинамичните функции позволява по-детайлно да се охарактеризират химичните реакции, като се предвиди както тяхната посока, така и условията за установяване на равновесие.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Вълчева Е., Велева С., Лазарова Е., Николов Ц., Гиргинов А., Физикохимия, „Мартилен”, София (1999).
- [2] Даниелс Ф., Олберти Р., Физическая химия, „Мир”, Москва, (1978).
- [3] Эткинс П., Физическая химия, (том 1 и 2), „Мир”, Москва (1981).
- [4] Monk P., Physical Chemistry (Understanding our Chemical World) “John Wiley & Sons” Ltd (2004).
- [5] Mortimer R., Physical Chemistry, “Elsevier Academic Press”, (2008).
- [6] Berry R., Rice S.D., Ross J., Physical Chemistry, “Oxford university press” (2000).
- [7] Atkins P., Paula J., Atkins’ Physical Chemistry, (8th ed.) “Oxford university press” (2006).
- [8] Gray T., The Elements: A Visual Exploration of Every Known Atom in the Universe”, “Black Dog & Leventhal Publishers”, New York, (2009).
- [9] Greenwood N. N., Earnshaw A., Chemistry of the Elements (2nd ed.) “Butterworth-Heinemann” (1997).

За контакти:

Гл. асистент д-р инж. Кристиан Гиргинов, катедра „Физикохимия”, Химикотехнологичен и металургичен университет, бул. „Климент Охридски” №8, 1756 София, България christian.girginov@gmail.com.

Доц. д-р Теменужка Хараланова, РУ „Ангел Кънчев”, (филиал Разград) катедра „Химия и химични технологии”, бул. „Априлско въстание” 47, 7200 Разград, България, haralanova97@abv.bg

Инж. Вержиния Александрова, катедра "Приложна механика", Химикотехнологичен и металургичен университет, бул. „Климент Охридски“ №8, 1756 София, България, alexsandrovassuctm@gmail.com

Доц. д-р инж. Ангелина Попова, катедра „Физикохимия“, Химико-технологичен и металургичен университет, бул. „Климент Охридски“ №8, 1756 София, България, aro pova@uctm.edu.

Докладът е рецензиран