

УДК 536.75

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ  
ПРИБЛИЖЕННЫХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА  
АБСОЛЮТНОЙ ЭНТРОПИИ  
НА ПРИМЕРЕ ОКСИДОВ  $d$ -ЭЛЕМЕНТОВ IV ПЕРИОДА**

А.Г. Рябухин, О.Н. Груба  
e-mail: gryba@yandex.ru

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 22 декабря 2005 г.

Энтропия — одна из важнейших термодинамических характеристик.

В настоящее время сложились два подхода к определению значений абсолютной энтропии — термохимический (калориметрический) и статистический (спектроскопический).

В основе термохимического метода лежит определение энтропии как «приведенной теплоты», предложенное Клаузиусом [1]:

$$dS = \frac{\delta Q}{T},$$

что позволяет вычислить абсолютное значение энтропии различных веществ в широком диапазоне температур по уравнению Кирхгофа [1]:

$$S_T = \int_0^{T_{\alpha \rightarrow \beta}} \frac{c_P^\alpha}{T} dT + \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{T_{\alpha \rightarrow \beta}} + \int_{T_{\alpha \rightarrow \beta}}^{T_{пл}} \frac{c_P^\beta}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{c_P^ж}{T} dT + \frac{\Delta H_{пар}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{c_P^г}{T} dT.$$

Сложность использования этого метода заключается в следующем: требуется знать значения теплоемкости вещества от абсолютного нуля до интересующей нас температуры, а также тепловые эффекты и температуры всех фазовых превращений, происходящих в данном температурном интервале. Найденная различными способами теплоемкость изобарного процесса обычно интерполируется к эмпирическими уравнениями вида [1]:

$$c_P = a + bT + cT^2 + c'T^{-2} + \dots,$$

в которых  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $c'$ , ... — постоянные, характерные для данного вещества.

Другой метод расчета абсолютных энтропий — статистический базируется на Больцмановском определении энтропии как «меры вероятности» [1]:

$$S = k \ln W,$$

где  $W$  — термодинамическая вероятность системы, т.е. число микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию. Статистическая термодинамика на основе сведений о строении молекул, найденных с помощью спектрографических исследований, позволяет произвести расчет  $W$ . Метод теоретически безупречен, но при практической реализации для твердых веществ требует сочетания с термическими методами.

В силу объективных сложностей использования калориметрического и спектроскопического методов: экспериментальное определение теплоемкостей при пониженных температурах, громоздкие расчеты, постоянно делались попытки создания методов приближенного расчета абсолютной энтропии.

Ряд ученых, опираясь на накопленный экспериментальный материал по энтропии, пошли по пути установления эмпирических закономерностей, позволяющих рассчитывать ее для неизученных соединений.

Так, В.А. Киреев предложил метод сравнительного расчета энтропий одноподобных неорганических соединений [1, 2]. Одноподобными считаются соединения, обладающие общей формулой, в которой элементы находятся в одинаковых валентных состояниях; структура соединения в расчет не принимается. В основу расчета положено использование величин  $\Delta S_a$  и  $\Delta S_i$ .  $\Delta S_a$  — энтропии образования соединения из элементов в гипотетическом состоянии одноатомного идеального газа при данных  $T$  и  $P$ ;  $\Delta S_i$  — энтропии образования соединений из элементов при условии, что и элементы, и соединения находятся в состоянии идеального газа (для элементов — одноатомного).  $\Delta S_a = S - \sum n_{эл}(S_{эл})_i$  и  $\Delta S_i = S_i - \sum n_{эл}(S_{эл})_i$ . Связь между  $\Delta S$ ,  $\Delta S_a$  и  $\Delta S_i$  выражается соотношением

$$\Delta S = \Delta S_a - [\sum n_{эл} S_{эл} - \sum n_{эл}(S_{эл})_i] = \Delta S_i + (S - S_i) - [\sum n_{эл} S_{эл} - \sum n_{эл}(S_{эл})_i]. \quad (1)$$

Величина  $\Delta S_a$  определяется преимущественно количеством атомов в молекуле соединения. При сравнительно больших колебаниях  $\Delta S_a$  автор предлагает объединять вещества в подгруппы по признаку одноподобности молекул, сузив, таким образом, диапазон колебаний. Внутри подгрупп были обнаружены закономерности, обусловленные видом металла, кислотного остатка (для солей) и положением элемента в Периодической системе.

В.М. Латимер предложил метод расчета энтропии твердых веществ, основанный на аддитивности энтропий составляющих элементов:

$$S = \sum n_i S_i. \quad (2)$$

Для определения энтропии каждого элемента, входящего в состав твердого соединения автором предложено уравнение:

$$S_{298}^0 = \frac{3}{2} R \ln \text{ ат. вес.} - 0,94. \quad (3)$$

«Энтропия твердого тела зависит от атомных весов составляющих его атомов и сил, действующих между атомами .... Для простых веществ ... главным фактором являются атомные веса» [3].

В дальнейшем Латимером была сделана попытка учета влияния ионных радиусов на силы притяжения между ионами, что привело к корректировке значений энтропий элементов в твердых соединениях, рассчитанных по уравнению (3). Логично ожидать, что энтропия ионного твердого тела так же должна зависеть от величин зарядов ионов. Автор произвольно приписывает все изменение энтропии в зависимости от изменения зарядов ионов отрицательному иону.

Использование молекулярной массы при расчетах энтропии — довольно популярный прием, применяемый для подгонки экспериментальных данных под эмпирические зависимости.

Так, например, в справочнике [4] предлагается уравнение для приближенного расчета абсолютной энтропии одноподобных твердых неорганических соединений:

$$S_{298}^0 = A \lg M + B, \quad (4)$$

где  $M$  — относительная молекулярная масса;  $A$  и  $B$  — константы, характерные для каждого типа соединений. Для каждого типа оксидов ( $\text{Э}_2\text{O}$ ,  $\text{ЭO}$ ,  $\text{Э}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ЭO}_2$ ,  $\text{Э}_2\text{O}_5$ ) приводятся значения  $A$  и  $B$ , которые определены по известным энтропиям двух веществ данного типа (табл. 1).

Таблица 1

Константы А и В, Дж/(моль·К),  
для некоторых типов соединений [4]

Тип соединения	А	В
Э <sub>2</sub> О	87,45	-87,45
ЭО	60,67	-70,71
Э <sub>2</sub> О <sub>3</sub>	138,49	-227,61
ЭО <sub>2</sub>	64,02	-68,62
Э <sub>2</sub> О <sub>5</sub>	133,05	-209,20

В табл. 2—6 для сравнения приведены величины абсолютных энтропий, найденных экспериментально [5, 6] и рассчитанных с использованием рассмотренных приближенных методов (уравнения (1), (2) и (4)) на примере оксидов *d*-элементов IV периода.

Таблица 2

Сравнение экспериментальных  
и расчетных значений абсолютных энтропий оксидов титана

Химическая формула оксида	Сингония, тип решетки	S <sub>298</sub> <sup>эксп</sup> [6]	S <sub>298</sub> <sup>расч</sup> [2]	S <sub>298</sub> <sup>расч</sup> [3]	S <sub>298</sub> <sup>расч</sup> [4]
Ti	гекс., α	30,65±0,84	—	41,0	—
TiO	монокл., γ'	34,79±0,21	94,64	43,1	38,83
TiO <sub>1,01</sub>	монокл., γ'	35,96±0,42	—	~43,5	—
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	монокл.	77,37±0,21	163,43	88,3	71,22
TiO <sub>2</sub> (рутил)	тетраэдр.	50,37±0,21	95,48	49,4	53,18
TiO <sub>2</sub> (анатаз)	тетраэдр.	49,95±0,42			

Таблица 3

Сравнение экспериментальных  
и расчетных значений абсолютных энтропий оксидов ванадия

Химическая формула оксида	Сингония, тип решетки	S <sub>298</sub> <sup>эксп</sup> [6]	S <sub>298</sub> <sup>расч</sup> [2]	S <sub>298</sub> <sup>расч</sup> [3]	S <sub>298</sub> <sup>расч</sup> [4]
V	куб.	28,93±0,33	—	42,3	—
VO <sub>0,86</sub>	куб.	32,28±0,42	—	~44,1	—
VO	куб.	33,62±0,42	60,12	44,4	40,05
VO <sub>1,24</sub>	куб.	39,31±0,42	—	~44,9	—
VO <sub>1,3</sub>	куб.	41,95±0,42	—	~45,0	—
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	гекс.	98,4±1,3	94,39	90,8	73,71
V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	монокл.	96,7±1,3	121,92	101,3	—
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ромб.	131,0±1,3	—	107,5	91,46

Таблица 4

Сравнение экспериментальных  
и расчетных значений абсолютных энтропий оксидов хрома

Химическая формула оксида	Сингония, тип решетки	$S_{298}^{\text{эксп}}$ [6]	$S_{298}^{\text{расч}}$ [2]	$S_{298}^{\text{расч}}$ [3]	$S_{298}^{\text{расч}}$ [4]
Cr	куб.	23,66±0,21	—	42,7	—
CrO	куб.	—	51,88	44,8	40,47
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	гекс.	81,2±1,3	77,91	91,6	74,55
CrO <sub>3</sub>	ромб.	73,3	—	—	—

Таблица 5

Сравнение экспериментальных  
и расчетных значений абсолютных энтропий оксидов марганца

Химическая формула оксида	Сингония, тип решетки	$S_{298}^{\text{эксп}}$ [6]	$S_{298}^{\text{расч}}$ [2]	$S_{298}^{\text{расч}}$ [3]	$S_{298}^{\text{расч}}$ [4]
Mn	куб., α	32,03±0,13	—	43,1	—
Mn	куб., β	34,42±0,42			
Mn	куб., γ	32,45±0,25			
MnO	гекс.	61,55±2,10	41,58	45,2	51,04
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	тетраэдр.	154,9±8,4	—	146,0	138,41
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ромб.	110,5±2,1	76,83	92,5	76,23
MnO <sub>2</sub>	тетраэдр.	53,17±0,42	55,53	51,5	53,14

Таблица 6

Сравнение экспериментальных и расчетных  
значений абсолютных энтропий оксидов железа

Химическая формула оксида	Сингония, тип решетки	$S_{298}^{\text{эксп}}$ [5]	$S_{298}^{\text{расч}}$ [2]	$S_{298}^{\text{расч}}$ [3]	$S_{298}^{\text{расч}}$ [4]
Fe	куб., α	27,17±0,12	—	43,5	—
FeO <sub>0,947</sub>	куб.	57,61±0,42	—	~45,5	—
FeO	куб.	60,79±0,42	41,92	45,6	57,91
FeO <sub>1,056</sub>	куб.	60,83±0,42	—	~45,7	—
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	шпинель	146,29±0,42	—	147,3	146,44
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	гекс., α	87,5±2,1	77,53	93,3	89,96

**Выводы**

1. В настоящее время отсутствуют математические модели расчета энтропии кристаллических веществ.
2. Сравнительные методы расчета дают большой разброс результатов в зависимости от выбранного «эталоны».
3. Эмпирические зависимости, предлагаемые в справочных изданиях, содержат коэффициенты, не имеющие физического смысла.
4. Существующие приближенные методы расчета не учитывают внутреннее строение вещества, не позволяют достоверно оценить энтропию нестехиометрических соединений.

5. В силу отсутствия теоретической базы все рассмотренные методики не универсальны и дают лишь избирательную согласованность с экспериментом.

6. В соответствии с вышеизложенным возникает необходимость создания математической модели расчета энтропии, удовлетворяющей экспериментальным данным.

#### Список литературы

1. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. Изд. 2–е, перераб. М.–Л.: ГНТИ ХЛ, 1953. 611 с.
2. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: ГНТИ ХЛ, 1956. 832 с.
3. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 400 с.
4. Краткий справочник физико–химических величин. Изд. 8–е, перераб. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. По-номаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.
5. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. / Под ред. В.П. Глушко. М.: АН СССР. ВИНТИ, 1972. Вып. VI. 369 с.
6. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. / Под ред. В.П. Глушко. М.: АН СССР. ВИНТИ, 1974. Вып. VII. 343 с.