

§ 3.5 热力学第三定律和化学变化过程熵变的计算

1. 热力学第三定律

(1) 能斯特热定理 凝聚系统在恒温过程的熵变，随温度趋于0K而趋于零

数学表达式: $\lim_{T \rightarrow 0K} \Delta_r S(T) = 0$

(2) 热力学第三定律

纯物质、完美晶体、0K时的熵为零

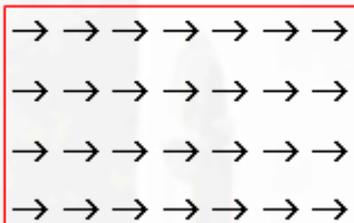
$$S^*(0K, \text{完美晶体}) = 0$$

完美晶体：晶体中质点的排列只有一种方式

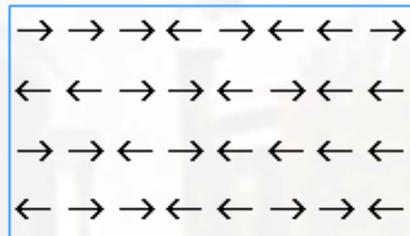
例：NO、CO等不对称分子的晶体：

完美晶体排列：NO NO NO NO...；

非完美晶体排列：NO NO ON...， $S^*(0K) \neq 0$ 熵要增大



完美晶体



非完美晶体



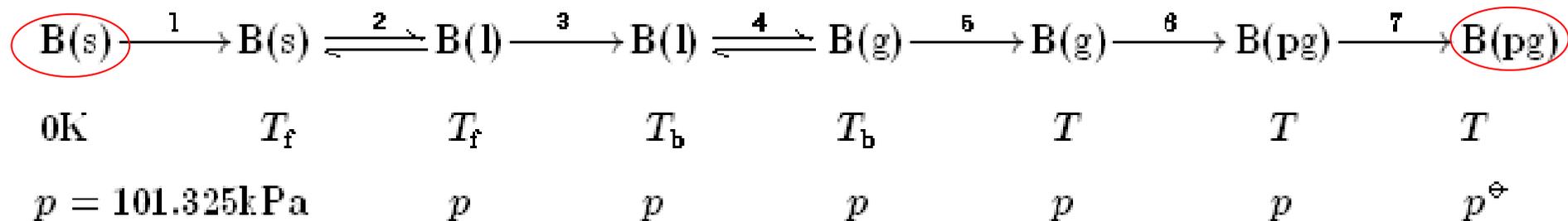
§ 3.5 热力学第三定律和化学变化过程熵变的计算

2. 规定熵和标准（摩尔）熵

规定熵：相对于0K时纯物质完美晶体的熵等于零，计算出一定量的B物质在某一状态下的熵。

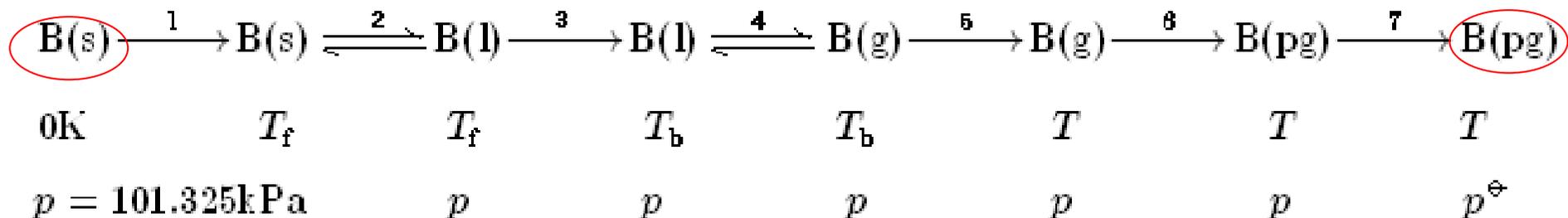
标准熵：1mol物质在标准态下、温度 T 时的规定熵，
记为 $S_m^\ominus(T)$

气态B物质标准摩尔熵的计算
(温度下标 f:熔化, b:沸腾; pg:理想气体)



§ 3.5 热力学第三定律和化学变化过程熵变的计算

2. 规定熵和标准 (摩尔) 熵



$$S_m^\ominus(\text{g}, T) = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_4 + \Delta S_6 + \Delta S_7$$

$$= \int_{0\text{K}}^{T_f} \frac{C_{p,m}(\text{s})}{T} dT + \frac{\Delta_f H_m}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_{p,m}(\text{l})}{T} dT + \frac{\Delta_g H_m}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_{p,m}(\text{g})}{T} dT + \Delta_g^{\text{pg}} S_m + R \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

说明：极低温下固态 $C_{p,m}$ 测定困难，一般缺乏15 K以下的热容数据。可通过德拜公式计算0-15 K间的热容

$$C_{p,m} \approx C_{V,m} = aT^3 \quad \Delta S_1 = \int_{0\text{K}}^{15\text{K}} aT^2 dT + \int_{15\text{K}}^{T_f} \frac{C_{p,m}(\text{s})}{T} dT$$

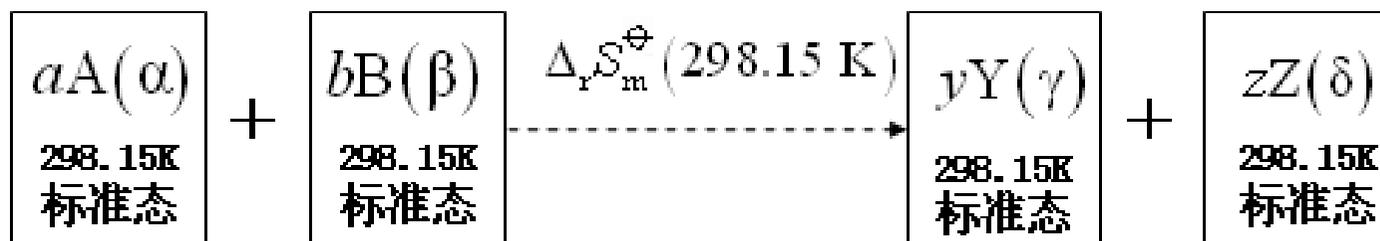
实际气体变为理想气体的熵变



§ 3.5 热力学第三定律和化学变化过程熵变的计算

3. 标准摩尔反应熵的计算

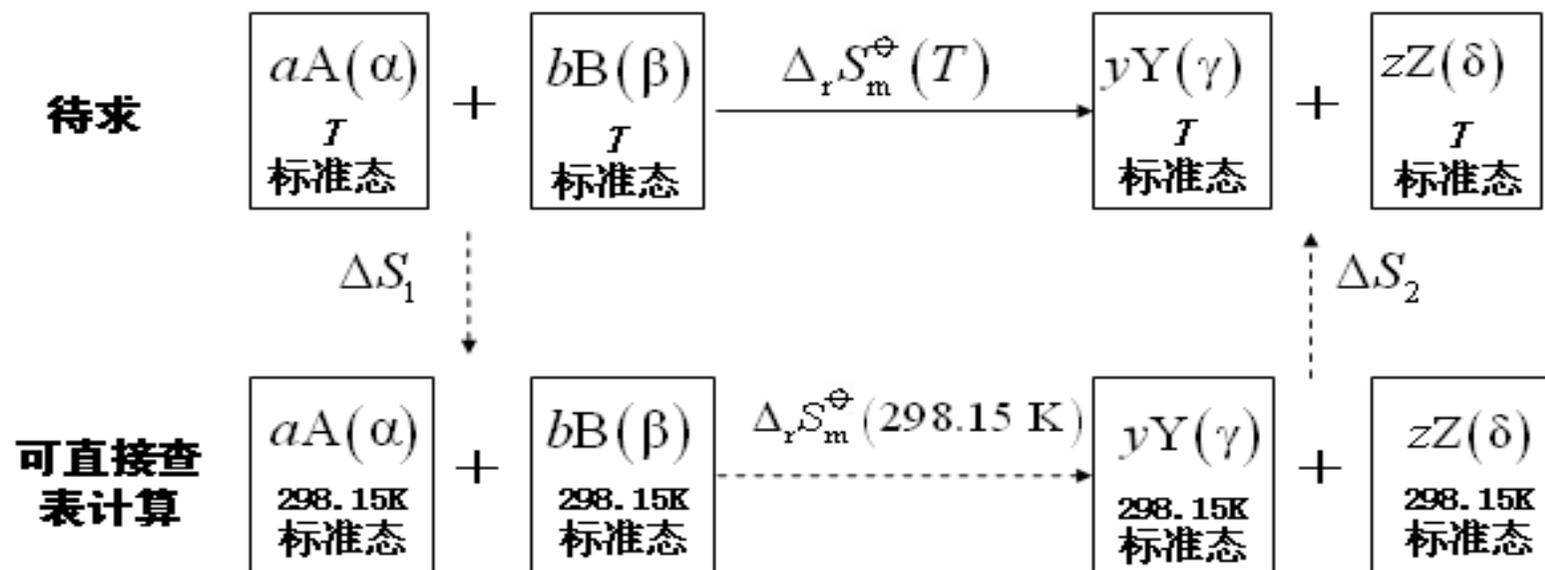
(1) 298.15K下标准摩尔反应熵



$$\Delta_r S_m^\ominus = (yS_{m,Y}^\ominus + zS_{m,Z}^\ominus) - (aS_{m,A}^\ominus + bS_{m,B}^\ominus) = \sum \nu_B S_{m,B}^\ominus$$

水溶液中的离子，人为规定氢离子 $\text{H}^+(\text{aq})$ 的标准摩尔熵等于零。

(2) 任意温度 T 下标准摩尔反应熵



$$\begin{aligned}
 \Delta_r S_m^\ominus(T) &= \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) + \Delta S_1 + \Delta S_2 \\
 &= \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) + \int_T^{298.15\text{K}} \frac{aC_{p,m}(\text{A}) + bC_{p,m}(\text{B})}{T} dT + \int_{298.15\text{K}}^T \frac{yC_{p,m}(\text{Y}) + zC_{p,m}(\text{Z})}{T} dT
 \end{aligned}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) + \int_{298.15\text{K}}^T \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT$$

所有反应物及产物均不发生相变化

$$\Delta_r C_{p,m} = \sum_B \nu_B C_{p,m,B} = [yC_{p,m}(\text{Y}) + zC_{p,m}(\text{Z})] - [aC_{p,m}(\text{A}) + bC_{p,m}(\text{B})]$$



已知 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 的摩尔定压热容分别为 29.04、29.29、51.25 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，25 °C 时它们的标准熵分别为 197.56、130.57、239.7 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，求 150 °C 时合成甲醇反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 的标准摩尔反应熵。

$$\text{解: } \Delta_r S_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(T) = S_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, T) - S_m^\ominus(\text{CO}, T) - 2S_m^\ominus(\text{H}_2, T)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) = (239.7 - 197.56 - 2 \times 130.57) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -219.0 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r C_{p,m} = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B) = C_{p,m}(\text{CH}_3\text{OH}) - C_{p,m}(\text{CO}) - 2C_{p,m}(\text{H}_2)$$

$$\Delta_r C_{p,m} = (51.25 - 29.04 - 2 \times 29.29) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -36.37 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T_2) = \Delta_r S_m^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT = \Delta_r S_m^\ominus(T_1) + \Delta_r C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(423.15\text{K}) &= \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) + \Delta_r C_{p,m} \ln \frac{423.15}{298.15} \\ &= \left(-219.0 - 36.37 \ln \frac{423.15}{298.15} \right) \text{J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -231.7 \text{J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

3.26 常压下冰的熔点为 0°C ，比熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}h = 333.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ，水和冰的比定压热容分别为 $c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 及 $c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 2.000 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。若系统的始态为一绝热容器中有 1kg ， 25°C 的水及 0.5 kg ， -10°C 的冰。求系统达到平衡态后，过程的 ΔS 。

解：设 $T_f = 273.15\text{K}$ ， $T_s = 263.15\text{K}$ ， $T_1 = 298.15\text{K}$ ，经估算

$$m_s c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{s})(273.15\text{K} - 263.15\text{K}) + m_s \Delta_{\text{fus}}h > m_l c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l})(273.15\text{K} - 298.15\text{K})$$

因此末态冰未完全熔化，即末态是 0°C 的冰水混合物。

设始态冰和水的量为 $m_1(\text{s})$ 和 $m_1(\text{l})$ ，末态 0°C 冰量为 $m_2(\text{s})$ ，则

$$Q_p = \Delta H = m_1(\text{s})c_p(\text{s})(T_f - T_s) + [m_1(\text{s}) - m_2(\text{s})]\Delta_{\text{fus}}h + m_1(\text{l})c_p(\text{l})(T_f - T_1) = 0$$

$$500\text{g} \times 2.000 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273.15\text{K} - 263.15\text{K}) + [500\text{g} - m_2(\text{s})] \times 333.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \\ + 1000\text{g} \times 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273.15\text{K} - 298.15\text{K}) = 0$$

解得末态未熔化的冰 $m_2(\text{s}) = 216.17\text{g}$

熔化的冰 $m = (500 - 216.17)\text{g} = 283.83 \text{ g}$



3.26 常压下冰的熔点为 0°C ，比熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}h = 333.3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ，水和冰的比定压热容分别为 $c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 4.184 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 及 $c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 2.000 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。若系统的始态为一绝热容器中有 1kg ， 25°C 的水及 0.5 kg ， -10°C 的冰。求系统达到平衡态后，过程的 ΔS 。

始态冰和水的量为 $m_1(\text{s})$ 和 $m_1(\text{l})$ ，

末态未熔化的冰 $m_2(\text{s}) = 216.17\text{g}$

熔化的冰 $m = (500 - 216.17) \text{ g} = 283.83 \text{ g}$

$$\begin{aligned}\Delta S &= m_1(\text{s})c_p(\text{s})\ln\frac{T_f}{T_s} + \frac{m\Delta_{\text{fus}}h}{T_f} + m_1(\text{l})c_p(\text{l})\ln\frac{T_f}{T_1} \\ &= \left(500 \times 2.000 \ln\frac{273.15}{263.15} + \frac{283.83 \times 333.3}{273.15} + 1000 \times 4.184 \ln\frac{273.15}{298.15} \right) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= 17.21 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

