

低温下化学反应热力学和零点热

陈力行^{1,2} 黄子翀^{1,2} 王 鑫^{1,2} 刘全慧^{1,2}

(湖南大学¹物理与微电子科学学院;²理论物理研究所,湖南长沙 410082)

摘 要 零温时化学反应完成之后系统吉布斯函数减小的量,即释放出来的热量,定义为零点热。零点热由两部分组成:反应物和生成物的零点内能差,反应物和生成物的体积变化能。注意到对一些系统来说,Thomsen-Berthelot 原理在相当高的温度下依然有效,意味着零点热对于较高的温度依然具有重要意义。

关键词 热力学;热力学第三定律;Thomsen-Berthelot 原理;化学反应

THERMODYNAMICS OF CHEMICAL REACTIONS AT LOW TEMPERATURE AND ZERO-POINT HEAT

CHEN Lixing^{1,2} HUANG Zichong^{1,2} WANG Xin^{1,2} LIU Quanhui^{1,2}

(¹ College of Physics and Electronics; ² School for Theoretical Physics, Hunan University, Changsha, Hunan 410082)

Abstract At zero temperature, the amount of decrease of the Gibbs function accompanying a chemical reaction is the heat released from the thermodynamic process, and the heat is defined as the zero-point heat. The zero-point heat consists in two parts, one is the difference between the thermodynamic zero-point internal energy of the reactant and that of the product in the chemical reaction, and another the mechanical energy of the volume changes of the reactant the product. For some systems, the Thomsen-Berthelot principle is applicable at room temperature and even higher, which means that zero-point heat plays significant roles at relatively high temperatures.

Key words thermodynamics; the third law of thermodynamics; Thomsen-Berthelot principle; chemical reaction

零点能是纯粹的量子力学效应。最为熟悉的零点能是简谐振动的最低能量。由于场在量子化之后,这一最低能量具有可观察效应,即 Casimir 效应^[1],使得零点能已经成为现代物理中的核心概念之一。无论凝聚态物理^[2,3]还是现代化学^[4,5]中,零点能都是一个重要的物理量。物理、化学和生物物理学学界对零温附近的化学反应,具有长

久的兴趣^[6,7],也不断有新进展^[7]。但是,还是有很多基础性的问题尚待解决。例如,有零点能这一物理量,却没有零点热。实际上,零温附近的化学反应的吸放热现象是一个实际上已经确立的现象^[6]。本文将尝试引入零点热这一概念,进一步考察低温下化学反应的一般性的理论框架,强调零点热在相当高的温度时依然发挥重要的作用。

收稿日期: 2021-12-30; 修回日期: 2022-01-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11675051), 高等学校教学研究项目(DWJZW202136zn)。

通讯作者: 刘全慧,男,教授,主要从事物理教学科研工作,研究方向量子物理,统计与凝聚态物理,qhliu@hnu.edu.cn;王鑫,wangxin@hnu.edu.cn。

引文格式: 陈力行,黄子翀,王鑫,等. 低温下化学反应热力学和零点热[J]. 物理与工程,2022,32(5):11-14.

Cite this article: CHEN L X, HUANG Z C, WANG X, et al. Thermodynamics of chemical reactions at low temperature and zero-point heat[J]. Physics and Engineering, 2022, 32(5): 11-14. (in Chinese)

本文余下部分结构如下:首先引入零点热这一物理量,然后讨论非零温时零点热的重要性,最后是简短的结论。本文的符号取其通常教科书上的含义,不一一标明。

1 绝对零度附近的化学反应热力学和零点热

化学反应通常在等温等压条件下进行,本文也只讨论等温等压条件下的化学反应,一般来说这个时候的化学反应不满足平衡态的条件。

值得强调的是,对于化学反应而言,初始态和末了态的物质是不同的,初始时的物质为反应物,末了时的物质为生成物。热力学量 f 差的定义是

$$\Delta f = f^p(p, T) - f^r(p, T) \quad (1)$$

其中,上标 r 标记为反应物(reactant), p 标记为生成物(product)。清晰地表明反应物和生成物的不同,是本文的出发点。

利用热力学研究绝对零度附近的(不可逆)化学反应,主要需要用到三个热力学关系。第一,始末态的焓变为系统输出的热量 Q

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = -Q \quad (2)$$

第二,吉布斯函数往不增加的方向进行

$$-A = \Delta G \leq 0 \quad (3)$$

这里 A 为化学亲和势。第三, Gibbs-Helmholtz 方程,

$$G = H - TS \text{ 或者 } H = G - T \frac{\partial G}{\partial T} \quad (4)$$

其中用到了 $S = -\partial G / \partial T$ 。

注意,由于化学反应不满足平衡态的条件,但它在约束下等温等压条件之下进行的。把反应物或者生成物分成很多小而有限的部分,每一部分中的吉布斯函数、焓、熵和内能等热力学量分别是均匀的,故而满足平衡态的热力学方程。这个时候,反应物或者生成物的吉布斯函数、焓、熵和内能是各部分量之和^[8], Gibbs-Helmholtz 方程(式(4))在这种意义上成立,而不是说系统处于整体的平衡态。

当温度很低 $\lim_{T \rightarrow 0} T = 0$ 时,从式(4)出发得到

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta G = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta H \quad (5)$$

这个结果似乎表明,当温度很低的时候, Thomsen-Berthelot 原理^[8,9] 不是一个独立的原理。事实并非如此。式(5)只有在绝对零度的时候成立。不

能认为,从实验的角度,当精确度上无法区分 $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta G$ 和 $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta H$ 的时候,就可以认为实际上推出了 Thomsen-Berthelot 原理。

绝对零度时如下关系

$$Q(p, 0) = -\lim_{T \rightarrow 0} \Delta H = -\lim_{T \rightarrow 0} \Delta G \quad (6)$$

具有重要意义。 $Q(p, 0)$ 指的是,在绝对零度时,一个化学反应完成之后系统吉布斯函数减小的量,即释放出来的热量。 $Q(p, 0)$ 即零点热。

零点热 $Q(p, 0)$ 和热力学零点内能 $U(p, 0)$ 之间的关系如下。考虑单相化学反应,有

$$G = U - TS + pV \quad (7)$$

由式(7)可得恒温恒压时的如下关系

$$G(p, T) = U(p, T) - TS(p, T) + pV(p, T) \quad (8)$$

应用到零温时,有

$$G(p, 0) = U(p, 0) + pV(p, 0) = H(p, 0) \quad (9)$$

于是零点热满足

$$Q(p, 0) = -(\Delta U(p, 0) + p\Delta V(p, 0)) \quad (10)$$

零点热即两部分之和,一部分是反应物零点内能 $U^p(p, 0)$ 和生成物零点内能 $U^r(p, 0)$ 的差,另一部分是体积变化的机械功。注意,热力学零点内能 $U(p, 0)$ 不应仅仅是零点能,还应该包括化学的、渗透压的、电磁和机械的等方面的能量(chemical, osmotic, mechanical, electrical or other)^[6]。

一个热力学系统的零点内能 $U(p, 0)$ 是外参量的函数,这个外参量常常是体积。不过,在化学反应中,这个外参量可以方便地取为压强。不同的物质,或者同种物质不同的点阵结构,具有不同的热力学零点内能。不要把一个热力学系统的零点能和单个分子或者单个点阵的零点能混为一谈。

零点热的一个特异性表现在,它不是由于系统的熵变所产生,类似于相变潜热。在这一意义下,零温时的化学反应可以按相变来处理。零温时相变,不是由于温度的改变而出现热力学态的改变。

2 有限温度化学反应热力学和零点热

由 Gibbs-Helmholtz 方程式(4)立即得到

$$\Delta H = \Delta G - T \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \quad (11)$$

即

$$Q = A - T \frac{\partial A}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) \quad (12)$$

积分之

$$\frac{A}{T} = - \int_0^T \frac{Q}{T^2} dT \quad (13)$$

其中的积分常数为零。证明这个积分常数为零的过程需要反复利用热力学第三定律的如下形式^[8]

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{A - Q(p, 0)}{T} = \frac{\partial A}{\partial T} = 0 \quad (14)$$

在 Q 中分离出零点热 $Q(p, 0)$

$$Q(p, T) = Q(p, 0) + Q(p, T) - Q(p, 0) \quad (15)$$

则式(13)可以写成

$$A = Q(p, 0) - T \int_0^T \frac{Q(p, T) - Q(p, 0)}{T^2} dT \quad (16)$$

注意到如下关系

$$\begin{aligned} & Q(p, T) - Q(p, 0) \\ &= H^r(p, T) - H^p(p, T) - \\ & \quad \{H^r(p, 0) - H^p(p, 0)\} \\ &= \{H^r(p, T) - H^r(p, 0)\} - \\ & \quad \{H^p(p, T) - H^p(p, 0)\} \\ &= -\Delta \int_0^T C_p dT \end{aligned} \quad (17)$$

最后的一个负号,是考虑到了式(1)中对 Δ 的定义。由于反应物和生成物不可能是同种结构的同种物质,而且可能处在不同的相,例如固相和气相。即使仅仅考虑同相反应,例如固相,由于晶格点阵的不同,热容量也不同。式(17)清晰地表明,区分反应物的定压热容量和生成物的定压热容量的必要性。

把式(17)代入式(16)中,立即得到

$$A = Q(p, 0) + T \int_0^T \frac{1}{T^2} \left(\Delta \int_0^T C_p dT \right) dT \quad (18)$$

这个结果对于单相化学反应具有普适性,并非仅仅适用于低温情况。把式(17)改写一下,得到同样普适的反应热结果

$$Q(p, T) = Q(p, 0) - \Delta \int_0^T C_p dT \quad (19)$$

这个结果表明,如果 $\Delta \int_0^T C_p dT > 0$, 不仅仅低温下化学反应朝放热的方向进行,只要温度在 T_c 以下,Thomsen-Berthelot 原理成立^[8,9], 而 T_c 满

足下式

$$Q(p, 0) - \Delta \int_0^{T_c} C_p dT = 0 \quad (20)$$

这个 T_c 可能很高,甚至比室温还要高。零点热在相当高的温度的化学反应中会出现,这是零点热的一个重要后果。

注意式(20)和式(21)中出现了零点热。因此,Thomsen-Berthelot 原理成立与否和其成立的区间,依赖于物质的零点热。如果 $\Delta \int_0^T C_p dT < 0$, 则化学反应总是朝放热的方向进行。

研究低温下的化学亲和势和零点热。把式(18)和式(19)展开到温度的二阶项

$$A = Q(p, 0) + \left(\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta C_p}{T} \right) T^2 + O(T^3) \quad (21)$$

$$Q = Q(p, 0) - \left(\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta C_p}{\partial T} \right) T^2 + O(T^3) \quad (22)$$

一般而言, $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_p = 0$, 根据罗必塔法则,有如下关系

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta C_p}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta C_p}{\partial T} \quad (23)$$

因此,一般来说, A 和 Q 的曲率方向相对于温度来说总是相反的。如果 $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_p / T > 0$, 则零温附近, $A(p, T)$ 曲线随温度上升而上升,而 $Q(p, T)$ 曲线随温度上升而下降;反之亦然。式(21)和式(22)有个重要的后果:对于非金属固体, $\Delta C_p \propto T^3$, 也就是

$$A \approx Q(p, 0) + O(T^4) \quad (24)$$

$$Q \approx Q(p, 0) + O(T^4) \quad (25)$$

可以理解为,至少要到 T^4 量级,二者才有差别。这是零点热在相当高的温度依然具有重要意义的体现。

3 结语

零点热这一概念显然具有相当的普适性。细究起来,零点热在实验上肯定早已有了迹象,可能原来以为需要从非零温的实验结果进行必要的外推,现在发现,在相当高的温度,也就是 Thomsen-Berthelot 原理成立的温度范围内就可以确定零点热。这和费米温度有些类似,尽管费米温度是费米气体在绝对零度时的温度,却有远高于室温的数值。

在热力学中,结合能可以作为热量释放出来,热力学零点内能差可以理解成一种结合能,当然也可以通过热量释放出来。本文为零点能提供了全新的理解:零点热包含了量子力学零点能差。这一理解为在化学反应中观测零点能及其相关效应提供了新的思路。

本文仅仅是一个理论框架,并没有结合具体物质计算出来一个具体的反应过程的零点热,这一点,将在今后进行。

致谢:感谢华盛顿大学的钱纭教授的指点和讨论。

参 考 文 献

- [1] LAMOREAUX S K. Demonstration of the casimir force in the 0.6 to $6\mu\text{m}$ range [J]. *Phys. Rev. Lett.* 1997, 78(1): 5-8.
- [2] HAO P, FANG Y, SUN J W, et al. Lattice constants from semilocal density functionals with zero-point phonon correc-

tion[J]. *Phys. Rev. B*, 2012, 85: 099903.

- [3] YANG Y, YOSHIYUKI K. Characterization of zero-point vibration in one-component crystals [J]. *EPL* 2012, 98: 66007.
- [4] SHEEHANA D P. Casimir chemistry[J]. *J. Chem. Phys.* 2009, 131: 104706.
- [5] PÉREZ T R, AOIZ F J, SULEIMANOV Y V, et al. Chemical reaction rates from ring polymer molecular dynamics: Zero point energy conservation in $\text{Mu} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MuH} + \text{H}$ [J]. *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, 3: 493-497.
- [6] BENZINGER T H. Thermodynamics, chemical reactions and molecular biology[J]. *Nature*, 1971, 229(5280)100.
- [7] OSPELKAUS S, NI K K, WANG D, et al. Quantum-state controlled chemical reactions of ultracold KRB molecules. *Science*. 2010, 327(5967) 853-857.
- [8] 王竹溪. 热力学[M]. 北京:高等教育出版社, 1955.
- [9] CALLEN H B. Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics[M]. 2nd ed. Singapore: John Wiley, 1985.

(上接第 10 页)

如何学的策略其实就是要突破中学应用认知教育带来的局限,也就是应用认知模型以及相对应的做人做事方面的局限,学会全面系统的 ETA 物理认知模型、物理方法、物理精神,其本质就是学会科学认知能力,即如何思考、如何做事、如何做人。从整个分析中,我们可以看到这三个方面是一个整体,通常情况下如何思考决定了如何做事、如何做人。完整的认知能力才能有效解决学生面临的问题。

如何学好的策略其实就是学习习惯的养成,解决的是熟练程度和持久学习的问题。习惯的养成在开始的时候总是不太习惯,需要一个适应期,坚持一个月左右就基本形成新的习惯了。其实就是身体和大脑都适应了。

如果能将这套策略坚持下来,熟能生巧,学习效率就会提高,就可以节省出时间去探索更多有意义的问题。完整的认知能力培养,特别是探索能力的增强可以为个人发展寻求更多方向和空间,就可以有效解决内卷带来的心理问题。希望本文的研究对学习有困难的学生能够起到一些帮

助作用。

参 考 文 献

- [1] 李学潜. 如何帮助物理系学生迈过从高三到大一这个坎 [J]. *物理与工程*, 2019, 29(1): 88-92.
- LI X Q. Helping freshmen of physics departments to step cross the threshold from high school to university[J]. *Physics and Engineering*, 2019, 29(1): 88-92. (in Chinese)
- [2] 穆良柱. 什么是 ETA 物理认知模型 [J]. *物理与工程*, 2020, 30(1): 29-33.
- MU L Z. What is ETA physical cognition model[J]. *Physics and Engineering*, 2020, 30(1): 29-33. (in Chinese)
- [3] 穆良柱. 什么是物理方法 [J]. *大学物理*, 2018, 37(2): 18-21.
- MU L Z. Methods of physical cognition[J]. *College Physics*, 2018, 37(2): 18-21. (in Chinese)
- [4] 穆良柱. 什么是物理精神 [J]. *大学物理*, 2018, 37(3): 26-28.
- MU L Z. What are the spirits of physicists [J]. *College Physics*, 2018, 37(3): 26-28. (in Chinese)
- [5] 穆良柱. 物理课程思政教育的核心是科学认知能力培养 [J]. *物理与工程*, 2021, 31(2): 9-15.
- MU L Z. The key point of cultural education in physics teaching is the training of scientific cognition [J]. *Physics and Engineering*, 2021, 31(2): 9-15. (in Chinese)