物理与工程 Vol.36 No.1 2026

超低温下热力学系统的化学亲和势和反应热

周颖慧 赵英汝 苏国珍 陈金灿
（厦门大学物理系，福建 厦门 361005）

摘 要 化学亲和势和反应热是研究低温化学反应的热力学系统性能的两个重要参数。本文阐明对于仅包含体变功的热力学系统，这两个参数在可逆等温等压过程中可由热力学理论算出均为零；而这两个参数在不可逆等温等压过程中必须由实验测定，具体数值依赖于等温等压过程的不可逆程度，但它们之间的关系可应用热力学理论进行讨论；当温度为绝对零度时，这两个参数均为零。教科书和文献中给出的一些算例是值得商榷的。

关键词 化学亲和势；反应热；化学反应；等温等压过程；热力学

DOI：10.27024/j.wlygc.2025.06.04.02

CHEMICAL AFFINITY AND HEAT REACTION OF THERMODYNAMIC SYSTEMS AT ULTRA-LOW TEMPERATURES

ZHOU Yinghui ZHAO Yingru SU Guozhen CHEN Jincan
(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen, Fu Jian 361005)

Abstract The chemical affinity and reaction heat are two important parameters for studying the properties of the chemical reactions of thermodynamic systems at low temperatures. It is expounded that for a thermodynamic system only containing volume variable work, the two parameters in the reversible isothermal and isobaric process can be calculated through the thermodynamic theory and both of them are zero. These two parameters must be measured by experiment in the irreversible isothermal and isobaric process and their values depend on the irreversibility of the isothermal and isobaric process, but the relationship between them can be discussed by thermodynamic theory. When the temperature is absolute zero, both of these parameters are zero. Some examples given in textbooks and literature are debatable.

Key words chemical affinity; reaction heat; chemical reaction; isothermal and isobaric process; thermodynamics

化学亲和势 A 和反应热 Q 是化学家在研究低温化学反应的热力学系统性能时引入的两个重要参数，目前已成为教科书[1-3]专门介绍和讨论的内容，文献[4]中对这两个参数作了讨论，但均没有确定当 $T=0$ 时，化学亲和势 A 和反应热 Q 等于多少？另有一些教科书[5]引入化学亲和势这个参数，但未作讨论。因此，撰文讨论这两个参数是很有必要的。

收稿日期：2025-07-30
基金项目：福建省高校物理学学科联盟教育教学改革研究项目(FJPHYS-2023)资助。
通信作者：陈金灿，jcchen@xmu.edu.cn。
引文格式：周颖慧，赵英汝，苏国珍，等. 超低温下热力学系统的化学亲和势和反应热[J]. 物理与工程，2026，36(1)：65-69.
Cite this article: ZHOU Y H, ZHAO Y R, SU G Z, et al. Chemical affinity and heat reaction of thermodynamic systems at ultra-low temperatures[J]. Physics and Engineering, 2026, 36(1): 65-69. (in Chinese)

1 无须附加假设的能斯特公式

对于一般的热力学系统,由系统的焓 H 和吉布斯函数 G 之间的关系 $G=H-TS$ 可得,在等温过程中系统的焓和吉布斯函数的变化 ΔH 和 ΔG 可表示为

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \tag{1}$$

其中,T 和 S 分别是系统的温度和熵,ΔS 表示系统在等温过程中的熵变。ΔH 和 ΔG 的值依赖于系统的约束条件。对于等温等压过程、等温等容过程、等温过程等,ΔH 和 ΔG 的值是各不相同的。指出,式(1)既适用于可逆过程又适用于不可逆过程。从大量低温化学反应的实验数据中发现,随着温度的降低,热力学系统在等温等压过程中的 ΔH 和 ΔG 越来越接近。当温度外推到绝对零度[1-3,6]时,有$(\Delta G)_0=(\Delta H)_0$。由文献[6,7]中的研究发现,只要引入一个新的函数 $f=|\Delta H-\Delta G|$,无须任何人为附加假设,可直接由低温化学反应的实验数据获得教科书中的能斯特公式[1-3,5],即

$$\lim_{T\to 0}(\Delta S)_T=0 \tag{2}$$

这显然与教科书中引入人为附加假设的描述方法是不同的。因此,能斯特公式所包含的物理内容不应再被称为能斯特假设或能斯特定理,而应被称为能斯特表述[7]。应用能斯特表述作为热力学第三定律的一种主要表述,可避免用能斯特定理作为热力学第三定律的核心内容所引起的尴尬问题[7]。

2 化学亲和势和反应热

对于一个只包含体变功的热力学系统,等温等压过程的化学亲和势和系统所放出的热量分别定义为[1-3]

$$A=-\Delta G\geqslant 0 \tag{3}$$

和

$$Q=-\Delta H \tag{4}$$

其中,Q 习惯上被称为反应热,因为 $Q>0$ 是较常见的[1,3],大部分化学反应 $Q>0$,但这并不意味着不存在 $Q<0$ 的情况。热力学系统在不可逆等温等压过程中,化学亲和势总是大于零,因为在等温等压下系统中发生的不可逆过程,总是朝着吉布斯函数减少的方向进行[3,5],即 $\Delta G<0$,而反应热有两种可能,一种是 $Q>0$;另一种是 $Q<0$。这表明热力学系统的等温等压过程可以是等温放热过程,也可以是等温吸热过程。

在教科书[1-3]和文献[4]中,通常利用

$$S=-\partial G/\partial T \tag{5}$$

和

$$\Delta S=-\partial \Delta G/\partial T=\partial A/\partial T \tag{6}$$

这两个关系式,将式(1)改写成

$$Q=A-T\partial A/\partial T \tag{7a}$$

和

$$Q=-T^2\frac{\partial}{\partial T}(A/T) \tag{7b}$$

来计算 A 和 Q 并讨论 A 和 Q 之间的关系,而没有明确指出式(5)~(7)的适用范围。实际上,式(5)适用于平衡态,而式(6)和式(7)不仅适用于可逆等温等压过程,而且也适用于初态和末态为平衡态的不可逆等温等压过程。

对于仅包含体变功的热力学系统的可逆等温等压过程,式(3)表明 $A=0$,而式(7a)中的$\frac{\partial A}{\partial T}=\frac{0}{0}$是一个未确定值,式(7b)中的$\frac{\partial(A/T)}{\partial T}=\frac{0}{0}$也是一个未确定值。因为 $A=0$,$\frac{\partial A}{\partial T}=T\frac{\partial(A/T)}{\partial T}$,但不能确定$\frac{\partial A}{\partial T}$为何值,也不能用式(7)来讨论 A 和 Q 之间的关系。当 $T=0$ 时,$A_0=Q_0$ 是低温热力学系统的实验数据外推到绝对零度的结果。

对于可逆等温等压过程,由式(2)可得

$$\begin{aligned}\Delta H&=H_2(T,P)-H_1(T,P)\\&=T\Delta S\\&=T[S_2(T,P)-S_1(T,P)]=0\end{aligned} \tag{8}$$

可见,对于一个只包含体变功的热力学系统,在可逆等温等压过程中,$A=0$,$Q=0$。

对于不可逆等温等压过程,$A>0$,但需要分 $Q<0$ 和 $Q>0$ 两种情况讨论。在 $T>0$ 的区域,当 $Q<0$ 时,热力学系统进行的是吸热过程,仅有 $\Delta S>0$ 一种情况,$A>0>Q$。应用低温实验数据和外推到绝对零度的结果 $A_0=Q_0$,可绘制出 A 和 Q 随 T 变化的曲线,并确定 $Q_0=0$,如图 1(a)所示。当 $Q>0$ 时,热力学系统进行的是放热过程,熵变 ΔS 是由等温等压过程中释放的热量引起的熵减少和系统内部的不可逆性引起的熵增所

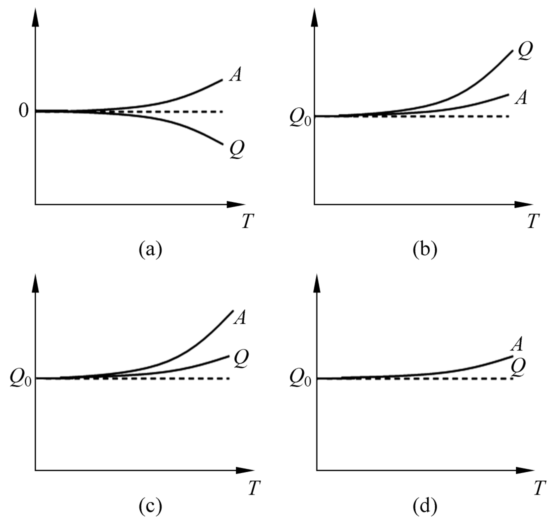

图 1 在等温等压下 Q 和 A 随 T 变化的示意图

组成的,可能存在 $\Delta S<0$,$\Delta S>0$ 和 $\Delta S=0$ 三种不同情况[8]。应用低温实验数据和外推到绝对零度的结果 $A_0=Q_0$,可绘制出 A 和 Q 随 T 变化的曲线,如图 1(b)~(d)所示。

图 1(b)~(d)表明,在热力学系统的不可逆等温等压过程中,$Q>0$ 和 $A>0$ 是可以同时满足的。正如教科书[5]所指出的,在低温下(有些反应甚至在室温附近)从 $\Delta H<0$ 和 $\Delta G<0$ 两个不同的判据往往得到相似的结论。这种情况满足汤姆生-伯特洛规则(Thomsen-Berthelot rule):在等温等压条件下,低温化学反应向着放热的方向进行[3]。同时解释了教科书[3]提出的问题:“汤姆生-伯特洛规则通常在绝对零度以上(并不非常小的)一段温度范围内仍然适用”。而有些教科书[1]认为:“根据热力学第二定律所推导出的平衡判据,化学反应进行的方向是吉布斯函数减少的方向,也就是亲和势大于零的方向,而不是 $Q>0$ 的方向”。这种观点似乎认为 $A>0$ 和 $Q>0$ 是不可能同时满足的。这是值得商榷的。图 1(d)还表明,在 $\Delta S=0$ 的情况下,热力学系统可在相当大的温度范围内,有时甚至在室温或接近室温下,焓变几乎等于吉布斯函数的变化[9],以致在 $T>0$ 的区域中 $(\Delta S)_T=0$ 得到满足。

现考虑热力学系统被一个比系统大得多的环境所包围,两者均处于绝对零度,如图 2 所示。当 $T=0$ 时,$\Delta S=0$ 的系统在等温过程中吸热不会发生;熵变 $\Delta S_e=0$ 的环境在等温过程中吸热也同样不会发生。假设热力学系统在 $T=0$ 时的等温过程是不可逆的,系统必须放热,但环境不会吸热,以致系统中的不可逆等温过程是无法进行的。这表明热力学系统在 $T=0$ 时,只要 $\Delta S=0$ 成立,进行的等温过程必定是可逆的。正如教科书[5,9]所描述的,当 $T=0$ 时,热力学系统所进行的等温过程与可逆绝热过程重合,系统与环境间无热交换,图 1 中的 $Q_0=0$。这表明在 $T=0$ 时,化学亲和势 A_0 和反应热 Q_0 均为零。

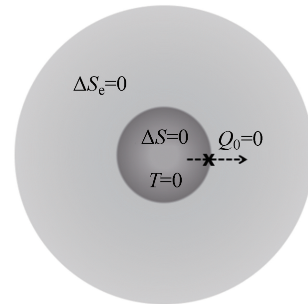

图 2 热力学系统在 $T=0$ 时的示意图

对于不可逆等温等压过程,除了直接由实验测试 ΔH 和 ΔG 而得到图 1 外,也可由实验测试 ΔC_P,进而计算出 Q 和 A 随 T 变化的关系。根据低温热力学系统的大量实验数据,可得 ΔC_P 的一般表示式为

$$\Delta C_P = a_1 T^{\alpha} + a_2 T^{\beta} + a_3 T^{\gamma} + \cdots,\quad (0<\alpha<\beta<\gamma) \tag{9}$$

其中,$a_i(i=1,2,3,\cdots)$是与温度无关的系数。由式(4)和 $(\partial \Delta H/\partial T)_P=\Delta C_P$ 可得

$$Q = -\left[\frac{1}{\alpha+1}a_1 T^{\alpha+1} + \frac{1}{\beta+1}a_2 T^{\beta+1} + \frac{1}{\gamma+1}a_3 T^{\gamma+1} + \cdots\right] \tag{10}$$

而由式(7)和式(10),可得

$$A = \frac{1}{\alpha(\alpha+1)}a_1 T^{\alpha+1} + \frac{1}{\beta(\beta+1)}a_2 T^{\beta+1} + \frac{1}{\gamma(\gamma+1)}a_3 T^{\gamma+1} + \cdots \tag{11}$$

如果 α,β 和 γ 均取整数,式(10)和式(11)可表示为

$$Q = -\left(\frac{1}{2}a_1 T^2 + \frac{1}{3}a_2 T^3 + \frac{1}{4}a_3 T^4 + \cdots\right) \tag{12}$$

和

$$A = \frac{1}{2}a_1 T^2 + \frac{1}{6}a_2 T^3 + \frac{1}{12}a_3 T^4 + \cdots \tag{13}$$

3 教科书和文献中的一些算例

应用式(10)~(13),可方便地计算各种热力学系统的化学亲和势和反应热。例如,非金属固体 ΔC_P 的实验结果为[1,4]

$$\Delta C_P = aT^3 \tag{14}$$

则由式(12)和式(13)可得非金属固体的化学亲和势和反应热为

$$\begin{cases} A = \dfrac{1}{12}aT^4 \\ Q = -\dfrac{1}{4}aT^4 \end{cases} \tag{15}$$

其中,a 是与温度无关的系数。教科书[1]的计算结果为

$$\begin{cases} A = Q_0 + \dfrac{1}{12}aT^4 \\ Q = Q_0 - \dfrac{1}{4}aT^4 \end{cases} \tag{16}$$

但没有确定 Q_0 的值。如果利用本文的结论 $Q_0=0$,则教科书[1]与本文具有相同的结果。而文献[4]的计算结果为

$$\begin{cases} A \approx Q(P,0) + O(T^4) \\ Q \approx Q(P,0) + O(T^4) \end{cases} \tag{17}$$

其中 $Q(P,0)$与教科书[1]的 Q_0 是同一个量,被称为零点热。文献[4]同时指出[原文的式(20)]

$$Q(P,0) - \Delta\int_0^{T_C} C_P \mathrm{d}T = 0 \tag{18}$$

中的 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[4]。这表明式(17)是不同于教科书[1]和本文的结果。文献[4]还利用如下公式[原文的式(16)]

$$A = Q(P,0) - T\int_0^T \frac{Q(P,T) - Q(P,0)}{T^2}\mathrm{d}T \tag{19}$$

来讨论 A 和 Q 之间的关系。式(19)取自教科书[1]第 368 页中的式(11)。根据教科书[1]和文献[4]的符号规定和相关描述,$Q_0 = Q(P,0) \neq 0$,由此可判断式(19)是发散的,与式(7)是不相容的。可见,文献[4]的计算过程、计算结果和零点热的相关结论是值得商榷的。教科书[1]中相关的一些计算过程也是值得商榷的。

教科书[1]还给出固体硫磺由单晶型变到正交晶型的化学亲和势和反应热为

$$\begin{cases} A = 1.57 - 1.15 \times 10^{-5}T^2 \text{ 卡 / 克} \\ Q = 1.57 + 1.15 \times 10^{-5}T^2 \text{ 卡 / 克} \end{cases} \tag{20}$$

这意味着 $Q_0 \neq 0$。教科书[1]注明式(20)取自文献[10]第 106 页。查阅文献[10],在该书第 106~107 页找到如下公式

$$\begin{cases} A = 1.57 - 1.15 \times 10^{-5}T^2 \\ U = 1.57 + 1.15 \times 10^{-5}T^2 \end{cases} \tag{21}$$

文献[10]在第 1~3 页中明确指出,U 和 A 分别表示 $U_2 - U_1$ 和 $A_2 - A_1$,而 $U_2 - U_1$ 表示系统在末态与初态的能量之差,$A_2 - A_1$ 表示所考虑的变化中能获得的最大外功。这清楚地表明,式(21)中的 A 和 U 是不同于式(20)中的 A 和 Q,各自表示不同的物理内容。

根据热力学第一定律

$$\Delta U^I = \Delta Q + \Delta W \tag{22}$$

和自由能 F 与内能 U^I(区别于文献[10]的 U)之间的关系 $F = U^I - TS$,在等温过程中可得

$$\Delta F = \Delta U^I - T\Delta S \tag{23}$$

和

$$\Delta F - \Delta U^I = T\,\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \tag{24}$$

根据文献[10]的定义,$U \equiv \Delta U^I$,在等温过程中获得的最大外功 $A \equiv \Delta F$,式(24)可表示为

$$A - U = T\,\frac{\partial A}{\partial T} \tag{25}$$

式(25)正是文献[10]第 3 页中的式(1)。可以验证,式(21)和式(25)是自洽的。当 $T \to 0$ 时,能斯特公式[即式(2)]成立,由式(23)可得

$$(\Delta F)_0 = (\Delta U^I)_0 = A_0 = U_0 \tag{26}$$

对于等温过程,当 $T \to 0$ 时,正如上面所描述的 $Q_0 = 0$,而由式(22)可知在等温等压过程中 $U_0 \neq 0$,如式(21)所示。可见,文献[10]给出的式(21)和式(25)是正确的,而教科书[1]给出的式(20)是值得商榷的。实际上,式(20)中的 A 和 Q 不是表示热力学系统的化学亲和势和反应热。

4 结语

总之,热力学理论只能确定仅包含体变功的热力学系统化学亲和势 A 的下界、反应热 Q 在吸热过程中的上界和在放热过程中的下界,均为零,而它们的实验测试值依赖于过程的不可逆程度。能斯特公式是热力学第三定律的核心内容,它是

直接由低温热力学系统的焓和吉布斯函数的变化 ΔH 和 ΔG 或热容量的大量实验数据获得的结果外推到绝对零度时得出的。这清楚地表明在不可逆等温等压过程中热力学系统的化学亲和势 A 和反应热 Q(两者分别对应于 ΔG 和 ΔH)是不可能仅由热力学理论算出来的，但它们之间的关系可应用热力学理论进行讨论。

参 考 文 献

[1] 王竹溪. 热力学[M]. 北京：高等教育出版社，1955.
WANG Z X. Thermodynamics[M]. Beijing: Higher Education Press, 1955. (in Chinese)

[2] 熊吟涛. 热力学[M]. 3版. 北京：高等教育出版社，1979.
XIONG Y T. Thermodynamics[M]. 3rd ed. Beijing: Higher Education Press, 1979. (in Chinese)

[3] 林宗涵. 热力学与统计物理学[M]. 北京：北京大学出版社，2007.
LIN Z H. Thermodynamics and statistical physics[M]. Beijing: Peking University Press, 2007. (in Chinese)

[4] 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.
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)

[5] 汪志诚. 热力学统计物理[M]. 5版. 北京：高等教育出版社，2013.
WANG Z C. Thermodynamics and Statistical Physics[M]. 5th ed. Beijing: Higher Education Press, 2013. (in Chinese)

[6] SU S, XIA S, LIANG T, et al. Two innovative derivation methods of the Nernst equation without any additional assumptions[J]. Modern Physics Letters B, 2024, 38: 2450115.

[7] CHEN X, ZHOU Y, CHEN J. Two innovative equivalent statements of the third law of thermodynamics[J]. Chinese Physics B, 2024, 33: 060504.

[8] 苏山河，陈镜伊，陈金灿. 探究能斯特公式相关的示意图[J]. 大学物理，2024，43(8)：10.
SU S H, CHEN J Y, CHEN J C. Exploring the schematic diagrams related to Nernst's equation[J]. College Physics, 2024, 43(8): 10. (in Chinese)

[9] CALLEN H B. Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics[M]. 2nd ed. New York: Wiley, 1985.

[10] NERNST W. The new heat theorem[M]. 2nd ed. London: Messrs. Macmillan & Co. 1926.

■