

§ 4.7 理想气体的化学平衡

对化学反应，需要解决的基本问题有：

- (1) 化学反应释放的能量？（热化学的内容）
- (2) 化学反应在什么条件下达到平衡？（化学平衡条件，前已导出）
- (3) 化学反应达到平衡时各组元的数量关系？
- (4) 若反应未达到平衡，反应进行的方向？
- (5) 化学反应的速率？（化学动力学的内容）

.....

本节只对理想气体化学反应的 (3)、(4) 两个问题做简单介绍。理想气体的化学反应可以作为实际气体化学反应的近似。

一、质量作用律

化学反应 $\sum_i \nu_i A_i = 0$ 达到平衡时满足

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0 \quad \text{——化学平衡条件}$$

由于 $\mu_i = G_m = RT(\varphi_i + \ln p_i)$

$$\Rightarrow \sum_i RT(\varphi_i + \ln p_i) \nu_i = 0$$

$$\Rightarrow \sum_i \nu_i \ln p_i = -\sum_i \nu_i \varphi_i$$

定义 $\ln K_p(T) = -\sum_i \nu_i \varphi_i(T)$

其中 K_p 为化学反应的定压平衡常量，简称平衡常量。

$$\Rightarrow \ln K_p(T) = -\sum_i \nu_i \phi_i(T) = \sum_i \ln p_i^{\nu_i} = \ln \left(\prod_i p_i^{\nu_i} \right)$$

$$\Rightarrow K_p(T) = \prod_i p_i^{\nu_i}$$

—质量作用律：气体反应达到平衡时，各组元分压之间的关系。

由于 $p_i = x_i p$

$$\Rightarrow K_p(T) = \prod p_i^{\nu_i} = \prod (p x_i)^{\nu_i} = p^{\nu} \prod x_i^{\nu_i}$$

其中 $\nu = \sum_i \nu_i$

令 $K(T, p) = p^{-\nu} K_p(T)$

对于 $\nu = 0$ 的气体反应

$$K(T, p) = K_p(T)$$

$$\Rightarrow K(T, p) = \prod_i x_i^{\nu_i}$$

——质量作用律的另一表达：气体反应达到平衡时，各组元摩尔分数之间的关系。

二、化学反应方向

当未达到平衡时，化学反应朝吉布斯函数减小的方向进行，即朝

$$\delta n \sum_i \mu_i \nu_i < 0 \quad \text{的方向反应}$$

若 $\sum_i \mu_i \nu_i < 0$ 则 $\delta n > 0 \Rightarrow$ 反应正向进行

若 $\sum_i \mu_i \nu_i > 0$ 则 $\delta n < 0 \Rightarrow$ 反应逆向进行

对于反应正向进行: $\sum_i \mu_i \nu_i = \sum_i (\varphi_i + \ln p_i) \nu_i < 0$

$$\Rightarrow K_p(T) > \prod_i p_i^{\nu_i}$$

对于反应逆向进行: $K_p(T) < \prod_i p_i^{\nu_i}$

考虑化学反应 $\sum_i \nu_i A_i = 0$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_i \mu_i \nu_i = 0 \\ \sum_i \mu_i \nu_i < 0 \\ \sum_i \mu_i \nu_i > 0 \end{array} \right.$$

反应达到平衡

反应正向进行

反应反向进行

利用质量作用律，可以化为

$$\left\{ \begin{array}{l} \prod_i p_i^{\nu_i} = K_p(T) \\ \prod_i p_i^{\nu_i} < K_p(T) \\ \prod_i p_i^{\nu_i} > K_p(T) \end{array} \right.$$

反应达到平衡

反应正向进行

反应反向进行

以高炉中的下列反应为例



在 $T = 1600\text{K}$ 下，测得分压为（以atm为单位）

$$p_{\text{CO}_2} = 1, \quad p_{\text{CO}} = 1, \quad p_{\text{O}_2} = 2$$

已知在该温度下， $K_p(T) = 0.666$

因此

$$\frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}} = \frac{1^2}{1^2 \cdot 2} = 0.5 < K_p(T)$$

由此可知，反应正向进行。

若在相同温度下，测得各分压为

$$p_{\text{CO}_2} = 1, \quad p_{\text{CO}} = 1, \quad p_{\text{O}_2} = 1$$

则有

$$\frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}} = \frac{1^2}{1^2 \cdot 1} = 1 > K_p(T)$$

由此可知，反应反向进行。

$$\ln K_p(T) = -\sum_i \nu_i \varphi_i(T) \quad (4.7.3)$$

$$\varphi_i = \frac{h_{i0}}{RT} - \int \frac{dT}{RT^2} \int c_{pi} dT - \frac{s_{i0}}{R} \quad (4.6.7)$$

可以求得平衡常量的热力学公式：

$$\ln K_p = -\frac{\sum_i \nu_i h_{i0}}{RT} + \frac{1}{R} \sum_i \nu_i \int \frac{dT}{T^2} \int c_{pi} dT + \frac{\sum_i \nu_i s_{i0}}{R} \quad (4.7.11)$$

如果热容量看成常量则

$$\varphi_i = \frac{h_{i0}}{RT} - \frac{c_{pi}}{R} \ln T + \frac{c_{pi} - s_{i0}}{R} \quad (4.6.8)$$

$$\ln K_p = -\frac{A}{T} + C \ln T + B \quad (4.7.12)$$

其中

$$A = \frac{\sum_i \nu_i h_{i0}}{R}, \quad B = \sum_i \frac{\nu_i (s_{i0} - c_{pi})}{R}, \quad C = \frac{\sum_i \nu_i c_{pi}}{R}$$

三、应用举例

例1: 求化学反应: $\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}_2 - \text{SO}_2 = 0$

化学平衡条件 $\mu_{\text{H}_2\text{S}} + 2\mu_{\text{H}_2\text{O}} - 3\mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{SO}_2} = 0$

平衡时, 各组元的摩尔数 n_i 。已知初始条件为:

$$n_{\text{H}_2\text{S}}^0 = \frac{1}{2} \text{mol} \quad n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \frac{3}{4} \text{mol} \quad n_{\text{H}_2}^0 = 2 \text{mol} \quad n_{\text{SO}_2}^0 = 1 \text{mol}$$

反应温度与压强为 $T = 30^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{atm}$ 。

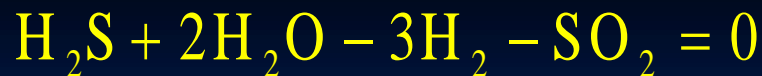
解: 由 $dn_i = \nu_i dn$

可知: $\Delta n_i = n_i - n_i^0 = \nu_i \Delta n$

$$\therefore n_i = n_i^0 + \nu_i \Delta n \quad i = 1, 2, \dots, k$$

由上式得 $n_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{1}{2} + \Delta n$ $n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{3}{4} + 2\Delta n$

$$n_{\text{H}_2} = 2 - 3\Delta n \quad n_{\text{SO}_2} = 1 - \Delta n$$



终态物质总量: $n = \sum_i n_i = 4.25 - \Delta n$

各物质的摩尔分数为:

$$x_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}}{n} = \frac{0.5 + \Delta n}{4.25 - \Delta n}$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n} = \frac{0.75 + 2\Delta n}{4.25 - \Delta n}$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n} = \frac{2 - 3\Delta n}{4.25 - \Delta n}$$

$$x_{\text{SO}_2} = \frac{n_{\text{SO}_2}}{n} = \frac{1 - \Delta n}{4.25 - \Delta n}$$

由质量作用律: $p^{-\nu} K_p(T) = \prod_i x_i^{\nu_i} \quad (\nu = -1)$

$$\Rightarrow pK_p(T) = \frac{(0.5 + \Delta n)(0.75 + 2\Delta n)^2(4.25 - \Delta n)}{(2 - 3\Delta n)^3(1 - \Delta n)}$$

若已知平衡常数 $K_p(T)$, 则可算出 Δn 从而求出各物质的摩尔分数。

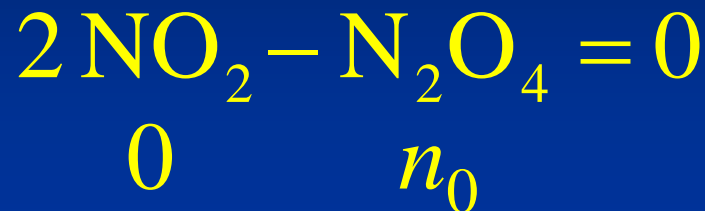
“平衡常量 $K(T)$ ”的测量方法：

给定各组元的摩尔数后，
改变外界条件使化学反应进行，

当达到平衡（化学反应停止）时，
迅速降温使气体冷却（液化）以保持各组元比例不变。

这样，通过测量各组元的摩尔数，就可得到 $K(T)$ 。

例 2: 在等温等压条件下, N_2O_4 分解过程的分析。
(分解过程中, “ $K_p(T)$ ” “分解度 ε ” 的实验测量)



那么, 在恒温恒压条件下, 设已分解的 N_2O_4 的摩尔数为:

$$\Delta n = n_0 \times \varepsilon$$

其中, ε 为 “反应度”, 此种情况下称 “分解度”

$$\varepsilon = \frac{\text{反应达到平衡时已分解的 } \text{N}_2\text{O}_4 \text{ 摩尔数}}{\text{初始时 } \text{N}_2\text{O}_4 \text{ 的摩尔数}}$$

这样，在一定的温度和压强下，分解过程停止时，

N_2O_4 、 NO_2 的摩尔数分别为：

$$n_0(1-\varepsilon), \quad 2n_0\varepsilon$$

\therefore 二个组元的摩尔分数为：

$$x_{\text{NO}_2} = \frac{2\varepsilon}{1+\varepsilon} \quad x_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}$$

由化学平衡条件：
$$\prod_i x_i^{\nu_i} = p^{-\nu} K_p(T)$$

可得分解过程的“平衡常量”为：

$$K_p(T) = \frac{4\varepsilon^2}{1-\varepsilon^2} p \quad 2\text{NO}_2 - \text{N}_2\text{O}_4 = 0$$

设：在保持等温、等压的情况下，

混合气体分解前、后的质量密度分别为： ρ_0 ， ρ_e

$$\rho = mn, \quad m: \text{每个分子质量}$$

$$p = nkT \quad n: \text{分子数密度（单位体积分子数）}$$

很容易证明：

$$\varepsilon = \frac{\rho_0}{\rho_e} - 1$$

所以，对分解过程，可通过测量其始、末状态的质量密度，得到其“平衡常量”。

例 3: 原子、电子、离子混合气体 化学平衡的分析, 萨哈公式 (原子电离程度和 T 、 p 的关系分析)

在一定的温度、压强下,

原子的电离过程为: $A \rightarrow A^+ + e$

也为一种分解过程:



分解前: 0 0 n_0

分解后:

$n_0\varepsilon$

$n_0\varepsilon$

$n_0(1-\varepsilon)$

达到平衡

$$A^+ + e - A = 0$$

平衡时，原子、离子、电子的摩尔分数：

$$x_A = \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}, x_{A^+} = \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}, x_e = \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}$$

由质量作用律，可得：

$$\frac{x_{A^+} \cdot x_e}{x_A} = \frac{\varepsilon^2}{1-\varepsilon^2} = p^{-1} K_p(T)$$

整理：

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{p}{K_p(T)}}}$$

$$A^+ + e - A = 0$$

将上述混合气体（原子、离子和电子）看作单原子理想气体，

$$\text{有：} \quad c_{pm} = \frac{5}{2} R$$

$$\text{再有：} \quad \ln K_p(T) = - \sum_i \nu_i \varphi_i(T) \quad (4.7.3)$$

$$\varphi_i = \frac{h_{i0}}{RT} - \frac{c_{pm}}{R} \ln T + \frac{c_{pm} - s_{i0}}{R} \quad (4.6.8)$$

$$\text{可得：} \quad \ln K_p(T) = - \frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + \text{常量}$$

∴ 原子电离的分解度为：

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{1 + bpT^{-\frac{5}{2}} e^{\frac{\Delta H_0}{RT}}}} \quad \text{萨哈公式}$$

其中， ΔH_0 是摩尔电离能， b 是常数。

萨哈公式在恒星大气物理中有重要的应用

$$\varepsilon = \frac{\text{反应达到平衡时已电离原子 A 的摩尔数}}{\text{初始时原子 A 的摩尔数}}$$

§ 4.8 热力学第三定律

问题：光速

1. 温度有否可能降到0 K?
2. $T=0$ K时, S 是否趋于一个有限的数值?

一、能斯特定理

1、能氏定理表述:

1906年能斯特在研究低温下各种化学反应性质时, 从大量实验中总结出如下结论: 凝聚系的熵在等温过程中的改变随绝对温度趋于零, 即:

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} (\Delta S)_T = 0 \quad \text{——热三定律的一种表述}$$

其中 $(\Delta S)_T$ 代表系统在等温过程中熵的改变，这个等温过程可以是某个参数（比如体积、压强、磁场等）改变引起的，也可以是相变或化学反应引起的。

1912年能斯特根据他的定理推出一个原理：不可能通过**有限**的步骤使一个物体冷却到绝对温度的零度——第三定律的标准表述。它是量子效应的宏观表现，必须用量子统计理论才能解释。

能斯特（Nernst）的生平简介



德国物理化学家，1864年6月25日生于西普鲁士的布利森。

主要成就：

- 1889年，他提出溶解压假说，从热力学导出能斯特方程。
- 同年，引入溶度积概念，解释沉淀反应。提出光化学的“原子链式反应”理论。
- 1906年，热力学第三定律，有效地解决了计算平衡常数问题和许多工业生产难题。

1920年诺贝尔化学奖

化学反应亲和势 (affinity of chemical reaction)

1922年, 比利时热力学专家德唐德 (De donder) 首先引进了化学反应亲和势的概念。他定义化学亲和势 A 为:

$$A \stackrel{\text{def}}{=} - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = - \sum_B \nu_B \mu_B \quad \text{与4.5.4类似}$$

或 $A = -\Delta_r G_m \quad dn_B = \nu_B d\xi$

A 是状态函数, 体系的强度性质。用 A 判断化学反应的方向具有“势”的性质, 即:

$A > 0$ 反应正向进行

$A < 0$ 反应逆向进行

$A = 0$ 反应达平衡

2、能氏定理的引出

在等温等压下，系统朝吉布斯函数减小即 $\Delta G < 0$ 的方向进行。

汤姆孙—伯特洛原理：化学反应总是朝着放热即 $\Delta H < 0$ 的方向进行。

在低温下，经验得到两种判据等效，两种判据有何联系？

G 和 H 的关系 $G = H - TS$

等温过程 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔS 有界， $T \rightarrow 0$ 时 $\Delta G = \Delta H$ ，但不能说明在一个温度范围内近似相等

$$\frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \Delta S$$

$T \rightarrow 0$, $\frac{0}{0}$ 不定式

应用洛必达法则
方程两边对 T 求导

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_0 - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_0 = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S$$

假设 $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$

则
$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_0 = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_0$$

等温等压

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_0 - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_0 = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S$$

由于

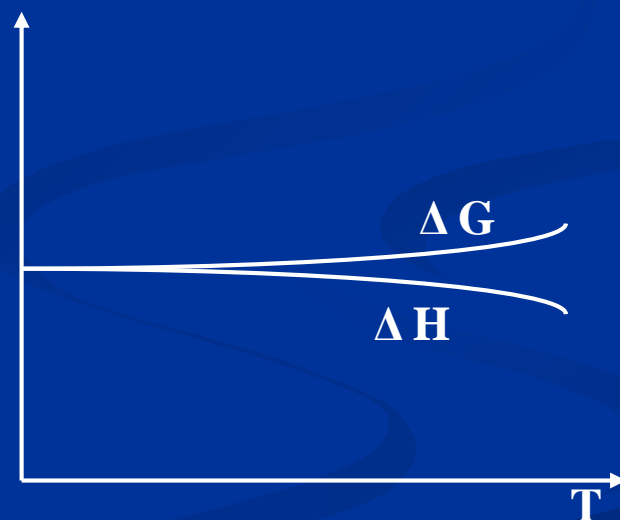
$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

——等式 (2.1.11)

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_0 = -\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_0 = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_0 = 0$$

ΔG , ΔH 随 T 的变化曲线, 在 $T \rightarrow 0$ 处相等相切且公切线与 T 轴平行。在假设下低温范围内 ΔG , ΔH 近似相等, 即两种判据等效, 因此从经验上要求假设成立, 即:

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$



在等温等容过程，系统朝自由能函数减小即 $\Delta F < 0$ 的方向进行。

汤姆孙—伯特洛原理：化学反应总是朝着放热即 $\Delta U < 0$ 的方向进行。

同样的推导过程： F和U的关系 $\Delta F = \Delta U - T \Delta S$

$$\frac{\Delta U - \Delta F}{T} = \Delta S \quad \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_0 - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_0 = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S$$

假设 $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_0 = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_0$

由于 $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_0 = - \lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$

$$\Rightarrow \quad \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_0 = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_0 = 0 \quad dF = -SdT - pdV$$

两种判据等效，因此从经验上要求假设成立，即： $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$

推广到任意等温过程，得到能氏定理：它是从实验研究中总结出来的！

能氏定理 $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0 \quad (4.8.1)$

其中 $(\Delta S)_T$ 代表系统在等温过程中熵的改变，这个等温过程可以是某个参数（比如体积、压强、磁场等）改变引起的，也可以是相变或化学反应引起的。

能氏定理 $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$ (4.8.1)

以 T, y 为状态参量, 上式也可以写为

$$S(T \rightarrow 0, y_B) = S(T \rightarrow 0, y_A) \quad (4.8.9)$$

即 $T \rightarrow 0$ 时物质系统熵的数值与状态参量 y 的数值无关。

类比 C_V 和 C_p , 状态参量 y 不变时的热容可以表示为

$$C_y = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_y = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_y \quad (4.8.10)$$

即 $T \rightarrow 0$ 时 $\ln T \rightarrow -\infty$, 而 S 是有限的, 所以

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_y = 0 \quad (4.8.11)$$

能氏定理的推论: $T \rightarrow 0$ 时物质系统的热容趋于零。

根据能氏定理 $T \rightarrow 0$ 时系统的熵与体积和压强无关 当体积发生微小改变时

3、能氏定理的应用

$$(\Delta S)_T \approx \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta V$$

①、 p - V - T 系统

当 $T \rightarrow 0K$ 时, 系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 和 $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ 的行为。

由 $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$

$$\Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0$$

麦氏关系 $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$ $(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \alpha = \lim_{T \rightarrow 0K} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0K} -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0 \quad C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \beta = \lim_{T \rightarrow 0K} \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0K} \frac{1}{p} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \lim_{T \rightarrow 0} C_p = \lim_{T \rightarrow 0} C_V$$

该结论在铜、铝、银和其他一些固体的低温试验中得到证实!

$$S(0, y_B) = S(0, y_A) \quad (4.8.9)$$

将 (4.8.9) 中不同的 y 理解为物质不同的相，意味着 $T \rightarrow 0$ 时两相的熵相等。因为一级相变两相体积有突变，根据

$$\text{克拉珀龙方程: } \frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} \quad (4.8.13)$$

$T \rightarrow 0$ 时一级相变的平衡曲线斜率为零。

将 (4.8.9) 中不同的 y 理解为物质在化学反应前后的反应物和生成物，对于化学反应



$$(4.8.9) \text{ 式意味着 } S_{\text{Pb}}(0) + S_{\text{S}}(0) = S_{\text{PbS}}(0) \quad (4.8.14)$$

$$S(0, y_B) = S(0, y_A) \quad (4.8.9)$$

热力学温度趋于零时，同一物质处在热力学平衡的一切形态具有相同的熵，是一个绝对量，可以把这个绝对量取作零，用 S_0 表示，则

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_0 = 0 \quad (4.8.15)$$

这是热力学第三定律的另一种表述。

在很低的温度下有的物质处在冻结的**非平衡态**，其熵值不满足（4.8.15）。某些液体被迅速冷却会变成玻璃态，它的黏度很高，弛豫时间很长而处在非平衡态，也不满足（4.8.15）。

②、 令 $S = S(T, y)$ 热容量 $C_y = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_y = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_y$

S 有限, $T \rightarrow 0$ 时, $\ln T \rightarrow -\infty$ 所以: $T \rightarrow 0$ 时, $C_y \rightarrow 0$

与在低温下测量物体的热容量随温度减低而减小的实验结果相符!

二、绝对熵 $dS = \frac{dQ}{T}, \quad (1.14.4), \quad C = \frac{dQ}{dT}, \quad (1.6.1)$

$S(T, y) = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_y}{T} dT$ $S_0 \equiv S(T_0, y)$ 是 y 的函数

据: $T \rightarrow 0$ 时, $C_y \rightarrow 0$ $S(T, y) = S_0 + \int_0^T \frac{C_y}{T} dT$ $S_0 \equiv S(0, y)$

$$S(T, y) = S_0 + \int_0^T \frac{C_y}{T} dT \quad \text{考虑一等温过程的熵变}$$

$$(\Delta S)_T = S_0'' - S_0' + \int_0^T (C_{y''} - C_{y'}) \frac{dT_y}{T}$$

$$\text{令: } T \rightarrow 0 \quad \lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = S_0'' - S_0' = 0$$

$$\Rightarrow S_0''(0, y_1) = S_0'(0, y_2)$$

可见: $S_0 \equiv S(0, y)$ 是一个与状态变量 y 无关的绝对常量, 选取 $S_0 = 0$

$$S(T, y) = \int_0^T \frac{C_y(T)}{T} dT \quad \text{——绝对熵} \quad S(T, p) = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_0 = 0$$

系统的熵随温度趋于绝对零度而趋于零
——热三定律的另一表述

三、能氏定理在亚稳态中的应用

硫：常压下相变温度 $T_0=367\text{K}$ ，单斜晶（ $T>T_0$ ）是稳定的，正交晶（ $T<T_0$ ）是稳定的，如果在 T_0 以上将单斜晶硫迅速冷却至 T_0 以下，样品将被冻结在单斜晶，此时处于亚稳态，则：

$$S^m(T_0) = S^m(0) + \int_0^{T_0} \frac{C_p^m}{T} dT$$

$$S^r(T_0) = S^r(0) + \int_0^{T_0} \frac{C_p^r}{T} dT$$

$$S^m(T_0) - S^r(T_0) = \frac{L}{T_0}$$

$$S^m(T_0) = S^r(0) + \int_0^{T_0} \frac{C_p^r}{T} dT + \frac{L}{T_0}$$

m单斜晶，r正交晶，
L表示两晶态的相变潜热

实验测得

$$S^m(T_0) - S^m(0) = 37.82 \pm 0.40 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S^m(T_0) - S^r(0) = 37.95 \pm 0.20 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

误差范围内，
两者相等！



$$S^m(0) = S^r(0)$$

表明能氏定理在亚稳态中也适用！

作业

4.1; 4.2; 4.7; 4.8; 4.9; 4.11