

# 地质热力学基础

江培谟 编著

科学出版社

# 地质热力学基础

江培谟 编著

科学出版社

1989

## 内 容 简 介

本书系统介绍了矿物学、岩石学、矿床学和地球化学中的热力学理论及其研究中的热力学方法。全书共分五章,前两章着重结合地质现象和过程,叙述热力学的基础知识;后三章分别按固体溶液、水溶液和硅酸盐熔体深入介绍上述地质体系和过程的热力学规律,并举例说明热力学研究的具体方法。各章均按由浅入深、循序渐进的原则安排内容,以利地质工作者阅读。本书可供矿物学、岩石学、矿床学、地球化学各专业和其他地质专业的师生以及广大地质工作者参考。

## 地质热力学基础

江培谟 编著

责任编辑 谢洪源

科学出版社 出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1989 年 1 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

1989 年 1 月第一次印刷 印张:14

印数:0001—9300 字数:322,000

ISBN 7-03-000678-X/P·116

定 价: 8.40 元

# 前 言

本书主要介绍应用热力学的理论与方法来研究矿物学、岩石学、矿床学和地球化学的有关问题。

这方面的研究工作，是从本世纪初开始的。目前，它所涉及的内容，主要是以热力学的理论与方法研究上述地质体系的性质及其中所进行的地质过程的条件和机理。这方面的研究，包括地质观察、实验研究和理论研究。前两者是热力学研究的基础，它不仅可提供理论研究所需要的实际材料，而且可用作理论研究的验证。本书主要介绍理论研究的内容。所谓理论研究，一般是在实际材料的基础上，建立用热力学变数描述上述体系和过程的热力学模型，再按此模型去判断地质体系的性质和过程进行的条件和机理，最后以实验和地质资料进行验证。但热力学研究只能说明过程在一定条件下进行的可能性和可能方向，不能判断过程进行的速度和实际程度，要解决这方面的问题，必须借助于动力学。

上述地质体系和过程的热力学研究，目前已发展成被人们广泛重视的一个研究领域。它不仅是地质研究中的一种重要方法，而且已成为现代地质学的一个重要理论基础。目前，由于计算技术和分析技术的发展，加之已积累了大量地质资料和实验资料，对一些地质现象，在新的基础上加以概括和总结，不但是需要的，而且是可能的。在这一方面，热力学必将发挥重要作用。

本书除介绍一些基本热力学知识之外，着重按地质体系中普遍存在的固体溶液、水溶液和硅酸盐熔体，把地质现象和热力学规律结合起来进行讨论。在叙述上，力求适应地质工作者阅读；在内容上，力求将热力学知识的叙述与地质现象的分析有机地结合起来，使读者从中不仅可了解有关的热力学知识，而且可掌握具体的研究方法。

本书是在北京大学地质系地球化学教研室主任魏菊英同志的支持和鼓励下编写的。孙作为同志对书中内容提出了很多修改意见，张哲儒同志仔细审阅了原稿，并进一步提出了修改意见，作者谨向他们表示衷心感谢。

因作者水平有限，故错误和疏漏在所难免，恳请读者批评指正。

江培谟

1986年12月于北京大学

# 目 录

第一章 绪论	1
§ 1. 地球化学体系	1
§ 2. 体系的热力学变数	2
§ 3. 地球化学体系的平衡条件	14
§ 4. 相律	19
§ 5. 地球化学体系的稳定性	21
§ 6. 一些地球化学体系的平衡	26
第二章 溶液热力学基础	34
§ 1. 溶液的概念	34
§ 2. 理想溶液	35
§ 3. 非理想溶液	46
第三章 固体溶液	64
§ 1. 正规溶液	64
§ 2. 晶体中有序无序的热力学	75
§ 3. 热力学函数的计算	79
§ 4. 固体溶液的统计热力学模型	80
§ 5. 一些造岩矿物的热力学性质及其地温计方法	109
§ 6. 含有固体溶液的矿物平衡	115
第四章 水溶液	121
§ 1. 电解质溶液的基本知识	121
§ 2. 热液体系某些热力学性质的计算	136
§ 3. 高温高压下水溶液的热力学性质	144
§ 4. 络合作用与物质溶解度	164
§ 5. 氧化还原电位与物质的溶解度	176
第五章 硅酸盐熔体	180
§ 1. 硅酸盐熔体的结构模型	180
§ 2. 硅酸盐熔体中某些物质的结构作用	191
§ 3. 微量元素的分配系数与熔体结构的关系	197
§ 4. 硅酸盐熔体的不混熔作用	201
§ 5. 硅酸盐熔体与水的相互作用	204

# 第一章 绪 论

## § 1. 地球化学体系

为研究某一地球化学问题,常取一指定范围的、其中已进行过或正进行着某种地球化学过程的地质体,这种地质体可叫做地球化学体系。

一般说来,我们实际处理的地球化学体系都是复杂的多成分多相体系。

同其他热力学体系一样,理论上地球化学体系也可分为开放体系、封闭体系和孤立体系。所谓开放体系,是指与环境既有热交换又有物质交换的体系;封闭体系是指只有热交换而无物质交换的体系;孤立体系是指与环境既无物质交换又无热交换的体系。但实际上我们所处理的天然地球化学体系常常是开放体系。例如,若我们取大至整个热液或整个岩浆为体系,小至其中某一结晶矿物为体系,则它们与环境(围岩或周围流体)之间不仅有热交换,而且有物质交换。当然,随我们所取体系的不同,开放程度可以不同,而且在某种特定情况下也可处理作封闭体系,即与周围环境只有热交换的体系。但在解决地球化学实际问题时,很少把地球化学体系处理作孤立体系。

就天然地球化学体系的状态而言,从整体看来,常常是非平衡状态。例如热液体系和岩浆体系,在宏观上它们是不断运动着的,或是通过结晶作用、或是通过交代作用、同化混染作用等等而使体系达到平衡状态。但自然条件是不断变化的,为适应变化了的自然条件,刚建立的平衡状态又要向新的平衡状态过渡。因此,体系的平衡状态是暂时的、相对的。但一个地球化学体系,可看作是由无限多个单元体系所组成,我们总可把这个单元体系取得这样小,以致小到虽然单元之间是不平衡的,而每个单元内部可认为处于平衡状态。于是,虽然整体看来地球化学体系常处于非平衡状态,但其局部可相对地当作平衡状态处理。特别是当体系中的地球化学过程进行得十分缓慢时,这时,某一时刻体系的状态就可近似地认为处于平衡状态。

一个地球化学体系,总是经由一种状态到另一种状态,因此,地球化学体系要不断发生变化,这种变化可叫做地球化学过程。例如上述结晶作用、交代作用和同化混染作用等都是地球化学过程。

既然我们所研究的地球化学体系是天然体系,那么其中所进行的过程就是天然过程,它不象实验过程那样可人工控制其条件。由热力学已知,这种天然过程是不可逆过程。也就是说,在天然体系中不存在某过程反向进行时外界条件不发生任何变化的情况。例如结晶岩石,要使它再变成岩浆,不改变环境条件是不可能的。但是一个过程的进行总是以最接近始态的方式渐渐达到终态,于是,虽然整体看来一地球化学过程是不可逆的,但在过程进行的极短瞬间内,可看作是可逆的。这意味着一个不可逆过程可看作是无限多个可逆过程之和。

就热力学的理论与方法来说,目前关于平衡态和可逆过程研究得比较详细,也较为成

熟,这样,上述地球化学体系和地球化学过程的性质就成为地球化学研究中应用热力学理论与方法的基础。再加之有些天然地球化学过程常常是一个极缓慢的长期过程,例如,现在一般认为一岩浆体系要结晶成岩石,常需要几十万年到上百万年,因此这更增加了由热力学方法得到的地球化学结果的可信程度。

## § 2. 体系的热力学变数

如象描述任一体系的状态那样,也用热力学变数来描述地球化学体系的热力学状态。体系的热力学变数是指体系的宏观性质,它可分为两大类,即:

**广(扩)度性质** 如体积、质量、熵、内能、吉布斯自由能、亥姆霍兹自由能、焓等等,它们在一定条件下有加和性,即整个体系的此种性质乃是体系各组成部分此种性质之和。

**强度性质** 如温度、压力、密度、化学势等等。它们没有加和性,即它们与体系的量无关。

下面我们简略介绍这些变数及它们之间的关系。

### 1. 体 积 ( $V$ )

既然地球化学体系是一指定范围的地质体,它就有一定的体积。大至一岩体,小至一矿物晶体,它们都具有一定的体积,所以体积是体系的重要性质。

如象任何体系那样,地球化学体系的体积在过程进行时也要发生变化,这种变化或者是由组成体系的物质间的化学反应所引起,或者与组成体系的单元间因某种原因引起的重新配置有关。已知任一体系,在指定质量时,其体积是温度  $T$  和压力  $P$  的函数,即:

$$V = f(T, P)$$

或

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP, \quad (1-1)$$

令压力不变时体积随温度的变化与原体积之比为膨胀系数 ( $\hat{\alpha}$ ), 温度不变时体积随压力的变化与原体积之比为压缩系数 ( $\hat{\beta}$ ), 其分别表示为

$$\hat{\alpha} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (1-2)$$

$$\hat{\beta} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (1-3)$$

(因体积随压力增大而减小,随压力减小而增大,故式(1-3)加负号)于是,将式(1-2)和(1-3)代入式(1-1),得到体积随温度和压力而变化的公式

$$dV = \hat{\alpha}VdT - \hat{\beta}VdP. \quad (1-4)$$

式(1-4)即为体积与温度、压力关系的一般方程。

气体的体积

已知理想气体的状态方程为

$$PV = nRT,$$

式中  $n$  为气体的量, 当  $n = 1$  摩尔时,

$$PV = RT, \quad (1-5)$$

$R$  为气体常数(其值为  $8.314$  焦耳·开<sup>-1</sup>·摩尔<sup>-1</sup>), 由式 (1-5) 可按定义导出理想气体的膨胀系数和压缩系数。即, 由式 (1-5) 可有

$$V = \frac{RT}{P},$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} (V) \right]_P = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{RT}{P} \right) \right]_P,$$

将此式代入式 (1-2), 得

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{RT}{P} \right) \right]_P = \frac{1}{V} \frac{R}{P} = \frac{R}{PV},$$

而  $PV = RT$ , 故

$$\alpha = \frac{1}{T}. \quad (1-6)$$

又, 由式 (1-5) 可得

$$\left[ \frac{\partial}{\partial P} (V) \right]_T = \left[ \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{RT}{P} \right) \right]_T = - \frac{RT}{P^2},$$

将此式代入式 (1-3), 得

$$\beta = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{V} \frac{RT}{P^2} = \frac{RT}{P^2 V},$$

再将  $PV = RT$  代入, 得

$$\beta = \frac{1}{P}. \quad (1-7)$$

于是, 利用式 (1-6) 和 (1-7), 由式 (1-4) 可写出理想气体体积的一般方程

$$dV = V \frac{dT}{T} - V \frac{dP}{P}. \quad (1-8)$$

但真实气体的性质并不遵从理想气体公式, 为进行真实气体的计算, 范德瓦尔斯提出了如下方程

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT, \quad (1-9)$$

这是 1 摩尔实际气体的。对于  $n$  摩尔实际气体,

$$\left( P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT.$$

式中  $a$  和  $b$  是修正系数。现将某些气体的  $a, b$  值列入表 (1-1)。表中还列出了气体的临界条件。已知降低温度增大压力可使气体液化, 但这时温度必降低到某一定值, 若气体温度高于此值, 不管压力增至多大, 都不能使它液化, 这时的温度叫临界温度; 在临界温度下使气体液化所需的最低压力, 叫做临界压力; 在临界温度、临界压力下 1 摩尔气体的体积叫做临界体积。表 (1-1) 中分别以  $T_c, P_c$  和  $V_c$  表示之。

在地球化学中, 常要计算水蒸气和  $\text{CO}_2$  的体积, 以下列出不同温度和压力下, 分别按理想气体和实际气体计算所得到的值与实验值的比较, 并列范德瓦尔斯公式中的  $V$  一



表 1-1 某些气体的  $a, b, T_c, V_c$  和  $P_c$  值

(引自 Broecker. *et al.*, 1971)

气 体	$a$ (升 <sup>2</sup> ·巴·摩尔 <sup>-1</sup> )	$b$ (升·摩尔 <sup>-1</sup> )	$T_c$ (升)	$V_c$ (厘米 <sup>3</sup> ·摩尔 <sup>-1</sup> )	$P_c$ (巴)
He	0.03457	0.02370	5.2	61.55	2.28
Ne	0.2135	0.01709	44.75	44.30	27.22
Ar	1.363	0.03219	150.87	74.56	48.88
Kr	2.349	0.03978	209.39	92.08	45.78
Xe	4.250	0.05105	289.9	118.8	58.97
H <sub>2</sub>	0.2476	0.02661	33.2	69.68	12.97
O <sub>2</sub>	1.378	0.03183	154.28	74.42	50.372
N <sub>2</sub>	1.408	0.03913	125.97	90.03	33.93
Cl <sub>2</sub>	6.579	0.05622	417.1	123.4	77.1
CO	1.505	0.03985	134.4	90.03	35.1
CO <sub>2</sub>	3.640	0.04267	304.16	94.23	73.79
H <sub>2</sub> O	5.536	0.03649	647.3	55.44	221.4
SO <sub>2</sub>	6.803	0.05639	430.25	124.8	78.68
CS <sub>2</sub>	11.77	0.07685	546.15	172.7	73.834
NH <sub>3</sub>	4.225	0.03707	405.5	72.02	113.7
CCl <sub>4</sub>	20.66	0.1383	556.25	275.8	45.58

表 1-2 水蒸气的摩尔体积和  $V - b, \frac{a}{V^2}$  值

(引自 Broecker *et al.*, 1971)

条 件	理想气体 (升)	实际气体 (升)	实 验 值 (升)	$V - b$ (升)	$\frac{a}{V^2}$ (巴)
1 巴 393K	32.69	32.55	32.32	32.52	0.00523
1 巴 473K	39.34	39.23	39.11	39.20	0.00360
1 巴 673K	55.97	55.90	55.89	55.87	0.00177
1 巴 873K	72.60	72.56	72.56	72.53	0.00105
1 巴 1 073K	89.23	89.20	89.19	89.17	0.00070
1 巴 1 273K	105.86	105.84	105.84	105.81	0.00050
10 巴 473K	3.934	3.821	3.726	3.791	0.377
10 巴 673K	5.597	5.527	5.523	5.497	0.181
10 巴 873K	7.260	7.214	7.228	7.184	0.106
10 巴 1 073K	8.923	8.891	8.899	8.861	0.070
10 巴 1 273K	10.568	10.563	10.580	10.533	0.050
100 巴 673K	0.5597	0.4828	0.4760	0.4523	23.75
100 巴 873K	0.7260	0.6786	0.6890	0.6481	12.02
100 巴 1 073K	0.8923	0.8608	0.8744	0.8303	7.47
100 巴 1 273K	1.0586	1.0372	1.0519	1.0068	5.15
200 巴 673K	0.2799	0.1858	0.1795	0.1553	160.38
200 巴 873K	0.3630	0.3139	0.3270	0.2834	56.19
200 巴 1 073K	0.4462	0.4148	0.4293	0.3843	32.19
200 巴 1 273K	0.5293	0.5087	0.5239	0.4782	21.39

$b$  和  $\frac{a}{V^2}$  值 (表 1-2 和 1-3)。

表 1-3 CO<sub>2</sub> 的摩尔体积和  $V - b, \frac{a}{V^2}$  值

(引自 Broecker *et al.*, 1971)

条 件	理想气体 (升)	实际气体 (升)	实 验 值 (升)	$V - b$ (升)	$\frac{a}{V^2}$ (巴)
25 巴 473K	1.574	1.524	1.528	1.481	1.57
25 巴 673K	2.293	2.218	2.234	2.175	0.740
25 巴 1 073K	3.570	3.573	3.607	3.530	0.285
100 巴 473K	0.393	0.343	0.361	0.301	30.89
100 巴 673K	0.560	0.540	0.558	0.500	12.48
100 巴 1 073K	0.892	0.896	0.909	0.854	4.53
200 巴 673K	0.280	0.265	0.281	0.222	51.87
200 巴 1 073K	0.446	0.452	0.464	0.410	17.78
400 巴 1 073K	0.223	0.234	0.244	0.191	66.47

由表列数据的比较可见,在低温、低压下水蒸气与 CO<sub>2</sub> 的体积可按理想气体公式进行计算。但高温高压下按理想气体公式计算与实验值有较大偏差,而按范德瓦尔斯公式计算,偏差甚小。

#### 液体的体积

与气体相比,液体的可压缩性极小。例如在 298K 时,将气体从 1 巴加压到 2 巴,体积要减小一半,而这时对于液态水,体积只减少 0.005%。液体的膨胀系数也很小,例如在 1 巴下,从 298K 加热到 301K,气体体积可增加 1%,而这时水的体积只增加 0.06%。考虑到液体的这种性质以及组成液体的分子仍可在一定程度上自由运动的性质,因此可近似地把液体看作是高密度的气体,可据此研究它的膨胀系数和压缩系数。计算压缩系数的经验公式是

$$\hat{\beta} = \frac{A}{P+B} = \frac{0.139}{P+2800} \text{ 巴}^{-1} \quad (1-10)$$

式中  $A$  和  $B$  是与压力无关的常数,  $B = a/V^2$ ,  $A = x$  [ $x$  为液体中除分子本身所具有的体积外下剩的体积(自由体积)所占的比例]。已证明,压力达 1 000 巴时,式(1-10)仍成立。

#### 固体的体积

对于固体,特别是对于天然矿物,很难以计算方法得到其准确的压缩系数和膨胀系数。例如 KCl 的压缩系数,理论计算值与实验值可相差 5 倍。因此,需以实验方法得到这些数据。

在热力学计算中,更常用晶体的密度或摩尔体积来描述地球化学过程中固体的体积变化。目前热力学手册中均载有矿物的密度或摩尔体积的数据。

## 2. 内 能 ( $U$ )

内能是体系内所有能量的总和,是扩度性质。体系处于一定状态就具有一定的能量。

其状态改变时,能量也发生变化,这能量的总改变值不依赖过程的途径,只依赖过程的始态和终态;改变值的大小等于体系所吸的热 $Q$ (规定吸热为正,放热为负)减去体系对外所作的功 $W$ (规定体系对外作功为正,外界对体系作功为负)。这就是热力学第一定律。这里所说的体系某一状态下的能量就叫做内能。

把热力学第一定律写成数学的形式,对于封闭体系,有:

$$dU = \delta Q - \delta W$$

或

$$\Delta U = Q - W. \quad (1-11)$$

对于孤立体系,因为体系既不吸热,也不对外作功,所以

$$dU = 0, \text{ 或 } \Delta U = 0. \quad (1-12)$$

即孤立体系的内能不变。

对于开放体系,因它不仅与外界有热交换,而且还有物质交换,故表达式中还应包括与物质交换有关的项,如果把它写成微分的形式,则为

$$dU = \delta Q - PdV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_a}\right) dn_a + \cdots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right) dn_k. \quad (1-13)$$

式中  $PdV = \delta W$ ;  $\sum_{i=a}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right) dn_i$  是其他条件不变时只因物质交换引起的内能变化;  $n_i$  是第  $i$  物质的量。

以上是对于不同体系第一定律的表达式。

又,若体系经由一过程,使其从一个状态变到另一个状态,则其内能变化是

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (1-14)$$

式中  $U_2$  是终态的内能;  $U_1$  是始态的内能。式(1-14)表示,体系经由一过程的内能变化为终态与始态内能之差,与此过程的路径无关。凡只与状态有关,与过程的路径无关的性质,称为体系的状态性质,所以内能是体系的状态性质。

一个体系的内能只为其状态所决定,而体系的某一状态取决于它所处的压力、温度和组成,因此,体系的内能也取决于体系所处的压力、温度和组成。若写成函数的形式,则有

$$U = f(P, T, n_i), \quad (i = a, b, \cdots, k).$$

其微分形式是

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=a}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T, P} dn_i. \quad (1-15)$$

即体系的内能是体系的温度、压力和成分的函数。

由上述可见,第一定律实际上是体系的能量转化定律。体系内能的变化,是以吸(或放)热和作功为代价的。对于地球化学体系也是这样,例如元素的迁移和富集、矿物的相变、共生组合的形成等等,它们都伴随着体系的吸热或放热、体系对环境或环境对体系之作功。因此,这些过程都必定改变体系的内能。一般说来,岩浆结晶作用是以降低体系的内能为代价的,变质再结晶过程是以增大体系的内能为代价的。

### 3. 热( $Q$ )和热焓( $H$ )

热并不是体系本身固有的性质,它是由于温度的不同而传递的能量。

热效应与温度的关系是

$$\delta Q = C dT, \quad (1-16)$$

式中  $C$  是热容。

热效应与压力的关系,可由第一定律

$$\delta Q = dU + PdV$$

导出,当恒压时,显然

$$\delta Q = dU + d(PV) = d(U + PV),$$

令  $U + PV = H$ , 则

$$\delta Q = dH. \quad (1-17)$$

式中  $H$  叫做热焓或焓,它是体系的性质。可见,热焓实际上是恒压下的热效应。因为有些地球化学过程常常在恒压下进行,所以在地球化学研究中焓有广泛的应用。已知晶格能就是在一定条件下晶体形成时的焓变。

定义:

$$C_v = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v, \quad (1-18)$$

式中  $C_v$  叫恒容热容,由第一定律得知,当  $dV = 0$  时(恒容时)  $dU = \delta Q$ , 所以

$$C_v = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v.$$

定义:

$$C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p, \quad (1-19)$$

式中  $C_p$  叫恒压热容。前已述及,恒压时  $\delta Q = dH$ , 所以

$$C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p.$$

地球化学中经常应用恒压热容。物质的恒压热容常随温度不同而不同,它与温度的关系可由实验确定,目前在热力学手册中载有各种物质  $C_p$  与  $T$  的经验关系式,其形式为:

$$C_p = a + bT \times 10^{-3} - cT^{-2} \times 10^5. \quad (1-20)$$

式中  $a$ ,  $b$  和  $c$  为常数。

以下看化学反应的焓变。

标准条件下(1 大气压,298K)反应的焓变为

$$\Delta H_{298, \text{反应}}^0 = \sum \nu_{\text{产物}} \Delta H_{298, \text{产物}}^0 - \sum \nu_{\text{反应物}} \Delta H_{298, \text{反应物}}^0. \quad (1-21)$$

式中  $\nu$  是计量系数;  $\Delta H_{298}^0$  是物质的标准焓,它可从热力学手册中查到。

若反应过程中温度发生变化,例如从 298K 变到  $T$  K, 这时反应的焓变可用下列方法计算:

若压力不变时,由式 (1-19) 得  $dH = C_p dT$ , 或写作  $d\Delta H = \Delta C_p dT$ , 从 298K 到  $T$  K 积分此式得到

$$\Delta H_T^0, \text{反应} = \Delta H_{298}^0, \text{反应} + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (1-22)$$

式中

$$\Delta C_p = C_{p,产物} - C_{p,反应物} = \Delta a + \Delta bT \times 10^{-3} - \Delta cT^{-2} \times 10^5 \quad (1-23)$$

可令  $\Delta \bar{C}_p$  代替  $\Delta C_p$ ,  $\Delta \bar{C}_p$  叫平均热容变化,它与温度无关。

以下再看反应过程中压力变化时的情况,这时可由定义

$$H = U + PV$$

微分得到

$$dH = dU + PdV + VdP.$$

而由热力学第一定律知

$$dU = \delta Q - PdV,$$

代入上式,则得

$$dH = \delta Q - PdV + PdV + VdP = \delta Q + VdP. \quad (1-24)$$

## 4. 熵 (S)

已知一体系中所发生的自发过程都是不可逆过程,而可逆过程只是一种极限情况,但实际过程可或多或少地趋近这个极限,这就意味着各种过程的不可逆程度不一样。因此就希望有一种方法能判断过程的不可逆程度。

由热力学第一定律知,热和功是可互相转化的。一般说来,功可全变为热,而热却不能全变为功,它有一部分还用于内能的变化。但当可逆过程时,即进行了一个不留任何后果的过程时,显然这时内能变化应为零,也就是说,这时热可全变为功。这就是极限情况。因为过程总是在一定温度下进行的,所以就用过程的热效应与过程进行时的温度之比定义出一个新函数,就用这个新函数来判断过程的不可逆程度。这个新函数就叫做熵,记作  $S$ 。若令可逆过程时

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (1-25)$$

显然不可逆过程时,熵变  $dS$  与  $\delta Q/T$  不相等,因为有一部分热还用于内能变化,所以不可逆过程时

$$dS > \frac{\delta Q}{T}. \quad (1-26)$$

对于孤立体系,因  $\delta Q = 0$ , 于是

$$dS \geq 0 \quad \left( \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array} \right). \quad (1-27)$$

这就是热力学第二定律的数学表达式。其物理意义是:在孤立体系中,过程进行时,熵只会增加,不会减小;当体系平衡时,熵变为零。因此,熵变也是体系平衡程度的度量。

体系的熵是体系重要的热力学性质,热力学手册中载有各种物质在标准条件下的生成熵值,它是绝对零度时熵为零得到的标准条件下的绝对熵值。

以下介绍熵变的具体计算方法。

熵与温度的关系

因  $\delta Q_v = C_v dT$  和  $\delta Q_p = C_p dT$  ( $Q_v$  和  $Q_p$  分别是恒容热效应和恒压热效应)。则对于一可逆过程,由式 (1-25) 得

$$dS_v = \frac{C_v dT}{T}, \quad dS_p = \frac{C_p dT}{T},$$

若  $C_v$  和  $C_p$  是常数, 积分此两式, 得到

$$\Delta S_v = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (1-28)$$

$$\Delta S_p = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1-29)$$

式中  $\Delta S_v$  和  $\Delta S_p$  分别是恒容熵变和恒压熵变;  $T_2$  是终态温度;  $T_1$  是始态温度。

若  $C_v$ ,  $C_p$  不是常数, 它们也随温度变化, 则应将它们与温度的关系代入前式积分之。

### 熵与体积的关系

对于第一定律

$$dU = \delta Q - PdV,$$

当可逆过程时, 因

$$\delta Q = TdS,$$

则得

$$dU = TdS - PdV. \quad (1-30)$$

式 (1-30) 可写作

$$P = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T.$$

关于  $T$  微分此式, 得

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V &= \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V - \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]_V \\ &= \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + T \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V - \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]_V. \end{aligned}$$

而

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V = \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T = \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{C_v}{T} \right) \right]_T = \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T,$$

可见前式后两项相同, 故得

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (1-31)$$

即恒温时熵对体积的变化率等于恒容时压力对温度的变化率。

### 熵与压力的关系

由  $H = U + PV$  微分得

$$dH = dU + PdV + VdP.$$

将式 (1-30) 代入此式, 得

---

1) 由  $dS = C_v \frac{dT}{T}$ , 得  $\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_v}{T}$ ; 2) 由  $dV = 0$  时,  $dU = dQ = C_v dT$ , 得  $C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ .

$$dH = TdS + VdP.$$

两边各除以  $dP$ , 得

$$V = -T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T.$$

再恒压时关于  $T$  微分此式, 有

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &= - \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T T \right]_P + \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right]_P \\ &= - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T - T \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \right]_P + \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right]_P. \end{aligned}$$

引用式 (1-29) 的微分形式

$$dS_p = C_p dT/T \quad \text{或} \quad dS_p/dT = C_p/T,$$

得

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \right]_P = \left[ \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \right]_T = \left[ \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{C_p}{T} \right) \right]_T.$$

而  $dH = C_p dT$ ,  $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$ , 所以

$$\left[ \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{C_p}{T} \right) \right]_T = \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial}{\partial P} C_p \right] = \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \right]_T = \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right]_P,$$

于是

$$T \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \right]_P = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right]_P,$$

故

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (1-32)$$

即恒温时熵对压力的变化率, 等于加负号的恒压时体积对温度的变化率。

### 化学反应的熵变

标准条件下化学反应的熵变等于反应产物标准生成熵之和减去反应物标准生成熵之和, 即

$$\Delta S_{298, \text{反应}}^0 = \sum \nu_{\text{产物}} S_{298, \text{生成熵(产物)}}^0 - \sum \nu_{\text{反应物}} S_{298, \text{生成熵(反应物)}}^0.$$

式中  $\nu$  是计量系数。当反应过程中有温度变化时, 则由

$$d\Delta S = \frac{\Delta C_p dT}{T}$$

积分, 得

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T},$$

由此式计算有温度变化时的化学反应的熵变。式中  $\Delta S_T^0$  是温度  $T$  时的熵变。

## 5. 吉布斯自由能 ( $G$ ) 和化学势 ( $\mu$ )

过程进行时熵增大是指孤立体系, 而地球化学中很少把所研究的体系处理作孤立体

系,因此,用熵判据来研究地球化学过程很不方便,而常用自由能判据。

已知恒压时  $\delta Q = dH$ , 由式(1-26)知,恒温恒压时不可逆过程下  $dH/T$  与  $dS$  之间必有一差数,此差数就是未变为功的那一部分热,其取名为吉布斯自由能,简称自由能,以  $G$  表示之,则

$$dG = dH - TdS, \quad (1-33)$$

或

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1-34)$$

由上述可见,自由能的定义为

$$G = H - TS = U + PV - TS.$$

因为越接近可逆过程,  $dH$  与  $TdS$  之间差值越小,极限时,即可逆过程时,  $dH = TdS$ , 于是这时

$$dG = 0. \quad (1-35)$$

又,因不可逆过程时  $dH < TdS$  [见式(1-26)], 因此,由式(1-33)可见不可逆过程时

$$dG < 0. \quad (1-36)$$

这就是说,当过程进行时,体系的自由能要减小;体系平衡时,自由能不变。将式(1-35)和(1-36)合起来,则得到自由能判据

$$dG \leq 0 \quad \left( \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array} \right).$$

自由能是重要的热力学函数,热力学手册中载有各种物质标准条件下的  $\Delta G_{99}^{\circ}$  值。而不少地球化学过程并不是在标准条件下进行的,这就需要计算其他条件下的自由能变化。

温度压力均改变时的自由能变化

由定义  $G = U + PV - TS$ , 取其微分,得

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT.$$

而  $dU = \delta Q - PdV$ , 可逆变化时  $\delta Q = TdS$ , 于是

$$dU = TdS - PdV.$$

将其代入上式,得

$$dG = -SdT + VdP \quad (1-37)$$

或

$$d\Delta G = -\Delta SdT + \Delta VdP. \quad (1-38)$$

恒温过程的自由能变化

由式(1-38)立得

$$d\Delta G = \Delta VdP \quad (1-39)$$

或

$$\Delta G^P = \Delta G^{P_0} + \int_{P_0}^P \Delta VdP. \quad (1-40)$$

对于固体,因其体积变化很小,常取体积变化 ( $\Delta V$ ) 独立于压力,这样,式(1-40)积



分成

$$\Delta G^P = \Delta G^{P_0} + \Delta V(P - P_0). \quad (1-41)$$

对于理想气体,因  $PV = RT$ , 可写作  $V = RT/P$ , 由式(1-40)可得

$$\Delta G^P = \Delta G^{P_0} + RT \ln \frac{P}{P_0}. \quad (1-42)$$

(设  $P_0$  时  $V_0 = 0$ , 例如一化学反应, 在反应未进行时, 无气体放出, 这时  $V_0 = 0$ ).

恒温过程的自由能变化还可取定义  $G = H - TS$  的微分得到, 即

$$dG = dH - TdS$$

或

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1-43)$$

此式常用来计算在一定温度下过程的自由能变化。

恒压过程的自由能变化

由式(1-38)立得

$$d\Delta G = -\Delta SdT$$

或

$$\Delta G_T = \Delta G_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta SdT. \quad (1-44)$$

对于可逆过程, 式中的  $\Delta S$  可由式(1-29)计算。

化学反应的自由能变化

若一化学反应在标准条件下进行, 则反应的自由能变化由下式计算:

$$\Delta G_{298}^0_{\text{反应}} = \sum \nu_{\text{产物}} \Delta G_{298}^0_{\text{生成自由能(产物)}} - \sum \nu_{\text{反应物}} \Delta G_{298}^0_{\text{生成自由能(反应物)}}.$$

若反应伴随温度变化, 则自由能变化由式(1-44)计算; 若反应伴随压力变化, 则自由能变化由式(1-42)计算; 若反应在指定温度下进行, 则自由能变化由式(1-43)计算, 即

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0.$$

此为当  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  为常数时的计算公式。若  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  随温度不同而不同, 则需以温度  $T$  时的  $\Delta H_T$ ,  $\Delta S_T$  代替式中标准条件下的值。

开放体系的自由能和化学势

以上的自由能公式, 均不包括与体系物质质量有关的项, 这是因为设想体系物质的量是不变的。但对于开放体系, 除了热交换外, 还有物质交换, 即体系的量也要发生变化。因此, 这时在所有扩度变数的计算中都要加上由于物质量的变化而有的贡献。例如内能, 在第一定律的表达式中还应包括因物质交换产生的对内能的贡献。如果以  $\mu_i$  表示交换了 1 个单位的物质  $i$  对内能的贡献, 交换的量以  $dn_i$  表示, 则第  $i$  物质对内能的贡献应是  $\mu_i dn_i$ , 若体系由  $k$  种物质组成, 各种物质都与环境进行交换, 则因这些物质的交换产生的对内能的总贡献是  $\sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$ 。于是, 第一定律的表达式应写成

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i.$$