

海水热力学

——熵，体积，膨胀系数，压缩系数

J·V·莱耶德克尔斯著

海洋出版社

85
944

海水热力学

——熵, 体积, 膨胀系数, 压缩系数

J·V·莱耶德克斯 著

崔清晨 戴望镠 译

余宙文 校

海洋出版社

1981·北京

内 容 简 介

本书把海水看作是一种多组分电解质溶液,应用热力学的一般原理讨论海水中水与各种电解质的相互作用和变化规律,以揭示海水中所发生的化学过程的实质。全书(共分两册)非常详细地论述了海水中各组分——水和电解质的所有偏克分子量。在第一册中,前二章概述了热力学和数学方面的一些必要的基础知识,以后各章论述了熵、体积、膨胀系数和压缩系数;在第二册中将论述自由能、焓和比热。

本书可为从事海洋化学和电解质溶液方面研究的科技人员及大专院校师生了解和研究有关问题时参考。

J. V. Leyendekkers

THERMODYNAMICS OF SEAWATER

PART 1

Entropy, Volume, Expansibility, Compressibility

Marcel Dekker Inc. 1976

海 水 热 力 学

——熵, 体积, 膨胀系数, 压缩系数

J·V·莱耶德克尔斯 著

崔清晨 戴望镠 译

余宙文 校

*

海洋出版社出版

北京东长安街31号

国防科委印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1981年1月第一版 开本: 787×1092¹/₁₆

1981年1月第一次印刷 印张: 17¹/₄

字数: 430000 印数: 1000

统一书号: 13193·0051 定价: 2.70元

译 者 的 话

近年来海洋科学得到了蓬勃的发展,并取得很大的进步。海洋化学是海洋科学中一门正在兴起的独立学科。目前它已经形成了若干重要的分支,例如海洋物理化学、海洋无机化学、海洋分析化学、海洋环境化学和海洋资源化学等等。这些重要的分支从不同的方面阐述海洋环境中化学物质及其相互作用和变化的规律。它们的共同基础就是海水的基本物质组成及其相互作用。《海水热力学》正是用一般的热力学原理定量地讨论海洋的主体——海水的各基本组分(水和各种电解质)的相互作用和变化规律的一本专著。决定海洋化学过程的重大因素就是温度、压力、组成、体积和能量这些主要变量之间的相互关系,海水热力学用相当简单的数学方法十分精确地确定了这些关系。因此整个海洋化学领域中的理论和技术知识无不直接或间接地与其发生关系。海水热力学是海洋化学中最基本的知识领域,是深入了解和掌握海洋中化学过程实质的基础。在这样的意义上,我们将此书译成中文,以供我国海洋化学工作者参考。

在这部理论专著中,作者本人不是简单地概括文献资料,而是对已发表过的工作作了一定的选择,并提出了新的理论和概念。实际上,书中有很大一部分就是作者自己的工作。除此而外,本书还列入了其他一些著名的海水热力学专家,例如米勒罗的工作。书中概括了海水热力学这个领域的基本问题,能使读者对这一知识领域的发展概况有清晰的了解。

本书翻译过程中发现的原书中的错误和不足之处已由译校者作了订正,有的已加了译注。我们的翻译水平有限,错误和疏漏之处必定很多,希广大读者批评指正,译者不胜感射。

本书第一、二两章由戴望缪同志负责翻译,其余部分由崔清晨同志负责,余宙文同志审校了全书。

译 者

1979年10月,于青岛

前 言

海水是一种溶液，这就意味着它是一个很复杂的体系，为了对它进行充分的研究，需要数学物理许多分支的知识，即统计力学、静电学、流体力学和热力学的知识。这部专著（分1, 2两册）是论述后一个分支的，并在描述海水溶液性质方面作出了有价值的贡献。作者不是简单地概括文献资料，而是对已发表的工作作了有鉴别的选择，并提出了新的理论和概念。那些对这个课题曾作出重要贡献的人们认为，作者有能力作到这一点。

早期海洋科学家把海洋看作简单的无机溶液。但由于分析化学家为完成表面上看来很简单的定量测定而遇到了极大的困难，这种观念很快就被排除了。将近一个世纪以后，尽管积累了大量的资料，但仍很少注意把海水作为独特的溶液来进行仔细的研究。因缺乏权威性和启发性的著作，对海水的研究和理解仍困难重重。为比较地球上不同区域的水，盐度是一个很重要的量。但是，甚至对盐度这个基本概念的理解亦如此缺乏，以致政府觉得有必要主办海洋化学家专门工作组，以便获得考察全球各水团的热力学理论基础。尚待研究的问题是很多的。海水样品中将近97%的质量是水，对液体水的研究仍以很大的热情在继续进行。甚至现在还没有一个众所公认的液体水模型。况且含量很少的溶质会使这液体成为多组分的电解质溶液。对这类溶液长期以来难以处理，更谈不上建立一个精确的理论。但是，近几年来取得了许多进展，现在预言各海水组分的化学势是完全能作到的。把平衡体系的所有测量简化为测量这个单一的热力学函数，这是一个重大的成就。海水各组分的化学势、以及它随温度和压力的变化，是本著作的基础。

看来，不必要详细指出了解海水溶液热力学性质的重要性，更不必指出熟悉普通物理化学性质的重要性。事实上，决定所有海洋过程的重大因素就是温度、压力、组成和体积这些主变量之间的相互关系。热力学用相当简单的数学方程十分精确地确定了这些关系。各种热力学性质的实际观察值与计算值之间的符合与否，最能检验实验数据和理论假定的可靠性。

主要溶质在海水中的作用，就其改变水的性质方面，已被很好地阐明。与物理化学变化一样，这种水性质的变更从生物学方面来看也是重要的。在海水和纯水的性质之间，显示出许多令人感兴趣的关系。不仅在本书所讨论的专门领域内，而且在只有着共同的海洋学基础，但几乎与海水热力学无关的其它领域内，还有许多问题尚待进一步研究。

G. F. 霍姆夫利

联合国教科文组织政府间海洋学委员会主席 巴黎

目 录

译者的话

前言

第1章 基础知识: 某些热力学概念和方程	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 热力学定律	(1)
1.3 可逆过程与平衡	(4)
1.4 溶液	(6)
1.5 化学势	(8)
1.6 化学势的微商	(10)
1.7 一般偏克分子方程	(11)
1.8 组成不变的溶液 (内平衡体系) 的某些有用的热力学关系式	(15)
1.9 平衡常数和标准态	(17)
1.10 海水溶液	(22)
参考文献	(26)
第2章 几点数学注解	(28)
2.1 引言	(28)
2.2 偏微分	(28)
2.3 全微分	(30)
2.4 用数字模拟计算机系统求解微分方程	(31)
2.5 单位	(32)
参考文献	(33)
第3章 熵	(34)
3.1 引言	(34)
3.2 平衡条件下的熵交换	(34)
3.3 熵随温度的变化	(34)
3.4 纯物质的绝对熵	(35)
3.5 熵随压力的变化	(37)
3.6 电解质溶液	(38)
3.7 二元溶液	(38)
3.8 电解质偏克分子熵的计算	(50)
3.9 与标准偏克分子熵 (spme) 的相关关系	(56)
3.10 二元溶液中海水组分的偏克分子熵 (pme)	(58)
3.11 海水的熵: 海水中的水和海水中的溶质的熵	(60)
3.12 压力对纯水熵的影响	(62)
3.13 熵随压力的变化	(64)
3.14 海水中的水	(71)
参考文献	(78)

附录3	(81)
附录3 参考文献	(90)
第4章 偏克分子体积: 化学势对压力的微商	(92)
4.1 基本方程	(92)
4.2 表观克分子体积 (amv)	(93)
4.3 多组分溶液	(99)
4.4 海水溶液	(105)
4.5 离子的偏克分子体积	(114)
4.6 海盐	(123)
4.7 海水中水的表观比容 (asv) 和偏克分子体积	(133)
参考文献	(137)
附录4	(140)
附录4 参考文献	(146)
第5章 膨胀系数: 偏克分子体积对温度的微商	(147)
5.1 基本方程	(147)
5.2 离子的偏克分子膨胀系数	(149)
5.3 任意温度下海水中各种盐的偏克分子体积的计算	(149)
5.4 海水溶液	(153)
5.5 0—30℃范围内海盐的平均偏克分子体积	(154)
5.6 海盐的平均偏克分子膨胀系数和平均表观克分子膨胀系数	(157)
5.7 水和海水的热膨胀	(164)
参考文献	(175)
附录5	(177)
附录5 参考文献	(180)
第6章 压缩系数: 偏克分子体积对压力的微商	(181)
6.1 基本方程式	(181)
6.2 二元溶液	(183)
6.3 泰特方程与泰特-吉布森方程	(192)
6.4 由体积压缩数据估算偏克分子体积随压力的变化	(201)
6.5 压力直到1000巴时海盐的偏克分子体积	(204)
6.6 由声速的测定结果求压缩系数	(208)
6.7 水的等温压缩系数	(213)
6.8 海水的等温压缩系数	(233)
6.9 海盐的平均表观克分子压缩系数	(239)
6.10 海盐的平均偏克分子压缩系数	(241)
6.11 海水中电解质的偏克分子压缩系数	(246)
6.12 光学性质和压缩系数	(249)
参考文献	(261)
附录6	(267)
附录6 参考文献	(271)

第1章 基础知识:某些热力学概念和方程

1.1 引言

这部专著的目的是系统地讨论海水（把它看作是一种多组分电解质溶液）热力学。为此全书（分两册）相当详细地论述了海水各组分（水和主要电解质）的所有偏克分子量。在第一册有熵、体积、膨胀系数、压缩系数，在第二册有自由能、焓、比热。为完整起见，许多其它电解质的资料也被包括进来。这就可以对各种有用的可比较的趋势作出解释，从而为“盐污染”研究提供资料。

通常把海水看作是一种独特的溶液，它的各组分具有固定的相对组成。实际上，按此固定组成配制的“人工海水”非常接近于大洋中真实的海水。即使不是这样，海水热力学的系统描述也显然只能基于这样一种理想溶液才有可能。组成变动的问题已被预料到，而且通过对所概述的原理和方程作简单的推广就能得到解决。这是因为，我们以一般性方法讨论了海水各个别组分在多组分电解质溶液中的特性，并参照了这些个别组分在它们各自相应的二元溶液（此二元溶液的离子强度与多组分电解质溶液的离子强度相同）中的特性。

热力学基本上是一门实验科学，这就是它如此有用的主要原因。完全没有必要为了能应用热力学方程而去弄懂热力学中的“抽象”概念。这些方程是众所公认的，它们涉及大家所熟悉的物理量，如压力、温度、体积，能量以及溶液组成。热力学提供了这些物理量以及它们的导数之间的一些有用的关系式。因为有些量比另一些量容易测量，因此热力学使实验者有可能选用较为简单而又较精确的实验方法。例如，即使是最精确的实验数据，也会被微分运算严重地损害，而采用导出量本身的实验数据常常是合宜的。拉森（Larson, 1970）在一次通信中给出这方面的一个好例子，这封信是关于水解离温度和解离热之间的函数关系的（参看第3章3.75节）。毫无疑问，随后的几章中，特别是第6章，将使读者逐渐明白热力学在这方面的作用。

本章简要地概述热力学的一些基础知识。这是为了要说明在一般情况下海水各特征量所能适合的场所。更详细的，或不作仔细选择（强调溶液）的叙述，被认为是超出本书范围的。作为进一步阅读用，在本章末尾列出一些一般参考资料。第2章给出某些数学指导（对需要者而言），并列有所用到的单位。

1.2 热力学定律

下面按照麦格拉申（McGlashan, 1966）叙述的方式来概述热力学诸定律。对一些常用的量，如焓、功函及吉布斯自由能作了若干注释。依靠数学方程来概述热力学概念，这种作法看来是最实用的。

热力学中最突出的基本物理量是温度（类同质量、长度、时间、电流），它指出了热转移

的方向。这种从一个体系向另一个体系的热量转移，会改变两个体系各自的能量。对一体系做功也将改变这体系的能量（根据或许是大家更为熟悉的能量守恒定律）。**热力学第一定律**正是包括温度效应在内的、推广了的能量守恒定律。因此，体系内能的变化由下式给出：

$$\Delta U = w + q \quad (1.2.1)$$

式中 w 是对体系所作的功， q 是体系吸收的热量。附加量 q 可用计温法和量热法从实验中测得。在量热法中，温度的变化和功的量值是可测的，而第一定律，即方程 1.2.1 用来计算内能的变化。测量的只是内能变化，而确定内能的绝对值是作不到的。量 w 和 q 不是描述体系性质的物理量，而是由给定的变化途径所确定的。这就是说， w 和 q 的数值与过程进行的途径有关。但是，它们的和 (ΔU) 是由体系的始、末态唯一确定的。

当功是反抗外压的膨胀功，而且在膨胀过程中体系既不吸收热量也不释放热量时，这个过程就是绝热过程，即

$$\Delta U = w = - \int_{V_A}^{V_B} P dV$$

式中 V_A 和 V_B 是体系的初态体积和末态体积， P 是外压。

方程 1.2.1 的另一极端情况是 $w = 0$ ，即

$$\Delta U = q$$

这里环境对体系不作功（例如，在体积固定的量热器中发生的化学反应）。

第二定律：具有均匀强度性质（例如，密度、比容、温度）的体系称为一相。例如具有相同温度、密度、介电常数等性质的海水体就是一相。从其底部到表面有一种或几种强度性质连续变化的海水柱，可看作为不同相的垂直堆积。

假如所作的功只有 (PV) 功，即体积功，那末对任意相，第二定律可表达为

$$dU = -PdV + Td\mathcal{S} + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.2.2)$$

（如果有其它形式的功，在方程 1.2.2 的右端要加上相应的机电项 $x dz$ ；例如对可逆的静电功，要加一项 $(\delta U / \delta e) de$ ， e 代表电荷；在界面面积 A_s 增大的情况下，要加上一项 (σdA_s) ，其中 σ 是表面张力）

在方程 1.2.2 中， T 代表热力学温度， $\mathcal{S}$ 代表熵（在字母 S 上加一杠，是为了把熵与盐度区别开，后者将由字母 S 来标志）。 μ_i ， n_i 分别代表 i 类物质的化学势和克分子数。求和遍及体系中所有物质。压力 P ，体积 V 这些常见的量，由通常的力学方法来测量，而 n_i 由一般化学方法来测量。 $\mathcal{S}$ 和 μ 将在随后的章节中讨论。包括温度 T 在内，这些量全都独立地由方程 1.2.2 所确定，因为，从这个方程可以通过适当的实验途径导出测量这些量中任一个量的方法。熵变或化学势差可由计温法、量热法或机电测量导出。温度 T 可用气体温度计测量（这种温度计采用理想热力学物质，即极低压力下的气体）。

焓 H 、功函或赫姆霍兹 (Helmholtz) 函数 A 、自由能或吉布斯 (Gibbs) 自由能 G 的定义分别为：

$$H = U + PV \quad (1.2.3)$$

$$A = U - T\mathcal{S} \quad (1.2.4)$$

$$G = U - T\mathcal{S} + PV = H - T\mathcal{S} \quad (1.2.5)$$

从上可知， G 和 A 之间与 H 和 U 之间有相同的关系。利用这些量可以把基本方程 1.2.2 化为

更适宜的形式。

焓 H ：在许多量热过程中，不是体系的体积保持不变，而是压力保持不变。如果所作的功只有体积功 ΔV ，则从方程 1.2.1 可得

$$\Delta U = q - PdV$$

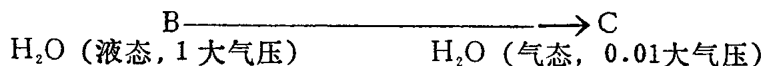
或

$$q = (U_c + PV_c) - (U_B + PV_B) \quad (1.2.3a)$$

式中 B 和 C 表示初态和末态。把方程 1.2.3 代入上式，则得

$$q = H_c - H_B = \Delta H$$

既然焓 H 的变化量很容易被测出，就不去求它的绝对量值。虽然，在恒压量热器的情况下， ΔH 与 q 是相等的，但当过程包含压力变化的时候，二者很自然就不会相等了。如对过程，



ΔH 为

$$\Delta H = (U_c + P_c V_c) - (U_B + P_B V_B) \quad (1.2.3b)$$

从上式可以看出， ΔH 的量值只决定于过程的初态与末态，而与过程沿怎样的途径进行无关。

在处理一些流动过程时，焓是一重要的量。焦耳-汤姆森 (Joule-Thomson) 系数就是从流动过程的实验中推导出来的。这个过程的特点是 $\Delta H = 0$ 。

功函 A ：符号 A 来自德文字 *Arbeit* (功)。虽然，大多数实验是在恒温或恒压的条件下进行的，因而 H 和 G 一般来说比 U 和 A 较为常用，但是有时，把体系看作是处在恒温恒容的条件下是有意义的，此时要用到功函 A 这一物理量。在一个不产生熵的可逆恒温的过程中，对体系必须作的功等于体系功函 A 的增值。如果一封闭体系在恒温条件下经历一状态变化，那末 A 的变化，即 ΔA 就可用来衡量体系可能作的最大功。在实际的等温过程中，由于存在摩擦和其它耗能过程，体系所作的功要比在可逆恒温过程中少些。因而，此时 ΔA 可用来衡量最大效率。 A 是描述体系状态性质的物理量，而与体系的历史无关。

自由能 G ：压力保持为 1 大气压时，体系克服这恒压所作的功等于 $P\Delta V$ ， ΔV 是体系体积变化。当过程在恒压条件下进行时，不管这个过程是否可逆，这项功总是存在的。因此，一般来说，经历状态变化的体系所能作的最大功，由于这项膨胀功的存在，要小于总最大功 $-\Delta A$ 。这就是说，一体系所作的净功 $-w'$ ，是体系所作的总功减去这项膨胀功。 w' 与体系自由能的关系为

$$-w' = -\Delta G = G_B - G_C \quad (1.2.5a)$$

式中 B 代表初态， C 代表末态。因此，在任何一个恒温恒压的过程中， $G_B - G_C$ 代表从这个过程中所能得到的、不包括膨胀功在内的最大功。 G 之所以被称为自由能，就是这个缘故。 G 和 A ，或更确切地说，这两个量的克分子值或偏克分子值，时常被称为热力学势。这是类比力学中的术语而引入的。正如上面已指出的， G 与 A 之间和 H 与 U 之间有相同的关系。

利用这些新定义的量，可以把方程 1.2.2 改写为如下使用起来比较便利的方程：

$$dH = VdP + TdS + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.2.3c)$$

$$dA = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.2.4a)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.2.5b)$$

任一体系可以看作是由一个相或多个相组成的。这个体系可能处在内平衡状态，也可能处在非内平衡状态。对于单相体系，使它处在非内平衡的唯一原因，是在这个单相中自发地发生着化学反应。当内能 U 与体积 V 保持不变时，体系的熵 S 或增加(体系处于非平衡状态)，或保持不变(体系处在平衡状态)。用数学语言来表达即为

$$dS (= \sum dS) \geq 0 \quad (U, V \text{ 为常数}) \quad (1.2.2a)$$

这个条件是第二定律的完备表述。显然，由于不可逆过程的存在，熵这个概念是必要的。

方程(1.2.2)描述一个体系的任意一相所应满足的条件，而方程(1.2.2a)决定整个体系在指定条件下的状态，这些方程与方程(1.2.1)合在一起概述了整个热力学的内容。其后的应用就是利用较简便的数学工具去推导一些有用的关系式。

根据方程(1.2.2a)，[参看方程(1.2.3c)，(1.2.4a)，(1.2.5b)]可以得到：

$$dS \geq 0 \quad (H \text{ 和 } P \text{ 为常数})$$

$$dA \leq 0 \quad (T \text{ 和 } V \text{ 为常数})$$

$$dG \leq 0 \quad (T \text{ 和 } P \text{ 为常数})$$

第三定律：这个定律(也许，把这个定律看作是一个统计力学的结论，而不把其看作为热力学定律更为确切)已为大部分化学反应的数据提供了根据。这个定律的一个令人满意的表述通常为：如果在绝对零度时，把每一个处在某种结晶状态的元素的熵取为零，那末任何物质都具有有限的正熵。在绝对零度时，完整的结晶状物质的熵为零，其它物质的熵也可能为零。

这个原理在预计化学平衡常数(由 K 表示)，从而在预测化学反应的方向方面具有很大的价值。根据热力学的理论，可导出：

$$-RT \ln K(T, P^*) = \Delta H(T, P^*) - T \Delta S(T, P^*)$$

式中 $\Delta H, \Delta S$ 分别是在标准压力 P^* 和温度 T 下，当发生平衡反应时出现的焓变和熵变。 ΔH 能直接测量，或间接地从量热中测得。任何物质的熵差 $S(T, P^*) - S(T \rightarrow 0)$ 是可以测量的。其方法是，用量热法测出该物质的热容以及它在下述转变过程中的焓增量，即从极低温下的固态(通常约为 $10^\circ K$)经任一变化转变为温度为 T ，压力为 P^* 的液态或气态。其后经简单运算就可得出 $\Delta S(T, P^*) - \Delta S(T \rightarrow 0)$ 的值。第三定律给出了 $\Delta S(T \rightarrow 0)$ 的值，因而 $\Delta S(T, P^*)$ ，以致 K 就可计算出来。

1.3 可逆过程与平衡

本书给出的大部分公式将用于平衡体系。如将要看到的，这就有可能把有关海水性质的许多资料加以分类编目。所以，平衡概念是很重要的概念。实际上，在实验室、甚至在条件可控的现场所作的许多测量都是以它为基础的。如蒸汽压降低、冰点降低、沸点升高、溶解度、比热、焓、表面张力及伽法尼电池的电动势等性质(还可以说出几个)都是由对平衡体系所作的测量而得出的。相反，如粘滞性，扩散，电导等性质都是从对非平衡体系所作的测量中求得的。

应当指出，封闭体系是指物质不能越过它的界面而转移的体系，而它的能量可与外界交

换。而开敞体系的物质和能量都可以与外界交换。

第二定律的第二部分，即方程1.2.2a给出了可逆性或平衡的判据。当体系总熵变化为零时，过程是可逆的。否则熵变就大于零。在可逆过程中，熵是可以变动的，但是只有熵的转移，而没有熵的产生。换句话说，在可逆过程中，任一体系的熵变和可逆过程中所涉及的另一体系的熵变大小相等、符号相反。对任一可逆过程，体系或体系某部分的熵增加值，等于它所吸收的热量除以绝对温度，即

$$d\mathcal{S} = \frac{\delta q_{\text{可逆}}}{T} \quad (1.3.1)$$

(熵与热容具有相同的量纲，其单位可用卡/度来表示)。

对一个不可逆的过程，由它产生的熵必须计入体系的熵变，以致该体系熵的增量 $d\mathcal{S}$ 必定包括 $\delta q_{\text{可逆}}/T$ (由外界转移给体系的熵) 和 $d\mathcal{S}_{\text{不可逆}}$ ，即

$$d\mathcal{S} = \frac{\delta q_{\text{可逆}}}{T} + d\mathcal{S}_{\text{不可逆}} \quad (1.3.2)$$

这就是说，经历不可逆过程的体系，其熵的增量是由其它体系转移而来的熵与该体系内不可逆过程产生的熵之和。对平衡过程，方程 (1.3.2) 中的最后一项缩减为零，从而得到方程 (1.3.1)。

作为一个不可逆过程的例子，我们考虑热量 δq 从物体 1 流向温度较低的物体 2，这时熵的净增加量是：

$$d\mathcal{S}_{\text{不可逆}} = \delta q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.3.3)$$

当 T_1, T_2 互相趋近时，也就是这过程趋近于平衡时， $d\mathcal{S}_{\text{不可逆}}$ 趋向于零。或者说，当处在不同温度下的两体系有热量交换时，两体系的温差越小，则过程越接近于可逆过程。即使这熵的净增量不能为零，但它与 $\delta q_{\text{可逆}}/T$ 相比可忽略不计，那末这过程就可认为是可逆的。当一体系的温度上升无限小量 dT 时，若此体系的热容为 C (不管温度升高是如何产生的)，则有：

$$\delta q_{\text{可逆}} = C dT$$

由方程1.3.1

$$d\mathcal{S} = C \left(\frac{dT}{T} \right)$$

如果在恒容条件下进行加热，那末就有：

$$d\mathcal{S} = C_v \frac{dT}{T} = C_v d \ln T \quad (1.3.4)$$

或

$$\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial T} \right)_v = \frac{C_v}{T} \quad (1.3.4a)$$

如果在恒压下加热，则有：

$$d\mathcal{S} = C_p \frac{dT}{T} = C_p d \ln T \quad (1.3.5)$$

或

$$\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (1.3.5a)$$

式中 C_V , C_P 分别代表恒容热容和恒压热容。

这样, 我们就可推导出,

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \quad (1.3.6)$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial P} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} \quad (1.3.7)$$

这些方程或许能给熵这个概念以更多的内容, 因为这些方程把熵与人们所熟悉的热、温度这类东西联系起来了。还可参看方程 (1.6.1), (1.8.2) 和 (1.8.6)。

在此不需要详细地去解释熵 (以及焓、自由能) 等热力学函数的深刻意义, 这一点留给统计力学专家们去作。他们可能说, 孤立物体自发地趋向平衡时, 其熵的增加只与这体系所拥有的独立本征状态数的增加有关。但是, 只有在三种情况下, 即同位素、理想气体的混和物, 或极低温下 (接近 0°K) 的晶体混合物 (McGlashan, 1966), 这个独立状态数才只与纯粹是空间的或几何上的混乱度有关。

通常, 熵表示混乱程度这一概念对许多“实际”体系不是很精确的。熵是不可逆程度的判据, 事实上, 正如已指出的, 熵这个概念之所以需要, 就是因为有不可逆过程存在。

本书中, 自由能和它的微商通常具有更基本的意义。正如上面已指出的, 为使状态产生一给定的等温变化, 要求所作的最小功 (除膨胀功外) 是由自由能的增量所决定的。但是, 在任何实际过程中, 要求作更多的功。同样, 除了膨胀功之外, 体系所能作的最大功由体系自由能的减少量决定。在一个实际的过程中, 体系只能提供较少的功。对于这样一个等温过程, 即过程中除膨胀功之外不存在其它形式的功, 则应有:

$$0 = dG + T dS_{\text{不可逆}} \quad (1.3.8)$$

因此, 一个导致熵产生的过程, 只有在体系自由能减少的条件下才能自发地发生。如果相应一状态变化, 没有自由能变化, 那末也就不可能有自发的变化发生, 因而变化前后的两个态将处于热力学平衡。

在一个可逆的过程中, 熵不能产生而只能被转移, 对于自由能也有与这个条件相对应的表述。在恒温、恒压的条件下, 在任一可逆过程中, 自由能可以从体系转移到外界环境, 但自由能不会消失。因此, 对一个可逆的过程, 若体系对其相邻的体系 (即外界环境) 做功, 则该体系自由能的减少量正好等于环境自由能的增加量 (被“储存”在环境中的功)。当一个导致熵产生的不可逆过程 (在恒温恒压的条件下) 发生时, 自由能将相应地减少。但是, 如果所讨论的体系所作的净功为零, 换句话说, 如果这体系除受恒压外, 不受其它外力作用, 那末净功为零, 即没有自由能转移。这样, 就恒温恒压条件下的任一过程而言, 平衡态由下式定义, 即

$$dG = 0 \quad (1.3.9)$$

所以, 就每一个可能的变化而言, 平衡的一般判据是: 在恒温恒压条件下, 在任一无限小的过程中, 自由能保持不变。

1.4 溶 液

上面的几节全面地概述了热力学内容。而本节着重注意的是海水, 它被看作是多种电解

质的混和水溶液。因此，从现在开始，将以可逆热力学过程（即所讨论的体系是处在平衡态的）为基础，着重讨论溶液的问题。

除非另有说明，一般认为溶液的容量性质（体积、质量、熵、自由能、焓等等）是由压力、温度和各组分的总量所确定的。因而，在相同的温度与压力下，盐度为35‰的1千克海水的体积、质量等与具有相同盐度的2千克海水的体积、质量等就不相同。

溶液中凡能独立变动的任一种物质，例如水或各种电解质，都称其为溶液的组分。离子

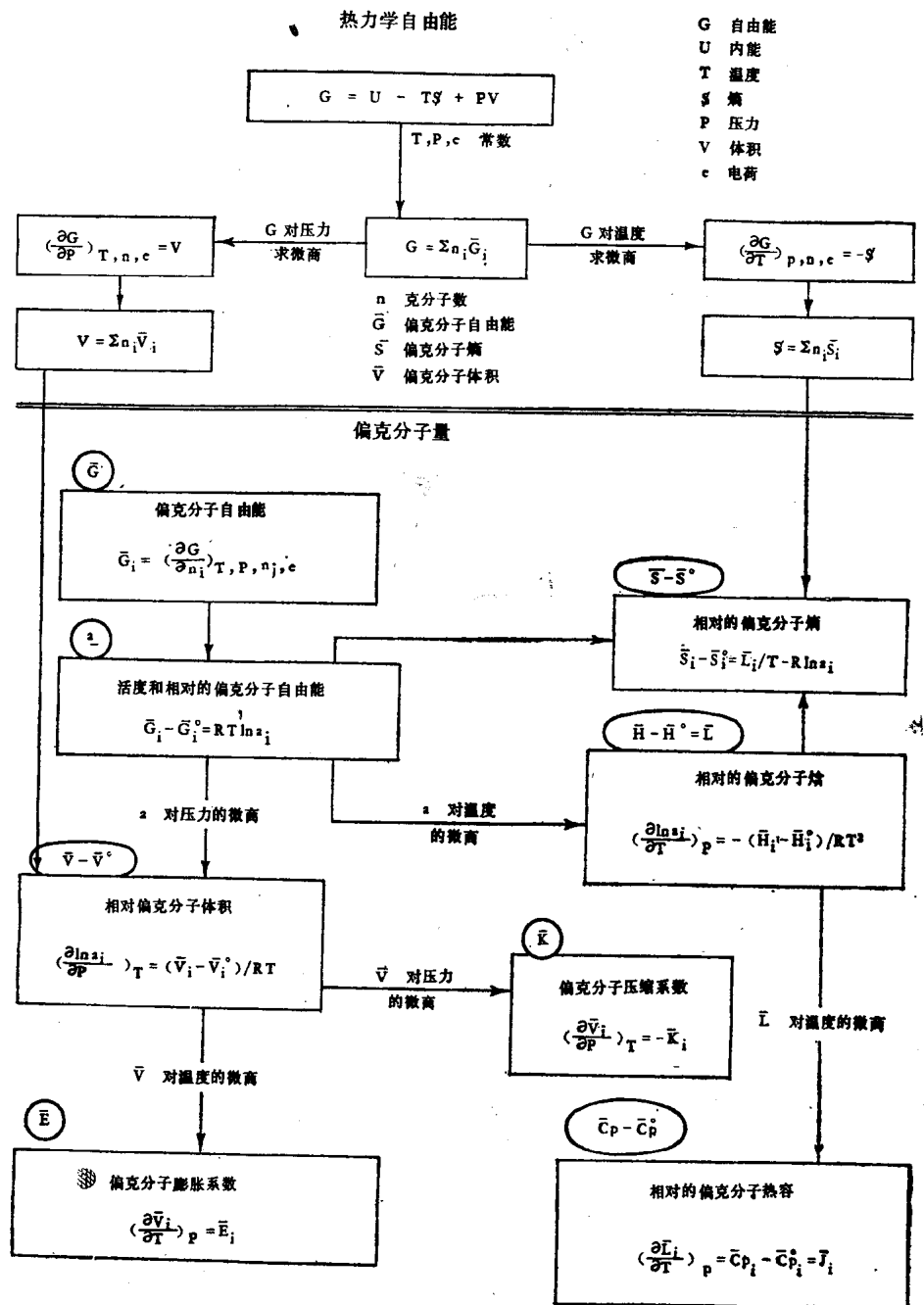


图1.1

不是组分，对这些不独立的实体称其为成分。例如，要增加溶液中的 Cl^- 离子（而不使溶液能量有很大增加），只有增加具有这种阴离子的盐分才能作到。

强度性质（密度、介电常数以及各种偏克分子量，参看5，6节）由压力、温度以及各组分的相对量（即组成）所决定。虽然我们不能独立地改变个别离子的浓度，但是可以使这些离子以不同的方式结合起来，以得到海水的各种不同的配方（参看表4.16，4.17）。只要给定配方中各种盐的克分子数相对于水克分子数保持不变，组成就是确定的。（通常，55.51克分子的水，即1千克水被取作相对值，因而各盐的克分子数就相当于它们的重量克分子浓度，或每千克水克分子数）。但是，在组成不变的条件下，由于选用不同的配方，各盐的克分子数是可以变动的，只要所选用的配方相当于海水的组成（即两者相应的各种离子具有相同的克分子数）。另外，组成变动时，盐度仍可保持不变。但盐度可用一组配方来定义，就是说，它可以变为一个合适的表示组成的量。在本书中可以见到，选用凯斯特（Kester）等人（1967）给出的配方是合适的。这一点在1.10节中讨论。

一般是在恒温恒压条件下研究溶液。在这种情况下，起关键性作用的量是偏克分子自由能，把它对压力和温度微分，就可以导出其它偏克分子量（体积、焓以及熵的偏克分子量）。然后进一步求微商就给出另一些偏克分子量，如热容、膨胀系数、压缩系数的偏克分子量（参看图1.1）。

在随后的几章中，将对这些量作详细的论述。但是，在此要对偏克分子自由能的特性作一简短的概述，并对其它偏克分子量作一般性推导。应当指出，带横杠的符号与偏克分子这个词，如偏克分子自由能 $\bar{G}_i$ 总是指在恒压恒温条件下的偏微商。

1.5 化 学 势

热能分布的概念是容易理解的。当一个体系的各个部分温度相同时，这个体系就处于热平衡。这是一个有别于第二定律熵判据（方程1.2.2a）的有效的局部判据，而熵判据则注重于复杂体系在总体上的变化。就热平衡而言，它预示，对体系内任意微小的热量流动，体系总熵变为零。

既然温度指出了传热的方向，就可以把它看作是热逃逸倾向的量度。就是说，如果一体系的两个部分具有不同的温度，并处在热接触状态，则热量将向温度较低的部分逃逸（或流动）。

同样的概念可以应用于物质在任一体系中的分布。如果每种物质在体系各处的逃逸倾向相同，那末平衡条件就存在。如果某种物质的逃逸倾向在体系的一个部分比在另一部分大，那末这种物质将向逃逸倾向小的部分移动。例如，若氯化钾溶液是过饱和的，那末溶液中氯化钾的逃逸倾向要大于固体氯化钾的逃逸倾向。但是，如果溶液是未饱和的，则溶液中氯化钾的逃逸倾向就比较小。当溶液正好饱和，两相中（固体和溶液）的逃逸倾向是相等的，因而该溶液处于平衡态。

给出物质（从一相到另一相，或从体系的一部分到另一部分）逃逸倾向的定量度量的是化学势。如果化学物质可自由地从一个地方移到另一地方，那末它将自发地移向化学势较低的状态。

当在一个相中只有一种组分时，例如水（液相），冰（固相）或水蒸汽（气相），则克分

子自由能 G 就代表化学势。但是，对于溶液，相应的量是偏克分子自由能。它是自由能对组分的克分子数的偏微商(温度、压力和其它组分的克分子数保持不变)。例如，在氯化钠水溶液(一种二元或二组分溶液，水加盐)中，两个组分的化学势 μ (或偏克分子自由能，记为 μ_{mfe})，由下面两式给出：

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \bar{G}_{\text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{P, T, n_{\text{NaCl}}} \quad (1.5.1)$$

$$\mu_{\text{NaCl}} = \bar{G}_{\text{NaCl}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{NaCl}}} \right)_{P, T, n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1.5.2)$$

式中 n 代表该组分的克分子数。 G 是溶液的总自由能，因此 G 的全微分(参看图1.1)是

$$\begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) dn_i \\ &= VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned}$$

它就是方程1.2.5b。恒温恒压时， dT 和 dP 为零，因而偏克分子自由能就是化学势，它决定化学物质转移的方向。

应指出，因为

$$dA = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.2.4a)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P} \quad (1.5.3)$$

所以，平衡时，在 T, V 保持不变的条件下， $dA = 0$ 。

这样，在恒压和恒容条件下，决定化学物质转移方向的，同样是化学势 μ_i 。

甚至在更为复杂的问题中，包括溶液处在离心力场或引力场的情况，偏克分子自由能仍是体系中任一种物质 i 的逃逸倾向的量度。换句话说，在整个体系中， $\bar{G}_i$ 为常数，或活度 a_i 为常数仍是物质 i 平衡分布的判据。作为例子，我们考虑处在离心力场中的溶液。如果组分 i 离转轴的距离是 r ，径向液柱中的溶液处于平衡，即

$$d\bar{G}_i = 0$$

因此

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial r} \right) dr + \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right) dP + \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial n_i} \right) dn_i = 0$$

因为

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial r} \right)_{P, T, n} = -M_i \omega^2 r$$

式中 M_i 是分子量，而 ω 是角速度，并且

$$dP = \rho \omega^2 r (dr)$$

式中 ρ 是溶液的密度，于是得到一个有用的方程

$$(\rho \bar{V}_i - M_i) \omega^2 r dr + \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial n_i} \right) dn_i = 0$$

式中， $\bar{V}_i$ 是 i 物质的偏克分子体积。

偏克分子自由能显然是恒温恒压条件下研究溶液中化学物质转移的主要函数。在讲述其它偏克分子量之前，或许有必要先说明一下如何应用偏克分子自由能。为此，考虑一个简单的过程，在此过程中一种组分从溶液中转移出来或进入溶液，即从一相转移到另一相。对此类过程提出一般方程，并且说明平衡条件下的结果。

考虑由两种非挥发性盐组成的溶液，譬如说，溶在水中的氯化钠与硫酸镁，温度为25℃，压力为1巴。这两种盐蒸汽压实际上为零，因此与溶液平衡的气相是纯水蒸汽。如果是卤化氢溶液，情况就不是这样。因为是平衡体系，在无限小量的水从气相转移到溶液时， $dG=0$ 。气与溶液组成的体系的总自由能正是各相的自由能之和，即

$$G = G(\text{气}) + G(\text{溶液}) \quad (1.5.4)$$

n_g (用 g 表示气体) 个克分子水蒸汽的自由能是 $n_g G_w(g)$ ，这里 $G_w(g)$ 是克分子自由能，也就是化学势，因为在气相中仅存在一种组分。溶液的自由能与盐和水的相对量有关，也与总量有关。这就是说，溶液的 G 是各组分的克分子数，即 n_w ， n_{NaCl} 及 n_{MgSO_4} 的函数，也是温度和压力的函数。用 j ， k 分别表示 $NaCl$ 和 $MgSO_4$ ，全微分为

$$\begin{aligned} dG_{(\text{溶液})} = & \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_w, n_j, n_k} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_w, n_j, n_k} dP \\ & + \left(\frac{\partial G}{\partial n_w} \right)_{P, T, n_j, n_k} dn_w + \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P, T, n_w, n_k} dn_j \\ & + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{P, T, n_w, n_j} dn_k \end{aligned} \quad (1.5.5)$$

如果除 n_w 以外，其余变量均保持不变，即 dT ， dP ， dn_j ， dn_k 都为零，则

$$dG_{(\text{溶液})} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_w} \right)_{P, T, n_j, n_k} dn_w \quad (1.5.6)$$

那末，当 dn_w 个克分子水从气相转移到溶液时

$$\begin{aligned} dG &= dG(\text{气}) + dG(\text{溶液}) \\ &= -G_w(\text{气})dn_w + \left(\frac{\partial G}{\partial n_w} \right)_{P, T, n_j, n_k} dn_w \end{aligned} \quad (1.5.7)$$

如果气体和溶液组成的体系是平衡的，则

$$dG = 0$$

同时

$$G_w(\text{气}) = \left(\frac{\partial G_{(\text{溶液})}}{\partial n_w} \right)_{P, T, n_j, n_k} = \bar{G}_w \quad (1.5.8)$$

如果把溶质看作是被转移的组分 (在这种情况下由固体转移到溶液)，同样的原理可应用于，例如，固体碳酸钙与其饱和溶液之间的平衡。

1.6 化学势的微商

在压力和组成 (各组分的克分子数) 保持不变的条件下，偏克分子自由能对温度的微商由下式给出：