

56.719
05030

岩石学相平衡



[美] W. G. 厄恩斯特 著

科学出版社

岩石学相平衡

〔美〕 W. G. 厄恩斯特 著

林盛中 译

曹荣龙 校

科学出版社

1985

内 容 简 介

全书共分六章。第一章介绍与研究相平衡有密切关系的经典热力学原理。第二章叙述相平衡的实验方法,介绍高温高压实验设备以及控制挥发份的逸度或分压的方法,阐明了在实验室如何证明反应达到平衡。第三章论述利用计算方法预测平衡曲线,根据热化学数据计算温度-成分曲线和温度-压力曲线,用施赖内马可斯方法处理不变点和单变曲线。第四章介绍液相线为主的相图与地壳火成岩石学,根据二元系、三元系、四元系和五元系相图来说明岩浆的结晶过程,最后阐明火成岩的岩石成因。第五章介绍地幔岩石学(地幔的成分和上地幔总的构造),根据亚固相线反应的实验结果来阐明玄武岩质上地幔和橄榄岩质上地幔的相关关系,根据分熔作用的实验推断岩浆从上地幔形成的过程,最后用板块构造说明壳-幔分异作用。第六章介绍亚固相线为主的相图和地壳变质岩石学,根据固相-固相反应以及含 CO_2 、含 H_2O 、含 O_2 和含 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 反应的相图阐明发生相变的矿物组合之间的温压关系,最后用板块构造解释变质岩的岩石成因。

本书适于矿物、岩石、地球化学和矿床专业的地壳工作者参考,也适于高等院校和研究生院的有关专业人员参考。

W. G. ERNST

Petrologic Phase Equilibria

W. H. FREEMAN AND COMPANY, San Francisco, 1976

岩石学相平衡

〔美〕W. G. 厄恩斯特 著

林盛中 译

曹荣龙 校

责任编辑 李增全 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

*

1985 年 2 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1985 年 2 月第一次印刷 印张: 13 1/4

印数: 0001—3,000 字数: 302,000

统一书号: 13031·2817

本社书号: 3862·13-14

定价: 3.10 元

译 者 的 话

自从本世纪初鲍恩在美国华盛顿卡内基研究所地球物理实验室从事一系列相平衡研究以来,对火成岩岩石成因的解释从定性提高到了定量的阶段,实验岩石学受到了地质界特别是矿物、岩石、地球化学界的重视。本世纪中叶塔特尔设计出设备成本低、操作简便的试管式冷封高压釜,从此高温高压实验室在许多大学和研究所陆续建立起来,因而使实验岩石学在这三十年来获得了迅速发展。特别是变质岩石学受实验岩石学的影响最大,世界各地变质带的零散定性描述,汇成在温度-压力空间的成岩格子。地幔岩石学也受到了很大的促进作用,高温高压相平衡研究使我们可以了解地幔的物相及其温度-压力的稳定范围。

近年来我国虽然也开始重视实验岩石学的研究工作,但是,由于我国一方面高温高压实验设备落后,另一方面参加实验岩石学工作的多数同志过去没受过这方面的专业训练,因此开展这方面的研究工作尚存在不少困难。设备落后可以引进或在国内加工来逐步加以解决,而对专业人员的专业培训才是最关键的,因为这将影响到实验岩石学是否能健康发展的问題。

厄恩斯特是一位著名的实验岩石学家,具有丰富的教学经验,他所写的《岩石学相平衡》一书清楚易懂,适于国内广大地质工作者自学,正好可以解决上述专业人员的培训问题。同时,国内岩矿工作者多数只善于野外工作,而不善于把野外工作、热力学计算和高温高压实验研究成果三者结合起来,这方面的知识还有待提高。《岩石学相平衡》这本书正好三者兼顾,特别是把实验研究与野外观察紧密结合,正好可以满足这个要求。所以译者虽然明知自己缺乏翻译经验,但还是下决心把这本书译出来了。到目前为止,此书仍是全世界实验岩石学领域中最好的一本教科书。

本书第一章所介绍的经典热力学原理,目的是让读者温习一下热力学,强调读者必须具有物理化学或热力学的知识。第二章所介绍的高温高压实验设备和实验方法,刚从事这方面工作的同志最好参阅本书所引用的有关文献,才能了解细节。第三章举例说明了如何利用热化学数据进行相平衡计算,这对于初学者来讲是很有启发的。第四、第五和第六章是本书的精华,较详细地把相平衡实验研究与火成岩、地幔岩和变质岩的研究结合起来。本书虽没有包含硫化物的相平衡研究,但因为所运用的原理是一样的,所以本书也适于矿床专业的研究工作者参考。

译者在翻译过程中发现原著约有二十处的错误,已在译文中加以更正,而没另行注释;对图 6.14 (b) 已另行绘制改正,对图 6.30 (a) 也已核对原始文献加以改正,请读者注意。译稿承蒙中国科学院地球化学研究所曹荣龙同志仔细校对,纠正了不少辞不达意的句子。最后经科学出版社编辑同志的认真审阅,又改正了一些错处。插图的中文检字是由中国地质科学院地质研究所绘图组在短时间内赶出来的。在此一并致谢。

译者初次翻译专业书,疏漏错误之处在所难免,请读者不吝批评指正。

中国地质科学院矿床地质研究所 林盛中

1983 年 12 月 18 日

序 言

相平衡原理对于了解矿物学、岩石学和地球化学这些学科是极为重要的。火成岩和变质岩在矿物学上和总体化学上的多样性,大部分是由众所周知的物理化学作用所造成。虽然统计力学和统计热力学从原子的角度为所有这类作用提供理论基础,但矿物平衡在宏观范畴内也同样易于被理解。实际上,作为相平衡这个学科基础的经典热力学来源于易观测的宏观现象。因此,虽然我们有时在本书中要从原子的角度来探究某些过程,但就我们的目的而言,用宏观的经典热力学来叙述包含矿物学体系和岩石学体系的大多数反应就已足够了。

这本书是我过去十四年在加利福尼亚大学洛杉矶分校教的一门课的自然产物,书的对象是大学部的高年级学生和刚进研究生部的学生,并假定他们具有学士水平的地球学专业训练,包括微积分和化学的基础课以及地质学。我们将在适当的地方着手研究一些矿物学、岩石学和地球化学的问题,并且假定这些问题具有基本的意义。然而,这里的重点在于阐明应用于岩石学的矿物相平衡原理,而不强调进行广泛的尝试去系统地包罗各种作用和所有的岩石类型。所提出的化学原理及其应用将限于与火成岩和变质岩有关的部分,这些岩石是地壳下部的,少量则属于地幔的环境。许多沉积作用更多的是经受例如侵蚀、搬运和沉积的物质的内在物理、机械性质的函数,它们已超出了所规定的关切范围。各种化学反应对许多沉积岩是很重要的,但它们已经被适当地包含在许多别的教科书中,因此将不在这里加以讨论。最后,虽然这些原理必然可以应用,但月岩成因和痕量元素地球化学的问题将不再论述。

我在加利福尼亚大学洛杉矶分校开的课程中利用了许多实验岩石学、地球化学和热力学教科书以及研究著作,其中最有帮助的,我愿提请特别注意下列几种:鲍恩(1928);格拉斯通(1947);里奇(1951);塔特尔和鲍恩(1958);怀福,特纳和弗胡根(1958);柯尔任斯基(1959);刘易斯和兰德尔(1961);艾贝尔逊(1959, 1967);克恩和威斯布洛德(1967);特纳(1968);怀利(1971);布罗克和奥伯斯比(1971);穆尔(1972);都城秋穗(1973);温克洛(1974);卡麦克尔,特纳和弗胡根(1974);林伍德(1975)。

这本书极大地获益于加利福尼亚理工学院 A. L. 阿尔比,不列颠哥伦比亚大学 H. J. 格林伍德和耶鲁大学 P. M. 奥维尔的审阅。作为本书基础的讲稿得到加利福尼亚大学洛杉矶分校许多学生的各种形式有助益的回授。插图是朱莉·根瑟和维琪·琼斯绘制的,专门打字由莱诺·艾加德和朱莉·纳克完成,照相系洛厄尔·威茅斯所完成。最后,我愿对加利福尼亚大学洛杉矶分校地质系以及地球物理和行星物理研究所的一贯支持表示感谢。

W. G. 厄恩斯特

一九七五年十二月

• v •

目 录

译者的话	iii
序言	v
第一章 经典热力学基础	1
定义和惯例	1
重要的关系式	4
第二章 相平衡的实验方法	16
使用的设备和技术	16
合成平衡的证明	21
第三章 相平衡的计算方法	25
热化学数据	25
热化学数据的应用	26
施赖内马可斯的不变点和放射状 P-T 曲线处理方法	32
第四章 液相线为主的相图和地壳火成岩石学	38
化学成分多样性的与火成岩分类	38
一元系图	40
二元系图	44
三元系图	58
四元系和五元系图	75
火成岩的岩石成因	85
第五章 地幔岩石学	88
地幔的成分	88
上地幔总的构造	90
亚固相线反应	91
玄武岩的成分	91
橄榄岩的成分	93
分熔作用	96
无水系	96
含水系	99
地幔中晶体-熔体平衡的计算	101
壳-幔分异作用与板块构造	103
第六章 亚固相线为主的相图和地壳变质岩石学	108
矿物成分的多样性与变质岩分类	108
固相-固相反应	111
含 CO ₂ 的反应	118
含 H ₂ O 的反应	120
含 O ₂ 的反应	128
含多组分流体相的反应	136

共存相之间的元素分离作用	141
变质岩的岩石成因与板块构造	148
附录.....	151
1. 换算数据	151
2. 在 298.15°K 下矿物和有关物质的一个大气压热力学性质	152
3. 在高温下矿物和有关物质的一个大气压热力学性质	153
4. 作为温度和压力函数的 H ₂ O 的吉布斯自由能(卡/克分子).....	176
5. 作为温度和压力函数的 H ₂ O 的比容(立方厘米/克).....	187
6. 作为温度和压力函数的 CO ₂ 的密度(克/立方厘米)	192
参考文献.....	194

第一章 经典热力学基础

经典热力学原理对我们了解矿物相平衡将是有用的,但在我们开始讨论它们之前,我们需要有一些工作定义。这些被定义的术语的重要性在这个阶段似乎并不显而易见,但为了我们讨论的精确性,为了清楚地理解包含在这些定义中的概念,以避免将来的混乱,我们必须有它们。

定义和惯例

相

相是一种全然均匀的,并且与具有不同性质的其他物质——其他相——可以用机械方法加以分开或至少可以加以区别的物质。矿物就是相的例子。个别矿物可能呈成分分带,这是由化学不平衡而造成的。这种不均匀使某些矿物(别的物质亦然)离开这里给一个相所下的严格定义,但为了避免命名上难以处理的问题,将允许我们称之为“相”这个术语的物质在化学上有些不均匀。原则上,在被检验的物质中每种矿物都可以和别的矿物分开,或至少可以区别。当然,矿物并不是相的唯一例子。化学上均匀的气体是一个相;显然它的性质和矿物的性质很不相同。液态水是一个相,它的性质和其他形态的 H_2O 的性质形成鲜明的对照。

聚集状态

一个相的性质是把该物质的原子、离子或分子键联在一起的吸引力的函数。存在着三种易于区别的人们习惯用的状态:固体、液体和气体。固体具有强键和高度的三维原子排列周期性的特征;它具有很高的粘性,因此具有连贯的形状,随着时间的流逝,只有缓慢的变形(如果有的话)。相反,气体分子只微弱地互相吸引,所以气体的粘性极低,即没有质点的长程有序,因此气体自发地充填它所进出的任一部位。液体具有介于固体和气体之间的性质,如键和原子周期性。它象固体一样凝聚,并具有特定的克分子体积,但它的粘性足够的低,可以相对地迅速流动并随着时间而变形。“流体”这个词将用于当物质的性质介于液态和气态之间的过渡状态的时候。虽然许多凝聚相(一般具有不同的化学性质)可以在平衡(见以下定义)时共存,但是我们在一个容器里只能有一种气相,因为在所有部分气体都完全地、均匀地混合。

组分

相的组分由用以说明该相(包括所有它的化学变种)总体成分所需要的最小数目的在化学上具有不同性质的物质组成。组分的数目在某种程度上取决于我们想要考虑的反应种类。例如,给出化学计算的 H_2O ,我们可以把“水”相的成分定为一个组分,即 H_2O 本身;某些平衡,象水变成冰这样的多形转变,用这单一组分就足够描述了。但对于 H_2O 的

分子离解,我们就必须考虑一个二组分系,即一个包含原子的或分子的氢和氧的体系;就水的离子离解而言,二元系则由氢离子和羟离子组成.在第一个例子中,为了方便起见,我们挑选了元素氢和氧为组分.代替用H和O(或 H_2 和 O_2),我们也可以用 H_2 和 H_2O 为组分;那么物种 O_2 可用式 $2H_2O-2H_2$ 加以描述,也就是说,我们不需排除负量的组分.

相和组分的用法

许多岩石学家在矿物相和化学组分的用法上采取多少有点含糊和可变通的方式.例如成分系 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2-K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2-SiO_2-H_2O$ 常被提为“钠长石-正长石-石英-水”系.显然,某些相如石英、磷石英和方石英的化学成分可能为同一组分,在这个情况下为 SiO_2 .但“石英”这个词含有压力-温度条件低于石英-磷石英平衡的意思(见图4.4).“正长石”不但描述结构状态(反映一定的Si-Al有序度),并因此说明一定的物理条件,而且具有限制性的化学涵义,即 $\sim KAlSi_3O_8$;事实上,在岩石学上令人感兴趣的绝大多数条件下见到的实际相为 $(K, Na)AlSi_3O_8$ 固体溶液.最后,“水”指液态 H_2O ,而不是指含有溶解的二氧化硅和碱的相当稀薄的水相.为了避免关于相的成分和物理条件的没有根据的推论,我们将用大写表示组分,例如用**Ab**表示 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$.在写出一个组分的成分时,我们一般将用氧化物的比例而不用矿物结构式来表示.在矿物名称被缩写时,我们将用小写字母,例如用**ms**代表白云母,**ab**代表钠长石.

体 系

体系是正在被考虑着的宇宙的那部分.例如,它可能是一个小坩埚所容纳的东西,象手这么大的一块岩石或一个花岗岩岩基.

开 放 系

在开放系中,会发生能量、质量和总体成分的改变.物质可以被加到正被考虑的宇宙那部分或从它减去.

封 闭 系

在封闭系中,质量并不被转移出该体系的边界.换句话说,该体系保持不变的质量和不变的总体成分.不过能量转移出该体系的边界是可能的.因此热可以被加到该体系或从它减去,可以向该体系作功或该体系对外作功,而总能量无需保持不变.

孤 立 系

在一个孤立系中,该体系的总能量和质量固定,没有能量或质量转移出该体系的边界.

单 相 反 应

单相反应是一种发生在单一相中的反应.例如我们可以比较二价铁和镁在斜方辉石(紫苏辉石)中两个不同的八面体配位阳离子结构位置之间的分配.这个分配将是温度的函数:在较高的温度下,铁和镁在两个阳离子位置之间较随意地分配;而在较低温度下,

铁优先排在这两个位置中的一个，镁排在另一个位置。这里要记住的重要一点是我们正在谈论一个单一的、在宏观上均匀的相。另一个大家熟悉的例子是在一个多组分气相中物质的离解或缔合。我们可以想象发生在大气中的许多反应：例如，在烟雾中刺激眼睛的物质是由一氧化二氮的形成和碳氢化合物的递降分解而产生，但在令人难受的微粒物沉淀之前，这是一个单相反应。

多 相 反 应

与只包含一个相的单相反应形成对照，多相反应包含二个或更多个相。冰的熔化是多相反应，白云母分解成钾长石、刚玉和 H_2O 也是多相反应。

平 衡

平衡状态被定义为正被考虑的宇宙那部分能量的最小的状况；正如以后将被证明的，若温度和压力一定，则平衡构型具有可能的最低吉布斯自由能（以 G 表示）。这个最低能量构型的一个结果是，就一个平衡的情况而言，当温度和压力保持不变，体系的可以观察到的性质并不随着时间而改变。对这个条件的一种例外是发生于当两个或更多个相组合具有相等吉布斯自由能值的场合。在这种情况下，体系的一个无限小的扰动将引起这些相组合在比例上的轻微改变，但平衡或稳定反应将随着 $\Delta G = 0$ 而发生。

稳 定

稳定为平衡状况（最小 G ）。

不平衡或不稳定

不稳定为非平衡状况，在这种状况中体系的能量并非最小；就是说，存在着另一种构型，在这种构型体系将有一个更小值（更小的 G ）。在不稳定发生的地方，体系的性质随着时间而改变，虽然并非要一个察觉得到的速率不可； $\Delta G \neq 0$ 。

准 稳 定

准稳定状况为体系的可观察到的性质并不随着时间而明显改变的这样一种状态；然而那里存在着尚未出现在这个体系中的另一种状态，准稳定构型可以改变到那种状态，但反过来则不行。真正的意义是准稳定状态的能量 G 超过一个或更多其他相构型的能量；必须要提供一个过大的活化能才能使准稳定状态转变到一个更稳定（更小的 G ）的构型，因此反应被抑制。

准 稳 定 反 应

如果一个相和另一个相共存在 $\Delta G = 0$ 的情况下，在两个或更多个准稳定组合具有相同吉布斯自由能值的地方，体系的一个无限小的扰动将促进刚出现的转化。这是一个特殊种类的“平衡”反应，但它是一种在没有最小 G 构型下发生的“平衡”反应。

强度参数和广延参数

强度性质是一种其值不依赖体系的质量的性质，而广延性质的值则视质量而定。例

如,强度参数温度、压力、密度和折光率不是所考虑物质的量的函数,而广延参数长度、热含、体积和重量则是。

反应物和产物的惯例

就这里所考虑的所有多相反应而言,“反应物=产物”类型的方程式右方将指在化学上相当于高温的组合。就单相反应而言,尽可能把较离解的(或无序的)组合放在右方。在反应当中,任一广延性质(质量除外,就一个化学计算的平衡反应而言,它显然必须保持不变)如体积的变化,按照惯例被取为产物值的和减去反应物值的和:因此就一个反应而言, ΔV 只是

$$V_{\text{产物}} - V_{\text{反应物}}.$$

标准状态条件

参与一个特殊反应的物质的参考状态,我们必须稍微随意地加以规定,一般是根据方便来选择的。所有我们选择的标准状态物质都是纯的,除非特别说明,都在一大气压。温度在某一合适地指定的值上保持不变时,凝聚物质的活度和气体的逸度被定为1值(活度和逸度的讨论,见下节“重要的关系式”)。就我们感兴趣的任何性质而言,我们要以在右上角标上。表示标准状态;因此作为纯物质*i*相的体积为 V_i° 。

既然某些基本概念被下了定义,惯例也被叙述过了,那么我们可以转到对挑选的热力学关系的考虑。当有必要时另外的定义将进一步加以介绍。换算系数以后对我们也将有用,被列表于附录1(又见 Clark, 1966)。

重要的关系式

热力学的第零定律

两个物体各与一个第三物体热平衡,则彼此处于热平衡——也就是说具有相同温度。这个关系够简单了,不需要再加以详尽说明,而它并没有提到化学平衡;例如,我们提到的物体可能在同一温度,但如果被放置使接触,则它们将倾向于互相作用,因为它们在成分上不相容。

热力学第一定律

一个孤立体系的总能量必须保持不变,虽然能的形式可能从一种变到另一种*。如果我们把一个孤立或封闭体系的总能量或内能标为 E ,热标为 Q ,功标为 W (后两者为能的形式),则不包含净内能改变的回路积分(从原状态位移,然后回到原状态)为

$$\oint (dQ - dW) = 0. \quad (1.1)$$

我们从头到尾将要用的惯例为,如果热是被加到体系的则为正,如果功是由体系所作的则为正。现在假定体系对输入或输出物质而言是封闭的,但对各种形式的能则不是封闭的,

* 当然,我们承认爱因斯坦的方程式所给出的质量与能量之间的关系,该公式告诉我们能量等于质量乘光速的平方,但这并不关系到我们在经典热力学方面的论述。

则第一定律变成

$$dE = dQ - dW. \quad (1.2)$$

你可以从初级物理学回想一下,机械功是力和距离的乘积.转过来,力只是压力 P 乘面积.因此机械功只是压力、面积和距离的乘积,或是压力和体积 V 的乘积.那么在常压下,

$$dW = PdV. \quad (1.3)$$

把这个式代替(1.2)中的功,得出热力学第一定律的最熟悉的形式:

$$dE = dQ - PdV. \quad (1.4)$$

理想气体定律

一个气体的绝对温度 T 与它的压力和它的克分子体积的乘积成正比.就热化学计算而言,温度通常用度 K .理想气体的行为由下式表示

$$PV = nRT. \quad (1.5)$$

其中 n 为克分子数, R 为普遍的气体常数.真实气体在某种程度上偏离理想行为,特别是在低温和高压下,在这种情况下分子之间的相互作用就变得重要.为了要使理想气体定律适合于真实气体行为,以后我们将用逸度代替压力.

焓

焓或热含被定义为

$$H = E + PV. \quad (1.6)$$

从这个关系式很清楚,焓被定义为两个能项的和.在常压下对(1.6)微分,

$$dH = dE + PdV; \quad (1.7)$$

因为从(1.4)我们得出 $dE = dQ - PdV$,所以(1.7)在常压下简化为

$$dH = dQ. \quad (1.8)$$

热 容

热容 C 被定义为加到体系的热除以温度的上升.一个物质热容的增加如同能量以运动的形式被吸收的方式而增加.各种方式的能量吸收包括原子和分子的平移、转动和振动.不过当一种新的能量吸收方式还没开始起作用时,一个特定物质的热容可以被认为几乎不变——至少在有限的温度范围内是如此.区分定压和定容两种不同的热容值是合适的,它们分别为

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p. \quad (1.9)$$

和

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v. \quad (1.10)$$

一个物质在定压下的热容超过在定容下的相应热容.换句话说,一定量的热被加到一个体系中,则该体系在定压下比在定容下温度上升得少.所以,这是由于当压力保持一定时,物质膨胀造成体系作功;因此一部分提供的能量被用掉,只有剩余部分对温度的上

升作出贡献。当体积保持一定,没有作功,所有加进去的热都反映于体系的热能和温度的增加。

热力学第二定律

第二定律的两种说法为: 把热从一个冷物体转移到一个热物体是不可能的; 自发反应朝着较低能量状态进行, 并且是不可逆的。第二定律是熵的概念的一种体现。熵 S 是一个体系的无序的量度, 是体系状态的单值函数。象内能一样, 它是一个广延变数, 视体系的质量而定。在平衡条件下, 一个反应中熵的变化为

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}. \quad (1.11)$$

就一个自发的不平衡过程而言,

$$dS > \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{不可逆}}. \quad (1.12)$$

为了评价可逆过程和不可逆过程之间这种差别, 让我们考虑固态 H_2O 的熔化。在 1 大气压总压力和 0°C (即 273°K) 下, 水和冰呈平衡, 熔化 1 克冰所需的热量约 80 卡。那么在平衡条件下, 在熔化时熵的增加为 $80/273$ 或 0.293 卡/克/度。对照之下, 如果我们能在冰的平衡熔点之上把它过热 3°C (也假定水和冰的热容相同, 因此在那个范围内 $\Delta H_{\text{融化}}$ 不变), 则非平衡熔化——一种自发的不可逆过程, 将产生一个小于熵增加的 $(\Delta H/T)_{\text{不可逆}}$ 值:

$$0.293 \text{ 卡/克/度} = dS > \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{不可逆}} = \frac{80}{276} = 0.290 \text{ 卡/克/度}.$$

或者考虑在平衡下液态 H_2O 的凝固对照在比如 -3°C 的过冷状态下的凝固。平衡熵变化为 -0.293 卡/克/度, 而自发反应的 $(dQ/T)_{\text{不可逆}}$ 值为 $-80/270$ 或 -0.296 卡/克/度。我们又可以看到 $(dQ/T)_{\text{可逆}}$ 这个量, 也就是 dS , 大于 $(dQ/T)_{\text{不可逆}}$ 。

热力学第三定律

我们刚把熵定义为在一个体系或一个相内成分排列的无序度或杂乱度的量度。假定反应动力学并不阻止重新排列, 则在较低温度时, 个别的相变得更有秩序, 因而具有较低的熵。就一个没有晶格缺陷、杂质等的完整晶体而言, 熵 S_0 在 0°K (即 -273°C) 变为零。知道这个假设的 0°K 熵, 我们就能够计算在任何温度的等压熵如下: 改写公式(1.9)——定压热容的定义, 得出

$$dQ = C_p dT. \quad (1.13)$$

这可以代入表示熵变的公式(1.11):

$$dS = \frac{C_p dT}{T}. \quad (1.14)$$

因此在某一固定压力和任一温度 T 之下, 熵可由下式计算决定:

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_p dT}{T} + \sum \frac{\Delta H_{\text{转变}}}{T}, \quad (1.15)$$

或

$$S_T = S_0 + \int_0^T C_p d \ln T + \sum \frac{\Delta H_{\text{转变}}}{T}. \quad (1.16)$$

为了计算定压热容,我们需要一个解析(多项)式,它是温度的函数, ΔH_{mix} 值为在分立的温度下(或在温度区间内)的转变热,如多形反应、熔化等;当然,这些也贡献到一个体系或相的总熵,并且为了计算 S_T , 必须计算它们。

混 合 熵

在固体、液体和气体溶液中,组分的混合包含成分无序的增加,因此也就是熵的增加。这个 ΔS_{mix} 的计算可由下列推导出来: 联合热力学第一定律和第二定律, 就一个可逆过程而言,我们得出

$$dE = TdS - PdV. \quad (1.17)$$

重新排列这个公式得出

$$dS = \frac{dE + PdV}{T}. \quad (1.18)$$

(又见公式 1.36). 就占一个特定体积的一克分子理想气体而言,我们可以写成

$$dE = C_v dT. \quad (1.19)$$

当然 $P = RT/V$. 因此把这些值代入 (1.18) 得出

$$dS = \frac{C_v dT + RT d \ln V}{T} = C_v d \ln T + R d \ln V. \quad (1.20)$$

积分得出

$$S = C_v \ln T + R \ln V + C. \quad (1.21)$$

这里 C 为积分常数. 现在考虑 n 个不同的单组分理想气体,全都在压力 P 和温度 T 之下,并且在一个总体积为 V 的分隔开的压力容器之内;因此各个纯气体占一个体积 v , 当然这些分体积的总和为 V . 体系的总熵 S' 仅仅是上一个公式 (1.21) 所给出的被分隔开的气体的熵的总和:

$$S' = \sum n(C_v \ln T + R \ln v + C). \quad (1.22)$$

当隔板被去掉,单组分的气体将自然地并不可逆地混合. 现在各种气体占了体系的全部体积,因此体系的总熵 S'' 为

$$S'' = \sum n(C_v \ln T + R \ln V + C). \quad (1.23)$$

就任一气体组分 i 而言,它最初的体积 v_i 对总体积 V 的比等于它的克分子分数 X_i (和它的分压),因为理想气体行为使总压力 P 在混合时保持不变:

$$\frac{v_i}{V} = \frac{n_i}{n} = X_i. \quad (1.24)$$

用 VX_i 代替公式 (1.22) 中的 v_i , 得出

$$S' = \sum n(C_v \ln T + R \ln V + R \ln X_i + C). \quad (1.25)$$

因此 n 种气体的混合熵为 $S'' - S'$, 或 (1.23) 式减 (1.25) 式:

$$\Delta S_{\text{mix}} = \sum -n_i R \ln X_i. \quad (1.26)$$

或者就 1 克分子而言,

$$\Delta S_{\text{mix}} = \sum -X_i R \ln X_i. \quad (1.27)$$

虽然是为理想气体而推导的,但这个公式也可用于凝聚相中理想结构无序的情况。因为克分子分数各从 0 到 1,所以 $\ln X_i$ 的值为负的,也因此混合熵总是正的;在其中几个 X_i 量相等的成分,它达到最大值。

吉布斯自由能

可用于推动化学反应的能量小于一个封闭体系中固有的内能,因为能量的一部分作为无序,另一部分作为一个功函数(即一个 PV 项)而被占用。可用的部分被称为吉布斯自由能,被定义为:

$$G = E + PV - TS = H - TS. \quad (1.28)$$

考虑在定温定压下进行的一个平衡过程,我们在这里要注意的一个有用的关系式为

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.29)$$

但让我们回到在公式 (1.28) 中提出的吉布斯自由能的定义,即没有等温和等压限制,但记住该定义只对物质的输入或输出封闭的体系才有效。对 (1.28) 微分得出:

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT. \quad (1.30)$$

把热力学第一定律和第二定律的公式——分别为公式 (1.4) 和 (1.11)——代入公式 (1.30) 得出

$$\begin{aligned} dG &= TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT \\ &= VdP - SdT. \end{aligned} \quad (1.31)$$

最后,使压力和温度各自保持固定,得出由公式 (1.31) 推导出来的重要关系式:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (1.32)$$

和

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V. \quad (1.33)$$

这些公式表明,一个相的平衡吉布斯自由能(或一个反应的 ΔG)如何在封闭系条件下随着作为熵和体积函数的状态变数的变化(或 ΔS 和 ΔV)而变化。我们将在全书中用公式 (1.32) 和 (1.33) 说明和预言各种相的关系。

现在让我们进行下述关系的证明: 就一个在定压定温下的封闭体系而言,可逆平衡反应发生时没有吉布斯自由能的改变,而自发反应则包含 G 的减少。回顾公式 (1.11) 和 (1.12) 得

$$dS = \left(\frac{dQ}{T}\right)_{\text{可逆}} > \left(\frac{dQ}{T}\right)_{\text{不可逆}}; \quad (1.34)$$

因此

$$TdS \geq dQ. \quad (1.35)$$

重新整理后,则热力学第一定律变成

$$TdS \geq dE + PdV. \quad (1.36)$$

如果我们把这个关系式代入吉布斯自由能的一般表示法的微分形式——公式 (1.30),则得出

$$dE + PdV + VdP - TdS - SdT = TdS + VdP - TdS - SdT \geq dG, \quad (1.37)$$

最后,

$$VdP - SdT \geq dG. \quad (1.38)$$

这里

$$0 = dG \text{ 在定压定温下可逆过程,} \quad (1.39)$$

以及

$$0 > dG \text{ 在定压定温下不可逆过程} \quad (1.40)$$

因为在定温、定压下公式 (1.38) 要求对于 $dS = (dQ/T)_{\text{可逆}}$ 的一个可逆平衡反应吉布斯自由能的变化为零, 或对于 $dS > (dQ/T)_{\text{不可逆}}$ 的一个自发反应, dG 为负. 公式 (1.38) 的一个推论是, G 在平衡时一定是最小, 因为所有反应都在吉布斯自由能或者不变或者减少的情况下进行.

化 学 势

吉布斯自由能是温度、压力和构成组分量的函数. G 是一个易于用以描述一个体系或一个特定相的总的行为的量. 不过在呈现成分变化的相中, 建立另一个有关的量——化学势是有用的. 这个术语以 μ 表示, 是一个组分的偏克分子自由能, 定义如下式

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}}, \quad (1.41)$$

在这里, $n_1, n_2, \dots, n_i$ 为组分 1, 2, $\dots, i$ 的克分子数. 因此吉布斯自由能与物理条件以及一个体系或相的成分变化的一般关系式为:

$$\begin{aligned} dG = & \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_i} dP \\ & + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2, \dots, n_i} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_1, n_2, \dots} dn_i. \end{aligned} \quad (1.42)$$

对一个物质的输入或输出开放的体系而言, 公式 (1.31) 因而必须写成更一般的形式:

$$dG = VdP - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i. \quad (1.43)$$

就一个包含单一组分的反应而言, 当体系在平衡状态, 我们知道反应物和产物的吉布斯自由能必须相等, 因为从公式 (1.39), $dG = 0$; 换句话说, 反应物的每克分子 G 等于产物的每克分子 G . 在一个多组分系中, 偏克分子自由能有一个类似的关系: 在平衡时, 一个组分的化学势在所有包含该组分的相中具有相同的值. 这里一个重要的附带条件是, 一个相必须能调节比如说组分 i 的可变的量, 否则就该相本身的成分而言, μ_i 就不明确了. 让我们考虑在某个随意的但固定的温度压力下, 一个由含有组分 1, 2, 3 的相 A, B, C 所组成的体系. 在平衡时,

$${}_A\mu_1 = {}_B\mu_1 = {}_C\mu_1, {}_A\mu_2 = {}_B\mu_2 = {}_C\mu_2; \text{ and } {}_A\mu_3 = {}_B\mu_3 = {}_C\mu_3. \quad (1.44)$$

不过在一般情况下,

$${}_A\mu_1 \neq {}_A\mu_2 \neq {}_A\mu_3. \quad (1.45)$$

克拉珀龙方程

现在让我们推导一个关系式, 它虽然很简单, 但在我们以后涉及 P - T 图的研究中将有很大的价值. 考虑一个一般的反应 $r = p$ (反应物和产物之间的平衡). 对没有物质

的输入或输出,在稳定状况下的反应而言,从公式 (1.31) 我们得出

$$dG_r = V_r dP - S_r dT, \quad (1.46)$$

和

$$dG_p = V_p dP - S_p dT.$$

再者,从公式 (1.39) 我们知道,在平衡时产物和反应物的吉布斯自由能变化必须相等;因此

$$V_p dP - S_p dT = V_r dP - S_r dT. \quad (1.47)$$

重新排列后,这个公式变成

$$(V_p - V_r) dP = (S_p - S_r) dT. \quad (1.48)$$

最后我们得出

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (1.49)$$

这个重要的关系式——克拉珀龙方程——作为熵和体积变化的函数,给出一个反应的平衡状态的 P - T 轨线. 回忆焓的定义,容易证明在任一特定压力下,

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}; \quad (1.50)$$

因此克拉珀龙方程常写成

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}. \quad (1.51)$$

如果被考虑的反应包含一个气相的放出或消耗,则作为第一级近似我们可以用 $V_{\text{气}}$ 替代全部反应的 ΔV , 因为凝聚相的体积与挥发相的体积对比之下特别小,尤其是在低压和中压下. 那么公式 (1.51) 近似于

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T V_{\text{气}}}. \quad (1.52)$$

假定理想气体定律行为作为另一个近似,则对每克分子的挥发物我们可以用下式

$$V_{\text{气}} = \frac{RT}{P}. \quad (1.53)$$

代入公式 (1.52):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta H}{R T^2}. \quad (1.54)$$

重新排列变数导致

$$\left(\frac{dP}{P}\right) \left(\frac{T^2}{dT}\right) = \frac{\Delta H}{R}, \quad (1.55)$$

或最后得出

$$\frac{d \ln P}{d \left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R} \quad \text{或} \quad \frac{d \log P}{d \left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{2.303 R}. \quad (1.56)$$

这就是克劳修斯-克拉珀龙方程,它在处理放出或消耗一个挥发相的多相反应时很有用. 在有限的物理条件间隔内,一个反应的热一般是不变的或近乎不变的; 因此对 $\log P$ (或 $\log$ 逸度,在后面加以解释) 和 $1/T$ 而标绘的产物和反应物之间平衡的轨迹实际上成