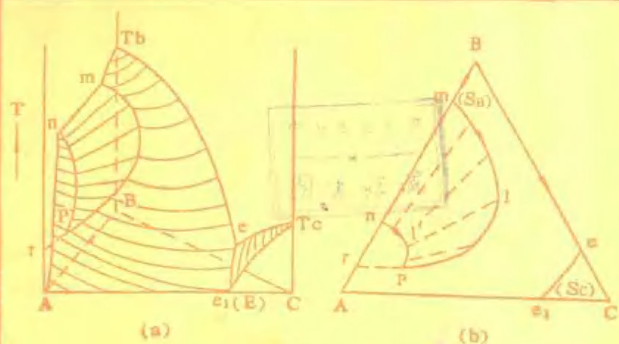


602334

高等学校教学参考书

结晶岩岩石物理化学

陈克敏 李树勋 主编



地质出版社

高等学校教学参考书

结晶岩岩石物理化学

长春地质学院

穆克敏 李树勋 主编

地质出版社

高等学校教学参考书
结晶岩石物理化学
长春地质学院

滕克诚 李树勋 主编

责任编辑：赵俊磊

地质出版社

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所发行

开本：787×1092¹/₁₆印张，21字数：501000

1988年11月北京第一版·1988年11月北京第一次印刷

印数：1—2000册 定价：4.15元

ISBN 7-116-00278-2/P·251

前 言

长春地质学院地质系岩石教研室从1963年开始,为地质学系研究生和本科大学生开设《岩石物理化学》课程,并编写了“岩石物理化学基础”讲义(李树勋、林景仟编,1963)。1979年以后,恢复了这门课程,并定为岩石学专业攻读硕士研究生的必读课程,同时编写了《结晶岩岩石物理化学》讲义(上、下册,穆克敏、李树勋编,1981)。现结合多年来的教学实践,在原有基础上,进行了内容和结构的某些调整、补充和修改。本书编写分工如下:

穆克敏编写前言、绪论及第二篇,并统编第一篇;李树勋编写第三篇;向天元编写第一篇第二、三章及第四章一、二、三、四节;马志红编写第一篇第一章及第四章、一、五、六、七节,第三篇第六章第三、四节部分。同时,向天元、马志红负责资料收集、图表选择及文献整理工作。李树勋对全书做了最后的统稿。

1983年地质矿产部地质高等院校讨论制定的岩石学专业硕士研究生培养方案中,将岩石物理化学列为学位必读课程之一。据此,本书的对象以岩石学专业攻读硕士学位研究生为主,同时可供岩矿专业大学生及有关人员参阅。作为一本教材,本书内容侧重于介绍基本知识、理论和方法。对于某些专门问题,尽可能反映其研究趋向,提供进一步了解的线索。在教学和学习过程中,可以选择性补充讨论并参阅有关文献。

本书的编写得到院系领导的大力支持,教研室的同志提出过不少有益的意见。稿件的清抄得到刘春华同志的帮助,图件全部由刘燕同志清绘。在此一并致以衷心感谢!

编 者

1984年

目 录

绪 论

第一篇 结晶岩相平衡基础

第一章 岩石物理化学的热力学基础	3
第一节 热力学基本术语的概念	3
第二节 热力学基本定律及有关参数	7
第三节 热力学基本方程式	13
第四节 相律	14
第二章 凝聚系统相图的基本形式	18
第一节 实验方法概述	18
第二节 一元系相图	20
第三节 凝聚二元系相图	22
第四节 凝聚三元系相图	29
第三章 湿润系统相图的基本形式	39
第一节 湿润二元系相图	39
第二节 湿润三元系相图	46
第三节 岩石-H ₂ O系的T-X _{H₂O} 图的形式	53
第四章 主要造岩矿物的稳定性	56
第一节 SiO ₂ 和Al ₂ SiO ₅ 的多形变体	56
第二节 长石	58
第三节 辉石	67
第四节 橄榄石	77
第五节 石榴子石	84
第六节 角闪石	89
第七节 云母	90

第二篇 岩浆作用的物理化学

第五章 镁铁岩类有关的相关性及岩浆起源模式	94
第一节 玄武岩浆的类型和玄武岩四面体	94
第二节 CMAS系中重要的实验系统相关系	96
第三节 玄武岩和橄榄岩的高压实验	113
第四节 玄武岩浆的起源模式	123
第六章 CMFAS系的相关系和玄武岩浆的演化机理	130
第一节 岩浆熔离作用	130
第二节 CMFS系相关系和玄武岩浆结晶趋势	135
第三节 关于常压反应系列	138
第四节 Mg ₂ SiO ₄ -FeO-Fe ₂ O ₃ -CaAl ₂ Si ₂ O ₇ -SiO ₂ 系的相关系	140
第七章 安山岩浆形成的实验研究	145

第一节	从玄武岩浆结晶分异趋势讨论安山岩浆的形成	145
第二节	玄武岩和安山岩的高压实验与安山岩浆的形成	147
第三节	含水地幔橄辉岩的部分熔融与安山岩浆的形成	151
第四节	玄武岩浆同化硅铝壳物质与安山岩浆的形成	153
第八章	CKNAS(A/CNK $\leq$ 1)系的相关系和花岗岩浆的形成	156
第一节	霞石-钾霞石-SiO ₂ 系的相关系	157
第二节	花岗岩-H ₂ O系	158
第三节	花岗闪长岩-H ₂ O系	163
第四节	过铝花岗岩	170
第九章	过碱岩和碳酸岩的实验研究	177
第一节	概述	177
第二节	过碱花岗岩的有关实验研究	178
第三节	副长石硅铝岩有关的实验研究	184
第四节	霞石岩、黄长石岩成因的探讨	188
第五节	富钾镁铁岩的研究	190
第六节	碳酸岩的实验研究	194

第三篇 变质作用的物理化学

第十章	变质作用物理化学控制因素的一般性讨论	197
第一节	化学组分的变化	197
第二节	温度	199
第三节	压力	200
第十一章	变质反应	203
第一节	变质反应的主要类型	204
第二节	变质矿物组合的平衡问题	210
第十二章	变质岩研究中相图的编制、应用及其理论基础	217
第一节	三角形变异图解	217
第二节	ACF图解	220
第三节	A'KF图解	222
第四节	图解的应用范围及存在的问题	224
第五节	AFM图解	226
第十三章	矿物共生分析及其研究方法	230
第一节	组分分析	230
第二节	共生图解的编制	231
第三节	变质相的研究步骤及矿物共生分析实例	232
第十四章	多相平衡图解的基本原理和方法	239
第一节	概述	239
第二节	变质作用的P-T图解	240
第十五章	施莱纳玛克斯分析法	243
第一节	基本原理	243
第二节	体系的讨论	247
第三节	作图方法和步骤	254
第四节	对实际矿物组合的应用	261

第五节	复式体系一般性质的讨论	279
第十六章	典型地区变质作用研究实例	288
第一节	五台山地区变质作用的研究	288
第二节	五台山地区绿片岩系的研究	297
第三节	恒山地区变质岩系的研究	300
第十七章	各变质级的多相平衡特点	309
第一节	等变度和等反应度	310
第二节	很低级变质	310
第三节	低级变质	314
第四节	中级和高级变质级	316
第五节	从中级到高级变质的变化	318
第六节	各种主要变质反应	321
第七节	地质温度计和地质压力计	323
第八节	等变质级序列或等变质级	323

绪 论

一、岩石物理化学是运用物理化学原理研究岩石成因的学科。岩石物理化学的理论基础是物理化学，特别是化学热力学。结晶岩岩石物理化学研究的主要课题是天然火成岩和变质岩的成因问题，即岩浆作用和变质作用的物理化学过程。这些过程主要涉及到造岩系统在高温高压条件下，结晶相的平衡和反应作用，共生相组合的稳定条件，以及有关成岩过程中固相、液相和气相之间的相互作用和转化关系。

岩石物理化学的研究方法和途径主要包括：①实验模拟；②共生分析；③热力学运算等方法。所取得的数据和资料，结合岩石学、地质学和地球化学的研究成果，在综合分析的基础上，提出可能的岩石成因模式、学说或原理，用以解释具体岩石的成因。这也是当代结晶岩成因理论研究的主要趋势。

二、岩石物理化学是岩石学的组成部分，是建立岩石学理论体系的主要基础之一。

从岩石学的建立和发展过程可以了解，促进本学科发展的基本因素，除社会和经济条件外，主要有四个方面，即①地质学的发展和区域岩石学的调查研究；②基础学科原理的引用和有关学科间的交叉；③先进技术方法的采用和有效方法学的建立；④学术交流和不同观点的争论。自19世纪后半期，采用化学分析和偏光显微镜，建立了“描述岩石学”。19世纪末，特别是20世纪早期，引用物理化学原理，特别是相平衡的理论和实验岩石学方法的建立，促使岩石学进入“理论岩石学”的阶段，形成了正统的岩石学体系。

佛格特 (J. H. L. Vogt) 在1884—1906年期间，从炉渣与火山熔岩结晶特征的对比开始，进而运用相平衡原理（特别是共结结晶作用）研究火成岩的形成过程，在岩石物理化学方面作了开辟性工作。此外，在欧洲，如布克 (H. Bocke, 1915) 发表的“物理化学岩石学”，塔曼 (Tamman, 1935) 关于液态介质转变为固态的研究，戈尔德施密特 (V. H. Goldschmidt)，艾斯科拉 (P. Eskola) 等人对于变质作用物理化学的研究，都具有重要意义。美国卡内奇研究所于1907年建立的地球物理实验室（实际上是一个实验岩石学研究室）在本世纪做了大量实验和有价值的物理化学研究工作。其中，鲍温 (N. L. Bowen, 1928) 发表的“火成岩的演化”，是一本具有重要影响的岩石物理化学专著。鲍温对于硅酸盐系统的结晶作用，强调反应系统的分离结晶作用的重要性，提出了著名的反应原理。他的岩浆演化假说在建立当时的岩石理论体系中，曾占据主导地位。此外如戈朗逊 (R. W. Goranson)，尼格里 (P. Niggli)，列文信-列信格 (Ф. Ю. Левинсон-Лесинг)、柯尔仁斯基 (Д. С. Коржинский) 等人对于岩石物理化学都做了许多重要工作。所有上述都属于岩石物理化学的基础性工作。

本世纪50年代到60年代初期，有关岩石物理化学的专著逐渐增多，例如：理论火成岩石学 (Wahlstrom, 1950)，矿物共生分析的物理化学原理 (Д. С. Коржинский, 1957) 火成岩岩石物理化学原理 (А. Н. Завариский и В. С. Соболев, 1961)，理论岩石学 (Barth, 1962, 第二版) 等。60到70年代以来，岩石物理化学随着地球科学、高温高压实验，微区测试技术等的发展和新的资料数据的大量涌现，而得到蓬勃的发展，各种文献，

论著，专著和文集，不断发表，而岩石学的综合著作中，岩石物理化学的内容已成为不可缺少的部分，在教科书中已成为基础。我国自70年代后期，各大学已分别开设了岩石物理化学的专门课程，各研究机构中逐渐开展这方面的研究工作，取得了相当的成果。

三、岩石物理化学的研究领域在不断扩大，预期将发展成为地球科学同物理化学相结合的边缘学科。

随着近代实验和测试技术的采用和地球科学的发展，岩石物理化学研究的领域已不限于岩石学，而正在同结晶学、地球物理学、地球化学……等学科进一步结合，扩大到全球性对比，同时转向地球深部——高温高压条件下的相状态和相反应的研究，已经出现了地幔矿物学和地幔岩石学。冲击变质作用（陨石坑和核爆炸地区的相变），有助于地核、地心部位的状态研究。对于地球以外星体起源的矿物和岩石（如月岩、陨石等），也进行了不少工作。这些方面研究的规模和条件，大大超出了经典物理化学的范围，积累了许多特殊条件下（如高温高压）的热力学数据和复杂过程的热力学资料，丰富了物理化学的内容。例如关于相当于地幔条件下，压力对于岩石熔融的影响随深度增加而显著减小的认识；在多种挥发分系统中，关于容量变量和强度变量的不同处理；高温高压条件下关于稳定同位素的分馏实验和分馏因数的计算以及扩散，交代作用的研究……可以看出，岩石物理化学研究内容的深度和广度在不断扩大，其实验也更加趋近于自然界的作用过程，同时，也促进了有关学科的发展，岩石物理化学的研究领域将具备独立的内容和体系，可能发展成为一门边缘性的学科。

第一篇 结晶岩相平衡基础

第一章 岩石物理化学的热力学基础

第一节 热力学基本术语的概念

一、物质的聚集状态 (state of aggregation)

物质的聚集状态主要有三种,即固体、液体和气体。

固体 (solid) 的特征是其组成的原子 (离子) 或分子之间有强力的连接,且各自在晶体构造中占据固定位置,在空间呈某种几何形式的规则排列,因而使物体可具一定的外形和体积。固体内部组成单元 (原子、离子团等) 之间被强力限制其相对移动,可以视为粘度极高的物体。

纯结晶固体,在给定压力下,转变为液体的温度,为该固体的熔点 (melting point),亦即由液体转变为固体的凝固点或结晶点。熔点随压力而改变,其关系遵守柯劳修斯-克拉佩隆方程 (Clausius-Clapeyron):

$$dT/dp = \frac{T(V_g - V_l)}{l_f}$$

式中 V_l 和 V_g 分别为液体和固体的比容, l_f 为物质的潜热,即单位固体转变为液体所需的热量。

固体直接变为气态称为升华作用。在给定温度下,一般固体具有极微小的蒸汽压力,而硅酸盐类固体在相当高的温度下,蒸汽压力仍极微小,通常被忽略。

气体 (gas) 的特征是分子间的吸引力极微弱,可以自由移动,几乎不受限制。所以没有固定的形态和体积,可充填于任何容器内。

液体 (liquid) 的分子间连接力介于固体和气体之间,有一定凝聚性,具有一定的摩尔体积,粘度较低,而流动性较高,所以形状可以改变。

熔体 (melt) 是高温存在的有相当粘度的液体,如硅酸盐类化合物,一般需在数百度或千度以上熔融成为熔体。

干燥熔体 (dry melt) 是不含或含极微量挥发分的熔体,如果所含挥发分 (如 H_2O) 能给出有意义的蒸汽压时,则为湿润熔体 (wet melt)。

固体和液体 (包括熔体) 属于凝聚态或凝聚相;气体为挥发态或挥发相。在一个容器内,同一物理条件下,可有若干不同的凝聚相,但只能有一种挥发相。因为成分不同的气体可以任意比例均匀混合成一种混合气体。

液体和气体间过渡性的物态,亦即难于区分为液体或气体者,通常称为流体 (fluid)。

多形变体 (polymorph) 是同种成分所具有的多种结晶形体。例如: SiO_2 有 α -石英, β -石英, 鳞石英、方石英……等多形变体。每一变体具有其物理性质和化学性质, 及其稳定的条件。从一种变体转变为另一种变体的温度为转变温度 (inversion temperature) 或称转变点 (transition point)。转变点可以是双向性的 (diplotropic), 或单向性的 (monotropic)。

二、临界现象

某种物质在某一特定温度以下气体可被液化。高于该温度时, 无论压力多大, 气体不再被液化。这个温度为该物质的临界温度。

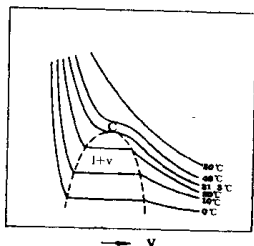


图 1-1: CO_2 等温线的压力 (P)-容积 (V) 图解
(据 Wahlstrom, 1950)

高于该温度时, 无论压力多大, 气体不再被液化。这个温度为该物质的临界温度。在临界温度时, 气体液化所需要的压力为临界压力。例如: CO_2 其临界温度为 31.1°C , 临界压力为 $73 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

CO_2 的压力-容积图 (图 1-1) 表明 50°C 的等温线为理想的曲线。而 31.1°C 的等温线在压力 $73 \times 10^5 \text{Pa}$ 处有很短一段的偏离 (临界点 C)。低温的曲线 (如 10°C 、 20°C 等温线) 各有一段水平的长度, 表示在该温度和压力下, 有 CO_2 的液体 (水平段的左端) 和气体 (右端) 共存。图中虚线圈定的范围内, 是液、气共存区。其顶点 (C 点) 即为临界点。温度更高 (> 31.1

$^\circ\text{C}$) 时, 压力再大 ($> 73 \times 10^5 \text{Pa}$), 气体不再被液化。实际上超过临界温度和临界压力的物态, 应是超临界的气液不分的流体相。

三、溶液和固溶体

溶液 (solution) 是溶质和溶剂的均匀混合物。溶质呈分子或离子状态均匀分散在溶剂中者为真溶液。溶质若呈多分子聚集的微粒时, 则为胶体溶液。溶液中溶剂与溶质的比例可在较大范围内变化而保留原物质的性质 (类似于机械混合物); 另一方面在溶解过程中往往有吸热或放热现象, 并有体积变化 (类似于化合物), 所以, 溶液是介于混合物与化合物之间的物质。

溶液的概念适用于气体, 液体或固体。气体混合而成气体溶液, 固体的混合则构成固溶体 (固溶体 solid solution), 晶体的固溶体或称为混合晶体 (mix-crystal)。固溶体通常是有二个 (或更多个) 类质同相 (像) 系列的端员, 以不同比例混合, 构成从一个端员向另一端员, 成分比例为无限的或有限范围的, 在物理、化学性质上呈连续变化的固溶体系列。例如: 斜长石是钠长石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)—钙长石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 固溶体系列; 橄榄石是镁橄榄石 (Mg_2SiO_4)—铁橄榄石 (Fe_2SiO_4) 固溶体系列。

四、体系和环境

用热力学方法研究某一课题时, 须首先确定研究的对象和范围。为此, 人为地将所研究的某一部分物体同周围物质分割开来, 作为研究的对象, 即称为“体系” (或系统, system); 而体系以外的周围邻近的有限部分的物质, 称为环境 (circumstance)。体系可

大可小(实验用数毫克的样品,岩石标本或薄片,露头或岩体、岩层的某一部分……),体系与环境的界面可有可无,而选择和确定体系的内容和范围,则依据研究课题的需要,往往对解决问题起关键性作用。

体系与环境间可有物质和能量的交换,情况不同时,须作不同的处理。依照这类关系,可以将体系分为下列三类:

(1) 孤立体系(isolated system) 体系内部物质的总质量和总能量不变,即体系与环境之间既无物质的交换或转移,也无能量的交换或转移。这种体系是为了研究方便而设想的,自然界不存在绝对的孤立体系。

(2) 封闭体系(closed system) 体系内保持恒定的物质总质量,体系与环境之间没有物质交换或质量转移,但可有能量转移。例如:加入或失去热量,体系对环境做功,发生容积改变等。

(3) 开放体系(open system) 体系与环境之间不仅有能量交换,而且有物质交换。例如:交代作用。

五、相和组分

相(phase)是体系中物理性质、化学性质和组成的均匀部分,且能够与不同性质的其它部分(其它各相)机械的分割开,或至少能在测试技术上区分开来,即相与相之间有物理介面。一种相可以含多种物质,如不同成分的气体均匀混合物为一种混合气相;溶液为一相;而不相混合的液体(如水和油),为二相。一种物质在不同条件下可呈现为不同的相,如 H_2O 可呈现为冰(固相)、水(液相)或蒸汽(气相)。石墨和金刚石是碳的两种固相。 SiO_2 的各种多形变体(α -石英、 β -石英……等)为不同的相。固溶体系列中不同的成员(如斜长石 An_{10} 和 An_{15})为不同的相。由此可知,环带构造斜长石的各环为不同的相。条纹构造的主晶品为不同的相。同一体系内同种相可以呈若干单体,不一定连接成片。例如液相可为若干液滴,同一矿物相可为若干晶粒。体系中所有各相的总数目用“ P ”表示。

组分(component)是体系中独立的物质组成部分。一般是指构成体系中所有各相而采用的最少数目的个体物质种类。例如在 SiO_2-H_2O 体系中,可以认为 SiO_2 和 H_2O 是两种组分,体系的组分数目 $C=2$ 。又例如所研究体系中包括有 $CaCO_3$ 、 CO_2 和 CaO 三种形式的化合物,即可出现三种相。根据反应式: $CaO+CO_2=CaCO_3$,可以选定其中二种(如 CaO 和 CO_2)作为独立的组成部分,即“组分”,而第三种($CaCO_3$)不是独立的,可通过选定的组分的化学反应而得到。这个体系的组分数目为 $C=2$ 。

组分和组分数目是人为确定的,主要取决于我们希望研究的反应作用的范畴和类型。例如在含 H_2O 的体系中,希望研究 H_2O 的气相、液相和固相的关系;或研究冰的各种变体时,则可确定组分为 H_2O ,组分数 $C=1$;然而,如果研究 H_2O 分子的分解作用或离子分解作用时,按照 $O_2+2H_2=2H_2O$ 或 $O_2=2H_2O-2H_2$ 式,或选定 H_2 和 O_2 为组分,或选定 H_2O 和 H_2 为组分。该体系的组分数 $C=2$ 。

体系按其独立组分的数目划分为不同类型。含一种组分者为单组分体系, (one-component system), 称为“一元系”(unary); 二组分体系称为“二元系”(binary); 三组分体系称为“三元系”(quaternary)等等。

岩石学的文献中有时将“矿物”和“化学组分”的术语混用。例如“ $Na_2O \cdot Al_2O_3$ ”。

$6\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系”，有时称为“钠长石-正长石-石英-水系”。应当说明，“ SiO_2 ”是组分，而“石英”则是一种矿物，是 SiO_2 在一定温度、压力范围内的 SiO_2 的变体。“ H_2O ”是组分，它可以是液相的“水”，也可以是蒸汽相（ $V_{\text{H}_2\text{O}}$ ）。为了区分，本书在用符号表示矿物（相）时，用小写字母的符号，如白云母用“ms”、钠长石用“ab”，表示组分时，第一个字母要大写，如“ $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ ”用“Ab”表示。“ $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ ”用“Or”表示。组分化学式用氧化物按分子比表示，不用矿物的结构式。

六、状态和过程

通常用一系列宏观物理量（组成、重量、体积、温度、压力、密度、粘度……）来描述体系，这些物理量具有确定值时，就说体系处于一定的状态。因此，体系的状态是其物理性质和化学性质的总和。当体系的某项性质发生改变时，就说体系的状态发生了变化。上述各项物理量间是相互联系、相互制约的。某几项的改变，另一些性质的量也必相应改变，即为变数与函数的关系。因此，常把易于测量的体系的性质，如摩尔、体积、温度、压力……作为状态变数，而把另一些随之改变的性质作为状态函数。例如体系的内能（ U ）为摩尔数（ n ），温度（ t ），压力（ p ）等的函数：

$$U = f(n, t, p, \dots)$$

状态变数和状态函数的划分是相对的，是根据研究问题的需要和方便而定。任一物理量，一旦判定为状态函数，则必须具备这种性质，即其增量只由始态和终态来决定，与途径无关。

体系的状态变数，根据与体系中物质数量的关系，可分为两类：

（1）容量参数（广度参数） 其数值与体系中物质的数量成比例，具有加和性。如容积、质量和焓等。

（2）强度参数 其数值仅仅与物质本身的特性有关，不随物质总量而改变，没有加和性。如：温度、压力、化学位等。

体系从一种状态向另一种状态变化的经过，称为过程，而过程中（自一种状态至另一状态）的具体步骤称为途径。按照发生变化的限制条件，可有多种过程，如：恒温过程，等压过程，等容过程，绝热过程，循环过程等。凡用来鉴定过程的任一种热力学变量，如内能的改变，反应的热效应，蒸发热等，都称为热力学过程参数。在过程中，状态参数的改变常是有限量的，或是无限小量的。

在物理化学中将（101 325 Pa）^①，25℃时的物质和体系的性状称为标准状态。对于有意义的特征（状态变数或状态函数等），表示其在标准状态的值时，所用符号的右上角标注“0”表示其标准压力，右下角以“298”表示标准温度。例如标准焓为 S_i^0 ，标准生成热 ΔH_i^0 等。

七、平衡和亚稳定

平衡（equilibrium）是研究的体系内处于最小能量条件的状态，例如在给定的温度和压力条件下，具最低可能的吉布斯自由能。平衡状态是在外界条件不变时，描述体系的宏观物理量（温度、压力……）不变，物质运动处于暂时稳定的状态。如果说某反应作用是处于平衡（或达到平衡），可以理解为在给定的条件下，反应过程向二个方向进行的速度相等。例如液体水蒸发为水汽，水汽液化为水，二者速度相等，在宏观上可以认为液相的

① 101 325 Pa 在 CGSM 制中为一大气压。

水与气相处于平衡。体系中存在多于一个相的平衡，称为“多相平衡”(heterogeneous equilibrium)。系统内出现多个相的反应作用，称为多相反应(heterogeneous reaction)。例如冰熔为水；白云母分解为钾长石、刚玉和 H_2O 等。岩石物理化学所研究的体系中，主要是多相反应和多相平衡。

在研究的体系中，随着时间的变化，并未显示出可以观测的相的改变，然而却存在着已有的相能够转变成(新相)的，具有更低能量(吉布斯自由能)的尚未出现的另一状态。那么现已有的相称为亚稳定相，即它处于亚稳定(metastability)的条件。从亚稳定状态向稳定状态的转变，通常是被抑制的，只有提供某种较大的活化能(activation energy)时，才有可能促进和完成这种转变。火山岩中的透长石，在结晶当时的条件下为稳定相，在常温下则为亚稳定相，当供给以活化能时，它将转变为低温稳定相的正长石。

第二节 热力学基本定律及有关参数

一、热力学第一定律及有关参数

热力学第一定律是能量守恒和转换定律。体系具有内能，能量的转化和交换传递，主要是两种形式——功和热量。

内能(U)：体系处于平衡(宏观静止)状态时，内部所具有的总能量。包括体系内各种物质的分子移动能，旋转能，分子间位能，原子在分子内的振动能，电子的旋转能，核能等等。内能是状态函数，状态改变则内能有一定改变。即：

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

U_1 ， U_2 分别为改变前和改变后体系的内能。现在不能测内能的绝对值，但可以测量过程中内能的改变(ΔU)。

功(W) 是体系与环境能量交换形式之一。在化学反应中，在一般条件下进行时，只讨论体积功，其它非体积功可以忽略。从体系的始态体积 V_1 到终态体积 V_2 ，总功 W 为：

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV.$$

体系膨胀时， $dV > 0$ ，体系对环境所做的功是正功；体系被压缩时， $dV < 0$ ，体系对环境所做的功是负功(实际是环境对体系做了正功)。功不是状态函数。

热量(Q) 由于温度不同，体系与环境间传递的能量的形式是热量。热能是体系内能与温度有关的部分。热量不是状态函数。习惯上把体系从环境中吸收的热量定为正值，而把释放给环境的热量定为负值。

体系从环境吸收的热量 Q 使体系的内能增加，而体系对环境做的功 W 使体系的内能减少。体系内能增量必等于体系与环境交换的总能量，即：

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W.$$

这是热力学第一定律的数学通式，它表明了能量守恒原理，即能量有不同形式，能够从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递给另一物体，而转化和传递中能量的总数保持不变。

对于体系的微小变化过程，第一定律可表示为：

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

这里用“ δQ ”和“ δW ”而不用“ dQ ”和“ dW ”是为了与状态函数的性质区别开。具备状态函数性质的物理量才有数学上的全微分性质。

等容过程： $V_2=V_1$, $dV=0$, 即: $\delta W=0$, 所以等容过程的第一定律为 $dU=\delta Q_v$, 在有限段的变化则为:

$$\Delta U=Q_v, \quad Q_v \text{ 为等容过程热量。}$$

等压过程： $p_2=p_1=p_n$, 即:

$$W=\int_{V_1}^{V_2} p_n dV = p_n(V_2-V_1)$$

这时第一定律可写成:

$$\Delta U=Q_p - p_n(V_2-V_1), \quad Q_p \text{ 为等压过程的热量。}$$

焓(H): 上式可写成:

$$U_2-U_1=Q_p - p_n(V_2-V_1)$$

整理而成

$$(U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = Q_p.$$

令 $(U + PV) = H$, H 为焓, 为状态函数,

上式可为:

$$H_2 - H_1 = \Delta H = Q_p.$$

等容过程的热量 $Q_v = \Delta U$, 和等压过程的热量 $Q_p = \Delta H$, 二式中, 只表示在特定条件下, 等式两侧的数值相等, 并非概念上和性质上相等。

热容(C): 体系吸收的热量与温度的升高成正比, 平均热容 ($\bar{C}$) 即其比值, $\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T}$, 选取温度升高无限小: dT , 吸收的热量为 δQ , 则热容 C 为:

$$C = \frac{\delta Q}{dT},$$

热容为容量参数, 取体系为 1 克物质时, 称为**比热**, 若取体系为 1 mol 物质时, 则为摩尔热容 $\bar{C}$ 。热容与途径有关, 不是状态函数。 C_m

$$\text{等容过程的热容: } C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v,$$

$$\text{等压过程的热容: } C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p,$$

C_v 、 C_p 为状态函数, 一般矿物和岩石的热容 (C_v 、 C_p) 的值近于 0.8374 J/g, 或 2.093 J/cm³。

生成热和标准生成热: 生成反应是由元素的稳定单质生成化合物的反应作用, 在生成反应中生成 1 mol 化合物时的反应热称为该化合物的**生成热**。在 101 325 Pa, 25℃ 时的生成热为标准生成热, 记为 ΔH_f° , 右下字标“f”示“生成”(formation), 以区别于一般的反应热 ΔH , 按规定, 单质的标准生成热为零。标准生成热的单位是焦/摩 (J/mol), 或千焦/摩 (kJ/mol)。从标准生成热可以计算任意反应在标准状态下进行的反应热, 即

任意反应的反应热 ($\Delta H_{\text{反应}}$) 等于生成物 (j) 的总的标准生成热 $\left(\sum_j \nu_j \Delta H_f^\circ(j) \right)$ 减去反应物

(i) 的总的标准生成热 $\left(\sum_i \nu_i \Delta H_f^\circ(i)\right)_R$ 。

$$\Delta H_{\text{反应}}^\circ = \left(\sum_i \nu_i \Delta H_f^\circ(i)\right)_\text{生} - \left(\sum_i \nu_i \Delta H_f^\circ(i)\right)_\text{反}$$

式中 ν_i 和 ν_i 为反应式中反应物和生成物前面的系数。

二、热力学第二定律及有关参数

第二定律是关于过程的发生、方向和限度的定律。第二定律指出：一切自发过程都是有方向和限度的，即都是单向地变化（不可逆），且最终以达到平衡状态为限度。体现和标志这种性质的物理量为熵函数。

混乱度和熵：一个确定的宏观热力学体系内可以呈现出许多不同的微观状态（粒子间不断运动的各种状态），这种可能出现的微观状态的数目被定义为该宏观状态的混乱度（ Ω ）。孤立体系中的自发过程总是朝着混乱度增加的方向进行，当混乱度最大时，体系处于平衡状态。

体系的微观状态数等于各组成部分（粒子的）可能状态数的乘积，即：

$$\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2 \times \Omega_3 \cdots \Omega_n$$

把混乱度变为对数的形式，即 $f(\Omega) = \ln \Omega$ 为混乱度函数，则有：

$$f(\Omega) = \ln \Omega = \ln(\Omega_A \times \Omega_B) = \ln \Omega_A + \ln \Omega_B = f(\Omega_A) + f(\Omega_B)$$

波茨曼(Boltzmann, 1877)把熵与混乱度联系起来的公式：

$$S = k \ln \Omega$$

k —— 波茨曼常数； S —— 熵。

用熵代替混乱度，热力学第二定律普遍表述为：

在孤立体系中，自发过程的结果是体系的熵值增加，而不能发生熵值减少的过程。当达到平衡时，熵值达到最大。

用一级微分等于零表示极大值，可以用熵增量作为判断变化方向的依据（熵增加原理）。可写成公式：

$$\Delta S_{\text{总}} \begin{cases} > 0 \text{ 自发过程,} \\ < 0 \text{ 不可能发生的过程,} \\ = 0 \text{ 可逆过程或平衡状态的标志.} \end{cases}$$

熵的计算公式有：

$$\text{等温可逆过程: } \Delta S = \frac{Q_R}{T}, \quad dS = \frac{\delta Q_R}{T} \quad (R \text{ 可逆过程})$$

$$\text{变量过程的熵增量: } \Delta S = \int ds = \int \frac{\delta Q_R}{T}$$

$$\text{任何变化体系: } ds_{\text{总}} = \frac{\delta Q_{R\text{总}}}{T_{\text{总}}}$$

功函（赫氏函数 F ）：任意封闭体系、（非孤立体系），判断过程时，须考虑环境的熵，即：

$$\Delta S_{\text{总}} + \Delta S_{\text{环}} \begin{cases} > 0 \text{ 自发过程} \\ = 0 \text{ 可逆过程} \end{cases}$$

在等温过程中, $T_2 = T_1 = T_{\infty} = T$; 环境吸收的热量为 $-Q$, 即 $\Delta S_{\infty} = \frac{-Q}{T}$; 又据第一定律: $Q = \Delta U + W$.

所以上式得到:

$$\Delta S + \Delta S_{\infty} = \Delta S + \left(\frac{-Q}{T} \right) = (S_2 - S_1)T - (\Delta U + W) \geq 0,$$

整理为: $-[(U_2 - T_2 S_2) - (U_1 - T_1 S_1)] \geq W$. 令 $U - TS = F$, F 为功函, 即赫氏函数, 则得到:

$$-\Delta F \geq W$$

此式的意义是: 在等温过程中, 封闭体系所做的最大功等于其功函的减少。功函可理解为在等温条件下体系做功的本领。

若体系在等温等容条件下 (且无其它功), 即 $W = 0$ 时, 则:

$$-\Delta F \begin{cases} > 0 & \text{自发过程} \\ = 0 & \text{可逆过程} \\ < 0 & \text{不可能发生的过程} \end{cases}$$

自由能 (吉氏函数 G): 在等温等压下 ($P_1 = P_2 = P_{\infty}$), 封闭体系所做的功为体积功 (W_{∞}) 和非体积功 ($W_{\neq}$), 而 $W_{\infty} = (P_2 V_2 - P_1 V_1)$, 则上述功函的数学式可写为:

$$-[F_2 - F_1] \geq W_{\neq} + W_{\infty},$$

即:

$$-[(U_2 + P_2 V_2 - T_2 S_2) - (U_1 + P_1 V_1 - T_1 S_1)] \geq W_{\neq}.$$

令: $G = U + PV - TS$, G 为自由能, (吉氏函数)。则: $-\Delta G \geq W_{\neq}$.

此式的意义是: 在等温等压下, 封闭体系所做的最大非膨胀功等于自由能的减少。 G 是状态函数。

若体系在等温等压条件下, 不做非膨胀功, 即 $W_{\neq} = 0$ 时, 则:

$$-\Delta G \begin{cases} > 0 & \text{自发过程} \\ = 0 & \text{可逆过程} \\ < 0 & \text{不可能发生的过程} \end{cases}$$

化学位 (μ): 体系常由不只一种物质组成, 对于开放体系的性质, 必须考虑到物质质量变化的影响。多种物质组成的均相体系的任何性质都是体系中各种物质的摩尔数及 P 、 V 、 T 、 U 等热力学函数中任意两个独立变量的函数。

以内能为例, 如果体系中含有物质种类为 $1, 2, 3, \dots, k$ 种; 各物质的摩尔数为 $n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$ 。内能 U 是容量参数, 则有:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

即:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} \cdot ds + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} \cdot dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{\neq i}} \cdot dn_i$$

(式中前两项右下角标 n_i 表示所有各组分的摩尔数 $n_1, n_2, \dots, n_k$ 均不变; 最后一项中的 n_i 表示除了第 i 组分之外其余各组分的摩尔数均不变)。

$$\text{令: } \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{\neq i}}$$