

安徽省版权局著作权合同登记号:第 12151481 号

Thermodynamics in Earth and Planetary Science, First Edition was originally published in Germany by Springer in 2008. This translation is published by arrangement with Springer.

All rights reserved.

© Springer & University of Science and Technology of China Press 2016.

This book is in copyright. No reproduction of any part may take place without the written permission of Springer and University of Science and Technology of China Press.

This edition is for sale in the People's Republic of China (excluding Hong Kong SAR, Macau SAR and Taiwan Province) only.

此版本仅限在中华人民共和国境内(不包括香港、澳门特别行政区及台湾地区)销售。

图书在版编目(CIP)数据

地球与行星中的热力学/(美)甘古利 (Ganguly, J.) 著;程伟基译. —合肥:中国科学技术大学出版社,2016.6

ISBN 978-7-312-03703-0

I . 地… II . ①甘… ②程… III . 地球物理学—热力学—教材 IV . P3-05

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 257911 号

出版发行 中国科学技术大学出版社
安徽省合肥市金寨路 96 号,230026
<http://press.ustc.edu.cn>

印	刷	安徽国文彩印有限公司
经	销	全国新华书店
开	本	710 mm×1000 mm 1/16
印	张	28
字	数	580 千
版	次	2016 年 6 月第 1 版
印	次	2016 年 6 月第 1 次印刷
定	价	78.00 元

译者序

半个世纪以来,热力学理论和相关的实验方法在地球和行星科学的研究中得到了广泛的应用。可以说,正是从热力学的应用介入传统地质学研究领域开始,对地球和行星的从微观到宏观的不同规模空间中物质的物理化学状态、各种作用及其演化的研究才发展为一个较完整的科学研究体系。地球和行星科学中的热力学就是将所研究的对象抽象为用热力学原理分析的体系,确定描述该体系所需的各种强度变量、广度性质及参数,透过传统的定性和定量分析、各种现代的物理化学仪器分析,特别是与模拟自然作用的实验室结果相结合,并按照所有可能获得的相关信息架构的分析模型计算来获得结果,从而得以不仅定性而且定量地“讲古论今”,推断地球和行星中自然过程的发生和演化规律(当然也与其他方法例如同位素测年法相结合)。虽然,热力学在非平衡态体系和不可逆过程的处理中的限制是肯定的,但同样,热力学在处理许多平衡或接近平衡的体系的作用过程和演化上的有效性也是很显然的。可以说,热力学还处在方兴未艾的阶段,并且正在与嗣后发展的动力学、统计力学在地球和行星科学中的应用更加有机地结合。

译者有幸见证并经历了半个世纪以来热力学在地球和行星科学中的介入。例如,从开始在教室和野外观察各种自然体系的结构和化学组成,到今天能根据离子探针对于晶体表面元素在纳米级距离上扩散变化的测定,从而按照热力学模型推断喜马拉雅造山运动的抬升速率。这不仅是实验室技术和计算机技术的发展,更是对实际自然对象合理抽象而理论分析建立理论模型的结果。虽然也许只窥探大千世界的一小点,但其中经历的愉悦实在莫可名状。原来热力学原理不仅是大学理工科书本上的基础知识,而且是开启认识地球和行星乃至宇宙的一把金钥匙。

译者还有幸与本书作者共事近二十年。译者以旁观角度看,Ganguly 教授是五十年来用热力学方法深入窥探地球和行星中物理化学作用及演化的佼佼者,鉴于他在数理化方面特别是热力学上的扎实根基和多年在地球和行星的各种物理化学体系的基础研究,他得以涉猎同时代诸多研究者在相关各个领域的成果,并游刃有余地汇总在本书所呈现的有机联系的各章节中,同时也指出了存在的问题,可供进一步研究参考。Ganguly 教授著作等身,有兴趣的读者可到他的个人网页查看。

由于本人能力有限,翻译过程中遇到不少新的领域的知识。计算式虽都经推导检查,并与作者沟通,其中若干也得到了修正,但仍可能挂一漏万。又由于疏于与国内学者的交流,在一些专业用词翻译的统一性上把握不一定准确,再加上文中涉及许多复杂的公式和符号,甚至原英文版的校对还在继续更新中,所以中文版中错误难免,希望读者见谅并指正。文中涉及的人名众多,除熟知人名用通用音译外,多直接用英文。所涉专业术语主要借鉴《英汉地质词典》(地质出版社,1983)。翻译工作初期在与支霞臣教授的交流中受益匪浅,在此特别致谢;并感谢中国科学技术大学出版社对此书出版的辛勤付出。

“长江前浪推后浪,世上新人赶旧人。”译者愿以本书翻译过程中所付出的心力和劳力献给亲爱的母校中国科学技术大学,以及有志在地球和行星科学奋力前行的莘莘学子和研究工作者。

程伟基
2015 年 9 月于美国洛杉矶

序 言

“当知识甚少而情况复杂时,热力学方程是最管用的”。

——Richard Feynman

在人类认识自然的过程中热力学一直扮演着重要的角色,并且将来也会如此。尽管热力学作为一门课程早已在物理学、化学、材料科学和生物学等科系中教授,但事实上,今天在许多大学中热力学也成为地球科学系的一门课程。热力学之所以在越来越多的学科中被教授,就是因为其原理有广泛的应用。鉴于此,热力学的教学也特别需要关注于各领域的特定问题。

迄今出版的大量热力学教科书都是针对物理学、化学以及工程学问题而写的。近年来也出版了若干着重在地质问题研究方面的书。因此,读者可能会问,为什么还要写一本热力学书?我始终是以地球科学的读者为对象来写作的,因而重点就是化学热力学或地球化学热力学。随着热力学基本原理的展开,书中将涉及地球化学、岩石学、矿物学、地球物理和行星科学的大量问题。虽然还谈不上囊括所有问题,但还是企图尽力开发核心内容,让地球和行星科学的不同专业的读者得益。

热力学在地球和行星科学研究中所涉及的体系具有相当大范围的压力-温度空间。例如,地球表面的各种过程均处在 1 bar 和 25 °C 的压力-温度条件下,但地球内部的各种过程则要达到 10^6 bar 和 10^3 °C 数量级的高压-高温条件。而太阳星云中的作用过程又处在 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ bar 的极低压力下。但目前出版的标准热力学教科书中,尚未有处理这种大范围变化条件的自然过程所需的步骤和近似方法。事实上,地球科学家在这方面已做过大量努力和贡献,然而遗憾的是,由于标准教科书的读者往往很少涉及地球科学家所面对的极端条件问题,因而在标准教科书中被忽略了。我试图突出了地球科学家在应用热力学来处理自然作用过程研究上所做出的贡献。

将热力学原理和热力学性质置于微观下来窥察它们的物理图景,有助于大大提高对它们的鉴赏水平。而且,在研究中常常发现,需要将实验条件下所能测定的热力学性质进行外推,并且要在缺少适当资料的情况下估算相关热力学数据。为此,需要对热力学性质的物理或微观原理有基本认识。因此,虽然热力学本身的正统内容不需要从微观图景去开发,但在本书中,我还是偶尔会从微观角度去讨论热力学。另一方面,我不打算用过多的篇幅去推导热力学定律,因为已有太多优秀的教科书阐述它们了。我想把重点放在探讨热力学基本原理背后的含义。当然,为了使读者体会如何从热力学基本方程导出一些有用的关系式,书中对若干方程的

推导也作了详尽的介绍。

本书可以说是我教授热力学课程的副产品,我在亚利桑那大学(University of Arizona)教授地球和行星科学专业研究生的该课程已有十余年。在教学过程中,我一直将基本原理和应用——当然主要是自然研究的课题,紧密结合一起。这样的做法有可能并不是呈现热力学在地球和行星科学中应用主题的最符合逻辑的途径,但我发现这也是能保持学生兴趣的有效方法,就是回答“我为什么这样做”的问题。此外,我在书中也列出了一些习题,并且,还在文中多处将一些公式的推导本身作为问题,其中,有感于学生在完成解题过程中所遭遇的困难,我也给出了必要的提示。

在本书写作中我一直试图尽量使用自己的方式。“绪论”这一章包含了经典力学和量子化学的有关概念,其中导出了有关的热力学概念,以及认识这些概念的微观理论基础。附录 B 概括了一些通常在经典热力学中使用的数学概念和工具。

本书的不少章节曾得到多个同事的评阅,他们是:Sumit Chakraborty, Weiji Cheng, Jamie Connolly, Mike Drake, Charles Geiger, Mats Hillert, Ralph Kretz, Luigi Marini, Denis Norton, Giulio Ottonello, Kevin Righter, Surendra Saxena, Rishi Narayan Singh, Max Tirone 和 Krishna Vemulapalli。在此向他们表示感谢,但本人将完全承担本书中可能还存在的任何错误。此外,上过我热力学课程的研究生的反馈,也使得本书更清晰明了,并在找出包括打印问题在内的各种错误方面也起到了重要作用。读者若发现新的错误,无论是打印问题还是其他,我将非常感谢。所有错误请一并贴在我的个人网页([http://www. geo. arizona. edu/web/Ganguly/JG_page. html](http://www.geo.arizona.edu/web/Ganguly/JG_page.html))上。

当我正式动笔写此书的时候,正值我有 2002~2003 年度的学术休假,并有幸得到 Alexander von Humboldt 基金会的研究奖金的资助,先后在德国的 Bayerisches 大学 Bayerisches Geoinstitut 研究所和 Bochum 大学访问。在此,特别要感谢 AvH 基金会和两所大学的接待。特别感谢 Dave Rubie 教授和 Sumit Chakraborty 教授。来自 NASA 宇宙化学计划对研究行星体系的热力学和动力学所提供的研究经费起到了极大的激励作用,并使我在写此书期间还能继续从容地投入到热力学研究,特此表示感谢。

我希望本书至少能在定量认识各种地球和行星自然过程中发挥热力学的强有力的作用方面取得部分成功。

最后,引用著名的热力学学者 Kenneth Denbigh (1955)的一句话与大家分享:

热力学不是只学一次就够了,而是要多次更进一步地学习的一门学科。

Jibamitra Ganguly

2007 年 10 月 25 日

Tucson, Arizona, USA

目 次

第 1 章 绪论	(1)
1.1 热力学的性质和范围	(1)
1.2 不可逆过程和可逆过程	(2)
1.3 热力学体系、边界和变量	(3)
1.4 功	(4)
1.5 稳定和亚稳定平衡	(7)
1.6 晶格点阵振动	(8)
1.7 电子构型和晶体场效应	(11)
1.7.1 电子壳层、亚壳层和轨道	(11)
1.7.2 晶体或配位场效应	(13)
1.8 常用物理量和单位	(14)
第 2 章 热力学第一和第二定律	(16)
2.1 热力学第一定律	(17)
2.2 热力学第二定律:经典表述	(18)
2.3 卡诺循环:熵和热力学温标	(19)
2.4 熵:自然过程的方向和平衡	(22)
2.5 熵的微观解释:玻尔兹曼方程	(24)
2.6 熵和无序度:矿物学应用	(27)
2.6.1 构型熵	(27)
2.6.2 振动熵	(31)
2.6.3 构型熵与振动熵的比较	(32)
2.7 第一和第二定律的合并陈述	(35)
2.8 热平衡条件:第二定律的说明性示例	(36)
2.9 热发动机和热泵的有效率	(37)
2.9.1 热发动机	(37)
2.9.2 热泵	(38)

2.9.3 自然界中的热发动机	(39)
第 3 章 热力学势及其衍生性质	(42)
3.1 热力学势	(42)
3.2 封闭体系的平衡条件:用热力学势的公式化表示	(44)
3.3 什么是自由能中的自由?	(46)
3.4 麦克斯韦关系式	(46)
3.5 热力学方块:介绍一种记忆工具	(47)
3.6 蒸气压和逸度	(48)
3.7 衍生性质	(50)
3.7.1 热膨胀和压缩性	(51)
3.7.2 热容	(52)
3.8 Grüneisen 参数	(54)
3.9 热膨胀和压缩系数与 P - T 的关系	(56)
3.10 热力学导数综览	(57)
第 4 章 热力学第三定律和热化学	(58)
4.1 第三定律和熵	(58)
4.1.1 观察基础和表述	(58)
4.1.2 第三定律熵和剩余熵	(59)
4.2 热容函数的性质	(60)
4.3 对端元相固体的热容和熵的非晶格影响	(64)
4.3.1 电子跃迁	(64)
4.3.2 磁转变	(65)
4.4 热力学零度的不可达到性	(67)
4.5 热化学:形式和约定	(68)
4.5.1 生成焓	(68)
4.5.2 Hess 定律	(69)
4.5.3 生成吉布斯自由能	(70)
4.5.4 热化学数据库	(70)
第 5 章 临界现象和状态方程	(73)
5.1 临界点	(74)
5.2 近临界和超临界性质	(76)
5.2.1 热和热物理性质的偏离	(76)
5.2.2 临界波动	(77)

5.2.3 超临界流体和近临界流体	(79)
5.3 水的近临界性质和岩浆-热液体系	(79)
5.4 状态方程	(82)
5.4.1 气体	(82)
5.4.2 固体和熔体	(89)
第 6 章 相变、熔融和化学计量相反应	(93)
6.1 吉布斯相律:初步讨论	(93)
6.2 相变和同质多象	(94)
6.3 相变的朗道(Landau)理论	(97)
6.3.1 概述	(97)
6.3.2 关于二次系数的限定的推导	(99)
6.3.3 奇数次系数对相变的影响	(100)
6.3.4 序参数与温度:二级和三临界相变	(100)
6.3.5 朗道势与序参数:动力学含义	(101)
6.3.6 矿物学研究上的应用举例	(103)
6.4 P - T 空间中的反应	(104)
6.4.1 稳定和平衡条件	(104)
6.4.2 P - T 斜率:克拉珀龙-克劳修斯方程	(105)
6.5 脱水作用的温度极大值和熔融曲线	(106)
6.6 高压下熔融温度的推断	(110)
6.6.1 Kraut-Kennedy 方程	(110)
6.6.2 Lindemann-Gilvarry 方程	(111)
6.7 反应平衡 P - T 条件的计算	(112)
6.7.1 固定温度下的平衡压力	(112)
6.7.2 同质多象相变效应	(116)
6.8 高压下应用状态方程估算吉布斯自由能和逸度	(118)
6.8.1 Birch-Murnaghan 状态方程	(118)
6.8.2 Vinet 状态方程	(119)
6.8.3 Redlich-Kwong 状态方程和有关的用于液体的状态方程	(119)
6.9 Schreinemakers 原理	(121)
6.9.1 平衡反应的标记方法	(121)
6.9.2 自相符稳定判据	(122)
6.9.3 过量相的影响	(123)
6.9.4 综述	(124)

第 7 章 热压和地球内部的绝热过程 (125)

7.1 热压 (125)

7.1.1 热力学关系式 (125)

7.1.2 地核 (126)

7.1.3 岩浆-热液体系 (128)

7.2 绝热温度梯度 (130)

7.3 地幔和外圈地核的温度梯度 (132)

7.3.1 上地幔 (132)

7.3.2 下地幔和地核 (133)

7.4 地球内部的等熵熔融 (135)

7.5 地幔和地核中的热力学和地震波速的相关性 (139)

7.5.1 弹性性质和声速的关系 (139)

7.5.2 径向密度变量 (140)

7.5.3 地幔中的过渡带 (143)

7.6 绝热流动的焦耳-汤姆孙实验 (145)

7.7 伴随有动力能和势能变化的绝热流动 (148)

7.7.1 伴随动力能变化的水平流动:伯努利方程 (148)

7.7.2 垂直接流动 (149)

7.8 地球内部物质的上升 (151)

7.8.1 不可逆减压作用和地幔岩石的熔融 (151)

7.8.2 挥发物上升的热效应:结合流体动力学和热力学 (153)

第 8 章 溶液热力学 (155)

8.1 化学势和化学平衡 (155)

8.2 偏摩尔性质 (158)

8.3 偏摩尔性质的测定 (160)

8.3.1 二元溶液 (160)

8.3.2 多元组分溶液 (161)

8.4 溶液中组分的逸度和活度 (163)

8.5 用吉布斯-杜亥姆方程确定组分活度 (166)

8.6 溶液的摩尔性质 (167)

8.6.1 常用公式 (167)

8.6.2 混合熵和活度表述的选择 (169)

8.7 理想溶液和过热力学性质 (169)

8.7.1 热力学方程式 (169)

8.7.2 理想混合:关于组分的选择和性质	(171)
8.8 稀释溶液中溶解物和溶剂的特性	(172)
8.8.1 亨利定律	(172)
8.8.2 拉乌尔定律	(174)
8.9 水在硅酸盐熔融中的作用	(176)
8.10 标准状态:摘要与述评	(179)
8.11 溶液的稳定性	(180)
8.11.1 溶液的内在稳定性和不稳定性	(180)
8.11.2 外在的不稳定性:固溶体的分解作用	(183)
8.12 旋节线,临界点和双结线(或溶离线)的条件	(185)
8.12.1 热力学方程式	(185)
8.12.2 上限和下限临界温度	(189)
8.13 出溶作用中的相干应变效应	(191)
8.14 旋节线的分解	(193)
8.15 固溶线测温法	(195)
8.16 场势中的化学势	(196)
8.16.1 公式表示	(196)
8.16.2 应用	(197)
8.17 渗透平衡	(200)
8.17.1 渗透压和逆向渗透	(200)
8.17.2 渗透系数	(201)
8.17.3 溶质摩尔质量的测定	(202)
第9章 非电解质溶液的热力学和混合模型	(203)
9.1 离子溶液	(203)
9.1.1 单晶位,子点阵和交互溶液模型	(204)
9.1.2 无序溶液	(207)
9.1.3 成对置换作用	(208)
9.1.4 离子熔融:特姆金模型和其他模型	(208)
9.2 二元体系的混合模型	(209)
9.2.1 Guggenheim 或 Redlich-Kister 模型,简单混合和规则溶液模型	(209)
9.2.2 亚规则模型	(211)
9.2.3 Darken 二次方程式	(213)
9.2.4 准化学及相关模型	(214)

9.2.5	无热溶液,Flory-Huggins 模型和 NRTL(非随机双位置)模型	(217)
9.2.6	Van Laar 模型	(219)
9.2.7	伴生溶液	(221)
9.3	多元组分溶体	(224)
9.3.1	幂级数多元模型	(224)
9.3.2	投射多元模型	(225)
9.3.3	幂级数模型和投射模型比较	(226)
9.3.4	更高次相互作用项的估算	(227)
9.3.5	具有多位置混合的固溶体	(227)
9.3.6	结论	(228)
第 10 章	含有溶体和气体混合物的平衡	(229)
10.1	反应程度和平衡条件	(229)
10.2	化学反应的吉布斯自由能变化和亲和性	(231)
10.3	吉布斯相律和杜亥姆定理	(232)
10.3.1	相律	(232)
10.3.2	杜亥姆定律	(234)
10.4	化学反应的平衡常数	(235)
10.4.1	与活度积相关的定义和方程	(235)
10.4.2	平衡常数与压力和温度的关系	(237)
10.5	固体-气体反应	(238)
10.5.1	太阳星云的凝聚	(238)
10.5.2	金星的表面-大气圈相互作用	(241)
10.5.3	陨石中干燥气相为介质的金属-硅酸盐反应	(242)
10.5.4	蒸气组成对平衡温度的影响:温度 T 与 X^V 的关系图	(243)
10.5.5	变质和岩浆体系的挥发性组成	(246)
10.6	固体和熔体之间的平衡温度	(248)
10.6.1	低共熔体和包晶体系	(248)
10.6.2	固溶体体系	(250)
10.7	共沸混合体系	(252)
10.8	固-液相图的解读	(254)
10.8.1	共熔体系和包晶体系	(254)
10.8.2	二元固溶体的结晶作用和熔融	(255)
10.8.3	熔融线和固溶体分解线的交叉现象	(257)

10.8.4	三元体系	(258)
10.9	自然体系:花岗岩和月球玄武岩	(260)
10.9.1	花岗岩	(260)
10.9.2	月球玄武岩	(261)
10.10	低共熔点温度及组成与压力的关系	(262)
10.11	非纯体系中的反应	(265)
10.11.1	含固溶体的反应	(265)
10.11.2	计算实例	(268)
10.11.3	含固溶体和气体混合物的反应	(270)
10.12	从相平衡实验获取活度系数	(273)
10.13	相的平衡丰度和组成	(276)
10.13.1	在恒定 $P-T$ 条件下的封闭体系	(276)
10.13.2	采用压力-温度以外的其他变量条件	(279)
第 11 章	地质体系中的元素分馏作用	(283)
11.1	主要元素的分馏作用	(283)
11.1.1	交换平衡和分配系数	(283)
11.1.2	作为温度和压力的函数的 K_D	(284)
11.1.3	K_D 随组成的变化	(286)
11.1.4	热力学地质温度计	(288)
11.2	矿物和熔体之间的微量元素分馏作用	(290)
11.2.1	热力学公式	(290)
11.2.2	应用	(293)
11.2.3	配分系数的估算	(295)
11.3	金属-硅酸盐分馏作用:岩浆洋和地核的形成	(297)
11.3.1	金属-硅酸盐配分系数随压力的变化	(301)
11.3.2	金属-硅酸盐分配系数随压力的变化	(302)
11.3.3	Ni-Co 的配分和分配系数随压力的变化	(303)
11.4	温度和氧逸度 $f(O_2)$ 对金属-硅酸盐配分系数的影响	(304)
第 12 章	电解液和电化学	(306)
12.1	化学势	(306)
12.2	活度和活度系数:平均离子架构	(307)
12.3	质量平衡关系	(308)
12.4	标准状态的约定和性质	(309)
12.4.1	溶质标准态	(309)

12.4.2	离子的标准态性质	(310)
12.5	平衡常数,溶度积和离子活度积	(311)
12.6	离子活度系数和离子强度	(312)
12.6.1	Debye-Hückel 定律及其相应方法	(312)
12.6.2	平均盐方法	(314)
12.7	多组分高离子强度和高压高温体系	(315)
12.8	矿物稳定场活度图	(319)
12.8.1	计算方法	(319)
12.8.2	应用	(321)
12.9	电化学电池和能斯特方程	(325)
12.9.1	电化学电池和半电池	(325)
12.9.2	电池的电动势和能斯特方程	(326)
12.9.3	半电池标准电动势和全电池反应	(326)
12.10	水溶液中氢离子活度:pH 和酸度	(327)
12.11	Eh-pH 稳定场图	(327)
12.12	海水的化学模型	(331)
第 13 章	表面效应	(335)
13.1	表面张力和能量	(336)
13.2	表面热力学函数和吸附作用	(337)
13.3	温度、压力和组成对表面张力的影响	(339)
13.4	裂纹扩展	(340)
13.5	晶体的平衡形状	(341)
13.6	接触角和双面角	(343)
13.7	双面角与互连的熔体或流体通道的关系	(347)
13.7.1	岩石中熔融相和熔体薄膜的连通性	(348)
13.7.2	地球和火星中内核的形成	(350)
13.8	表面张力和晶粒粗化	(353)
13.9	颗粒大小对溶解度的影响	(355)
13.10	出溶片晶的粗化作用	(357)
13.11	成核作用	(359)
13.11.1	理论	(359)
13.11.2	陨石中金属的微观结构	(360)
13.12	晶粒大小对矿物稳定场的影响	(363)

附录 A	熵产生率和动力学问题	(367)
A.1	熵产生率:不可逆过程中共轭的流和力	(367)
A.2	流和力的关系式	(370)
A.3	热扩散和化学扩散过程:与经典方程的比较	(370)
A.4	昂萨格倒易关系及其热力学应用	(372)
附录 B	若干数学关系式的讨论	(374)
B.1	全微分和偏微分	(374)
B.2	状态方程,恰当和不恰当微分以及曲线积分	(375)
B.3	倒数关系	(376)
B.4	隐函数	(377)
B.5	积分因子	(378)
B.6	泰勒级数	(379)
附录 C	固体的热力学性质的估算	(381)
C.1	氧化物构成的端元矿物的 C_P 和 S 值的估算	(381)
C.1.1	组分的线性组合	(381)
C.1.2	熵值的体积效应	(382)
C.1.3	熵值的电子排布效应	(382)
C.2	焓,熵和体积的多面体近似方法	(383)
C.3	混合焓的估算	(385)
C.3.1	弹性效应	(385)
C.3.2	晶体场效应	(387)
参考文献		(389)
主题索引		(420)

第 1 章 绪 论

“我必须坦承,较之大多数其他物理学定律而言,我对热力学定律似有异样的领会。”

——P. W. Bridgman

本章将讨论热力学的性质及其所要处理的问题的类型,并要归纳一些基本的概念,这些概念涉及热力学所描述过程的性质、作为热力学重要基础的机械功的概念,以及若干原子学的概念。后者对于在宏观水平上深入认识热力学所处理体系的热和能的性质意义重大。本章最后还简要讨论了单位和换算因子。

1.1 热力学的性质和范围

热力学处理一种形式的能转化为另一种形式的能的问题。经典热力学出现于 19 世纪。经典热力学的基本概念的发展如同机械学、电学和磁学一样,走在物质原子学或微观状态学的现代概念发展的前面。另外还有一种近代发展的非经典热力学的分支,即不可逆过程热力学。经典热力学定律的公式来自对宏观尺度上实验结果的推导。因此,热力学定律基本上是经验性的,并且热力学定律所有效处理的体系含有大量达到阿伏伽德罗常数数量级(10^{23})的原子数或分子数。当然,现在知道体系的宏观性质(诸如压力、温度、体积等)其实都是由于组成体系的原子或分子的移动和相互作用。热力学本身对于热力学定律的原理及其物质的热力学性质并不提供任何根本性的说明。

对宏观性质的处理,即根据大数量的微观原子或分子的适当统计平均值构成了经典统计热力学的主体。虽然统计热力学提供了体系的宏观和微观性质之间的分析关系,但实际上要从这样一种关系中来计算宏观性质还是很困难的任务。这是因为我们尚缺少对微观实体的能量性质的精确了解,以及计算本身的困难。但是,近些年来在上述两方面都取得了长足进步,出现了分子动力学或分子动力模拟的研究学科。这些模拟研究表明了统计力学和经典力学的结合,并且通过进一步研究微观相互作用,以及比较预测和实际测定的宏观性质,从而在分子尺度上更精细地认识能量性质,这就可以预测热力学和其他宏观性质。此外,由于在计算技术

上误差的减少,采用**纯量子化学**方法所进行的热力学性质的计算也取得了极大的进展。

经典热力学的基本概念主要来自于由热和机械功相互转换问题的研究,众所周知的“工业革命”也是由此激发而来的。这种转换问题的研究势必要考虑众多宏观变量的相互关系,并且要描述一个宏观体系在各种强加条件下的平衡状态(当一个体系达到与强加条件相一致的平衡时,各种宏观尺度的性质不但保持不变,而且只要这些强加条件不变,它们也不随时间而改变)。热力学所阐明的就是一个体系的宏观平衡状态仅仅依赖于体系外部的强加条件,诸如压力、温度、体积,而与其初始条件或过程无关。从学科发展史来看,热力学不同于牛顿的经典力学,后者基于初始条件来预测体系的运动进程。

经典热力学研究能量问题,因此,从广泛意义上说,大凡物理学、化学、生物学、地质学以及实际工程学的许多重要概念的发展无不受其重大影响。当然,这门学科需要一定程度的数学知识,但这对于一个乐意委身(甚至不一定委身)于理工科的学生来说不是一个问题。然而,热力学又是具有严密逻辑结构因而常常是很精细又很难的学科。这些特点决定了热力学这门学科既容易学习,而完全认识其内涵又很难。

热力学的理论基础是三大定律,即热力学第一、第二和第三定律,其中第一和第二定律构筑了该学科的大部分内容。对于通过纯粹的实验观察进行体系分析,从而逻辑地导出一个突破性的物理原理来说,热力学第二定律可以说是一个极佳的例子。由于热力学的基本概念是不依赖任何微观模型的,所以这些概念不受任何有关这些微观模型变化的影响,也就是说,如果这些模型被发现有问题,却对热力学定律的有效性没有任何影响,当然对于热力学因微观世界的新发现而发展到量子化理论也就没有任何作用。

1.2 不可逆过程和可逆过程

考虑一个充气的带移动活塞的刚性圆筒,其内部气压为 P_{int} ;经由活塞作用到气体的外部的压力为 P_{ext} 。如果 $P_{\text{int}} > P_{\text{ext}}$,则气体将膨胀。假设其快速膨胀到一个特定的体积 V_f 。在此快速膨胀过程中,气体本身处在一个混乱运动的状态,从宏观的角度甚至都能观察得到。接下来,又把气体快速压缩回初始的体积 V_i 。那么一段时间后,气体的状态将与活塞移动前的状态完全一样,但是在压缩过程中的各个中间状态与膨胀过程中的各个中间状态是不一样的。这个过程称为**不可逆过程**。

如图 1.1 所示,设气体的初始体积为 V_i ,经由若干很小的体积扩张的步骤,达

到最终的体积 V_f , 其中每一步都保持足够长的时间, 让内外压力达到平衡。如果将上述过程反转过来, 那么, 在给定的每一个活塞的位置, 气体的压力 P_3 无论在其膨胀或压缩过程中都是一样的, 但在膨胀或压缩过程中的两个位置之间, 例如 P_3 和 P_4 之间的某个位置, 不同过程的压力是不一样的。然而, 两步的间隔可足够小, 以至在任意给定的活塞位置, 膨胀过程的气体状态与压缩过程的气体状态完全相同。这个例子即所谓的**可逆过程或准静态过程**。可见, 可逆过程可以足够慢的速率实现, 以至过程

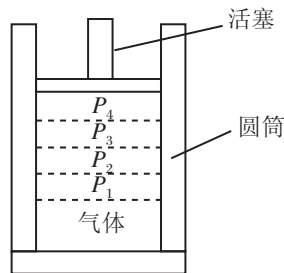


图 1.1

中任何状态的体系性质与平衡状态下的性质的差异无限小。这个过程叫作可逆过程正是因为外部条件非常非常小(无限小)的变化即可造成体系转换变化方向。

所有自然过程都是不可逆的, 但一个自然过程也可能发生得足够慢而近似于一个可逆过程。这意味着自然体系的状态发生显著变化所需的时间(Δt)要大于该体系趋于平衡的时间, 后者也常称为弛豫时间(τ)。弛豫时间的范围很大, 取决于体系的性质和由于状态条件的改变而产生的体系的扰动。如上面所涉及的气体膨胀问题, 可以证明 $\tau \approx V^{1/3} C$, 其中 V 是活塞空腔的体积, C 是气体中的声速(Callen, 1985)。对于地质或行星过程中的矿物反应来说, τ 常常高达数百万年。

1.3 热力学体系、边界和变量

宇宙中的任何一个用作热力学分析的确切部分构成了一个热力学体系。而其以外的其他宇宙部分则叫作环境。体系与环境即由所谓的界面隔开。体系可归纳为以下类型:

开放体系:能够通过界面与周围环境交换能量和物质的体系。

封闭体系:能够通过界面与周围环境交换能量但不能交换物质的体系。

孤立体系:无法通过界面与周围环境交换能量和物质的体系。

与上述不同的体系相对应, 热力学还划分了以下不同类型的界面:

透热或非绝热界面:物质不能渗透, 但因导热性能传递热量的界面。

绝热界面:物质和热量均不能传递的界面。如果外力场(如重力场)的影响忽略不计, 那么由绝热界面所包围的体系仅能为界面移动造成的膨胀或压缩所影响。例如, 灌满液氮或液氢的杜瓦瓶的双层内真空外壁就是极佳的绝热界面。如果忽略外力影响, 这种完全由绝热界面所包围的体系就组成了一个孤立体系。

半渗透界面:这类界面允许物质选择性传递, 因而也叫作半渗透膜。例如, 铂和钯能透过氢气, 但不能透过氧气和水(在实验岩石学中, 利用这一性质可以有效

地控制氧逸度,见 Eugester, Wones(1962))。

正如以后要讨论的,热力学界面的概念在导出确定一个体系趋于平衡的条件方面扮演着重要的作用(深入讨论见 Lavenda(1978))。热力学势都是仅指其平衡状态而言的。这样,既然热力学势不是对非平衡状态定义的,那么对于确定一个要趋于平衡的体系的热力学势来说,多少就有些矛盾。要解决这一问题,希腊裔德国数学家卡拉西奥多里(Constantin Carathéodory, 1873~1950)引进了**组合体系**的概念。在该体系中,各子体系为特定的界面所分隔。每一个子体系处在由内部和外部界面所强制的平衡条件下,因而有确定的热力学势值。如果将各子体系分隔的内部界面用不同类型的界面代替,则体系就要对于新的限制条件重新调整平衡。这个过程就将一个体系的平衡演化问题简化到一个连续的平衡状态的问题。关于“组合体系”概念的一些应用例子将在后文述及。

热力学的变量广义上可分成两组:**广度变量**和**强度变量**。广度变量的数值取决于该体系的范围或大小。它们具有可加性,即一个体系的一个广度变量 E 是每个子体系的广度变量 E_s 的总和($E = \sum E_s$)。如体积、热量和质量都是熟知的广度变量的例子。另一方面,任何一个强度变量的值与体系的大小无关,例如压力、温度、密度等等。它们不具备可加性,因此,如果体系处于平衡,则体系中任意一点的强度变量值与其他点上的值相同。

但对于每一种广度变量来说,有可能找到与其共轭的一个强度变量,使它们的乘积具有能量量纲。例如,如果 $E =$ 体积(V),则其共轭变量为 $I =$ 压力(P);而如果 $E =$ 面积(A),则共轭变量为 $I =$ 表面张力(σ);若 $E =$ 长度(L),则共轭变量为 $I =$ 力(F)。

1.4 功

如力学中所定义的,机械功是物体在外力作用下位移的结果。如果作用力 F 的方向与物体位移的方向不同,则功的大小需要考虑作用力 F 在物体位移方向上的分力。设 F 在物体沿 x 轴位移 ΔX 的过程中为常数,则其在 x 轴上的分力 F_x 所做的功,等于 F_x 和 ΔX 的乘积,即

$$W = F \cdot \Delta X = F \Delta X \cos \theta \tag{1.4.1}$$

其中 θ 是作用力与位移方向之间的角度(图 1.2)。如果力是变化的,则该力将物体从 x_1 位移至 x_2 所做的功等于

$$W = \int_{x_1}^{x_2} F_x dx \tag{1.4.2}$$

(如果位移呈曲线,则功由其沿着曲线的线性积分给出)为了计算 $F_x dx$, F_x 必须是

x 的函数。如果作用力没有让物体位移,则就是没有做功。设想一个人长期推着一堵墙累得半死,而墙并不倒下的话,那他什么功也没做。另一方面,如果没有任何阻止位移的外力,那么,即然没有作用力,也就没有功。

如果作用力的方向和物体位移的方向之间的角度大于 90° , 小于 270° , 则说明作用力在该物体上做的是负功, 因为在该 θ 范围内, $F\cos\theta < 0$ 。下面就会涉及一个做负功的例子, 即当物体被向上抛时, 重力 mg 所做的功就是一个负功, 其中 m 是物体的质量, g 是重力加速度(力的大小等于质量乘上加速度)。因为重力的方向朝下, 而力与位移方向的夹角为 180° (图 1.2), 因此, 重力所做的功等于 $mg\cos 180^\circ \Delta h = -mg\Delta h (\Delta h > 0)$ 。

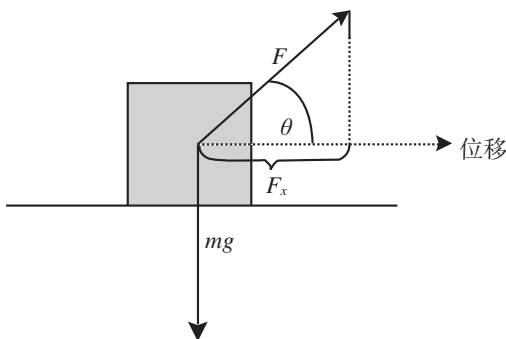


图 1.2 将物体沿水平方向移动的作用力(F)做功示意图

重力 mg 的方向朝下, 而当物体向上移动时重力做负功

在热力学中体系和环境是常提的概念。一个体系可以对环境做功, 环境也可以对一个体系做功。用符号 W^+ 和 W^- 分别表示体系对环境做功和环境对体系做功。显然, 在一个给定的过程中, $W^+ = -W^-$ 。热力学中特别有意义的是与体系的体积改变有关的功。例如, 在一个有移动活塞的圆筒内装满气体(图 1.1), 气体作用在筒壁上的压强为 P , 则气体在活塞上的作用力就等于 P 乘上活塞的面积 A (即 $F = PA$)。如果筒内的压强超过外面的压强 P_{ex} , 则气体会膨胀。如果膨胀得很快, 则气体处在扰动中, 因而压强不再一致, 气体膨胀所做的功就无法计算。然而, 如果膨胀过程足够慢以至压强一致, 则活塞从位置 x_1 移动到 x_2 , 气体所做的功为

$$W^+ = \int_{x_1}^{x_2} (P_g A) dx \quad (1.4.3)$$

因为其中 $A dx$ 等于气体体积无穷小的改变值 dV , 所以气体的慢性膨胀使活塞位移所作做的功为

$$W^+ = \int_{v_1}^{v_2} P_g dV \quad (1.4.4)$$

或写成微分形式为 $\delta W^+ = P_g dV$, 其中 δ 指偏微分(见附录 B), 而对气体所做的功则为 $\delta W^- = -P_g dV$ 。该偏微分的积分值不仅仅取决于初始和最终状态, 而且还取决于连接这两端状态的途径。一般来说, 做功的大小取决于实现特定状态改变

所经历的途径,可用图 1.3 加以说明。图中,沿实线所示 A 到 B 的途径气体膨胀,它所做的功可由沿该实线的 PdV 的积分给出,即等于图中 A 和 B 的连线及两垂直直线所包括的面积;而环境对气体所做的功则由沿 B 到 A 的虚线的 PdV 的积分给出。所以圆筒气体所做的净功可用实线和虚线所夹的面积来表示。

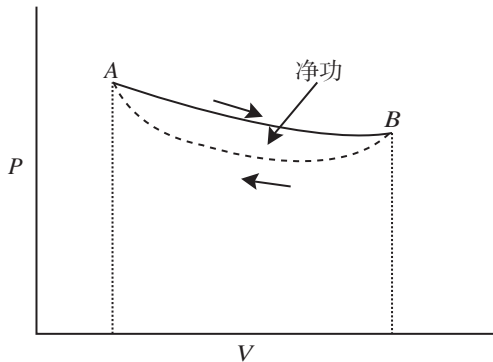


图 1.3 气体沿一定途径膨胀和压缩过程做功示意图

当沿实线 A 到 B 膨胀中气体所做的功由 AB 实线下两条垂直直线所围的面积确定;当气体沿虚线途径从 B 回到 A 时,则在活塞循环过程 $A \rightarrow B \rightarrow A$ 中气体所做的净功则由连接 A 和 B 的实线和虚线所围的面积给出

事实上,无论容器的形状是什么样的,方程(1.4.4)都成立(有兴趣的读者可参见 Fermi(1956)的证明)。另外,Zemansky 和 Dittman(1981)也强调了该方程在以下条件下也成立:①不管活塞和筒壁之间有无摩擦存在;②不管体系中是否是非机械的不可逆过程,也不管气体中的压强是否均一。摩擦是阻止气体膨胀的外力的一部分。当气体被压缩时,从外面作用到活塞上的力必须超过筒内 P_g 和活塞摩擦所产生的阻力。这种情况下,作用在气体(被选作体系)上的无限小的功则为 $\delta W^- = -P_{ex}dV$ 。但是,如果仅仅用 P_g 来计算膨胀和压缩过程中作用在气体上的功的话,那么, P_g 和 P_{ex} 必须相等,所以需要摩擦为零这样一个条件。

如果摩擦忽略不计,那么,无论是膨胀或压缩造成体积改变而对体系所做的无限小功都可以用体系中相同的压强来表达,即

$$\delta W^- = -PdV \tag{1.4.5}$$

当气体膨胀时, $dV>0$,因而 $\delta W^-<0$,即对体系做了负功(或对环境做了正功);当气体被压缩时, $dV<0$,则 $\delta W^->0$,即对体系做了正功。

除了上述由物体膨胀所做的功,即通常所说的 PV 功以外,还有其他一些类型的共轭作用力造成的位移所做的功。例如,由电位差的电荷移动所做的电力功,该功可用来驱动电动机。再如,当举起重物时,重力所起的重力功,还有磁化力功;表面张力功等等。各种类型的功在热力学中都很重要,主要的问题在于要正确地鉴别何种共轭力及其造成的位移。然而, PV 功在热力学的基本概念的发展中扮演

了无可替代的最重要的作用。所以,在本书之后的讨论中,将除 PV 功以外所有的功用一个符号 ω 来表示,其所采用的正负号也有和 PV 功一样的意义。

习题 1.1 设 1 mol 的理想气体,其状态方程为 $PV = RT$,其中 R 是气体常数 ($R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 1.987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 是热力学温度。试用 P 和 T 来表述由气体的状态改变引起的体积变化所做的功。气体状态从 $A(P_1, T_1)$ 到 $D(P_2, T_2)$,分别沿两条不同的途径,如图 1.4 中的 ABD 和 ACD 。注意,由于途径不同,所做的功是不同的,即便所积分的两头端点的状态相同。

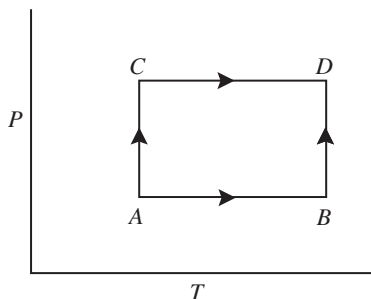


图 1.4 在 P - T 条件下气体状态从 A 沿两条不同途径到达 D ,
即 $A \rightarrow B \rightarrow D$ 和 $A \rightarrow C \rightarrow D$

习题 1.2 设图 1.2 中的物体在一个粗糙的表面上做水平移动。试问此时摩擦力 f_s 所做的是正功还是负功? 请给出该功的表达式。

1.5 稳定和亚稳定平衡

经典热力学只涉及一定条件下体系的平衡状态。那么,什么是平衡状态呢? 在讨论不同类型条件下平衡状态的热力学判断依据以前,先用大家熟悉的较易明白的物理学例子来了解一下所谓的稳定和亚稳定平衡。

如图 1.5 所示,小球从斜坡滚下,达到势能更低的位置。但是,在此过程中,小球可能被搁置在斜坡的波浪型谷底(位置 a),或者它也可能进一步到达位置 b 。当球在位置 a 时,则称它处于**亚稳定平衡**。说它是亚稳定的,是因为它不是永远稳定的,而只有在保持其四周屏障或球的位置不受足以致使其跃过屏障的扰动下,小球才是稳定的。一旦去掉屏障(例如,由于侵蚀作用),那么,小球最终可以滚下斜坡到达坡底或者在另一个屏障前被挡,但再也不能从低的位置独自回到原先的位置 a 。

当球在位置 b 时,即处在**不稳定状态**。当球具有足够的能量到达其所能达到的最低势能的位置时,即所谓**稳定平衡**。本例中,小球滚到坡底平地上可视为稳定

平衡。稳定状态是指一种条件,它不一定代表最低的能态,而是该能态不再随时间而变化。

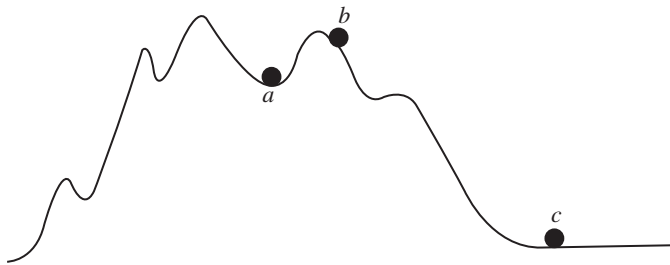


图 1.5 图中小球分别处在亚稳定(a)、不稳定(b)、稳定(c)状态的位置

1.6 晶格点阵振动

分子和晶体的热力学性质与平衡的晶格位置的原子的振动性质有关。下面讨论一些有关分子和晶格振动的基本概念,以利于后面章节中的有关结晶物质热力学性质的讨论。

一般来说,每一种分子的运动,诸如平动、转动和振动,都影响到分子的总能量。几乎所有的原子质量都集中在原子核里,电子质量可忽略不计。以原子质量单位(amu)计,一个电子的质量为 0.000549,而质子和中子的质量分别是 1.0073 和 1.0087。原子核的半径约为 10^{-13} cm 量级,而一个分子的半径大约为 10^{-8} cm 量级。因此,可以把分子的所有原子的质量设想为集中在个别点上。这些即所谓一个分子的质点(或者多分子组成体系的质点)。为了确定空间中每一个质点的瞬时位置,需要有三个坐标。确定一个体系的所有质点所需的坐标数称为自由度数,即一个含有 N 个原子的体系具有 $3N$ 个自由度数。

分子的振动和转动构成了其内部运动。从量子力学理论可以知道与分子的位移和内部运动有关的能量变化是不连续的,是以不连续的能级变化的。分子的能谱由一组量子化能级组成。分子的相邻量子化能级之间的差异 Δ 的大小次序为 $\Delta(\text{振动}) > \Delta(\text{转动}) > \Delta(\text{平动})$ 。但是,平动的能级差异很小以至可看作是连续的。转动能则是动力性质的,而振动能则由动能和势能两者组成。其中势能来自振动作用中分子的原子之间的相对位置,而动能来自振动作用中原子的移动速度。

振动双原子分子的最简单模型是谐振子模型,其中力 F 与从平衡位置离开的位移 x 成正比,此即胡克定律 $F = -Kx$, K 是作用力常数。由于力等于负的势能 φ 的梯度(即 $F = -d\varphi/dx$),因此,对于谐振子模型可以得到以下将势能作为 x 的抛物线函数的表达式

$$\varphi(x) = \frac{1}{2} Kx^2 \quad (1.6.1)$$

上式所对应的原子的平衡位置为 $x=0$ 。根据量子力学,具有谐振子性质的双原子分子的振动能 E_v 满足方程

$$E_v(n) = (n + \frac{1}{2}) h\nu \quad (1.6.2)$$

其中, n 是连续整数(量子数), h 是普朗克常数($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), ν 是振动频率。 $(1/2)h\nu$ 为**零点能**,因为这是当 $n=0$ 时的能量,也是量子力学中“不确定原理”的结果。一个特定振子的振动频率可由力的常数和振动原子的质量确定,一般是每秒 $10^{12} \sim 10^{14}$ 。这样,按照上式,谐振子的各个振动能级在零点能级以上可分成相同的间隔。图 1.6 显示了一个假设的双原子分子的势能的谐振子模型和振动能级。

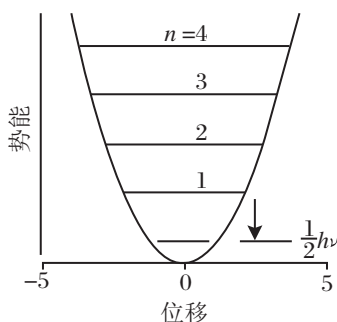


图 1.6 采用谐振子模型的双原子分子的势能曲线和振动能级示意图

然而,谐振子模型一般来说并不适合分子或晶体的原子振动。事实上,振动是**非谐的**,因此势能曲线并非对称的,并且随着量子数的增加,在两个振动能级之间的间隔减小。例如,图 1.7 表示了氢气分子的势能曲线和振动能级。由于非谐效应,复原力非常弱,最终在最大振幅处变为零,导致分子分解。如果不是非谐的,则不会分解。热膨胀发生时晶体中振动原子的平均位置有位移,最极端的情况便是分子的分解。如果势能的变化按谐振子模型呈抛物线,则平均位置将保持相同,而不出现任何膨胀。同样,如果势能曲线呈抛物线也不可能出现原子在固体中的扩散作用,除非由量子力学的隧道效应造成。

振动的非谐模型对能级间隔的影响的算项可加在式(1.6.2)的右边。尽管谐振子模型很有限,但仍如以后将看到的,该模型常被用于开发热力学性质的原子模型。在势能曲线近似于抛物线的低温条件下,该谐振子模型给出相当好的结果。如图 1.6 所示,此即**准简谐近似**。

具有振动能 $h\nu$ 的量子叫作**声子**。原理上说,一个晶体的热力学性质可以根据其平均振动能计算得到。为此,需要知道分配函数 $g(\nu)$ (图 1.8),该函数给出一定振动频率下的谐振子数。函数 $g(\nu)$ 即**声子态密度**。在频率 ν_1 和 ν_2 范围内的谐振子数等于 $g(\nu)d\nu$ 在该频率范围内的积分,或若频率间隔很小的话就等于

乘积 $g(\nu)\Delta\nu$ 。

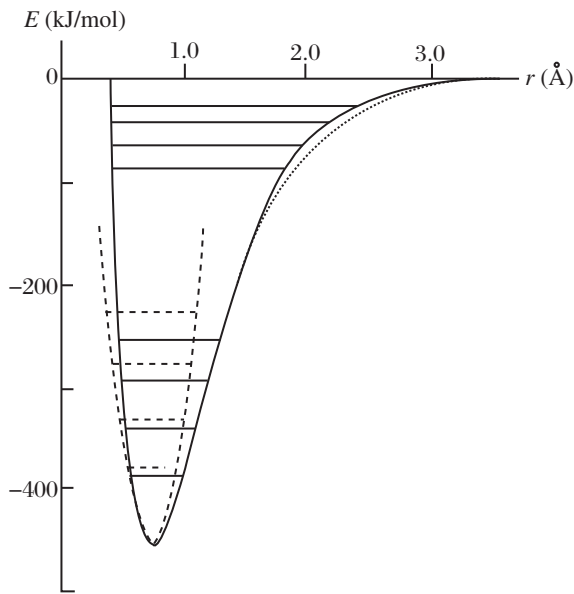


图 1.7 图中分别显示 H_2 分子势能曲线的实验(实线)和理论计算结果(点线和虚线) 虚线代表谐振子模型,水平线代表了量子能级。图中可见,采用振动能级的谐振子模型与最初的五个量子能级的势能曲线很相符 (McMillan,1985)

在晶体格子中的各个振动都是相关的,这种具有相关性的集体运动导致穿越晶体的行波。这些行波称作晶格波形,分为两个频支,即光波形和声波形(图 1.8)。它们分别与光波和声波相互作用。光波形具有高频率,因而主要在高温下被激发,而声波形具有相对较低的频率,因而主要在低温下被激发。

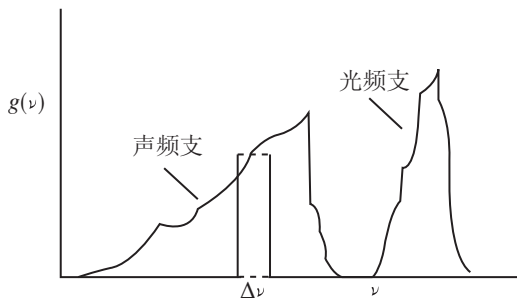


图 1.8 晶体声子态密度示意图

乘积 $g(\nu)\Delta\nu$ 近似等于在较小频率间隔 $\Delta\nu$ 内的谐振子数

晶格振动的早期理论基础由爱因斯坦(Einstein,1907)奠定。他提出了有关固体中声子或弹性波能量量子化的基本理论。该理论假定晶体中的各个原子环绕它们各自的平衡位置以相同的频率振动,并且相互独立。这一频率 ν_E 也称为爱因斯坦频率,位于晶体的光频和声频之间。德拜(Debye,1912)进一步发展了爱因斯坦

主题索引

Cahn 函数	Cahn function	191
Darcy 流速	Darcy velocity	79
Darken 二次方程式	Darken's quadratic formulation	213
Debye-Hückel 极限定律	Debye-Hückel limiting law	310
Debye-Hückel 扩展方程式	Debye-Hückel extended formulation	313
Eh-pH 图	Eh-pH diagram	327~330
Flory-Huggins 模型	Flory-Huggins model	217~218
Grünelssen 参数	Grüneissen parameter	
Grünelssen 参数和地球内部	and Earth's interior	142~144
Grünelssen 参数和温度梯度	and temperature gradient	56, 131, 140
Grünelssen 参数热力学	thermodynamic	54
H 理论	H-theorem	34
Kraut-Kennedy 方程/定律	Kraut-Kennedy relation/law	110
K-组分	K-components	281
Lindermann-Gilvarry 方程	Lindermann-Gilvarry relation	111
Margules 参数	Margules parameters	211
pH	pH	327~330
Pitzer 方程式/模型	Pitzer equations/model	315, 317, 349
Redlich-Kister 方程	Redlich-Kister relations	204
Roozeboom 图	Roozeboom plots	286
Schreinemakers 原理	Schreinemakers' principles	120~123
Van Laar 模型	Van Laar model	219~220
Williamson-Adams 方程	Williamson-Adams equation	140~141
Wilson 溶液模型	Wilson formulation (solution model)	217~218
Wulff 定理	Wulff theorem	341
β 衰变	Beta decay	17
埃伦费斯特方程	Ehrenfest relations	106
爱因斯坦温度	Einstein temperature	11
昂萨格倒易关系	Onsager reciprocity relation	372~373
奥斯特瓦尔德熟化	Ostwald ripening	353
半电池(电化学)	Half cell (electrochemical)	325~326
伴生溶液	Associated solutions	221~223

包晶点(温度)	Peritectic point (temperature)	250,258
包晶点体系	system	250,254
标准态	Standard state	163,175,179,239
气体的标准态	of a gas	179
离子的标准态性质	properties of ions	310
溶质的标准态	of a solute	309~310
表面能	Surface energy	354,359,363
表面张力	Surface tension	336,340~345
玻尔兹曼方程	Boltzmann relation	24,27,204,382
伯努利方程	Bernoulli equation	148
不可逆	Irreversible	
不可逆过程	process	2,125,151,156
不可逆减压作用	decompression	150,151~154
不可逆流动	flow	145,150,151
不可逆膨胀	expansion	152
不恰当(不完全)微分	Inexact (imperfect) differential	52,375~376
不一致熔融	Incongruent melting	250,255,258,260
长程有序参数	Long range Supercritical order parameter	95,97
超临界流体	Supercritical fluid	73
超临界液体	Supercritical liquid	73
成核作用	Nucleation	359~360
出溶作用	Exsolution	
相干出溶作用	coherent	191
纹层状出溶作用	lamellar	193
调幅出溶作用	modulated	194
初始参考地球模型(PREM)	Preliminary Reference Earth Model	126,278
弹性碰撞	Elastic collision	26
倒数关系	Reciprocity relation	376
德拜温度	Debye temperature	11
德拜温度的三次方定律	T to the power third law	61
等焓	Isenthalpic	145
等焓同化作用	assimilation	281
等焓温度变化	temperature change	51,145
等熵	Isentropic	
等熵过程	process	51,130
等熵降压作用	decompression	125,136~138
等熵冷却	cooling	67
等熵熔融	melting	135~138
等熵条件	condition	139
等熵温度梯度及变化	temperature gradient/change	131~132,135,136,

		141,142,151,152
低共熔	Eutectic	
低共熔点/低共熔温度	point/temperature	249,260
低共熔与压力的关系	pressure dependence of	262~263
低共熔体系	system	249,254~255
低速带	Low velocity zone	143
地震波速	Seismic wave velocities	125,139~140
地震参数	Seismic parameter	140,141~142
第二定律	Second law	2,16,18,23,27,50,155,231,281,367,378
第二定律和绝热过程	and adiabatic process	130
布里奇曼悖论	Bridgman paradox	33
与第一定律结合的表述	combined statement with first law	35
第二定律和平衡条件	and equilibrium condition	36,44~45
第三定律	Third law	2,58~59
第三定律和绝对零度	and absolute zero	67
第三定律熵	entropy	59,65,384
第一定律	First law	2,16,17~18,35,52,69
电化学电池	Electrochemical cell	325
电子 Emf	Emf of a cell	326~327
电子跃迁	Electronic transitions	64
杜福尔效应	Dufour effect	370
杜亥姆定律	Duhem's law	234
杜隆-珀替限定	Dulong-Petit limit	61
近深成岩体的对流	Convective	81
对流流速	flows near plutons	79
对流流体热通量	heat flux by fluid	79
对应状态	Corresponding states	84
多面体近似方法	Polyedral approximation	383~385
多位置混合	Multisite mixing	224
多元(固溶体)模型	Multicomponent (solution) models	224
二级相变	Second order phase transition	95,96,98,105,106
二元溶液	Binary solutions	
二元溶液活度方程式	activity relations	166,175
二元溶液临界条件	critical condition	185~190
二元溶液的混合性质	mixing properties of	169~171
二元溶液的偏摩尔性质	partial molar properties of	158~162
二元溶液的稳定性条件	stability conditions of	180~183
反应	Reaction	
反应度	extent of	229
反应线	line	260,262

反应过程变量	progress variable	229
反应商	quotient	236
反应程度	Extent of reaction	229
反应亲和力	Affinity (of a reaction)	231
反应亲和力及其熵增加	and entropy production	367~369
非随机双液模型	Now Random Two Liquid Model	217~218
菲克定律	Fick's law	371
分配系数	Distribution coefficient	32, 284~287, 299
分配系数与压力的关系	pressure dependence of	301
封闭体系	Closed system	3, 22~23, 232, 234, 276
傅里叶定律	Fourier's law	371
盖斯定律	Hess's law	69
杠杆原理	Lever rule	254, 255
功	Work	4~7, 17~19, 27, 35
热功转换	conversion to/from heat	16, 19, 37
功损耗	dissipation of	40
体积变化所致的功	duue to volume change	6, 18
电功	electrical	326
可做功自由能	free energy available for	46
重力功	gravitational	5
表面功	surface	336
共沸	Azeotropy	252
共熔线	Cotectic	258~259
孤立体系	Isolated system	3, 17, 18, 22~25, 33~34, 36, 281, 367~369
Guggenheim 多项式方法	Guggenheim polynomial for solutions	209, 228
固溶线	Solvus	185~192, 195~196, 215, 253, 257~258
固溶线温度计	thermometry	195~196
固溶线与熔融环线相交	intersection with melting loop	257~258
化学固溶线和相干固溶线	chemical and coherent	192~193
固相线	Solidus curve	249, 258
规则溶液	Regular solution	210
过渡带	Transition zone	128, 143
过量热力学性质的定义	Excess thermodynamic property definition of	169~171
亥姆霍兹自由能	Helmholtz Free energy	42, 46, 90
焓	Enthalpy	
定义	definition	43
生成焓	of formation	68
混合焓的估算	of mixing estimation	168
参考态焓	of reference states	69

亨德定律	Hund's law	12
亨利定律	Henry's law	172~175, 180, 290, 296
胡克定律	Hooke's law	8
花岗岩的最低熔融	Granite melting minimum	260~261
挥发物上升挥发	Volatile ascent	153~154
会溶温度	Consolute temperature	185
混合体积	Volume of mixing	188
混溶间隙	Miscibility gap	185
活度	Activity	163, 174~175
活度的测定	determination of	166~167
平均离子活度	mean ion	308
活度图	Activity diagram	327~330
活度系数	Activity coefficient	
活度系数定义	definition of	165
活度系数与过量自由能	and excess free energy	170
平均离子活度系数	mean ion	307, 316, 317
交互溶液的活度系数	in a reciprocal solution	204~206
从相平衡实验获取活度系数	retrieval from phase equilibria	273~275
海水中组分的活度系数	of species in sea water	332
积分因子	Integrating factor	21, 378
吉布斯-杜亥姆方程	Gibbs-Duhem relation	160
吉布斯-汤姆孙方程	Gibbs-Thomson equation	354
吉布斯自由能	Gibbs free energy	
反应的吉布斯自由能变化	change of a reaction	231
吉布斯自由能定义	definition of	43
高压吉布斯自由能的估算	evaluation at high pressure	118
化合物生成吉布斯自由能	of formation of a compound	70
吉布斯自由能最小化	minimization of	276~277, 281
混合吉布斯自由能	of mixing	169, 171, 224, 227
颗粒大小对吉布斯自由能的效应	particle size effect on	363
溶液的吉布斯自由能	of a solution	168, 183
集团变分法	Cluster variation method	217
间隙泉喷发	Geyser eruption	150
简单混合	Simple mixture	210
交互固溶体	Reciprocal solution	203, 205
交互固溶体的化学势	chemical potential in	205
交互活度系数	Reciprocal activity coefficient	287~288
交换平衡	Exchange equilibrium	283~284
焦耳-汤姆孙系数	Joule-Thompson coefficient	146~147
接触角	Contact angle	343

节流过程	Throttling process	145
结晶作用	Crystallization	
平衡结晶作用	equilibrium	254
分馏结晶作用	fractional	256
界面张力	Interfacial tension	339,343,350,355,359
金星	Venus	241
晶格的光模和声模	Optic and acoustic lattice modes	10
晶格动力理论	Lattice dynamical theory	61~63
晶格非简谐振动	Anharmonicity of lattice vibration	9,50,61~62
晶格振动	Lattice vibrations	8~10
晶体场裂变及效应	Crystal field splitting/effect	13,387
绝对	Absolute	
热力学(绝对)温标	temperature scale	19~21
热力学(绝对)零度	zero (unattainability of)	67~68
绝热	Adiabatic	
绝热降压作用	decompression	151~153
绝热流	flow	40,145~147
绝热过程	process	18,19,24,51,67
绝热界面/墙	wall/enclosure	3,17,23,36
绝热线	Adiabat	132~133,151~153
卡诺循环	Carnot cycle	19~20
开尔文温标	Kelvin temperature scale	20
开放体系	Open system	3,47,280
柯尔任斯基势	Korzhinski potential	281~282
可逆过程/途径	Reversible process/path	2,21,23,35,37,44, 125,151,156,367
可逆功	work	17,35
克拉珀龙-克劳修斯方程	Clayperon-Classius relation	105,230
扩散作用	Diffusion	368
扩散系数	coefficient	371
扩散作用和熵增率	and entropy production	369
扩散作用矩阵	matrix	373
热扩散作用	thermal	370
扩散作用的热力学因子	thermodynamic factor of	371
上坡扩散作用	up-hill	158
拉格朗日变换	Lagrange transformation	42,156,280
拉格朗日乘子	Lagrange multiplier	276~277
拉乌尔定律	Raoult's law	174~175
朗道势	Landau potential	97,101
离子活度积	Ion activity product	311

离子溶液/模型	Ionic solution/model	203~208,250,269,276
理想混合	Ideal mixing	251
理想溶液的性质	Properties of ideal solution	170
临界点	Critical end point	73~75
临界点水的性质的偏离	divergence of water properties	76
临界点的 V-P/T 关系	V-P/T relations	75
临界指数	Critical exponents	77,101
临界波动	fluctuations	77
临界乳光	opalescence	77
零点能	Zero-point energy	9
铝回避原则	Aluminum avoidance principle	30
麦克斯韦关系式	Maxwell relations	47,48,376
密度起伏	Density fluctuations	78
摩尔浓度	Molarity	306
奈尔温度	Neel temperature	66
内可逆	Endreversible	38
能量平衡方程	Energy balance equation	149
能斯特	Nernst	
能斯特方程	equation	325~326
能斯特分配律	distribution law	290
能斯特关系	relation	326
逆向渗透	Reverse osmosis	200
庞加莱递归理论	Recurrence theorem Poincaré	34
泡利不相容原理	Pauli exclusion principle	11
配分系数	Partition coefficient	290,291~292
配分系数估算	estimation of	295~297
金属-硅酸盐配分系数	metal-silicate	297~303
偏导数/微分	Partial dervative/differential	374
偏摩尔性质	Partial molar properties	158~162
平衡	Equilibrium	
平衡位移	displacement of	267
平衡反应	reaction	112
稳定和亚稳定平衡	stable and metastable	7
热平衡	thermal	36
平衡常数	Equilibrium constant	173,177,214,222,235~237, 239,243,238~239
平衡常数和溶解度/离子活度积	and solubility/ion activity product	311
平均场论	Mean field theory	97
平均盐方法	Mean salt method	314
气压公式	Barometric formula	197

恰当微分	Exact differential	46,56,375
强度变量	Intensive variables	3,93,232,234
亲铁元素	Siderophile element	297
球粒陨石	Chondrites	242
全导数/全微分	Total derivative/differential	144,146,150,156, 199,301,307,374,377~378
热泵	Heat pump	38~39
热泵的制冷效率	refrigeration efficiency	39
热边界层	Thermal boundary layer	128
热化学循环	Thermochemical cycle	71
热机	Heat engine	37~38
地幔中的热机	in Earth's mantle	39
飓风中的热机	in hurricane	40
热机的有限效率	limiting efficiency	38,40
热力学	Thermodynamic	
热力学因子(扩散作用)	facor (in diffusion)	371
热力学势	potentials	45
热力学方块	square	47~48
热力学体系(定义)	systems (definitions)	3~4
热力学温标	temperature scale	19~21
热力学变量	variables	4
界面	walls(definitions)	3
热膨胀系数	Thermal expansion coefficient	51
负的热膨胀	negative	51
热膨胀的压力依赖	pressure dependence of	56
水在近临界点的热膨胀	of water near critical point	80
热容	Heat capacities (Cp and Cv)	52~54
热容的爱因斯坦和德拜理论	Einstein and Debye theories of	61
热容的估算	estimation of	381
热容函数的性质	functional behavior	53,61~63
影响热容的非晶格贡献	non-lattice contributions to	64~65
热通量	Heat flux	370
热压	Thermal pressure	125~154
溶度积	Solubility product	311
溶液临界条件	Critical condition of a solution	186~189
溶液稳定性	Solution stability of	180~182
熔融	Melting	
分批熔融	batch	292
分离熔融	fractional	292
熔融环线	loop	258

最小量熔融	minimum	260
模态熔融	modal	291
非模态熔融	non-modal	292
熔融产率	Melt productivity	136
润湿角	Wetting angle	348~351
三临界点	Tricritical point	96
三临界条件	Tricritical condition	98
三临界相变	Tricritical transition/transformation	98,100~101
三元	Ternary	
三元共晶	eutectic	258~259
三元相互作用参数	interaction parameter	224,226
三元溶液	solution	161,224,226
三元体系	systems	258~259
熵	Entropy	22
熵的加和性	additive property	28
构型熵	configurational	27,32
熵和无序	and disorder	27~28
电子贡献熵	electronic contribution to	64~65
熵的估算	estimation of	381~384
外部熵和内部熵	external and internal	22~23
熵起伏	fluctuations	25
磁贡献熵	magnetic contribution to	66
熵的微观解释	microscopic interpretation of	24
混合熵	of mixing	29,169
熵增加	production	23,231~232
余熵	residual	59
亚晶格熵	in a sublattice model	205
熵和第三定律	and third law	59~60
振动熵	vibrational	31~33
渗透系数	Osmotic coefficient	201~202
渗透压	Osmotic pressure	201
声速	Sound velocity	139~140,340
声子	Phonon	25
声子态密度	Phonon Density of states (phonon)	9
时间指针	Arrow of time	23
双电桥方法	Double bridge method	315
双节点	Binodes	182
双节点条件	Binodal condition	187~190
双面角	Dihedral angle	343~345
索雷特效应	Soret effect	370

太阳星云	Solar nebula	238~240
泰勒级数	Taylor series	379
碳酸盐补偿深度	Carbonate compensation depth	312
特姆金模型	Temkin model	208
体积模量	Bulk modulus	51,53,54,90
近临界点体积模量的偏离	divergence near critical point	76~77
体积模量的压力导数	pressure derivative of	91,118
体积模量与声波的函数关系	relation with sound velocity	139~140
同化作用	Assimilation	279
退化平衡	Degenerate equilibria	121
完全微分(恰当微分)	Perfect differential(See also Exact differential)	376
微量元素	Trace element	290~292
位势温度	Potential temperature	136~137
纹层状出溶作用的粗粒化	Exsolution lamellae coarsening of	357
无热溶液	Athermal solution	217,223
吸附作用	Adsorption	337~338
吸附作用的吉布斯方程	Gibbs equation of	338
稀土元素模型	Rare Earth Element pattern	293
线积分	Line integration	376
相变级数	Order of phase transformations	95,96,98,99
相干应变	Coherency strain	191~195
相律	Phase Rule	93~94,136,232~233
谐振子	Harmonic oscillator	8,9,60~61
旋节点	Spinodes	182~183,185
旋节线分解	Spinodal decomposition	193
旋节线条件	Spinodal condition	186
压缩性	Compressibility	50,56
压缩因子	factor	84
压缩性与温度的关系	temperature dependence of	56
亚规则模型/亚规则固溶体	Subreguar model/solution	211~213
超临界流体	supercritical fluid	73
亚晶格模型	Sublattice modek	205
岩浆洋	Magma ocean	297~300
液相线	Liquidus curve	249,257
逸度	Fugacity	48~49,240,246,271,273
逸度和活度关系	relation with activity	164~165
硅酸盐熔体中水的逸度	of water in silicate melt	176~178
隐函数	Implicit function	76,377~378
隐纹长石	Cryptoperthites	193
应变能	Strain energy	295

有序排列	Ordering	28~29
约减变量	Reduced variables	84
月球玄武岩	Lunar basalts	261
陨石	Meteorite	242,360
振动	Vibrational	
无序振动	disordering	33
振动能	energy	9,31
振动熵	entropy	31~33
振动频率	frequency	9,11,111
振动模式	modes	11,55
振动性质/振动数据	properties/data	8,53~54,211,381
振动状态	states	27,59
振动频率离散	Dispersion of vibrational frequencies	60
蒸汽压	Vapor pressure	48,165,172,174
质量摩尔浓度	Molality	306
海水中离子质量摩尔浓度	of ions in sea water	333
平均离子质量摩尔浓度	mean ions	307
中微子	Neutrino	17
状态方程	Equations of state	
Birch-Murnaghan 状态方程	Redlich-Kister relations	89,118
Redlich-Kwong 及相关状态方程	Redlich-Kwong (R-K) & related	85,119
范德华状态方程	van der Waals	83
Vinet 状态方程	Vinet	92
Virial 及其同类形状态方程	Virial and Virial-type	88
状态函数	State function	18,22,37,375
准化学模型	Quasi-chemical model	214
准简谐近似	Quasi-harmonic approximation	9
准静态过程	Quasi-static process defined	2
组分化学势	Chemical potential	155~159,265,270,279~282,338
气泡中的组分化学势	of a component within a bubble	354
微粒中的组分化学势	within a small particle	356
表面组分化学势	in a surface	353
电解质溶液组分化学势	in electrolyte solution	306~307
场势中组分化学势	in a field	196~199
组分化学势和物质流动	and matter flow	158,372
组分化学势的摩尔吉布斯自由能	molar Gibbs energy	167
组合能量模型	Compound energy model	205
最低共沸点	Azeotropic minimum	252~253