

文章编号: 1000-7598 (2013) 02-0311-05

# 精确制备不同含水率岩石试样的化学热力学方法

周 辉<sup>1</sup>, 李 震<sup>2</sup>, 宋雨泽<sup>3</sup>, 冯夏庭<sup>1</sup>, 程昌炳<sup>1</sup>(1.中国科学院武汉岩土力学研究所 岩土力学与工程国家重点试验室, 武汉 430071;  
2.湖北工业大学 土木工程与建筑学院, 武汉 430068; 3.国家海洋技术中心, 天津 300112)

**摘 要:** 在岩石力学试验研究中, 常常需要精确制备不同含水率的岩石试验样品, 而目前的方法尚难以保证所需的精度。为此, 提出一种精确制备不同含水率岩石试样的方法, 其基本原理是将欲制备的岩石试件烘干或饱水后放置于恒湿环境中, 烘干样或饱和样会逐步吸湿或去湿而增加或减小重量, 其含水率逐步增加或减小, 直至稳定, 最终得到稳定、均匀、含水率各异的试验样品, 而其中的关键是如何获得一个稳定的恒湿环境。基于化学热力学中单组分的气-液平衡理论, 提出了一种稳定恒湿环境的获取方法, 其基本原理为: 由于岩石中组分的化学势与恒湿环境中的水气的组分的化学势在起始阶段不相等, 因此, 二者中的水气压力也不同, 必然有组分的迁移; 当岩石中的水气压力大于恒湿环境中的水气压力时, 水便从岩石中迁移至恒湿环境中, 使岩石失水, 而当岩石中的水气压力小于恒湿环境中的水气压力时, 水自恒湿环境中迁移至岩石中, 使其含水率增加, 直至二者中的水气压力平衡, 即可得到某一特定含水率的岩石样品。这样制备的岩石样品满足化学热力学平衡的要求, 其含水率内外一致, 上下相同, 是含水率均匀分布的合格样品。该方法还能制备其他方法无法实现的含水率相差甚微的岩石试件, 也可直接应用于精确制备不同含水率的土样。

**关 键 词:** 岩石; 含水率; 化学热力学; 化学势; 气-液相平衡

**中图分类号:** TU 45

**文献标识码:** A

## Chemo-thermodynamical method for precisely preparing rock sample with different water contents

ZHOU Hui<sup>1</sup>, LI Zhen<sup>2</sup>, SONG Yu-ze<sup>3</sup>, FENG Xia-ting<sup>1</sup>, CHENG Chang-bing<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China; 2. School of Civil Engineering and Architecture, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 3. National Ocean Technology Center, Tianjin 300112, China)

**Abstract:** Rock samples with different water contents need prepare precisely in many rock mechanical tests; but current methods are not able to meet the accuracy. This paper proposes a method to precisely prepare rock samples with different water contents. Its principle is that dried or saturated rock samples, kept in the environment with a constant humidity, and they will absorb moisture to increase weight or lose moisture to decrease weight until a constant water content for rock samples is obtained. The key point in this procedure is to create an environment with a constant humidity. For this purpose, a method is proposed based on the vapor-liquid equilibrium theory. At the beginning stage, chemical potential of water component in rock samples does not equal to that of water component of vapor in humidistat environment, which leads to different vapor pressures, transformation of water components and variation of water content in rock samples. When vapor pressures reach an equilibrium state, a precise constant water content homogeneously distributed in whole rock sample is obtained. This method is capable to obtain the water contents of rock samples with very slight differences which can not be obtained by the current methods, and also to precisely prepare the soil samples with different water contents.

**Key words:** rock; water content; chemical-thermodynamics; chemical potential; vapor-liquid equilibrium

## 1 引 言

在岩土力学与工程的试验研究中, 常常需要精确制备不同含水率的岩石试验样品。例如, 为了研

究含水率对岩体力学特性的影响, 进而判别边坡、基础、洞室等工程的稳定性, 就必须对不同含水率的岩石进行力学试验。然而, 要制备不同含水率的岩石试件并非易事, 特别是当要求所制备的岩样含

收稿日期: 2011-11-29

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目 (No. 2010CB732006); 国家自然科学基金 (No. 50979104, No. 41172288); 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (No. KZCX2-EW-QN115)。

第一作者简介: 周辉, 男, 1972 年生, 博士, 研究员, 主要从事岩石力学试验、理论、数值模拟与工程安全性分析方面的研究工作。E-mail: hzhou@whrsm.ac.cn

水率精确度比较高时,更是困难的事。因为岩样是块体,不能像制备土体样品那样先粉碎,再加水调均,重塑。目前,为了得到不同含水率的岩石样品,通常采用以下方法:①先将岩样用水饱和,再用烘烤方法强行失水而得;②将烘干的岩样浸水不同时间使其吸水程度有差异,从而得到不同含水率的岩样<sup>[1]</sup>。显然,这样得到的样品是不合格的。这是因为岩石试样均有一定的几何形状和大小,在烘烤失水或浸泡渗水过程中,水是按传导原理而动态变化的,因受几何形状限制,岩样内含水的分布不是均匀的;并且,岩样所处的环境不是一个恒湿环境,在这样的环境中,很难准确控制含水率。另外,也常用将岩样置于恒湿箱中来获得不同含水率的方法,由于恒湿箱中的恒湿环境是由传感器测试并进行动态调控来获得的,因此,其中的湿度是在一定幅度范围内动态变化的,当要求所制备的岩样含水率精确度较高时,这种方法也不能满足要求。再者,采用上述方法,也不可能得到含水率相差微小的样品,这在实际研究中经常会遇到。

针对上述问题,笔者提出了一种精确制备不同含水率岩石试样的方法,其关键点是基于化学热力学中单组分的气-液平衡理论,提出了一种稳定恒湿环境的获取方法。该方法满足化学热力学平衡的条件,不仅能够精确制备不同含水率的岩石试样,也可得到含水率相差微小的岩样。

## 2 岩石中水的化学热力学行为

水在岩石中不是静止不变的,它会与周围的环境相互作用而发生迁移。它可以向环境中扩散使其含水率降低;也可以自环境中吸水而使其含水率升高。至于岩石的含水率降低还是升高,决定于水的行为。按照化学热力学的原理,水的这种迁移行为是由水的化学势控制的,水总是由化学势高处向低处转移<sup>[2]</sup>,如同电子由电压高处流向电压低处一样。

按照化学热力学分析和讨论问题的习惯,可以将含水的岩石视为热力学体系(以下简称为体系),将与它紧密相连的大气空间视为热力学环境(以下简称环境)。

在体系岩石中,含有液态水,记作  $H_2O(l)_{,体}$ ,同时还含有水蒸气,记作  $H_2O(g)_{,体}$ ,其压力为  $P_{H_2O(g),体}$ ;在体系岩石中有两种水的化学势,一种是液态水的化学势,记作  $\mu_{H_2O(l),体}$ ;另一种就是气态水的化学势,记作  $\mu_{H_2O(g),体}$ 。

在环境中也有组分水,以水蒸气的形式存在,记作  $H_2O(g)_{,环}$ ,其压力为  $P_{H_2O(g),环}$ ,水在环境中的

化学势记作  $\mu_{H_2O(g),环}$ 。

在体系岩石中,假设其中的液态水和气态水已达到相平衡,则二者化学势就必然相等,即

$$\mu_{H_2O(l),体} = \mu_{H_2O(g),体} \quad (1)$$

为了讨论的方便,假设其中的水蒸气是理想气体。则体系岩石中,气体的化学势大小可用下式来量度:

$$\mu_{H_2O(g),体} = \mu_{H_2O(g),体}^0(T) + RT \ln P_{H_2O(g),体} \quad (2)$$

式中:  $\mu_{H_2O(g),体}^0(T)$  为体系水蒸气的标准化学势;  $T$  为绝对温度;  $R$  为气体常数。

将式(2)代入式(1)得

$$\mu_{H_2O(l),体} = \mu_{H_2O(g),体}^0(T) + RT \ln P_{H_2O(g),体} \quad (3)$$

如果环境中水蒸气也为理想气体,则其组分水的化学势为

$$\mu_{H_2O(g),环} = \mu_{H_2O(g),环}^0(T) + RT \ln P_{H_2O(g),环} \quad (4)$$

式中:  $\mu_{H_2O(g),环}^0(T)$  为“环境”水蒸气的标准化学势。

令体系与环境处于同一温度,而气体标准化学势仅是温度的函数,则体系与环境水蒸气的标准化学势必然相等,所以有

$$\mu_{H_2O(g),体}^0(T) = \mu_{H_2O(g),环}^0(T) \quad (5)$$

比较组分水在体系或环境中的化学势大小后,才能知晓它的走向。

由式(3)和(4)得

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= \mu_{H_2O(l),体} - \mu_{H_2O(g),环} = \\ &RT \ln P_{H_2O(g),体} - RT \ln P_{H_2O(g),环} = RT \ln \frac{P_{H_2O(g),体}}{P_{H_2O(g),环}} \end{aligned} \quad (6)$$

显然,当  $P_{H_2O(g),体} > P_{H_2O(g),环}$  时,即体系岩石中的气态水压力大于环境中的气态水压力,则  $\Delta\mu > 0$ ,水自体系岩石流向环境,使岩石的含水率减小。

当  $P_{H_2O(g),体} = P_{H_2O(g),环}$  时,则  $\Delta\mu = 0$ ,此时体系与环境中的水分已达热力学平衡,不再发生宏观的迁移和运动,岩石的含水率保持定值。

当  $P_{H_2O(g),体} < P_{H_2O(g),环}$  时,则  $\Delta\mu < 0$ ,此时体系岩石会自环境中吸收水分使其含水率增加。

由上可见,只要适当控制体系岩石中水分的水蒸气压  $P_{H_2O(g),体}$  和环境水蒸气压  $P_{H_2O(g),环}$  的相对大小,就可以使岩石中的水分或增或减,直至达到平衡,而其中的关键是如何制造一个恒定水蒸气压的环境。

### 3 恒湿器产生恒定水蒸气压的原理

在具体实施中可以通过恒湿器来实现控制岩石中水的走向。将恒湿器作为体系岩石的环境,使体系在这种恒湿的环境条件下达到气-液平衡。在此条件下,由于环境的湿度是恒定的,它的气态水的压力  $P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})\text{环}}$  也是恒定的,这是因为根据相对湿度  $RH$  的定义有:

$$RH = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})\text{环}}}{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})\text{环}}^0} \times 100\% \quad (7)$$

式中:  $P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})\text{环}}$  为环境中气态水的分压;  $P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})\text{环}}^0$  为水的饱和蒸气压。当温度一定时,  $P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})\text{环}}^0$  为定值,可自化学手册上查知<sup>[3]</sup>。

通过特殊的装置——恒湿器可以使相对湿度  $RH$  恒定。

因此,由式(7)有

$$P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})\text{环}} = (RH)P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})\text{环}}^0 \quad (8)$$

所以,当相对湿度  $RH$  恒定时,环境中的气态水压力也一定为定值。

显然,特殊的恒湿器是精确制备不同含水率岩石试样的关键设备,它提供恒定(而不是波动的)湿度的环境。恒湿器中有恒定的水蒸气压,可影响岩石(体系)中的原有含水率,使其逐步达到新的气-液相平衡,而最终改变原有的含水率,这样就可以按照试验要求得到新的含水率的试样。

恒湿器的结构(如图1所示):将玻璃干燥器洗净,在底部注入适量的特定过饱和溶液即成,而选择适当的溶液是关键。若选择高湿的,则岩石的最终平衡含水率较高;若选择低湿的,则岩石的最终平衡含水率较低。一个恒湿器中只装一种过饱和溶液,只提供—种恒定的水气分压,也只能得到—种对应的岩石最终含水率。相关的手册上均列出了一系列不同湿度对应的饱和溶液名称<sup>[3]</sup>,可根据试验要求自行选定。

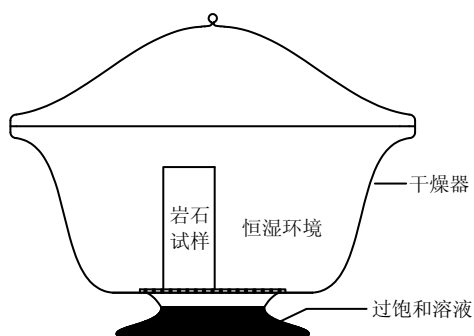


图1 恒湿器结构示意图

Fig.1 Schematic drawing of humidistat

总之,恒湿器是产生恒定湿度(即产生恒定水蒸气压)的设备。这种恒定的湿度或水蒸气压是通过恒湿器中所含有的特定的饱和溶液来实现的。饱和溶液具有这种特性也是化学热力学原理赋予的。为了说明其原理,作如下的简略推导。

对于某一种饱和溶液来说,溶剂是水,溶质各异,在化学热力学中拉乌尔定律是研究溶剂特性的,对于稀溶液来说,在一定温度、一定压力下,溶剂的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压乘以溶液中溶剂的摩尔分数<sup>[4]</sup>,即

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}}^0 X_{\text{H}_2\text{O}} \quad (9)$$

式中:  $P_{\text{H}_2\text{O}}^0$  为纯溶剂——水的饱和蒸气压;  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  为溶液中溶剂——水的摩尔分数;  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  为一定温度时稀溶液中溶剂水的蒸气压。式(9)中一定温度下,纯溶剂水的饱和蒸气压  $P_{\text{H}_2\text{O}}^0$  是一个定数,而  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  为溶剂水的浓度(以摩尔分数表示),这是一个变数,可在0~1之间变化。当溶液的浓度很稀时,  $X_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1$ ,但当溶液为饱和溶液时,由于某种物质的溶解度在一定温度和压力下仅与此物质的本性有关,即式(9)中  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  也为常数。这样由式(9),水气的压力  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  有

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}}^0 X_{\text{H}_2\text{O}} = \text{常数} \quad (10)$$

即在定温定压下  $P_{\text{H}_2\text{O}}^0$  (饱和水蒸气压)和饱和溶液中溶剂的浓度  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  (以摩尔分数表示)均为常数,他们的乘积自然也为常数。

将式(10)改写成为

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^0} \quad (11)$$

对比式(7)有

$$RH = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^0} = X_{\text{H}_2\text{O}} \times 100\% \quad (12)$$

又因为溶剂浓度与溶质浓度之和恒为1,即

$$X_{\text{H}_2\text{O}} + X_{\text{B},i} = 1 \quad (13)$$

式中:  $X_{\text{B},i}$  为某  $i$  种溶质的饱和溶液中的浓度。

将式(13)代入式(12)中有

$$RH = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^0} = X_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - X_{\text{B},i} \quad (14)$$

由式(14)可知,恒湿器中的湿度仅与某溶质B的饱和溶液的浓度有关,而不同的溶质B的溶解度都是各自固定的,所以饱和时的浓度也是固定的。因此,饱和溶液能提供稳定的水蒸气压,即稳定的湿度。

## 4 实 例

将欲制备的岩石试件烘干或用水饱和后称重并放入相应的恒湿器中,使体系岩石与环境充分作用直至恒重。这个过程较长,可能在3个月左右,整个过程要尽量保持温度不变。

岩石的最终含水率计算式为

$$w_{\text{湿}} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (15)$$

式中:  $m_1$  为岩石样品的烘干质量;  $m_2$  为岩石样品在恒湿器中最后稳定的质量。

表1列出了9个岩石样品,利用化学热力学的原理,通过3种恒湿器制备了3种不同含水率级别的岩石样品的试验资料。

从表1可见,恒湿器I、II、III号中各有3个欲制备的样品,他们是平行样,材质相同,起始状态相同,在恒湿器中所经过的过程也相同,按热力学原理,他们的结果也应当相同。其结果正是如此,这说明用本文的方法所制的样品的一致性非常好。

## 5 讨 论

本文提出的精确制备不同含水率岩石试件的方法有两种途径。其一是用绝对干燥的试件;其二是用完全饱水的试件,他们在恒湿器中虽然都是受水的化学势大小制约而进行水的气—液双相平衡过程,但水的行为是不同的。对于绝对干燥岩石是吸水过程,其质量是逐步增加直至恒重;而完全饱水岩石则是脱水过程,其质量是逐步减小直至恒重,这样他们均可形成新的含水率,而制得所期望的试件。

绝干岩石和饱水岩石在恒湿器中的质量变化过程示意于图2、3中。

图2、3列出了在3种不同湿度的恒湿器环境下岩石的质量随时间的变化情况。如图2所示,对于绝干岩样,由于一种相对湿度的恒湿器环境对应一种环境的气态水的分压,恒湿器环境中气态水的分压大于岩样体系气态水压,又由于温度恒定时单一气体的化学势与其压力成正相关性,所以恒湿器中气态水的化学势大于岩样中气态水的化学势;另

表1 试验实例资料汇总表  
Table 1 Collected data of test

恒湿器编号	岩样编号	恒湿饱和溶液	烘干后质量 $m_1$ /g	恒湿器中 相对湿度 $RH$ /%	恒湿器中岩样 最终稳定质量 $m_2$ /g	最终岩样 含水率 $w_{\text{湿}}$ /%	最终岩样 含水率平均值
I	1	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	381.78	78	389.61	2.05	2.07
	2		378.51		386.35	2.07	
	3		373.02		380.83	2.09	
II	4	$\text{NaNO}_2$	383.18	58	389.06	1.53	1.56
	5		373.02		378.66	1.51	
	6		375.06		381.15	1.62	
III	7	$\text{CrO}_3$	386.47	40	390.29	0.99	1.03
	8		373.40		377.59	1.12	
	9		374.50		378.28	1.00	

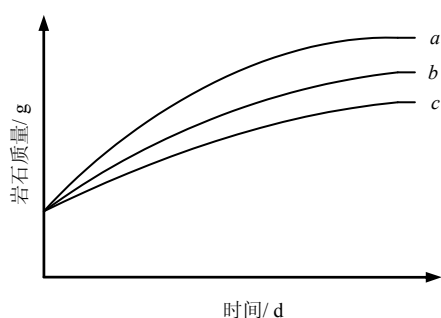


图2 绝干岩石在恒湿器中(湿度  $a>b>c$ )  
质量随时间变化的示意图

Fig.2 Mass of dried rock changes with time in humidistat  
(humidity  $a>b>c$ )

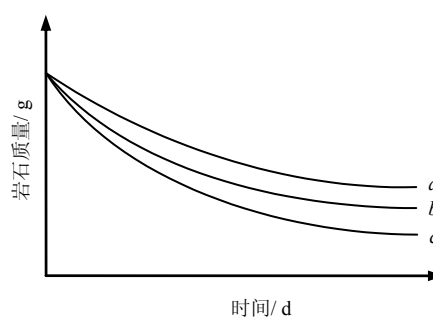


图3 饱水岩石在恒湿器中(湿度  $a>b>c$ )  
质量随时间变化的示意图

Fig.3 Mass of saturated rock changes with time in  
humidistat (humidity  $a>b>c$ )

一方面, 岩样中气态水与液态水已达到相平衡, 其气态水与液态水的化学势相同, 所以, 恒湿器中组分的化学势大于岩样中组分的化学势, 水必由化学势高的恒湿器环境向化学势低的岩样体系中转移, 宏观上表现为岩样不断吸收水分质量增大, 其含水率增大。岩样中水的化学势不断升高, 直到两者化学势达到相等时, 水不再发生转移, 此后, 岩样含水率恒定, 如图2所示单条曲线呈上升趋势并逐渐趋于水平。图中恒湿器湿度  $a > b > c$ , 由上述分析, 则恒湿器中水的化学势也必是  $a > b > c$ , 则岩样最终稳定后水的化学势与恒湿器中水的化学势相等, 也是  $a > b > c$  的关系, 宏观表现为湿度  $a > b > c$ 。恒湿器湿度越大, 放入其中的岩样吸收水分越多, 其最终含水率越大, 所以有图2中所示的岩石最终吸湿水气的质量  $a > b > c$ 。对于图3饱水岩样的分析也可同理得出。

值得指出的是, 对同一块样品由绝干状态或饱水状态的原料, 将其置于同湿度的恒湿器中, 经上述过程最后达平衡时, 他们的含水率一般是不相同的, 这是化学热力学原理所致, 问题较复杂, 超出本文讨论范围。不过这种现象并不妨碍制备不同含水率的岩石样品。

本文中的举例是以绝对干燥岩石为原料的。

再者, 本文在讨论饱和和溶液可以提供恒定的湿度时, 使用了拉乌尔定律, 将饱和溶液当作稀溶液

来处理, 这是会有一定误差的。但作定性说明和理解恒湿产生的原因是无须质疑的。

## 7 结 语

本文所介绍的化学热力学的方法精确制备不同含水率岩石试验样品, 是利用如下原理: 不同溶质的饱和和溶液饱和时可产生固定而各不相同的水蒸气分压的环境, 环境与岩石样品(体系)相互作用, 使他们当中的水的化学势相互消涨, 直至相等达到热力学平衡而固定。此方法可以制备出含水率内外层均匀、上下层一致的样品, 可以制备含水率相差甚微的样品, 这是目前其他常用方法无法做到的。

## 参 考 文 献

上接第310页

- [16] MIKHALYUK A V, ZAKHAROV V V. Dissipation of dynamic-loading energy in quasi-elastic deformation processes in rocks[J]. **Applied Mechanics and Technical Physics**, 1996, 38(2): 312-318.
- [17] STEFFLER E D, EPSIEIN J S, CONLEY E G. Energy partitioning for a crack under remote shear and compression[J]. **Int. J. Fracture**, 2003, 120: 563-580.
- [18] 朱维申, 程峰. 能量耗散本构模型及其在三峡船闸高边坡稳定性分析中的应用[J]. **岩石力学与工程学报**, 2000, 19(3): 261-264.  
ZHU Wei-shen, CHEN Feng. Constitutive model of energy dissipation and its application to stability analysis of ship-lock slope in three gorges project[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2000, 19(3): 261-264.
- [19] 赵忠虎, 谢和平. 岩石变形破坏过程中的能量传递和耗散研究[J]. **四川大学学报(自然科学版)**, 2008, 40(2): 26-31.  
ZHAO Zhong-hu, XIE He-ping. Energy transfer and energy dissipation in Rock deformation and fracture[J]. **Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition)**, 2008, 40(2): 26-31.
- [20] SUJATHA V, KISHEN C. Energy release rate due to friction at bi-material interface in dams[J]. **J. Engng. Mech.**, 2003, (7): 793-800.
- [21] 杨东华. 不可逆过程热力学原理及工程应用[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [22] 周维垣. 高等岩石力学[M]. 北京: 水力电力出版社, 1990.
- [23] 刘新荣, 于海龙, 姜德义, 等. 岩盐顶板复合岩石力学性质试验研究[J]. **重庆建筑大学学报**, 2004, 26(3): 32-36.  
LIU Xin-rong, YU Hai-long, JIANG De-yi, et al. Experimental study of compound rock's behavior at rock salt's over-layer[J]. **Journal of Chongqing Jianzhu University**, 2004, 26(3): 32-36.
- [24] 蔡美峰, 何满潮, 刘东燕. 岩石力学与工程[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [25] 张学言. 岩土塑形力学[M]. 北京: 人民交通出版社, 1993.