

矿物及有关化合物 热力学数据手册

林传仙 白正华 张哲儒 编著

科学出版社

矿物及有关化合物 热力学数据手册

林传仙 白正华 张哲儒 编著

科学出版社

内 容 简 介

本书根据最新资料计算了84种参考元素、369种矿物和化合物及136种水溶液中的离子和中性分子的熵、生成热、生成自由能、生成反应平衡常数等高温热力学性质,同时给出了熔点、沸点,熔化热、汽化热及克分子体积值,各种数据均以表格形式给出,温度间隔为100 K。在编辑说明和附录中,扼要介绍了计算高温热力学性质的方法和实例, 以及如何利用本书中给出的热力学数据去研究矿物平衡的各种热力学方法, 并通过实际例子说明各种常用相图(包括 P - T 图、 f - T 图、 f - f 图、 Eh - pH 图等)的构筑方法和步骤。本书对从事岩石、矿物、矿床、地球化学以及物理、化学、化工、冶金的生产、教学、科研人员均有参考价值,也可供高等院校有关专业的高年级学生参阅。

矿物及有关化合物热力学数据手册

林传仙 白正华 张哲儒 编著

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

中国科学院开封印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1985年5月第一版 开本: 787×1092 1/16

1985年5月第一次印刷 印张: 22 1/2

精 1—2,900 插页: 精 3 平 2
印数: 平 1—2,000 字数: 528,000

统一书号: 13031·2854

本社书号: 3902·13—14

布脊精装 6.30 元
定价: 平 装 5.30 元

前 言

目前热力学的理论和方法已广泛地用于矿物学、岩石学、矿床学、地球化学等地学研究中,它对于定量地研究壳幔的形成演化、岩浆的起源和演化、矿物共生组合及成岩成矿物理化学条件等,是十分重要的手段,它的广泛应用将使地学研究提高到一个新的水平。

近年来不少国外学者不仅提出了有关热力学理论、热力学模型,而且还写出了在地学科学中应用的专著,发表了数量颇多的专题研究论文,在大量积累了量热数据的基础上,编辑出版了供地学工作者用的矿物及有关物质的热力学数据手册,对热力学在地学中的应用起到了推波助澜的作用。我国地学界也早已开始这方面的研究工作,并取得了可喜的初步研究成果。但至今尚没有我国自己编辑出版的矿物热力学数据手册,为此,我们编著了这本手册,望能对我国地学界的同志有所裨益。

由于作者水平有限,查阅的资料也难于齐全,手册中错误和遗漏之处在所难免,谨希读者批评指正。本手册是在我所涂光炽、郭承基教授指导下完成的。涂光炽教授、中国科学技术大学饶纪龙副教授和南京大学李兆麟副教授及我所王声远等同志对全书进行了审阅,提出了宝贵意见。在计算工作中,得到中国科学院计算中心杨自强、王振华、李维相同志及中国科学院计算所 111 机机房全体同志的大力帮助和支持,在此一併谢忱。

(ZK463/23)

ZK464/16

目 录

前言	
编辑说明	1
一、标准状态下, 298.15 K 时参考元素的克分子体积和熵	11
二、标准状态下, 298.15 K 时矿物的热力学性质	13
三、标准状态下, 298.15 K 时水溶液中离子和中性分子的热力学性质	31
四、参考元素及矿物的高温热力学性质	37
1. 参考元素	37
2. 碳、氮、硫、硒、碲化物	79
3. 氧化物	97
4. 卤化物	149
5. 含氧盐	166
6. 硅酸盐	214
五、水溶液中离子和中性分子的高温热力学性质	265
六、附录	333
1. 不同温度和压力下 CO_2 的逸度系数值	333
2. 不同温度和压力下 H_2O 的克分子自由能 G° 值(千焦/克分子)	334
3. 研究矿物平衡的热力学方法	335
4. 矿物分子式索引	346
5. 参考文献	355

编辑说明

一、手册内容

笔者在参考了国外大量资料的基础上,侧重读者各方面的需要,编写了这本手册。本手册包括三部分内容:在编辑说明中,除对手册作必要的说明外,扼要介绍了计算矿物高温热力学函数的方法和实例;正文是根据最新资料计算的、以表格形式给出的标准状态下参考元素和矿物的高温热力学性质以及水溶液中(Aq)离子和中性分子的高温热力学性质,共收集参考元素84种,矿物及化合物494种(其中125种缺高温数据),水溶液中离子及中性分子139种(其中3种缺高温数据);在附录中,给出了不同温度、不同压力下 CO_2 和 H_2O 的逸度系数值、 H_2O 的克分子自由能值,并对热力学计算中经常涉及的一些方法作了简要介绍,包括某些常用相图的构筑方法,并举例说明;最后附有矿物分子式索引。本手册以矿物类别、矿物分子式的英文字母为序进行排列。

目前,国际上地学界使用的矿物热力学数据手册,主要有两种形式:一种以苏联Г.Б. 纳乌莫夫的手册为代表,见参考文献[20],给出 S_{298}^0 和 $\Delta H_{f,298}^0$ (或 $\Delta G_{f,298}^0$)值,并同时给出了热容系数 a 、 b 、 c 及热容公式所适用的温度范围。由此可直接计算出不同温度的热力学函数值,但费时费力,初学者常易出错,使用不便。另一种以美国R.A. 罗比等人的手册为代表,见参考文献[13 a, b],直接以表格形式、100K为间隔给出了高温热力学函数值,使用很方便。可惜矿物数量不够多,不能满足热力学计算的需要。本手册就是按照R.A. 罗比等人手册的形式编写的。

二、数据来源

本手册数据主要来源于参考文献[13 a, b]和[20],并从参考文献[16]中收集了部分资料。同时收集了1979年6月底前分散发表在国际上各种主要地学期刊上的矿物热力学数据,对原有数据进行了补充、修正。在矿物、岩石、矿床和地球化学研究中进行热力学分析,计算所常涉及的矿物,基本上都收集到了,可以满足工作的需要。我们在进行计算中,根据CODATA(国际科学技术数据委员会)1975—1977年所推荐的三批热力学数据关键值对相应原有数据进行了修正,见参考文献[4 a, b, c]。此外,R.A. 罗比等人重新测定了三水铝石的 $\Delta H_{f,298}^0$ 值,并根据此结果对包括三水铝石在内的37种硅酸盐和铝硅酸盐的数据进行了修正,见参考文献[10],我们也做了若干相应修正。R.A. 罗比等人1979年新出版的手册中,补充了较多的数据,并公布了一批修正数据,见参考文献[13 b],我们也一一进行了必要的补充和修正。本手册中全部数据均按国际规定,以焦耳或千焦耳为单位,而不是以原有的卡或千卡为单位,使用时应予以注意(1卡=4.184焦耳)。应当说明,今后国际科学技术数据委员会还会推荐新的关键值,一些矿物的数据也还会有新的实验结果,读者使用中应注意补充、修正,使计算工作更加准确和可靠。我们进行的

全部计算工作是用作者自己编写的“DTCP”源程序,采用中国科学院计算中心编写的BCY语言,在111机上完成的。

三、计算方法和实例

(一) 参考状态与标准状态的选择和规定

根据国际惯例,我们选择一大气压和标准温度下标准状态的元素作为计算各种矿物及有关化合物的 ΔH° 、 ΔG° 和 $\log K$,的参考状态,并规定参考状态下元素的 ΔH° 和 ΔG° 恒为零。凝聚态元素的标准状态是一大气压和标准温度下最稳定的单质。气体元素的标准状态是一大气压下的理想气体,各种矿物和化合物的标准状态是一大气压下的纯物质(矿物或化合物的纯端员),其活度为1,并用上标“0”表示标准状态下物质的热力学性质,如 S° 、 ΔH° 、 ΔG° 均表示物质的标准熵、标准生成热、标准生成自由能。而水溶液中离子和中性分子的热力学性质是选择 H^+ 作为参比,并规定 $S^\circ_{H^+}=0$ 、 $\Delta H^\circ_{f(H^+)}=0$ 、 $\Delta G^\circ_{f(H^+)}=0$,按此规定,其他离子和中性分子的热力学性质均是以 H^+ 的热力学函数值恒为零作为参比状态的数值,使之处于同一度量标准。本手册中列出的矿物和化合物的热力学性质均是标准状态下的热力学性质。为了简洁,叙述中“标准”二字常略,但书写时上标“0”则不可省略。

(二) 计算方法和实例

计算矿物和化合物的高温热力学性质所必须的数据是热容数据以及298.15 K下的熵、生成热和生成自由能三个数据中的任意两个,这些数据可通过实验测得。由于原始数据给出的形式不同,计算方法也略有差异。目前,热容数据一般是以两种形式给出。第一种形式如Г.Б. 纳乌莫夫手册中所指出,给出热容公式 $C_p=a+bT\times 10^{-3}-cT^{-2}\times 10^5$ 中的系数 a 、 b 、 c 和适用的温度范围;第二种形式如R.A. 罗比手册所指明,给出一组 $H_T-H_{298.15}$ 值,它是以 $H_{298.15}$ 为参比的温度298.15— T (K)的热容函数值。但两者之间可以互相转换。即可以由给出的系数 a 、 b 、 c 分别求出不同温度下的 $H_T-H_{298.15}$ 值,也可由一组给定的 $H_T-H_{298.15}$ 值,用最小二乘法去拟合热容公式 $C_p=a+bT\times 10^{-3}-cT^{-2}\times 10^5$,求得 a 、 b 、 c 。关于 $S^\circ_{298.15}$ 、 $\Delta H^\circ_{f,298.15}$ 和 $\Delta G^\circ_{f,298.15}$,一般是给出 $S^\circ_{298.15}$ 和 $\Delta H^\circ_{f,298.15}$ (热化学量热测定值),然后利用公式 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ 计算 $\Delta G^\circ_{f,298.15}$ 之值。当然,由电化学或其他方法测得 $\Delta G^\circ_{f,298.15}$ 去计算 $\Delta H^\circ_{f,298.15}$ 也是可行的。无论何种形式均是以提供准确可靠的数据为前提。为了使用方便,本手册以R.A. 罗比等人手册的形式给出,每种物质一张表,每表中有7栏,从1—7栏分别为: T (绝对温度)、 $H_T-H_{298.15}$ (温度 T 时的热焓,单位为千焦耳)、 S°_T (温度 T 时的标准熵,单位为焦耳/克分子·度)、 $-\frac{G_T-H_{298.15}}{T}$

(R.A. 罗比等所定义的温度 T 时自由能函数之负值)、 $\Delta H^\circ_{f,T}$ (温度 T 时的标准生成热,单位为千焦耳/克分子)、 $\Delta G^\circ_{f,T}$ (温度 T 时的标准生成自由能,单位为千焦耳/克分子)、 $\log K_{f,T}$ (温度 T 时以10为底的生成反应的平衡常数的对数值,为无量纲指标)、温度间隔为100 K。并在表的下方给出了 T_m (熔点、单位为K)、 T_b (沸点、单位为K)、 ΔH_f (熔化热,单位为千焦耳/克分子)、 ΔH_v (汽化热,单位为千焦耳/克分子)和 V°_m (克分子体积,

单位为立方厘米)。以下分别举例说明高温热力学性质的计算方法。

1. 给出 $H_T - H_{298.15}$ 热容函数值时的计算方法

据 R.A. 罗比等(1968)定义 $\frac{G_T - H_{298.15}}{T}$ 叫作吉布斯自由能函数,并得出:

$$\frac{G_T - H_{298.15}}{T} = \frac{H_T - H_{298.15}}{T} - S_T^0 \quad (1)$$

$$\Delta H_{f,T}^0 = \Delta H_{f,298.15}^0 + \Delta[H_T - H_{298.15}] \quad (2)$$

$$\Delta G_{f,T}^0 = \Delta H_{f,298.15}^0 + T \times \Delta \left[\frac{G_T - H_{298.15}}{T} \right] \quad (3)$$

$$\log K_{f,T} = - \frac{\Delta G_{f,T}^0}{19.1444 T} \quad (4)$$

计算时,首先写出由参考元素生成矿物或化合物的生成反应式,并以产物系数为 1 把反应式平衡,然后进行计算。(2)、(3)式中,方括号前的“ Δ ”系指 $[]_{\text{矿物}} - \sum n_i \cdot []_{\text{元素}}$, n_i 为生成反应中各参考元素的反应系数,计算结果均以焦耳或千焦耳为单位,并要注意各热力学函数之间的单位换算。现以蓝晶石为例,说明其计算方法。

$T \quad 298.15 \quad 400 \quad 500 \cdots$

查表得蓝晶石的 $H_T - H_{298.15}$ 为: $H_T - H_{298.15} \quad 0 \quad 13.891 \quad 29.623 \cdots$, $S_{298.15}^0$ 为 83.764, $\Delta H_{f,298.15}^0$ 为 -2591.730 (各热力学量的单位,前已说明,以下均略写)。蓝晶石的生成反应为: $2 \text{Al} + \text{Si} + \frac{5}{2} \text{O}_2 = \text{Al}_2\text{SiO}_5$, 其计算结果如下:

先算第 3 栏 S_T^0 , 按公式 $S_T^0 = S_{298.15}^0 + \int_{298.15}^T \frac{C_p}{T} dT$, 这里 $C_p = \bar{C}_p = \frac{H_T - H_{298.15}}{T - 298.15}$, 在 $H_T - H_{298.15}$ 已知的情况下,就是一个常数,于是:

$$S_T^0 = S_{298.15}^0 + \frac{H_T - H_{298.15}}{T - 298.15} \times \ln \frac{T}{298.15} \quad (5)$$

$$\therefore S_{400}^0 = 83.764 + \frac{13.891}{101.85} \times 1000 \times \ln \frac{400}{298.15}$$

$$= 83.764 + 136.387 \times 0.29387 = 83.764 + 40.080 = 123.844$$

注意,计算 S_{500}^0 应在 S_{400}^0 的基础上进行,这样精度较高,否则误差较大。

$$S_{500}^0 = S_{400}^0 + \frac{(H_{500} - H_{298.15}) - (H_{400} - H_{298.15})}{500 - 400} \times \ln \frac{500}{400}$$

$$= 123.843 + \frac{29.621 - 13.891}{100} \times 1000 \times \ln \frac{500}{400}$$

$$= 123.843 + 157.32 \times 0.223 = 123.843 + 35.105 = 158.948$$

其他温度下的 S_T^0 , 可类似求得。

计算第 4 栏 $\frac{G_T - H_{298.15}}{T}$ 值:

$$\text{由(1)式得} \quad \frac{-G_T - H_{298.15}}{T} = S_T - \frac{H_T - H_{298.15}}{T}$$

$$298.15 \text{ K 时} \quad -\frac{G_T - H_{298.15}}{T} = S_{298.15}^0 - \frac{0}{298.15} = S_{298.15}^0 = 83.764$$

$$400\text{ K 时, } -\frac{G_T - H_{298.15}}{T} = S_{400}^0 - \frac{H_{400} - H_{298.15}}{400} = 123.843 - \frac{13.891}{400} \times 1000 \\ = 123.843 - 34.728 = 89.115$$

类似可求得其他温度的 $-\frac{G_T - H_{298.15}}{T}$ 值。

计算第 5 栏的 $\Delta H_{f,T}^0$ 值。

各参考元素的 $H_T - H_{298.15}$ 值可查表得到。

$$\Delta H_{f,400}^0 = \Delta H_{f,298.15}^0 + \Delta [H_{400} - H_{298.15}] \\ = -2591.730 + (13.891 - 2 \times 2.552 - 2.159 - 2.5 \times 3.029) \\ = -2591.730 - 0.945 = -2592.675$$

$$\Delta H_{f,500}^0 = -2591.730 + (29.623 - 2 \times 5.192 - 4.443 - 2.5 \times 6.088) \\ = -2591.730 - 0.424 = -2592.154$$

余类推。

计算第 6 栏的 $\Delta G_{f,T}^0$ 值。

各参考元素的 $\frac{G_T - H_{298.15}}{T}$ 值查表得到。

$$\Delta G_{f,298.15}^0 = \Delta H_{f,298.15}^0 + 298.15 \times \Delta \left[\frac{G_T - H_{298.15}}{T} \right] \\ = -2591.730 + 298.15 \times (2 \times 28.351 + 18.811 + 2.5 \times 205.037 - 83.764) \div 1000 \\ = -2591.730 + 0.29815 \times 504.341 = -2591.730 + 150.369 = -2441.361$$

$$\Delta G_{f,400}^0 = -2591.730 + 0.4 \times (2 \times 29.334 + 19.606 + 2.5 \times 206.196 - 89.116) \\ = -2591.730 + 0.4 \times 504.648 = -2591.730 + 200.952 = -2389.871$$

$$\Delta G_{f,500}^0 = -2591.730 + 0.5 \times (2 \times 31.208 + 21.220 + 2.5 \times 208.418 - 99.702) \\ = -2591.730 + 0.5 \times 504.979 = -2591.730 + 252.490 = -2339.240$$

余类推。

最后计算第 7 栏的 $\log K_{f,T}$ 值。

$$\log K_{f,298.15} = -\frac{\Delta G_{f,298.15}^0 \times 1000}{19.1444 \times 298.15} = \frac{2441.361 \times 1000}{19.1444 \times 298.15} = 427.716 \\ \log K_{f,400} = \frac{2389.871 \times 1000}{19.1444 \times 400} = 312.085$$

余类推。

2: 给出热容系数 a 、 b 、 c 和适用的温度范围时的计算方法

$$H_T = H_{298.15} + \int_{298.15}^T C_p dT = H_{298.15} + \int_{298.15}^T (a + bT \times 10^{-3} - cT^{-2} \times 10^5) dT \\ = H_{298.15} + a(T - 298.15) + \frac{b}{2}(T^2 - 298.15^2) \times 10^{-3} + c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \times 10^5$$

移项,并考虑单位换算得:

$$H_T - H_{298.15} = \left[a(T - 298.15) + \frac{b}{2}(T^2 - 298.15^2) \times 10^{-3} + c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \times 10^5 \right] \div 1000 \quad (6)$$

$$S_T^0 = S_{298.15}^0 + a(\ln T - \ln 298.15) + b \times 10^{-3} \times (T - 298.15) + \frac{c}{2} \times \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298.15^2} \right) \times 10^5 \quad (7)$$

可直接用(6)、(7)式计算 $H_T - H_{298.15}$ 和 S_T^0 值,也可同前面一样,在上一温度的 $H_T - H_{298.15}$ 和 S_T^0 基础上计算下一温度值。并且在各温度的 $H_T - H_{298.15}$ 值算出后,也可按前面的方法计算 S_T^0 值,而不一定用(7)式计算,读者可自行选用。现以硅铍石为例,说明计算过程。硅铍石的生成反应为:



热容系数 $a = 103.052$ 、 $b = 23.640$ 、 $c = 58.785$, 公式适用的温度范围为 $298.15 - 2000$ K, $S_{298.15}^0 = 64.308$, $\Delta H_f^0, 298.15 = -2144.718$, 此时与前面不同的是表中第2栏的 $H_T - H_{298.15}$ 值需要用(6)式重新计算,而不是预先给出。

计算 $H_T - H_{298.15}$ 值:

$$H_{298.15} - H_{298.15} = 0$$

$$\begin{aligned} H_{400} - H_{298.15} &= 0 + \left[103.052 \times (400 - 298.15) + 23.640 \times (400^2 - 298.15^2) / \right. \\ &\quad \left. (2 \times 10^3) + 58.785 \times \left(\frac{1}{400} - \frac{1}{298.15} \right) \times 10^5 \right] \div 1000 \\ &= [10495.846 + 840.480 - 5020.336] \div 1000 = 6.316 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{500} - H_{298.15} &= (H_{400} - H_{298.15}) + \left[103.052 \times (500 - 400) + 23.640 \times (500^2 - 400^2) / \right. \\ &\quad \left. (2 \times 10^3) + 58.785 \times \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{400} \right) \times 10^5 \right] \div 1000 \\ &= 6.316 + [10305.2 + 1063.800 - 2939.250] \div 1000 \\ &= 6.316 + 8.430 = 14.746 \end{aligned}$$

余类推。

计算 S_T^0 值:

$$\begin{aligned} S_{400}^0 &= S_{298.15}^0 + 103.052 \times (\ln 400 - \ln 298.15) + 23.640 \times 10^{-3} \times (400 - 298.15) \\ &\quad + 58.785 \times \left(\frac{1}{400^2} - \frac{1}{298.15^2} \right) \times 10^5 / 2 \\ &= 64.308 + 30.284 + 2.408 - 14.695 = 82.305 \\ S_{500}^0 &= S_{400}^0 + 103.052 \times (\ln 500 - \ln 400) + 23.640 \times 10^{-3} \times (500 - 400) \\ &\quad + 58.785 \times \left(\frac{1}{500^2} - \frac{1}{400^2} \right) \times 10^5 / 2 \\ &= 82.305 + 22.995 + 2.364 - 6.613 = 101.051 \end{aligned}$$

余类推。

第4、5、6、7栏之值,可用前面的公式(1)、(2)、(3)、(4)进行计算,其方法同前。

如:

$$\text{第4栏, } 298.15 \text{ K时, } -\frac{G_T - H_{298.15}}{T} = 64.308 - \frac{0}{298.15} = 64.308$$

$$400 \text{ K时, } -\frac{G_T - H_{298.15}}{T} = 82.305 - \frac{6.316}{400} \times 1000 = 66.515$$

余同。

$$\begin{aligned}
 \text{第 5 栏, } \Delta H_{f,400}^0 &= \Delta H_{f,298.15}^0 + \Delta[H_T - H_{298.15}] \\
 &= -2144.718 + (6.316 - 2 \times 1.841 - 2.159 - 2 \times 3.029) \\
 &= -2144.718 - 5.583 = -2150.301 \\
 \Delta H_{f,500}^0 &= -2144.718 + (14.746 - 2 \times 3.933 - 4.443 - 2 \times 6.088) \\
 &= -2144.718 - 9.739 = -2154.457
 \end{aligned}$$

余同。

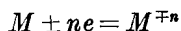
$$\begin{aligned}
 \text{第 6 栏, } \Delta G_{f,298.15}^0 &= \Delta H_{f,298.15}^0 + T \times \Delta \left[\frac{G_T - H_{298.15}}{T} \right] \\
 &= -2144.718 + [298.15 \times (2 \times 9.498 + 18.811 + 2 \times 205.037 - 64.308)] \div 1000 \\
 &= -2144.718 + 0.29815 \times 383.573 = -2030.356 \\
 \Delta G_{f,400}^0 &= -2144.718 + 0.400 \times (2 \times 10.167 + 19.606 + 2 \times 206.196 - 66.515) \\
 &= -2144.718 + 0.400 \times 385.817 = -1990.391.
 \end{aligned}$$

余同。

$$\begin{aligned}
 \text{第 7 栏, } \log K_{f,298.15} &= -\frac{\Delta G_{f,T}}{19.1444 T} = \frac{2030.356}{19.1444 \times 298.15} \times 1000 = 355.710 \\
 \log K_{f,400} &= \frac{1990.391}{19.1444 \times 400} \times 1000 = 259.918
 \end{aligned}$$

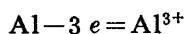
余同。

对水溶液中离子和中性分子,计算方法相同,但此时要考虑电子的热力学函数值。不难推证,电子的热力学函数值正好为 H_2 相应热力学函数值的一半。如 $(H_T - H_{298.15})_{\text{电子}} = \frac{1}{2}(H_T - H_{298.15})_{H_2}$, $(S_T^0)_{\text{电子}} = \frac{1}{2}(S_T^0)_{H_2}$ 等。此时生成反应写成:



现以 Al^{3+} 离子为例,其计算结果如下。

Al^{3+} 的生成反应为:



由热容数据计算 $H_T - H_{298.15}$ 、 S_T^0 和 $-\frac{G_T - H_{298.15}}{T}$ 值,方法同前,此处不再赘述。其生成热为:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{f,400}^0 &= \Delta H_{f,298.15}^0 + \Delta[H_T - H_{298.15}] \\
 &= -531.000 + \left(4.552 - 2.552 + \frac{3}{2} \times 2.958 \right) \\
 &= -531.000 + 6.437 = -524.563 \\
 \Delta H_{f,500}^0 &= -531.000 + \left(10.313 - 5.192 + \frac{3}{2} \times 5.883 \right) \\
 &= -531.000 + 13.946 = -517.055
 \end{aligned}$$

生成自由能为:

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{f,298.15}^0 &= \Delta H_{f,298.15}^0 + T \times \Delta \left[\frac{G_T - H_{298.15}}{T} \right] \\
 &= -531.000 + 298.15 \times (28.351 + 308.000 - \frac{3}{2} \times 130.570)
 \end{aligned}$$

$$\div 1000$$

$$= -531.000 + 0.29815 \times 140.496 = -489.111$$

$$\Delta G_{f,400}^0 = -531.000 + 0.400 \times (29.334 + 306.340 - \frac{3}{2} \times 131.704)$$

$$= -531.000 + 0.400 \times 138.118 = -475.753$$

与前一计算平衡常数:

$$\log K_{f,298.15} = -\frac{\Delta G_{f,298.15}^0}{19.1444 T} = \frac{489.111}{19.444 \times 298.15} \times 1000 = 85.690$$

$$\log K_{f,400} = \frac{475.753}{19.1444 \times 400} \times 1000 = 62.127$$

3. 在所计算的温度范围内有矿物相变时的计算方法

当有相变发生时,计算 S_T^0 应按相变温度 T 分段积分,并加相变熵。相变熵按(8)式计算。

$$(\Delta S)_{\text{相变}} = \frac{(\Delta H)_{\text{相变}}}{T} \quad (8)$$

式中, $(\Delta S)_{\text{相变}}$ 为相变熵, $(\Delta H)_{\text{相变}}$ 为相变热, T 相变温度。

(1) 给出系数 a 、 b 、 c 的计算方法 此时因有相变发生,相变前后物质的热力学性质有所变化,故有不同的热容系数和适用的温度范围,计算中应加注意。现以铁酸钴(CoFeO_4)为例加以说明。

α 相铁酸钴的热容系数 $a=127.486$ 、 $b=132.089$ 、 $c=12.594$,在 773 K 发生相变,相变后 β 相铁酸钴的热容系数 $a=-202.045$ 、 $b=0$ 、 $c=0$,相变热 $(\Delta H)_{\text{相变}}=2.703$ (据 Г. Б. 纳乌莫夫,1971)。计算时,当温度为 $298.15-773 \text{ K}$ 时用 α 相的热容数据, $773-1300 \text{ K}$ 则用 β 相的热容数据,而对 $T=773 \text{ K}$ 则分别进行计算,并同时列于表中。

按前述方法算出的 α 相的 2—7 栏的数据至相变温度 773 K 为止。假定已经算得 $(H_{773}-H_{298.15})_{\alpha}=91.535$, $(S_{773}^0)_{\alpha}=312.871$,则:

$$\begin{aligned} (H_{773}-H_{298.15})_{\beta} &= (H_{773}-H_{298.15})_{\alpha} + (\Delta H)_{\text{相变}} \\ &= 91.535 + 2.703 = 94.238 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (S_{773}^0)_{\beta} &= (S_{773}^0)_{\alpha} + \frac{(\Delta H)_{\text{相变}}}{T} \\ &= 312.871 + \frac{2.703}{773} \times 1000 = 316.368 \end{aligned}$$

然后按前述的方法算 $-\left(\frac{G_{773}-H_{298.15}}{T}\right)_{\beta}$ 、 $(\Delta H_{f,773}^0)_{\beta}$ 、 $(\Delta G_{f,773}^0)_{\beta}$ 、 $(\log K_{f,773})_{\beta}$,并算出 $800-1300 \text{ K}$ 内 β 相的各热力学函数值。

(2) 给出 $H_T-H_{298.15}$ 热容函数值的计算方法 此时相变热可直接从给出的数据算出,不需另行查表。现以石英为例加以说明。

此时已给出 α 石英和 β 石英的一组 $H_T-H_{298.15}$ 值,其相变温度为 848 K ,假定已按前述方法算出 $298.15-848 \text{ K}$ 各热力学函数值,其 $(S_{848}^0)_{\alpha}=103.948$,现算 β 石英的相应数据。

已知 $(H_{848}-H_{298.15})_{\alpha}=34.183$, $(H_{848}-H_{298.15})_{\beta}=35.397$;故:

$$(\Delta H)_{\text{相变}} = (H_{848} - H_{298.15})_{\beta} - (H_{848} - H_{298.15})_{\alpha} = 35.397 - 34.183 = 1.214$$

$$(S_{848}^0)_{\beta} = (S_{848}^0)_{\alpha} + \frac{(\Delta H)_{\text{相变}}}{T} = 103.948 + \frac{1.218}{848} \times 1000 = 105.380$$

以下计算同前。

4. 关于插值公式

由于本手册中的数据是以 100 K 为间隔给出的, 若需不在分隔点 T 的热力学数据, 则不能直接从表中得到, 此时可采用插值法求得。为了计算简便, 我们采用的是线性插值公式, 但精度稍差。如果想提高精度, 可用其他精度更高的插值方法。

线性插值公式为:

$$f(T) = f(T_1) + \frac{f(T_2) - f(T_1)}{T_2 - T_1} \times (T - T_1) \quad (9)$$

以参考元素 Al 为例, 已知其 $H_{700} - H_{298.15} = 10.816$, $H_{800} - H_{298.15} = 13.816$, 现求 $H_{735} - H_{298.15}$ 。

由 (9) 式:

$$\begin{aligned} H_{735} - H_{298.15} &= (H_{700} - H_{298.15}) + \frac{(H_{800} - H_{298.15}) - (H_{700} - H_{298.15})}{800 - 700} \times \\ &\quad \times (735 - 700) \\ &= 10.816 + \frac{13.816 - 10.816}{800 - 700} \times (735 - 700) = 10.816 + \\ &\quad + 1.050 = 11.866 \end{aligned}$$

可类似计算其他温度和其他热力学函数的内插值。对矿物和化合物也可类似计算其内插值。

以上介绍了标准状态下(即一大气压下)热力学函数值的计算公式和方法, 计算高压下的热力学函数值必须进行压力修正, 其计算方法在附录中给出。

5. 关于误差传递和计算方法

按照惯例, 量热测量所报道的偏差是以二倍标准差的形式给出, 其信度为 95%, 此时:

$$\sigma = 2 \times \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (10)$$

如果给出的是 $S_{298.15}^0, \Delta H_{f, 298.15}$, 则同时给出了 σ_H 和 σ_S , 其自由能偏差可由 (11) 式计算:

$$\sigma_G = [\sigma_H^2 + (298.15 \sigma_S)^2 + \sum (298.15 n_i \sigma_{S_i})^2]^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

式中, σ_H 和 σ_S 分别为矿物或化合物的生成热和熵的偏差, σ_{S_i} 为参考元素 i 的熵的偏差, n_i 为矿物和化合物中参考元素 i 的原子数。

同样, 当给出的是 $S_{298.15}^0$ 和 $\Delta G_{f, 298.15}^0$ 时, 则生成热的偏差由 (12) 式给出。

$$\sigma_H = [\sigma_G^2 + (298.15 \sigma_S)^2 + \sum (298.15 n_i \sigma_{S_i})^2]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

本手册中已给出了高温热力学函数值, 读者可直接使用, 不需计算。当读者获得新的

数据时,可依照上面介绍的方法进行计算。

6. 如何使用高温熔体量热数据

须指出的是目前高温熔体量热工作有很大进展,文献中经常报道了其量热数据。由于高温熔体量热技术的发展,因此使许多一般难于进行量热测定的硅酸盐矿物和其他矿物的量热工作得以进行。目前,主要从事此项工作的是美国芝加哥大学的 O. J. 克莱帕 (Kleppa)、R. C. 牛顿 (Newton)、T. V. 查卢 (Charlu), 见参考文献[1]和[2], 他们给出的是 970 K 下由氧化物的生成热 $\Delta H_{f,970}^0$, 由氧化物, 可以把这样的数据转换成由元素生成的 $\Delta H_{f,298.15}^0$, 这不仅可以与表中原有的数据进行对比, 而且可以补充表中所缺少的数据。其换算方法如下:

先求由元素生成的 $\Delta H_{f,970}^0$:

$$(\Delta H_{f,970}^0)_{\text{由元素}} = (\Delta H_{f,970}^0)_{\text{由氧化物}} + (\sum n_i \Delta H_{f,970}^0)_{\text{由元素}} \quad (13)$$

再求 $\Delta H_{f,298.15}^0$

$$\Delta H_{f,298.15}^0 = \Delta H_{f,970}^0 - \int_{298.15}^{970} \Delta C_p dT \quad (14)$$

$$\text{或} \quad \Delta H_{f,298.15}^0 = \Delta H_{f,970}^0 - \Delta[H_{970} - H_{298.15}] \quad (15)$$

970 K 的数据可由本手册中的数据按上述的插值公式求得。

现以透辉石为例,说明其换算方法。据 O. J. 克莱帕等(1978),透辉石在 970 K 下由氧化物生成的 $H_{f,970}^0$ 为 -146.398, 现写出 970 K 时的下列生成反应:



反应热为: $\Delta H_a = (\Delta H_{f,970}^0)_{\text{由氧化物}} = -146.398$ 。



反应热即氧化钙的生成热为: $\Delta H_b = (\Delta H_{f,970}^0)_{\text{由元素}} = -634.289$ 。



反应热即氧化镁的生成热为: $\Delta H_c = -606.516$ 。



反应热即 SiO_2 的生成热之 2 倍为: $\Delta H_d = -1809.995$ 。把以上四个反应相加, 并移项得:



按盖斯定律, 反应(e)的反应热 ΔH_e 即透辉石由元素生成的 $\Delta H_{f,970}^0$ 为(a)、(b)、(c)、(d)四个反应热之和, 即: $\Delta H_e = \Delta H_a + \Delta H_b + \Delta H_c + \Delta H_d$

$$\begin{aligned} &= -146.398 - 634.298 - 606.516 - \\ &1809.995 = -3197.198. \end{aligned}$$

由本手册的值插值计算出 $H_{970} - H_{298.15}$ 之值为: 透辉石——148.524, Ca——21.422, Mg——25.669, Si——16.284, O_2 ——21.669。故

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,298.15}^0 &= \Delta H_e - \Delta[H_{970} - H_{298.15}] \\ &= -3197.198 - (148.524 - 21.422 - 25.669 - \end{aligned}$$

$$2 \times 16.284 - 3 \times 21.669) \\ = -3197.198 - 3.858 = -3201.056。$$

手册中由低温量热得到的透辉石的 $\Delta H_{f,298.15}^0$ 值为 -3210.760 , 二者相差 9.7 , 相对误差仅为 0.3% 。

有关研究矿物平衡的一些常见的热力学方法, 已在附录中给出。

一、标准状态下, 298.15 K 时参考元素的 克分子体积和熵

中 文 名	英 文 名	分 子 式	V_m° (cm ³ /克分子)	S_{298}° (焦耳/克分子·度)	资料来源*
银	Silver	Ag	10.272 0.002	42.55 0.21	4
铝	Aluminium	Al	9.999 0.001	28.352 0.08	4
氩	Argon	Ar	24465.0 3.4	154.732 0.02	4
砷	Arsenic	As	12.963 0.015	35.69 0.84	13
金	Gold	Au	10.215 0.002	47.321 0.21	13
硼	Boron	B	4.386 0.007	5.899 0.08	4
钡	Barium	Ba	38.21 0.02	62.42 0.84	13
铍	Beryllium	Be	4.880 0.002	9.498 0.08	4
铋	Bismuth	Bi	21.309 0.011	56.735 0.42	13
溴	Bromine	Br ₂	54.58 0.20	152.21 0.01	4
碳	Carbon	C	5.298 0.001	5.74 0.01	4
钙	Calcium	Ca	26.19 0.04	41.602 0.42	4
镉	Cadmium	Cd	13.005 0.003	51.798 0.19	13
铈	Cerium	Ce	20.77 0.02	69.46 8.37	13
氯	Chlorine	Cl ₂	24465.0 3.4	222.961 0.04	4
钴	Cobalt	Co	6.670 0.002	30.041 0.42	13
铬	Chromium	Cr	7.231 0.001	23.64 0.21	13
铯	Cesium	Cs	69.73 0.10	85.23 0.40	4
铜	Copper	Cu	7.113 0.003	33.15 0.08	4
镝	Dysprosium	Dy	19.01 0.02	74.89 0.84	13
铒	Erbium	Er		73.18 0.15	13
铕	Europium	Eu	28.97 0.02	80.79 0.16	13
氟	Fluorine	F ₂	24465.0 3.4	202.685 0.04	4
铁	Iron	Fe	7.092 0.004	27.28 0.13	13
镓	Gallium	Ga	11.79 0.01	40.83 0.21	13
钆	Gadolinium	Gd	19.89 0.02	68.45 1.25	13
锗	Germanium	Ge	13.63 0.005	31.09 0.21	4
氢	Hydrogen	H ₂	24465.0 3.4	130.57 0.04	4
氦	Helium	He	24465.0 3.4	126.039 0.01	4
铪	Hafnium	Hf	13.479 0.010	43.555 0.21	13
汞	Mercury	Hg	14.822 0.002	75.90 0.08	13
铥	Holmium	Ho	18.74 0.01	75.02 1.67	13
碘	Iodine	I ₂	51.29 0.06	116.139 0.08	4
铟	Indium	In	15.753 0.005	57.84 0.84	13
铱	Iridium	Ir	8.519 0.005	35.48 0.17	13
钾	Potassium	K	45.36 0.09	64.68 0.20	4
氙	Krypton	Kr	24465.0 3.4	164.08 0.02	4
镧	Lanthanum	La	22.47 0.01	56.90 2.51	13
锂	Lithium	Li	13.017 0.007	29.121 0.02	4
镥	Lutetium	Lu	17.77 0.01	50.96 0.84	13

* 指所列数字为参考文献序号, 后同。

续表

中 文 名	英 文 名	分 子 式	V_m° (cm ³ /克分子)	S_{298}° (焦耳/克分子·度)	资料来源
镁	Magnesium	Mg	13.996 0.007	32.677 0.43	4
锰	Manganese	Mn	7.354 0.007	32.008 0.08	13
钼	Molybdenum	Mo	9.387 0.005	28.66 0.21	13
氮	Nitrogen	N ₂	24465.0 3.4	191.502 0.02	4
钠	Sodium	Na	23.812 0.010	51.30 0.02	4
铌	Niobium	Nb	10.828 0.005	36.401 0.42	13
钕	Neodymium	Nd	20.57 0.01	71.09 4.18	13
氖	Neon	Ne	24465.0 3.4	146.214 0.02	4
镍	Nickel	Ni	6.588 0.003	29.874 0.08	13
氧	Oxygen	O ₂	24465.0 3.4	205.037 0.04	4
锇	Osmium	Os	8.423 0.005	32.64 0.06	13
磷	Phosphorus	P	17.2 0.3	22.803 0.08	4
铅	Lead	Pb	18.267 0.006	65.61 0.42	13
钯	Palladium	Pd	8.862 0.005	37.82 0.21	13
镨	Praseodymium	Pr	20.80 0.01	73.93 4.18	13
铂	Platinum	Pt	9.091 0.004	41.631 0.21	13
铷	Rubidium	Rb	55.85 0.10	76.78 0.30	4
铼	Rhenium	Re	8.860 0.004	36.53 0.40	13
铑	Rhodium	Rh	8.282 0.002	31.54 0.21	13
氡	Radon	Rn	24465.0 3.4	176.23 0.00	13
钌	Ruthenium	Ru	8.171 0.004	28.53 0.21	13
硫	Sulfur	S	15.511 0.005	32.054 0.21	4
锑	Antimony	Sb	18.178 0.009	45.689 0.21	13
钪	Scandium	Sc	15.038 0.008	34.38 0.21	13
硒	Selenium	Se	16.420 0.007	42.442 0.05	13
硅	Silicon	Si	12.056 0.002	18.811 0.08	4
钐	Samarium	Sm	19.98 0.03	69.50 2.09	13
锡	Tin	Sn	16.289 0.005	51.18 0.42	13
锶	Strontium	Sr	33.921 0.020	55.40 0.17	13
钽	Tantalum	Ta	10.851 0.005	41.505 0.17	13
铥	Terbium	Tb	19.29 0.03	73.30 0.84	13
碲	Tellurium	Te	20.476 0.008	49.706 0.42	13
钍	Thorium	Th	19.788 0.010	53.388 0.84	4
钛	Titanium	Ti	10.63 0.010	30.627 0.08	13
铊	Thallium	Tl	17.21 0.02	64.18 0.21	13
铥	Thulium	Tm	18.126 0.005	74.01 0.00	13
铀	Uranium	U	12.497 0.020	50.20 0.13	4
钒	Vanadium	V	8.350 0.004	28.911 0.42	13
钨	Tungsten	W	9.545 0.004	32.635 0.42	13
氙	Xenon	Xe	24465.0 3.4	169.68 0.02	4
钇	Yttrium	Y	15.038 0.007	44.43 0.25	13
镱	Ytterbium	Yb	24.83 0.01	59.83 0.17	13
锌	Zinc	Zn	9.162 0.007	41.631 0.13	4
锆	Zirconium	Zr	14.016 0.007	38.953 0.17	13