

P59
4752

960542

地质化学导论

胡忠鰲 陈建中 编



高等教育出版社

地质化学导论

胡忠鲮 陈建中 编

高等教育出版社

本书系为高等院校地质类专业编写的教学参考书,主要应用化学热力学、化学动力学、氧化还原反应、物质结构、配位化学、胶体化学、有机化学等的基本理论和基本知识阐明地质中的一些问题,如成岩成矿的原因和条件,矿物的共生关系,地壳中元素的迁移和富集规律,矿物的组成和性质,以及一些有关的自然现象,并列举了大量实例。

本书对目前地质工作者较为关心和感兴趣的问题也作了较深入的探讨,因此本书也可供地质类专业高年级学生、研究生、教师和地质工程技术人员参考。

(京)112号

地质化学导论

胡忠铨 陈建中 编

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 8.5 字数 200 000

1992 年 月第 版 1992 年 9 月第 1 次印刷

印数 0001—2 992

ISBN7-04-003281-3/O·996

定价 3.70 元

编写说明

本书是根据高等工业学校普通化学课程教学指导小组要求，为高等院校地质类专业学生编写的教学参考书，目的在于使他们在学普通化学和物理化学过程中能将化学基本理论、基本知识紧密地联系地质实际并能运用这些基本理论、基本知识分析和解决地质学中的专门问题。

为了使本书对地质类专业高年级学生、研究生、教师和地质工程技术人员在应用化学理论、知识解决地质工程技术中的问题时，也能起到参考作用，本书对目前地质工作者较为关心和感兴趣的问题作了较深入的探讨，例如用热力学计算任意温度和压力下矿物反应的焓变、熵变及吉布斯自由能，并用以判断矿物形成的可能性和反应进行的程度；介绍化学势、氧的逸度、矿物相图在地质上的应用以及地质温度计和压力计的原理，用以研究矿物岩石形成的条件；用软硬酸碱理论解释矿物的形成；对起步较晚的地质化学动力学（如生成石油的温度、时间等条件的估算，测定地质体中有机物的年龄，反应机理），以及化学平衡、氧化还原反应、胶体等在地质上应用等作了一定的介绍；对分子轨道理论、能带理论、晶体场理论和配位场理论解释矿物的性质（如矿物的颜色、多色性的机理、稳定性、磁性、空间构型等）也作了较深入的探讨。这些理论无疑是打开地质科学奥秘的大门的钥匙。因此本书也可作为地质类专业本科生选修课的教材和研究生的专题参考书。

本书共分成八章：化学热力学和矿物的形成；地质过程的化学平衡和电离平衡；地质化学动力学；地质过程中的氧化还原反应；

物质结构与矿物的形成和性质;配合物在地质过程中的作用;胶体在地质过程中的作用;有机化学在地质中的应用。每章介绍了有关化学基本理论在地质学中应用现状和发展趋势,并扼要介绍这些化学基本理论的要点,最后,再重点介绍它们在地质上的应用。理论的阐述力求通俗易懂、重点突出,应用实例生动,理论联系实际,便于自学。

本书以普通化学中基本理论在地质上应用实例为主,因此,可供学习普通化学课程时参考;物理化学在地质上应用也有一定实例,因此也可供学习物理化学课程时参考。

本书全部采用SI单位和国家标准规定的物理量符号。为了使读者了解新旧单位和符号及其相互换算,在书末列出了有关附表供参考。并在有关的部分加以说明。

由于篇幅有限,本书不可能对化学理论在地质上应用作全面深入的探讨,只能起到化学与地质学之间的桥梁作用,达到巩固和扩大知识的目的。

本书第一至五章由胡忠鲮编写,第六至八章由陈建中编写。本书由清华大学丁廷桢审稿。在本书编写过程中成都地质学院沉积岩石学教授曾允孚进行了全面审阅,矿物学教授富公勤、戈定一,物理化学教授殷辉安,地球化学教授栾世伟、副教授陶正章等对部分章节进行了审阅和指导,在此谨致诚挚的谢意。

由于作者水平有限,书中错误和不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

编者

1989年

目 录

第一章 化学热力学与矿物的形成	1
§ 1-1 化学热力学在地质学中的应用概述	1
§ 1-2 矿物反应的热效应	2
2-1 恒压过程的热量——焓	2
2-2 热容和任意温度下矿物标准摩尔生成焓的计算	4
2-3 矿物反应热效应的计算	6
§ 1-3 熵和矿物标准摩尔熵的计算	13
3-1 熵	13
3-2 矿物标准摩尔熵的计算	14
3-3 矿物标准摩尔熵的估算	15
3-4 矿物反应标准摩尔熵变的计算	17
§ 1-4 吉布斯自由能及矿物反应的方向	19
4-1 吉布斯自由能和反应自发进行的方向	19
4-2 矿物反应的方向和影响吉布斯自由能的因素	20
§ 1-5 化学势、逸度和活度及其对矿物形成的影响	29
5-1 化学势和岩石形成的平衡状态	29
5-2 逸度及其对矿物形成的影响	31
5-3 理想溶液的化学势和活度及其在地质上的应用	32
§ 1-6 相律和相图及其在地质上的应用	35
6-1 相律及其在地质上应用	36
6-2 相图及其在地质上应用	37
§ 1-7 地质矿物温度计和压力计	43
7-1 概述	43
7-2 镍的地质温度计	44
7-3 斜方辉石压力计	45
第二章 地质过程的化学平衡和电离平衡	48
§ 2-1 地质过程中的化学平衡	48
1-1 化学平衡常数和反应方向的判据	48

1-2	影响化学平衡移动的因素及其对矿物、岩石形成的影响	52
1-3	平衡常数与矿物反应进行的程度	63
§ 2-2	自然界弱电解质的电离平衡	63
2-1	大气雨水 pH 的计算	64
2-2	水的离子积与中性热液的 pH 值	65
2-3	溶液 pH 值对石英溶解度的影响	65
2-4	矿物酸碱指示剂	66
2-5	电离平衡的移动和自然界的缓冲溶液	66
§ 2-3	自然界的水解平衡	68
3-1	表生水和热液中可能产生的水解反应	68
3-2	岩石的水解作用	70
§ 2-4	沉淀-溶解平衡与难溶矿物的生成	74
4-1	难弱电解质的溶度积	74
4-2	矿物沉淀的次序	75
4-3	难溶盐的转化	77
§ 2-5	硬软酸碱原理与矿物岩石的形成	78
5-1	硬软酸碱原理	78
5-2	硬软酸碱原理与矿物岩石的形成	81
5-3	酸碱的硬软度与矿物的类质同象置换的关系	83
第三章	地质化学动力学	86
§ 3-1	化学动力学与地质学的关系	86
§ 3-2	化学反应速率及其对岩石矿物形成的影响	88
2-1	化学反应速率的表示	88
2-2	活化分子和活化能的概念	88
2-3	反应机理	90
2-4	反应速率对岩石矿物形成的影响	90
§ 3-3	影响反应速率的因素及其对矿物形成的影响	91
3-1	浓度、分压对反应速率的影响——质量作用定律	91
3-2	浓度、压力对矿物反应速率的影响	94
3-3	温度对矿物反应速率的影响	94
3-4	催化剂对矿物形成速率的影响	96
§ 3-4	成矿作用动力学	98
4-1	成油时间与温度和活化能的关系	98

4-2 热液成矿动力学	100
§ 3-5 矿物岩石的反应的机理和速率方程	103
§ 3-6 用放射性碳(^{14}C)的半衰期测定有机物的年龄	104
第四章 地质过程中的氧化还原反应	106
§ 4-1 矿物化学风化过程中的氧化作用	106
1-1 铁帽的形成	106
1-2 磁铁矿氧化成赤铁矿	107
1-3 氧化作用促使难溶盐矿物之间的转化	107
1-4 氧化还原反应对元素迁移、沉淀、共生的关系	107
§ 4-2 原电池及矿物电对的电极电势	108
2-1 原电池及电极电势	108
2-2 能斯特方程及其在地质上的应用	109
2-3 矿物电对的标准电极电势的理论计算	110
2-4 电极电势和元素在自然界中的存在状态	111
§ 4-3 地质过程中氧化还原反应的方向和进行的程度	111
3-1 矿物氧化还原反应的方向	111
3-2 矿物氧化还原反应进行的程度	112
§ 4-4 电极电势与元素的分离和富集的关系	113
4-1 水的 φ -pH 图	113
4-2 电极电势与元素分离富集的关系	116
§ 4-5 环境氧化还原性的判断和氧化还原环境与 矿物共生的关系	118
5-1 环境氧化还原性的判断	118
5-2 氧化还原性环境与矿物共生的关系	120
§ 4-6 沉积铁矿物稳定范围图的制作和应用	121
6-1 矿物平衡关系的确定	121
6-2 铁矿物稳定范围图的制作	125
6-3 铁矿物稳定范围图的应用	127
第五章 物质结构与矿物的形成和性质	128
§ 5-1 原子的组成和核外电子运动状态	128
1-1 原子的组成	128
1-2 核外电子的运动状态	129
§ 5-2 原子结构与元素共生的关系	130

2-1	原子半径和离子半径与元素共生的关系	131
2-2	电离能与元素在自然界的存在状态	132
2-3	类质同象的共生规律与周期系的关系	132
2-4	戈尔德斯密特的元素分类与原子结构的关系	134
§ 5-3	矿物的化学键与电负性的关系	135
3-1	化学键的基本类型	135
3-2	矿物的化学键与电负性的关系	136
§ 5-4	键焓和离解能与铀在花岗岩浆中的地球化学特点	137
4-1	氧化物的离解能及其计算	137
4-2	铀在花岗岩浆中的地球化学特点	138
§ 5-5	矿物的化学键和晶体结构	141
5-1	晶体的基本概念和晶体结构	141
5-2	离子晶体矿物和晶格焓	143
5-3	原子晶体矿物和分子晶体矿物	147
5-4	氢键的形成对气候和岩石变质的影响	149
§ 5-6	分子轨道理论和矿物的性质	149
6-1	分子轨道理论简介	149
6-2	黄铁矿(FeS_2)的分子轨道能级图和性质	152
6-3	矿物颜色的本质与分子轨道理论	155
§ 5-7	金属晶体矿物和能带理论	159
7-1	金属晶体矿物	159
7-2	能带理论要点	160
7-3	能带理论和矿物的颜色	160
§ 5-8	离子极化对矿物性质的影响	161
8-1	离子极化对溶解度和矿物形成的影响	162
8-2	离子极化对硫化矿物的形成和富集作用的影响	162
8-3	离子极化对矿物熔点的影响	162
8-4	离子极化对矿物颜色的影响	163
§ 5-9	多键型晶体——硅酸盐矿物	164
9-1	岛状构造的硅酸盐	164
9-2	环状构造的硅酸盐	165
9-3	链状构造的硅酸盐	165
9-4	层状构造的硅酸盐	166
§ 5-10	同质多象变体矿物温度计和矿物酸碱指示剂	167

10-1	同质多象变体矿物温度计	167
10-2	同质多象变体矿物酸碱指示剂	168
第六章 配合物在地质过程中的作用		169
§ 6-1	配合物概述	169
§ 6-2	配合作用与元素的迁移和成矿	172
§ 6-3	晶体场理论概要	176
3-1	晶体场中 d 轨道能级的分裂	177
3-2	晶体场稳定化能 (CFSE)	179
3-3	分裂能 Δ 和中心离子及配位体的关系	181
3-4	畸变效应 (姜-泰勒效应)	182
§ 6-4	晶体场理论在矿物学中的应用	183
4-1	晶体场择位能与矿物晶体结构的关系	183
4-2	硅酸盐结构中正离子的占位与有序化	185
4-3	晶体场理论与矿物的颜色形成和变化的关系	186
§ 6-5	配位场理论的简介及其在矿物中的应用	188
5-1	过渡金属配合物中的分子轨道	189
5-2	矿物中 π 键的形成对过渡金属共生关系的影响	191
第七章 胶体在地质过程中的作用		193
§ 7-1	胶体分散体系	193
§ 7-2	胶体的特性和结构	194
§ 7-3	自然界胶体溶液的形成	195
§ 7-4	电动电势和胶团结构	196
4-1	扩散双电层和电动电势	196
4-2	胶团结构	199
§ 7-5	溶胶的聚沉与成矿	201
5-1	溶胶的稳定性与聚沉方法	201
5-2	天然溶胶的聚沉与成矿	201
§ 7-6	溶胶的胶溶作用和保护作用	203
6-1	胶溶作用	203
6-2	溶胶的保护作用	203
§ 7-7	胶体的吸附与元素的迁移和成矿	204
§ 7-8	凝胶及其在地质上的应用	205
第八章 有机化学在地质中的应用		208

§ 8-1 有机化合物概述	208
1-1 有机化合物的存在与分类	208
1-2 生物有机高分子简介	209
§ 8-2 地质体中的有机物质	215
2-1 地质体中的有机物质的成因和分布	215
2-2 地质体中的有机物质的演变和分类	218
§ 8-3 有机化学在石油地质上的应用	221
3-1 有机化合物是组成石油的主要成分	221
3-2 有机学说是研究石油成因的基础	223
3-3 有机物质指标是生油评价的重要标志	224
§ 8-4 有机化学在煤地质上的应用	226
4-1 煤的组成与结构的分析	226
4-2 煤化作用和成煤过程	227
§ 8-5 有机化学在元素成矿地质中的应用	228
§ 8-6 生物标志化合物在地质上的应用	231
6-1 生物标志化合物简述	231
6-2 作为地质环境指标的一些生物标志物实例	232
§ 8-7 有机物质对地球的污染及其防治	234
7-1 环境污染及其分类	234
7-2 环境的保护及治理	236
§ 8-8 有机化学在地质科学中应用的展望	238
参考文献	240
附录	243
附表 1 国际单位制的基本单位	243
附表 2 用于构成十进倍数和分数单位的词头	243
附表 3 化学常用国际单位制导出单位	244
附表 4 化学中常用物理量的符号	244
附表 5 298.15 K、100 kPa 条件下矿物热力学参数	246
附表 6 298.15 K、100 kPa 条件下若干矿物和气体 的热力学数据	254
附表 7 部分矿物的焓差 $\{H(T) - H(298.15K)\}$ 、 $S_m^\circ(T)$ 、 $\Delta_f H_m^\circ(T)$ 、 $\Delta_f G_m^\circ(T)$	258

第一章 化学热力学与矿物的形成

§ 1-1 化学热力学在地质学中的应用概述

热力学是研究各种过程中能量转换规律的学科。它有三条基本定律，把这些定律应用于化学领域就形成了化学热力学。化学热力学是从能量转换和传递方面来研究化学反应能否自发进行和化学平衡等问题的学科。

地质化学热力学，是近代地质学的重要内容，也是地质学从定性描述向定量、半定量计算发展的途径之一。国外早在 50 年代就引起了地质界的广泛重视，70 年代以来发展相当迅速。在成岩成矿作用的研究中，用热力学的原理与方法，可以具体地推算元素的迁移和沉积过程，矿物的稳定与分解的条件，岩石或矿石的形成条件与变化温度、压力、氧逸度、硫逸度、电极电势和酸碱度等等，进而可以预测在不同条件下，化学变化的趋势和变化的限度。由于矿物热力学数据不全和其不一致性，往往使热力学在实际应用中受到一定限制。但是随着高温高压实验技术的不断完善，矿物的热力学数据不断增多，为热力学在地质学中的应用将创造更好的条件，提供更多的依据和方便。

当前热力学在地质学中应用比较多，效果比较显著的有以下几方面：

(1) 研究矿物、岩石和矿石形成的热力学条件(例如地质测温与地质测压)，变化的范围和引起变化的因素。

自然界中的矿物及其组合种类繁多，变化复杂，从形成到分解

和元素迁移,经历了漫长的地质年代,经受了各种地质作用,它们具有各不相同的状态参数,也表现出了不同形式的能量变异。阐明各类矿物及其组合稳定的条件,变化的范围和引起变化的主要因素,不仅是研究成岩成矿作用的主要依据,而且也是寻找和扩大矿产资源远景的前提。在这方面借助热力学的方法已经取得了公认的成就。

(2) 研究共生矿物中元素分配的热力学条件。

元素的分配系数的大小及其变化,与热力学条件有直接的关系。因此可以借助于分配系数研究自然界矿物组合的平衡程度和稳定条件。元素分配的热力学环境的研究,既包括常量元素(O、Si、Al、Fe、Ca、Na、K、Mg、Ti、P等,其总重量占地壳和地幔组成的99%以上)的分配,也包括微量元素(在各类造岩矿物中的含量一般都低于1‰)的分配。

(3) 用热力学的基础理论研究成岩能量是热力学在成矿作用中应用的最新发展。

根据成矿元素从分散到富集这一客观事实,把成矿能量与成矿元素浓度的变化联系起来,便可计算出成矿过程中形成不同品级矿石所消耗的相对能量值。

§ 1-2 矿物反应的热效应

焓、熵和吉布斯自由能是重要的热力学函数。它们在判别矿物反应方向和限度时具有很重要的作用。下面将分别予以介绍。

2-1 恒压过程的热量——焓

化学反应发生时总是伴随有热量的吸收或放出。在恒压或恒容条件下,体系不作非体积功时,一个化学反应发生后,体系吸收或放出的热量,叫做反应的热效应,简称反应热。

体系内部能量的总和,叫做内能,以符号 U 表示。一个体系,

从始态内能 $U_{\text{始}}$ 变到终态内能 $U_{\text{终}}$, 设吸收的热量是 q , 对环境做的功是 w , 根据热力学第一定律, 即能量守恒和转化定律: “自然界一切物质都具有能量, 能量有各种形式, 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个物体, 而在转化和传递中能量的数值保持不变”, 则内能的改变 $\Delta U (U_{\text{终}} - U_{\text{始}} = \Delta U)$:

$$\Delta U = q - w$$

这是热力学第一定律的表达式。若反应为恒温恒压过程, 它的热效应称为恒压热, 以 q_p 表示。设压力为 p , 体积为 V , 体积在恒压下只作膨胀功, 则 $w = p(V_{\text{终}} - V_{\text{始}}) = p\Delta V$, 因此

$$\Delta U = q_p - p\Delta V$$

$$\begin{aligned} \text{所以} \quad q_p &= \Delta U + p\Delta V = U_{\text{终}} - U_{\text{始}} + pV_{\text{终}} - pV_{\text{始}} \\ &= U_{\text{终}} + pV_{\text{终}} - (U_{\text{始}} + pV_{\text{始}}) \end{aligned}$$

热力学上定义 $U + pV = H$, H 是一个状态函数(函数的改变只与体系的始态和终态有关, 而与体系通过什么途径由始态到终态无关的函数), 叫做焓。于是

$$q_p = H_{\text{终}} - H_{\text{始}} = \Delta H$$

$H_{\text{终}}$ 和 $H_{\text{始}}$ 分别为体系终态和始态的焓; ΔH 为焓变; 反应的焓变以 $\Delta_r H$ 表示, 下标 “r” 代表一般的化学反应。从上式可以得出, 在恒压下化学反应只做膨胀功的条件下, 反应的焓变 $\Delta_r H$ 在数值上等于恒压下的热效应 q_p 。当 $\Delta_r H > 0$ 时, 该反应为吸热反应, $\Delta_r H < 0$, 为放热反应。

盖斯定律指出: 在恒温恒压(或恒容)条件下, 不管化学过程是一步完成或分几步完成, 这个过程的热效应总是相同的。换句话说, 如果一个化学反应可以分几步进行, 则各步反应的反应热总和与这个反应一次完成时的反应热相同。

通常规定在 298.15K 和标准压力(国际和我国国家标准规定标准压力 $p^\circ = 101.325\text{kPa}$)下, 由处于稳定状态的单质生成 1mol

纯化合物 B 时的焓变, 称为该化合物的标准摩尔生成焓(或称标准摩尔生成热), 以 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示, 并规定稳定状态的单质的标准生成焓为零。“f”代表“生成”, 左上角的 $\ominus$ 代表“标准”, “m”代表“摩尔”。化合物或矿物的 $\Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15K)$, 可以查有关热力学数据手册。地质学上压力单位常用 bar ($1\text{bar}=10^5\text{Pa}$)。

2-2 热容和任意温度下矿物标准摩尔生成焓的计算

(一) 热容

由于物质 B 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(B, T)$ 是温度的函数, 故不同温度时 $\Delta_f H_m^\ominus(B, T)$ 值是不同的。在计算任意温度下的标准摩尔生成焓时要用到热容, 因此应了解热容的概念。

在不发生相变化和化学反应且在恒压或恒容的条件下, 加热一定量的物质 B, 当温度升高 1K 时所需吸收的热量称为物质 B 的热容, 恒压下的热容称为恒压热容, 以 C_p 表示。某温度时, 物质的恒压热容定义为: $C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}$ 。物质的量为 1mol 的物质 B 的热容称为摩尔热容。热容 C_p 与温度 T 的函数关系通常来自实验, 其经验公式有如下形式:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad (1-1)$$

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^{-\frac{1}{2}} + eT^2 \quad (1-2)$$

式中 a, b, c, d, e 均为随物质及其相态而异的经验常数, 通常由量热实验求得。若干矿物及相关物质的 a, b, c, d, e 值可查 Robie et al. (1978) 的数据表^①。最常用的 Maier-Kelley 热容公式为:

$$C_p = a + bT + cT^{-2} \quad (1-3)$$

若干造岩矿物热容公式(1-3)中的 a, b, c 值可由附表 5 的数据查

① 见 Robie et al., Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures, U. S. Geol. Surv. Bull. 1459, p. 456(1978)。

得。在 $T < 298.15\text{K}$ 时, (1-3) 式不再适用。由于 (1-3) 式中常数 c 为负值, 当 $T \rightarrow 0$ 时, 此式便趋于 $-\infty$ 而违背热力学第三定律。所以, 在使用 C_p 经验式时, 应注意其温度适用范围。

(二) 任意温度下矿物标准摩尔生成焓的计算

温度对标准摩尔生成焓的影响可由下述方程表示:

$$\Delta_f H_m^\ominus(B, T) = \Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15\text{K}) + \int_{298.15\text{K}}^T C_p dT \quad (1-4)$$

当 $C_p = a + bT + cT^{-2}$ 时, 温度等于或大于 298.15K 时的 $\Delta_f H_m^\ominus(B, T)$ 为

$$\Delta_f H_m^\ominus(B, T) = \Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K}) + \int_{298.15\text{K}}^T (a + bT + cT^{-2}) dT \quad (1-5)$$

注意: 上式中 c 为负值。

例 1-1 已知高温钠长石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) 在 298.15K 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K}) = -3920.62\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和摩尔热容 $C_p = a + bT + cT^{-2}$ 。试求高温钠长石在 700K 时的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(700\text{K})$ 。

解: 查附表 5, 高温钠长石:

$$a = 258.1\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad b \times 10^3 = 58.16\text{J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c \times 10^{-5} = -62.8\text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K}) = -3920.62\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

根据 (1-5) 式, 并考虑单位的一致性, 则

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus(700\text{K}) &= \Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K}) + \frac{1}{100\text{J}} \left[a(T - 298.15\text{K}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{b}{2} \{ T^2 - (298.15\text{K})^2 \} - c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15\text{K}} \right) \right] \\ &= -3920.62 + \frac{1}{1000} \left[258.1(700 - 298.15) \right. \end{aligned}$$

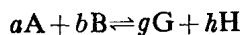
$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \times 58.16 \times (700^2 - 298.15^2) \times 10^{-3} \\
& - (-62.8) \times \left(\frac{1}{700} - \frac{1}{298.15} \right) \times 10^5 \Big]^{①} \\
& = -3920.62 + 103.717 + 11.664 - 12.092 \\
& = -3817.33 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})
\end{aligned}$$

答：高温钠长石在 700K 时的标准摩尔生成焓为 $-3817.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2-3 矿物反应热效应的计算

(一) 在 298.15K, 标准压力下反应热效应的计算

根据盖斯定律和标准摩尔生成焓的定义, 可推出反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 等于生成物的标准摩尔生成焓的总和减去反应物的标准摩尔生成焓的总和。对于任意反应:



$$\begin{aligned}
\Delta_r H_m^\ominus(T) = & \{g\Delta_f H_m^\ominus(G) + h\Delta_f H_m^\ominus(H)\} - \{a\Delta_f H_m^\ominus(A) \\
& + b\Delta_f H_m^\ominus(B)\} \quad (1-6)
\end{aligned}$$

矿物反应在标准压力下的热效应, 即反应标准摩尔焓变的计算, 如温度为 298.15K, 则(1-6)式中的标准摩尔生成焓使用 298.15K 时的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15\text{K})$, 如为任意温度 T , 则 $\Delta_f H_m^\ominus$ 应为 T 时的 $\Delta_f H_m^\ominus(T)$ 。 $\Delta_f H_m^\ominus(B, T)$ 可按(1-4)式计算, 也可查得有关矿物热力学数据, 代入(1-6)式求得。

例 1-2 计算黄铁矿在标准压力下, 298.15K 和 400K 时氧化过程的热效应。

解: 查有关矿物热力学数据手册, 黄铁矿在 298.15K 和 400K 时氧化反应中有关物质的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(B, T)$ 如下:

① 计算式中数据后面应标明相应的单位, 为简化起见, 本书中有些计算式中只在最后一项标明单位。