

高等学校教学参考书

地质热力学基础

[英] B. J. 伍德 合 著
D. G. 弗雷泽

地质出版社

高等学校教学参考书

地质热力学基础

[英] B.J. 伍德 合著
D.G. 弗雷泽

张昌明 译 苏良赫 校
朱上庆

地质出版社

内 容 简 介

本书是70年代后期国外出版的有关热力学在地质科学领域中应用方面的著作,本书不是按一般热力学教材程式编写的,而是采用联系实际的方法来介绍热力学的理论。内容新颖,实例丰富,所以对学习地质科学,尤其对学习岩矿等专业的读者可节省许多精力,而能比较深刻地掌握岩矿形成条件的热力学依据。

全书共分七章,第一、二章侧重于基本概念的阐述,第三至六章则分别介绍多组分固体和流体的性质,地质测温术和测压术,硅酸盐熔体和痕量元素的性能,第七章为对热力学数据的估价。各章(除4、5两章外)都有习题和题解,对读者牢固掌握基本知识和如何应用是很有帮助的。

本书可作为地质院校本科及研究生的教学用书和科研人员的参考读物。

Elementary thermodynamics for geologists

BY B.J.WOOD AND D.G.FRASER

1978

地质热力学基础

〔英〕B. J. 伍德 及 D. G. 弗雷泽 合著

张昌明 译 苏良赫 校
朱上庆

地质部教育司教材室编辑

地质出版社出版

(北京西四)

地质印刷厂印刷

(北京安德路47号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本: $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张: 16 字数: 150,000

1981年7月北京第一版·1981年7月北京第一次印刷

印数1—3,640册·定价0.90元

统一书号: 15038·教114

序 言

本书不打算写成为常规的热力学教科书。本书的目的想对未学习过热力学的读者介绍地质学中发展很快的一个分支学科，而毋需花很长的时间来研究经典热力学。为此，与其说我们发挥热力学的逻辑的联系，不如说我们更倾向于采用符合实际的概念。这种处理方法显然不能充分发挥热力学固有的优点，不能充分发挥热力学运用方程式推导出新关系的能力。这种方法可能冒犯了有基础的读者，可是我们认为这是对地质工作者介绍热力学很有效的方法。在这方面，热力学象是一种天然的语言，词汇不多（约 50 个左右）而语法结构严谨的简朴的语言。因此只能构成数目极其有限的严谨的命题或方程式。在本书中，我们不着重于热力学的基本原理（语法），而是着重于把它当作一种生动的语言来阅读、阐述和理解。

我们希望读者把本书当作本专题的“工作手册”来使用，从中得到启发，应用这些方法来探讨他们感兴趣的地质课题。如果这个目的能达到的话，他们会发现热力学固有的优点，并能很快知道它的局限性。

D. G. 弗雷泽，于牛津。

B. J. 伍德，于曼彻斯特。

1976年8月

单 位

有许多看法和讨论是涉及到看起来似乎是很小的事，即本书所选用的单位这件事。问题的引起是许多化学家、物理学家和工程师现在采用 SI 制单位。大部分大学生在学校中也在接受 SI 制单位的训练。然而，SI 制单位在地质文献上是很少采用的，而许多地质论文继续采用 C. G. S. 单位和其他非 SI 单位继续在出版。特别这里所叙述的大部分运算是根据热力学数据表，而这类数据表是用卡而不是焦耳作为能量的单位。至于压力很少用牛顿/米² (P_s) 表示，而经常用巴或千巴；1巴 = 10^5 牛顿/米²。

为了保持与文献上的数据一致起见，我们仍用卡和巴分别作为能量和压力的主要单位。必要时我们也给出 SI 单位。现用不同的单位进行计算，举例如下。

在压力 P 和温度 T 时，一固相 b 的自由能 (G_b) 近似地以下式〔据(1.42—1.44)〕表示：

$$G_b = H_{1,T} - TS_T + (P-1)V$$

其中 $H_{1,T}$ = 固相 b 在 1 巴和 T 时的焓；

S_T = 固相 b 在 T 时的熵；

V = 固相 b 的体积。

已知 800K 和 10 千巴时，则：

$$H_{1,800} = 15000 \text{ 卡/摩尔} = 15.0 \text{ 千卡/摩尔}；$$

$$S_{800} = 10 \text{ 卡/摩尔} \cdot \text{度} = 10 \text{ 熵单位 (e. u.)}；$$

$$V = 5 \text{ 厘米}^3 = 5/41.84 = 0.1195 \text{ 卡/巴}。$$

(注意为了使单位一致起见，体积一定要用卡/巴表示。)

试计算固相 b 的每摩尔自由能 G_b 。

解 在 10 千巴 = 10,000 巴和 800K 时，

$$G_b = 15,000 - 800(10) + 9999(0.1195) = 8195 \text{ 卡/摩尔}$$

在 SI 制单位 $H_{1,800}$ 用焦耳；而 S 用焦耳/摩尔·度表示； V 是用立方米表示。用下列换算因子：

$$1 \text{ 卡} = 4.184 \text{ 焦耳}$$

$$1 \text{ 厘米}^3 = 10^{-6} \text{ 米}^3$$

$$1 \text{ 巴} = 10^5 \text{ 牛顿/米}^2$$

对应值为

$$H_{1,800} = 62,760 \text{ 焦耳/摩尔}$$

$$S_{800} = 41.84 \text{ 焦耳/摩尔} \cdot \text{度}$$

$$V = 5 \times 10^{-6} \text{ 米}^3$$

在 10,000 巴 (10^9 牛顿/米²) 和 800K, 时, 则:

$$\begin{aligned} G_b &= 62,760 - 800(41.84) + (10^9 - 10^5)5 \times 10^{-6} \\ &= 34,288 \text{ 焦耳/摩尔} \end{aligned}$$

用千焦耳或千卡时, 得:

$$G_b = 34.288 \text{ 千焦耳/摩尔} = 8.195 \text{ 千卡/摩尔}。$$

目 录

第一章 引言和定义	1
1.1 体系	1
1.2 组份	2
1.3 化学势, μ	3
1.4 吉布斯自由能和化学势	5
1.5 多组份体系的平衡	6
1.6 μ 和G的测定	7
1.7 H和S, μ 和G与温度的关系	10
1.8 μ 和G与压力的关系	15
1.9 μ 和G与温度和压力的关系	15
1.10 反应边界的计算	16
1.11 再谈嫡	19
小结	21
习题	23
题解	24
第二章 标准状态, 活度和逸度	28
2.1 引言	28
2.2 活度的定义	28
2.3 一巴和指定温度T的标准态	29
2.4 P巴和T的标准态	31
2.5 一巴和298K时的标准态	31
2.6 含有一流体相的反应边界线的计算	32
2.7 再谈范托夫 (Van't Hoff) 等温式	36
2.8 非理想气体	38
2.9 包含非理想气体反应的计算	39

小结.....	40
习题.....	42
题解.....	43
第三章 多组份固体和流体.....	45
3.1 引言	45
3.2 混合熵	45
3.3 理想溶液的自由能	48
3.4 理想溶液中各组份的活度	48
3.5 含有理想溶液的平衡计算	51
3.6 局部电荷平衡对活度的影响	53
3.7 再谈多种位置混合作用	55
3.8 非理想溶液	57
3.9 对称的正规溶液	57
3.10 由对称的分溶线 (Solvi) 估计 W_G 和活度系数.....	60
3.11 多组份对称正规溶液.....	61
3.12 关于溶液模型的补充注意事项.....	63
3.13 流体相中的混合作用.....	63
小结.....	66
习题.....	67
题解.....	68
第四章 地质测温术和地质测压术.....	72
4.1 引言	72
4.2 地质测温术和地质测压术对平衡的选择	74
4.3 与石榴石共存的斜方辉石中的氧化铝含量	76
4.4 含有一流体相的平衡	79
4.5 铁-钛氧化物温度计/氧压力计	82
4.6 Fe^{2+} -Mg 交换平衡	84
4.7 含有固相和熔融相的平衡计算	86
4.8 小结	90
第五章 硅酸盐熔体.....	91

5.1	引言	91
5.2	单组份系统中的熔融作用	91
5.3	晶体-液体平衡-其它组份的影响	93
5.4	简单熔盐类的活度-组成关系	96
5.5	二元硅酸盐熔体的混合性质	97
	理想的 (Temkin) 混合	98
	具有不同 SiO_2 含量的硅酸盐熔体。Toop 和 Samis (准化学的) 模型	101
	Toop 和 Samis 模型的一些应用	103
	Masson 的聚合模型	108
5.6	推广到多组份体系	110
5.7	Burnham 的混合模型	110
第六章	痕量组份的性能	112
6.1	引言	112
6.2	稀溶液和亨利定律	113
6.3	分配系数	115
6.4	痕量元素的地质温度计和地质压力计	117
6.5	亨利定律的应用范围	120
6.6	痕量组份作为岩浆演化的标志	121
6.7	部分熔融模型	120
6.8	视(apparent) 分配系数	129
	小结	130
	习题	130
	题解	131
第七章	热力学数据的估计	133
7.1	引言	133
7.2	量热法研究	134
7.3	介绍相平衡实验和热力学数据	136
7.4	由相平衡实验中摘取的热力学数据举例	137
7.5	包含挥发物的反应	142

7.6 实验误差	149
小结	152
习题	153
题解	155
附录 气体的热力学性质	158
A·1 引言	158
A·2 H_2O	159
A·3 从Burnham等的数据(1969)来计算 $\mu_{H_2O}^P$	160
A·4 其它气体	162
γ_{H_2O} 的数值表	163
γ_{CO_2} 的数值表	163
参考文献	164

第一章 引言和定义

在地面采集到的岩石中的矿物反映了岩石形成时的压力、温度和它们的化学成分。化学热力学方法可用来预测在任何给定的压力—温度条件下岩石的最稳定的或平衡的矿物组合。

长期以来人们都知道,在许多变质岩的重结晶阶段(如 Eskola, 1920), 火成岩的缓慢冷却阶段, 甚至在火山岩的快速冷却阶段(如 Carmichael, 1967) 是接近化学平衡的。因此, 热力学原理应用到这些岩石时, 对了解它们的形成历史能提供有价值的信息。

在这类情况, 为了测定结晶作用时的物理条件(压力、温度、等等), 假定平衡并应用热力学来研究是有效的。达到平衡的岩石的体积, 甚至在高级变质作用中, 由于要在厘米尺度上保持原来成分上的差别、所以是很小的。

有了化学平衡的基本假定后, 我们可以开始给主要的热力学专门名词和变量下定义了。

1.1 体 系

我们把所要研究的一部分物质、如一组原子、一组矿物或一组岩石、叫做体系。体系边界的确切位置是人为地确定的。例如, 我们可以选择整个露头、或一块手标本, 或薄片中的一个矿物作为体系, 它的边界通常是通过这样一种方式确定的, 即边界内的各种矿物, 各种流体和各种熔体可认为是处于平衡的。

体系内的变化可以包括, 也可以不包括, 与周围物质的相互作用。孤立体系是指体系与环境之间没有任何物质或能量的交换。封闭体系是指体系与环境之间只有能量交换, 而无物质的交

换,例如,等化学变质作用。开放体系是指体系与环境之间不仅有能量交换而且还有物质交换,例如,伴随有交代作用的变质作用。

体系是由一个或几个相组成的。所谓相是指体系中特定的部分,具有与其它部分不同的物理性质和化学性质。在研究岩石时,人们往往鉴定出几种矿物相,例如,体系中所有的橄榄石晶体构成橄榄石相,斜长石晶体构成斜长石相等等。此外,还可能含有熔体相和流体相,如含 H_2O , CO_2 和 CO 。

1.2 组 份

体系中每一个相可以认为是由一个或几个组份组成的。对某一特定的相而言,可用几种不同方式来规定这些组份。例如,在一 $(Mg, Fe)_2SiO_4$ 橄榄石固溶体中,组份可分成下列几种:(甲) Mg_2SiO_4 和 Fe_2SiO_4 ;(乙) MgO , FeO 和 SiO_2 ;(丙) Mg^{2+} , Fe^{2+} , Si^{4+} 和 O^{2-} 。组份的选择是任意的,它取决于所研究问题的热力学性质。通常,取固溶体系列的端员作为复杂矿物相的组份是最方便的,例如:

在 $(Mg, Fe)_2SiO_4$ 橄榄石中选 Mg_2SiO_4 和 Fe_2SiO_4 ;

在 $(K, Na, Ca)(Al, Si)_2Si_2O_8$ 长石中选 $KAlSi_3O_8$, $CaAl_2Si_2O_8$ 和 $NaAlSi_3O_8$;

在 $(Ca, Na)(Mg, Fe^{2+}, Al^{3+})Si_2O_6$ 单斜辉石中选 $CaMgSi_2O_6$, $CaFe^{2+}Si_2O_6$ 和 $NaAlSi_2O_6$ 。

选择这些端员的化合物单位(formula-units)的原因是:并非所有可供选择的组份都有热力学数据。例如,纯 Mg_2SiO_4 镁橄榄石和纯 $NaAlSi_3O_8$ 斜长石的热力学性质是已知的,但橄榄石中的 Mg^{2+} 和斜长石中的 Na^+ 的热力学性质却不知道。这是由于后者不能在孤立的情况下被研究的。

1.3 化学势, μ

为了测定岩石中化学变化的方向,有必要介绍岩石中所有组份的化学势的概念。化学势是与电学中的电势或力学中的引力势类似的,测定了体系中不同部分中各种组份的 μ , 物质的流动或反应的趋势就能被推导出来。各组份流动的方向往往是从化学势高的区域到化学势低的区域,所以从整体来看,体系趋向于能量最低的状态。

研究由碳酸钙 (CaCO_3) 的两种同质异象体,即纯文石和纯方解石组成的体系。在不同的压力和温度下,方解石相的 CaCO_3 化学势 ($\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{方解石}}$) 和文石相的 CaCO_3 化学势 ($\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{文石}}$) 的关系可从方解石—文石相图(1.1)导出。

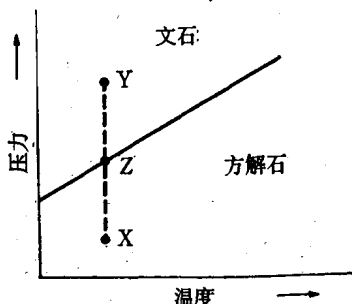


图 1.1 CaCO_3 体系中方解石和文石间边界线的通常形式

位于方解石稳定区的 X 点, $\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{方解石}}$ 小于 $\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{文石}}$, 因而物质将从文石相转移到方解石相, 直到文石全部消失。在 Y 点将出现相反的情况, 因为 $\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{文石}}$ 小于 $\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{方解石}}$ 。在 Z 点 $\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{文石}}$ 和 $\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{方解石}}$ 相等, 所以没有物质转移, 即两相呈平衡 (见图 1.2)。

为了表示方解石和文石之间的相互关系, 习惯上用所研究的组份或各组份来写出平衡的化学反应式, 并用上述方法研究 μ 的相对值:



按惯例反应是从左向右进行的, 所以在反应式右边的组份为生成物, 而在左边的为反应物。采用此规定, 生成物和反应物间 μ_{CaCO_3} 的差值 $\Delta\mu_{\text{CaCO}_3}$ 规定如下:

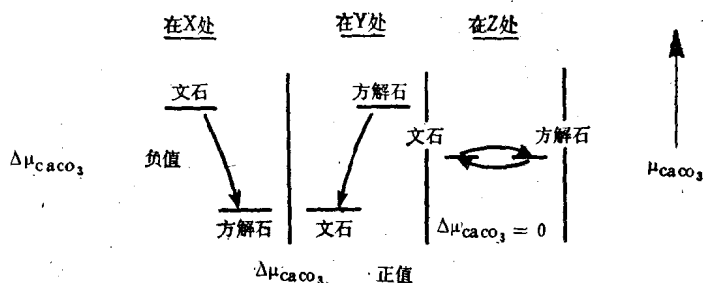


图1.2 图1.1上X, Y和Z点的相对化学势

$$\left. \begin{aligned} \Delta\mu_{\text{CaCO}_3} &= \mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{生成物}} - \mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{反应物}} \\ \Delta\mu_{\text{CaCO}_3} &= \mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{方解石}} - \mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{文石}} \end{aligned} \right\} \quad (1.2)$$

因此, 在图1.1中:

$$\left. \begin{aligned} (a) \text{ 在 X 处, } \Delta\mu_{\text{CaCO}_3} &< 0 \\ (b) \text{ 在 Y 处, } \Delta\mu_{\text{CaCO}_3} &> 0 \\ (c) \text{ 在 Z 处, } \Delta\mu_{\text{CaCO}_3} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1.3)$$

化学平衡的基本条件是以 (1.3c) 表示的。

各组份的化学势是用焦耳/摩尔表示的, 在地质文献上较常用的单位为卡/摩尔。因为化学势是一个克分子性质, 它与体系中实际存在的摩尔数无关, 即 $\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{方解石}}$ 在给定压力和温度下, 不论体系中 CaCO_3 是一摩尔还是一千摩尔。〔与组份的克式量 (gram formula weight) 类似。组份 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 式量为 278.21, 而一克式量则为 278.21 克。克式量 (为克分子性质) 与体系中有 2 摩尔、10 摩尔还是 10^6 摩尔 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 无关。〕

体系的性质, 如 μ , 与它的质量无关通称强度性质。其他如压力、温度和折射率也是强度性质。

化学势是体系的状态函数。这说明任何组份 i 的化学势 μ_i 在体系的压力、温度和总成分都固定时具有单值。举例说明如下: 参照图 1.1, 由纯 CaCO_3 组成的体系, 在 X 点, $\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{方解石}}$ 和 $\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{文石}}$ 具有单值。这些数值与体系如何达到 X 点的相应压力和温度完全无关。使 $\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{方解石}}$ 或 $\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{文石}}$ 能够改变的唯一方法是通过改变体系

的状态, 即改变压力或温度或加入其它组成。

1.4 吉布斯自由能和化学势

相和体系的一般情况是由一个以上的组份组成的, 往往有必要把相(体系)的热力学性质作为整体来考虑, 而不是考虑它的各个组份的性质。把相或体系中每个组份的化学势与其各自的摩尔数的乘积的总和, 通常为吉布斯自由能(G)。

$$G_{\text{总}} = \sum_i \mu_i n_i \quad (1.4)$$

式中 μ_i 为组份 i 的化学势, n_i 为相中组份 i 的摩尔数, 总和涉及到全部组份。由 n_1 摩尔 Mg_2SiO_4 和 n_2 摩尔 Fe_2SiO_4 组成的橄榄石固溶体, 橄榄石相的自由能为:

$$G_{\text{总}} = n_1 \mu_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{01} + n_2 \mu_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{01} \quad (1.5)$$

(式中上标 01 表示橄榄石相)

显然从 (1.4) 和 (1.5) 可知 G 是所要研究的体系(或相)中存在的各组份的摩尔数的函数。体系的性质随组成此体系的物质的数量而定的, 通称容量性质(或广度性质), 例如, 质量, 体积, 焓。

因为多组份相的自由能是其组成的函数, 显然从 (1.4) 可知当其他组份的摩尔数 n_j (除 n_i 以外) 和压力 (P) 和温度 (T) 都固定时, 相中任何组份 i 的化学势, 可从 G 对 n_i 的偏微分求出。

$$\left(\frac{\partial G_{\text{总}}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \mu_i \quad (1.6)$$

在微分时下标变量 P (压力), T (温度) 和除组份 i 之外的其他各组份的摩尔数 n_j 都保持常数。

纯的单组份相, 由 (1.5) 可得到下列关系:

$$\begin{aligned} G &= n\mu \\ \mu &= \frac{G}{n} \end{aligned} \quad (1.7)$$

所以对一个纯相言,构成该相的组份的化学势,等于该相的克分子自由能。由(1.7)可知 μ 的单位为卡/摩尔(焦耳/摩尔),而 G 的单位为卡(焦耳)。

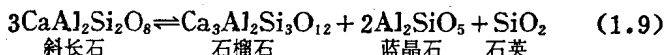
在本书的其他部分,几乎完全用各相的克分子性质或各组份的克分子性质来讨论。为此原因,除另有说明外,我们采用 G_a 来表示相 a 的每摩尔的自由能,而 μ_i^a 表示在相 a 中组分 i 的化学势。如果 a 就是纯组份 i ,则:

$$G_a = \mu_i^a \quad (1.8)$$

各相的自由能的绝对值,或各组份的化学势的绝对值,是不能而且不需要测定的。各相的自由能可以用任意一组标准物质作基准相对地来衡量的,通常用元素或用氧化物来编制作一个相对自由能或化学势的尺度。因为对质量平衡的反应(两边的原子数目相等)的平衡条件是用化学势的差值为零来表示的,因此只要知道各生成物和各反应物的化学势之间的差值,就能判断反应进行的方向是向左或向右的。

1.5 多组份体系的平衡

多组份体系的平衡,可用与已讨论过的文石-方解石反应类似的方式进行研究。在高压下,钙长石按下列反应分解:



与(1.2)和(1.3)类似, ΔG (多于一个组份的)可规定如下:

$$\Delta G = \mu_{\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{石榴石}} + 2\mu_{\text{Al}_2\text{SiO}_5}^{\text{蓝晶石}} + \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{石英}} - 3\mu_{\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8}^{\text{斜长石}} \quad (1.10)$$

平衡时

$$\Delta G = 0$$

如果 ΔG 小于零,则从钙长石形成石榴石、蓝晶石和石英。如果 ΔG 大于零,钙长石是稳定的。与前述相同,下标 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, SiO_2 等等指的是组份;而上标蓝晶石,石榴石,等等则指的是相,即 $\mu_{\text{Al}_2\text{SiO}_5}^{\text{蓝晶石}}$ 指的是在蓝晶石相中组份 Al_2SiO_5 的化学势。

因为 μ 是克分子性质, 所以对 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 必须引进系数 3, 对 Al_2SiO_5 引进系数 2, 因为在反应 (1.9) 中分别地包含着 3 摩尔和 2 摩尔的这些组份。

在岩石中, 石榴石从来不是纯的 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 而斜长石也不是纯的 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 。在这两种情况下它们是成分多变的多组份固溶体。在任何岩石中如果斜长石固溶体、石榴石固溶体、蓝晶石 (通常几乎是纯的 Al_2SiO_5) 和石英 (几乎是纯的 SiO_2) 之间呈平衡, 则在 (1.10) 中, 反应的 ΔG 一定等于零, 注意到这一点是很重要的。在岩石中不论存在的各相的复杂性, 这条件是适用的。虽然, 固溶体中各组份的化学势和它们为纯相时的化学势不同, 可以用前面所述的简单的端员组份来研究反应和平衡条件 [参考反应 (1.9) 和 (1.10) 的平衡条件]。在多组份的天然岩石中各简单组份之间的平衡关系的研究, 应用在地质问题上是非常有用的方法、因此对任何给定的矿物组合, 通常可用简单组份来写出几种反应式。用这些简单组份写出的反应式愈多, 则可从矿物组合中获得更多的信息。

1.6 μ 和 G 的测定

为了测定一组给定的矿物的平衡条件, 需要具备有关组份和各相的 μ 和 G 的数值。虽然上面已提到这些量的绝对值是不能测定的, 而选择一个人工的参考态可求出它们的相对值。一个体系或相的吉布斯自由能可表示为:

$$G = H - TS \quad (1.11)$$

式中 H 为体系或相的焓, S 为熵, T 是绝对温度。体系的焓通常以各组成元素的焓来表示的。按惯例, 组成元素在 1 巴和研究时的温度的焓为零。这就建立了这些元素所组成化合物的相对焓值的标度。例如, 以镁橄榄石 Mg_2SiO_4 的焓为例。在 1 巴和温度 T 时取 Mg (晶体), Si (晶体) 和 O_2 (气体) 的焓为零, 由下列反应式可得出 Mg_2SiO_4 的焓: