

地球的化学平衡

成都地质学院化学教研室 译

地质出版社

地球的化学平衡

(美) W. S. 布罗埃克 著
V. M. 奥弗斯比

成都地质学院 译
化学教研室

地质出版社

内 容 简 介

本书首先叙述热力学原理及动力学知识,进而研究了地球内部及其表面所发生的一些基本过程,较详细地讨论了热力学理论在特定的天然化学过程方面的应用。内容比较丰富,有一定参考价值。

Chemical Equilibria in the Earth

Wallace S. Broecker

Virginia M. Oversby

Mc Graw-Hill Book Company

New York 1971

~~地球上的~~化学平衡

W. S. 布罗埃克 著
V. M. 奥弗斯比

成都地质学院 译
化学教研室

~~国家地质总局~~书刊编辑室编辑

地质出版社出版

地质印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

1979年7月北京第一版·1979年7月北京第一次印刷

印数1—9,360册·定价1.00元

统一书号: 15038·新418

序 言

热力学和动力学理论在地球科学中各种化学体系上的应用，已经非常广泛。因此，每个毕业生都应弄懂这些理论，否则，不能认为自己已为将来的专业工作作好了准备。本书打算作为这一科学领域内一般大专学生能够理解的一本入门书。

本书前五章，从宏观和微观两方面对热力学逻辑作了介绍。我们的印象是，对这一学科的阐述向来都是够抽象的，因此，除了优秀学生而外，一般学生在试图应用他们的知识时，都要去寻找捷径。我们希望，我们较为直截了当的叙述，将有助于克服这一困难。不过，我们也不想把这本书当作一本标准的热力学教程。我们在这里涉及的内容显然甚为有限，其论述也颇欠谨严。因此，对于有志深入钻研这一学科的学生来说，阅读标准的热力学教程，仍然是绝对必要的。既然热力学是只有通过反复钻研才能学会的学科之一，那末，大多数学生将会发现，我们这一介绍，对于在这个领域里的其他方面的训练来说，是一本值得一读的补充读物。总之，这五章提供了我们认为是重要的、论述大多数应用问题所必须的理论。

其余七章，研究的是地球科学中所遇到的最为普遍的化学反应类型。在每种情况下，都至少把一种在太阳系内正在发生的普遍过程作为范例加以研究。平衡和动力学两个方面都作了考虑。每章末尾的习题都是根据这样的要求设计的：既要把对有关资料的理解“胶结”起来，又要扩大我们在应用这些资料于地球现象时的眼界。

虽然本书是按一个学期的课程要求编写的，但如果应用每章末尾的补充读物，并结合一些当前杂志论文中的内容，是不难扩充至一整年的。（补充读物及习题中较为复杂者，都加注了星号。）

我们的意图仅在于提供这一学科的基本内容，在试图应用这一手段来增长我们对有关地球过程及地球史的知识方面，成败如何，我们并不评论。

致谢（略）

W. S. 布罗埃克

V. M. 奥弗斯比

目 录

第 一 章	热力学作为地质科学研究的工具·····	(1)
第 二 章	体积·····	(10)
第 三 章	能量·····	(37)
第 四 章	无规性和熵·····	(62)
第 五 章	平衡及平衡的达到·····	(95)
第 六 章	各种天然气体的反应·····	(124)
第 七 章	痕量同位素在两共存相之间的分配·····	(142)
第 八 章	痕量元素在共存相间的分配·····	(165)
第 九 章	固态矿物的转变·····	(178)
第 十 章	熔融现象·····	(209)
第十一章	固溶现象·····	(225)
第十二章	天然水中的反应·····	(248)
	常数表·····	(282)
	换算因数·····	(283)
附 录 I	热力学推导·····	(284)
附 录 II	符号一览表·····	(293)

第一章 热力学作为地质 科学研究的工具

地质科学研究的目的，在于要对那些曾经在地球及其姊妹行星的发展中起过作用的过程有所了解。尽管其中某些过程今天仍在进行，因而可以有效地进行观测。但是对于另一些过程来说，则由于它们进行得那样缓慢，或者由于它们发生在如此遥远的地方，以致要对它们进行有效观测，实际上是不可能的。还有一些过程，则只在行星史的早期出现过。为了弄清这些不可能进行观测的现象，地质工作者就把自己的注意力倾注于这些过程留下的产物上。沉积岩中的各种化石和碎屑矿物，可以提供有关古环境和古气候的线索；火成岩和变质岩矿物及其结构，为发生在地壳和地幔深处的各种过程提供了证据；而磁性特征，又可告诉我们地壳的巨大板块缓慢而持久的全球性运动情况。问题在于要学会正确而可靠地去辨认这些印记。任何这样的努力显然都存在着数不清的障碍。解决一个特定问题的方法越有独到之处，则征服这些障碍进而获得有意义的解释的可能性就越大。

研究变化多端的各种自然现象的地球科学工作者喜欢采用的一种方法，就是化学热力学方法。这一概念的含义是，当某物质形成的时候，如果它的原子达到了它们的最稳定的化学形态，并且该物质形成之后，这些形态仍保持不变的话，那末，由今天的元素和同位素的化学构型，就可确定当初的外界条件。用这种方法得到的压力和温度数据，对于重新解释地球史和行星史，当然是非常宝贵的。

虽然热力学方法在概念上是无懈可击的，但却受到这一事实的损害，即它的两个基本假定在某种情况下是相互排斥的。即使一种物质在其生成时，其中各原子已混合到最稳定的构型所需的

程度，也并不是说一旦该物质生成，这种混合作用就完全停止了。实验室研究中所采用的瞬间骤冷，即“冻结”技术，在自然界里是极少出现的。另一方面，如果证明一种物质不受次生变化的影响，那末，当它形成时，关于其组分原子同外界间的平衡，往往就会有一些疑问。象其他的方法一样，热力学方法也远非绝对正确。

本书首先介绍几个基本的热力学参数，这可以说明一个体系稳定的化学构型，怎样随外界条件的改变而变化。光知道一个体系在一组给定条件下所形成的理想状态，还是不够的。为了对各种障碍进行估计，我们还必须知道，在各种外界条件下，体系达到初始理想平衡的速度如何，以及置于另一些外界条件下时，它会破坏得多快。为此，对非常复杂的动力学问题，我们也要简要地作些研究。

用这种知识武装以后，我们就要详细研究在地球内部及其表面所发生的一些基本过程。它们是以什么方式留下自己的热力学痕迹的呢？有什么动力学上的障碍呢？除本书中的例题外，每章末尾的习题也会有助于领会所介绍的原理。所选杂志论文读物，可使读者了解在试图应用这些方法来解决实际的地质课题方面的现状。

在进行这些讨论以前，采用一些热力学范围内常用的术语和惯例是有益的。在以后的讨论中，将“体系”这一术语定义为：宇宙 (universe) 中我们首要考虑的那一部分。“环境”这一术语的定义为：宇宙中除体系以外的任何部分。体系的“状态”是根据它的性质来确定的，这些性质是：温度、压力、化学组成和其他便于使用的任何参数。究竟需要几个参数才能完全确定体系的状态，这取决于体系的复杂程度。仅与体系状态有关而与达到这种状态的方式无关的任何性质，称为“状态变量”或“状态函数”。

平衡的概念，以及我们分析体系时在能力上所受到的限制，都是头等重要的。在一组给定条件下，一个体系的平衡状态就是

该体系最稳定的状态。体系一旦达到这种最稳定的状态，就不存在改变它的状态的趋势了。平衡状态的这一特征，也就是它的可测量的性质不再随时间而改变的意思。但是，从分子角度来衡量，这并不意味着该体系就处于静止状态。从分子角度来衡量，真实的情况是，体系中所发生的任何变化都被反方向的变化所抵消，这样，我们从宏观的观点来看整个体系，就观察不到该体系的物理性质和化学性质有什么改变。这一条件就规定着力学平衡状态。

相对于平衡状态而言，体系的任何非平衡状态都是不稳定的。这种相对的不稳定性就导致体系要随时间而改变自己的性质，直到它达到平衡态为止。在某些情况下，这种变化是如此之缓慢，以致我们察觉不出来。但是，变化的“趋势”总是存在的。从分子角度来衡量，这意味着两个方向的变化都在发生，但却有一个有利于朝平衡方向进行的总的变化存在。

影响平衡的因素，视体系的复杂程度而定，但在多数情况下，只有三种因素是重要的。这些因素与这样一些变量的数目密切相关，即为要对一个体系的状态作出完善的描述，必须加以确定的变量。最简单的情况是纯液体或纯气体体系，此时，只要指定其状态变量中任何两个的数值，就能完全确定它们的状态。

最便于使用的参数，是那些容易进行实验测定的性质。这些性质包括温度、压力和比容或其倒数—密度。体系的其他任何性质，原则上都可以由这些参数计算出来。虽然温度和压力、温度和密度或者压力和密度都是通常的状态变量，但是体系的状态也完全可以由折射率和粘度来确定。了解这一点也是很重要的。

上面讨论的气体或液体的状态，仅限于平衡态。对于非平衡态，我们是不可能从理论上把它的各种性质联系在一起的，而且压力和密度的数值决定不了温度。事实上，如果体系没有处于平衡，那末，在体系内部就可能存在温差。在这种情况下，对整个体系来说，就不会有十分确切的温度了。这就说明我们对体系进行分析时，在能力上受到了严重的限制。既然只有对于处在平衡

状态的体系,才能用有限数目的参数对它作出完善的描述,我们对体系的讨论也就局限于平衡态了。倘若一个最初处于平衡态的体系,由于条件的改变而被扰乱,经过非平衡态后,又在新的条件下,达到新的平衡,那末,要描述这一新的平衡条件是“怎样”达到的,我们是无能为力的。但是,我们却可以用有限的知识完善地描述这一新平衡态。幸好,有关最终平衡状态的知识,全都是许多地质问题所需的知识。

有一特殊情况,我们对其最初平衡状态和最终平衡状态之间所有的中间状态都能加以描述。这种情况就是:当体系的扰乱足够和缓并且是足够缓慢的,以致所有的中间状态也就是平衡态。比如,一种气体反抗一种外力而膨胀,而外力仅比该气体的压力低一个无穷小量,或者一种固体在其熔点温度熔化,就是这样的平衡过程。

现在,我们可以相当详细地来考虑影响体系平衡态的各种因素了。如上所述,这些因素正是为了完全确定体系的状态所必须规定的因素。状态变量可以分为两大类:凡与体系中物质总量有关的,叫做“广延变量”;凡与体系中物质总量无关的,叫做“强度变量”。温度,压力和各种化学成分的浓度,都是强度变量的例子。广延变量,比如体积或者热容量,当其相对于某一特定量的物质(通常为一克或一克分子)给出其数值而使之标准化后,也可当作强度变量处理。比如,一克或一克分子物质的体积,即比容或克分子体积,就是强度变量了。

经验表明,为了完全确定一个体系的状态,通常只需给出体系的化学组成和该体系的两个强度变量值就足够了。对于地质问题,通常所选择的变量是温度和压力。根据定义,当体系有足够数目的性质已被确定时,它的状态一定能完全重视。因此,我们可以检验上述论断是否完善。让我们取一已知数量的均匀液体,并测定其温度和压力,如果我们的理论是正确的,就应该能够把该液体的状态完全确定下来,从而也就固定了该液体的其他各种性质的数值。为了对此加以核对,让我们测量一下该体系的其他

一些性质。比如，密度、折射率和等温压缩系数。现在，我们使该体系遭受一系列任何大小的任意扰乱，并限定不往体系中加入任何物质，我们就会发现，只要体系一回复到原有的温度和压力，它的所有物理性质都与扰乱前的值完全相同。因此，我们可以得出结论：在体系组成恒定不变的情况下，使用两个强度变量，即温度和压力，就能完全确定体系的状态了。

倘若在实验结束时发现体系的任意一种物理性质略有差异，就必然可以得出这样的结论：我们前边对体系状态的论断是不完善的。对固体体系来说，这种情况是会发生的，这里，应变史很重要。一旦体系完全被确定后，我们就可以将这类知识归纳成一种方便的形式，通称“状态方程”。通常，这种“方程式”由罗列出来的数据组成，但在一些理想情况下，也可表达成一种解析函数。

我们已经知道，强度变量或标准化的广延变量，是决定一个恒定组成的体系的平衡态的一些因素，这些变量中任何一个的改变，都会改变体系的平衡态的性质。如果能判明在自然界里受外界影响的变量中具有重要意义的是哪些，以及这些变量是怎样影响体系的状态的，那末，问题就会大大简化。

既然体系本身最终在其内部以及边界都要调整为热平衡，那末外界的温度无疑就是头等重要的。既然体系最终必然达到动力平衡，那末外界作用于体系的压力也是重要的。既然体系的性质与它的组成有关，那末最后一个普遍重要的因素是外界与体系间进行物质交换的能力。

外界对体系的温度、压力和组成的影响，当然可以根据体系的温度、压力和组成来进行讨论。不过，正如将在二至五章所要见到的那样，用由温度、压力及组成所确定的热力学函数来描述，则更为方便。它们是一些与体系的内能、体系的紊乱程度和体系作有用功的能力有关的函数。

在以后的讨论中，我们力图把体系的宏观状态（属于热力学范畴）和体系的微观状态（属于统计力学和原子物理学范畴）联

系起来。我们希望，这一综合方法给予读者关于体系的感性知识将多于极端的纯宏观或纯微观方法。

平衡概念的局限性

用热力学方法对地质体系进行研究时，存在种种困难，这些困难，在得出有意义的，确切的结论前，是必须彻底弄明白的。最突出的一个问题是，热力学仅能描述已处于平衡的体系或者在平衡条件下形成的体系。但是，并不能保证一个地质体系始终都与它的环境处于平衡。因此，我们必须仔细地研究每一个体系，以便找到可以指出该体系是否已逐步达到内部平衡态的线索。如果是这种情况的话，该体系与它的环境间多半也是接近平衡的。

要对于一个在平衡条件下逐渐形成的体系做出最后的判断，就得靠人们的直观知识，并在提出问题之前，在某种意义上就知道其答案。不过，情况并非真正如此严峻。倘若对一个清晰的地质条件的断面进行考察，所得的结果与理论上预示的一致，我们就能够弄清楚处于平衡或准平衡条件下的地质体系的性质。既然在绝对平衡条件下，不存在偏离平衡状态的趋势，也就不会有什么过程发生。我们需要知道的，就是我们的结果对于大大偏离平衡的敏感性究竟怎样。

大大偏离平衡条件的主要原因之一，就是体系对于外界的变化反应迟钝。在大多数情况下，化学反应的速度成了体系能否达到平衡的控制因素。就水的生成而言，氢气和氧气是热力学上的不稳定态。但是，在不存在催化剂或电火花的条件下，是观察不到 H_2 和 O_2 在起反应的。我们并不能因此就下结论说，这个体系是稳定的。它只不过是易变化罢了。即是说在不存在催化剂的情况下， H_2 和 O_2 作用生成水的反应速度是如此之缓慢，以致使我们察觉不出该反应正在进行。在我们能够作出关于体系是否在平衡条件下形成的任何结论以前，还必须对该体系中各化学反应的速度方面的实验数据加以考虑。

正如象在第五章中将要讨论的那样，在升高温度的情况下，化学反应进行得快得多。体系的温度升得愈高，它达到内部平衡的机会也愈大。室温下化学反应是很慢的，乍一看，仿佛觉得这是个不利之点，但是，正是这一事实，使得对各种矿物共生的研究，象研究化学体系一样地有效。当我们鉴定一块在高温下形成的岩石时，我们可以看到该岩石在形成时所处条件的“冻结”印记。当岩石冷却时，形成较为稳定构型的化学反应速度急剧下降。因此，我们现在所看到的岩石中的各个相，都是些在常温常压下极不稳定的相，但是，它们又能继续存在下去，这是由于它们形成较为稳定的各个相的反应速度是无限小的缘故。

有些反应在室温下也进行得非常快，这些反应主要发生在气态和液态体系中，包括络合作用、中和作用和很多氧化—还原反应。幸好，影响天然水的存在条件的多数反应属于这一类。当然，也有一些值得注意的例外情况，这将在以后连同特定体系一起讨论。

我们把反应速度的知识和热力学的稳定性结合起来，常常就可以说出地质体系形成时的许多一般情况。如果共存的两相在热力学上对于形成第三相的反应是不稳定的话，由于这些相以及反应速度与温度的依存关系，就可以了解这些相生成时体系的温度上限。在几个不稳定相与它们的稳定反应产物同时共存时，如果我们分别知道 T 、 P 条件和有关各反应的速度，往往就可以指出这些温度和压力条件持续的时间。

我们将首先导出分析地质体系需要的热力学理论。本书的后半部，则专门讨论这一理论在特定的天然化学过程方面的应用。

要详细考虑的几个问题是：

1. 在例如 CO_2 、 H_2O 和 CH_4 这样的气体所构成的气体混合物中，如果保持温度和压力恒定，该平衡体系的化学成分会是些什么？

2. 在什么样的温度和压力条件下，六方晶系的方解石转移成斜方晶系的霏石？

3. 关于矿物的形成条件, 由各共生矿物间的痕量元素和同位素的分布方式可以告诉我们些什么?

4. 有哪些因素影响到河水的化学组成?

5. 痕量元素(如Ni)的分布情况能用来决定岩石的结晶温度吗?

6. 固体的化学性质和物理性质对相图结构的影响如何?

7. 为什么某些固体不是混溶的? 我们怎样才能定量地讨论不混溶现象?

8. 高温高压下的溶液与常温常压下的溶液何以不同?

在我们的讨论中将涉及两种截然不同类型的平衡。第一种, 大概是最简单的, 即动力学平衡。在涉及比如方解石 $\longleftrightarrow$ 霏石这样的多晶型转变中, 动力学平衡具有重要意义。在这种情况下, 化学反应是可能发生的, 但是, 与正在研究的过程相比, 它的反应速度是可以忽略不计的。此时就整个体系来说, 在热力学上是不稳定的, 然而它却处于瞬间动力学平衡状态。在大多数体系中, 我们将涉及化学平衡, 即反应平衡。在这些情况下, 动力学平衡可能达到, 也可能达不到。但是, 如果化学平衡已经达到, 力学平衡几乎肯定也已达到。

我们首先将考虑简单的平衡体系, 并试图根据温度、压力与这些体系所占有的体积之间的关系, 来确定经验的状态方程式和理论的状态方程式。

已有很多的优秀物理化学和热力学教科书。但就其陈述问题的方法和论题的范围来说, 为化学工作者写的书与为物理工作者和工程科技人员编写的书是有所不同的。地质工作者在这两种处理方式中, 都会获得有用的知识。一般说来, 为物理工作者和工程技术人员所写的书, 对固态体系的论述比较透彻。而为化学工作者所写的书, 则偏重于讨论气体和液体。本章末尾所列的参考书籍, 就包含这两种类型表达方法的一些实例。读者无疑将会发现, 使用这些参考书籍, 对于补充二至六章所介绍的内容将是有益的。

每章末尾所附的习题，其中凡需实验数据而本书尚未给出的，前面就标以星号。所需的大部分资料，可以在本章末尾所列的原始资料中找到。

参 考 文 献

Denbigh, Kenneth: "The Principles of Chemical Equilibrium", Cambridge University, New York, 1964.

Moore, Walter J.: "Physical Chemistry," Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1965.

Pitzer, Kenneth L., and Leo Brewer: "Thermodynamics" 2d ed., revision of Lewis and Randall, "Thermodynamics" 1st ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1961.

Swalin Richard A.: "Thermodynamics of Solids" John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.

Zemansky, Mark W.: "Heat and Thermodynamics" 5th ed., McGraw-Hill Book company, New York, 1968.

热力学数据的一些原始资料

Clark, S. P. Jr. (ed): Handbook of physical Constants, *Geol. Soc. Am. Mem* 97, 1966.

Garrels, R. M. and C. L. Christ: "Solutions, Minerals, and Equilibria", Harper & Row, Publishers, Incorporated, New York, 1965.

"Handbook of Chemistry and physics", The Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, Ohio.

Kelley, K. K., and E. G. King: U. S. Bur, *Mines Bull*, 592, 1961.

第二章 体 积

影响化学体系平衡态的因素之一是该体系所占有的体积。因为不同的原子构型一般会有显著不同的密度，所以相变或者化学反应就会引起体积的改变。而且任一已知原子构型所占据的体积都会随温度和压力而改变。这章的任务就是建立各种类型物质的状态方程式，有了这些方程式我们就可以计算由于外界条件的变化而引起的体积改变。

对于各种各样的物质来说，体系的体积随其外界条件的变化而改变的情况，完全可以根据温度和压力效应来确定。描述体积变化的普通方程式是：

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

这个方程式也可以写成：

$$dV = \alpha V dT - \beta V dP$$

式中， α 是热膨胀系数（压力恒定时，温度每增加一度所引起的物质体积的相对变化）

β 是等温压缩系数（温度恒定时，压力每增加一单位所引起体积的相对变化）

写成偏导数的形式为：

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

虽然本书中我们一般都使用压缩系数 β ，但是，读者应该知道它的倒数——等温体积模数 B_T ，也是经常使用的。即：

$$B_T = \frac{1}{\beta}$$

现在，问题已经归结为求出我们所要研究的一切物质在各种温度和压力下的 α 和 β （或 B_T ）的值了。

气体的状态方程式

非常简单的动力学处理，即可推导出对多数低压气体都适用的状态方程式。对于“理想气体”兹作如下假定：

1. 气体由大量的独立质点所组成，这些质点本身所占的空间与总的有效空间相比是微不足道的。

2. 这些质点遵守牛顿运动定律。

3. 在这些质点间不存在静电吸引力。

理想气体对其容器所施加的压力正比于这些分子每单位时间对容器壁产生的碰撞次数和每次碰撞的平均动量改变。

假定有一个立方容器，含一阿佛加德罗 (Avogadro) 数的分子（一克分子气体）。虽然由于碰撞的结果，每个分子的方向和速度随时都在改变，因而，实际的分子运动是混乱的，但是仍然可以采用一个宏观上与之等效的体系来计算气体产生的压力。在这样的体系中，三分之一的分子在垂直于每对容器壁面的方向上移动，并且所有分子都以平均速度 $\bar{v}$ 移动。由这种有序气体产生的压力与无序气体产生的压力是相同的。

单位时间内对一已知容器壁面的单位面积所产生的碰撞数是：

$$\frac{N_0}{3} \frac{\bar{v}}{2l} \frac{1}{A}$$

式中 N_0 是阿佛加德罗数， 6.02×10^{23} ； A 是器壁面积； l 是器壁间的距离。每次碰撞产生的动量改变是 $2m\bar{v}$ ，此处 m 是分子质量。因为压力是每单位面积的动量改变率，所以有：

$$\begin{aligned} P &= \frac{N_0 \bar{v}}{6lA} 2m\bar{v} \\ &= \frac{N_0 \bar{v}^2 m}{3V} \end{aligned}$$