

# 地球化学过程动力学

美 A.C.拉萨格 R.L.柯克帕特里克 主编 • 科学出版社

# 地球化学过程动力学

[美] A. C. 拉萨格 R. J. 柯克帕特里克 主编

朱金初 周会群 徐士进 译

朱金初 冯祖均 校

477/33



北林图 A00069488

科学出版社


1989

399216

## 内 容 简 介

本书是着重介绍最近十几年发展起来的地球化学过程动力学的基本理论及其在地球化学领域中应用的著作。全书共八章，前三章讨论了反应速率的唯象理论及其在地球化学循环、成岩作用和风化作用中的应用。第四章至第六章讨论了反应速率的原子基础、过渡态理论和不可逆过程热力学，介绍了它们在矿物表面反应、矿物生长、变质分异，以及水溶液和矿物中扩散等地质作用中的应用。最后两章讨论了晶体缺陷对扩散速率、传导、有序-无序反应的影响，介绍了晶体成核作用和晶体生长动力学理论。

本书不仅能作为一本研究地球化学过程动力学的参考书，供有关的科技人员参考，而且也是一本独具特色的关于地球化学过程动力学的教科书，适用于地质、地球化学专业的高年级学生和研究生。



A.C. Lasaga & R.J. Kirkpatrick  
KINETICS OF GEOCHEMICAL PROCESSES  
Mineralogical Society of America 1981

## 地球化学过程动力学

【美】A. C. 拉萨格 R. J. 柯克帕特里克 主编

朱金初 周会群 徐士进 译

朱金初 冯祖均 校

责任编辑 谢洪源

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1989年4月第一版 开本：787×1092 1/16

1989年4月第一次印刷 印张：16 1/2

印数：0001—10000 字数：373,000

ISBN 7-03-000465-5/P·81

定价：16.50 元

# 译 者 的 话

近二十年来,热力学在地球化学过程研究中的应用日益深入,热力学理论已经成为地球化学工作者用来研究地球化学体系的主要工具之一。特别是在阐明成岩、成矿作用的机理和物理化学条件以及使整个过程从定性描述提高到定量计算等方面,热力学分析起着至关重要的作用。

变质作用、热液蚀变作用和风化过程中出现的多相流体-岩石反应,常常被近似地看作是一个多相多组分体系的热力学平衡问题。热液体系随着水-岩反应作用的进行而不断地变化,最终达到“平衡”。然而地球化学过程本身往往是热力学不可逆、不平衡的,有些甚至是远离平衡的,因此用平衡态热力学理论来刻画这类过程有很大的局限性。而且热力学只能确定体系的某一始态和终态以及体系的变化方向,反应路径则无法确定。近十几年来在国外发展起来的地球化学过程计算机模拟模型对解决上述问题作了尝试。它的概念模型的基本思想是:一个总体不平衡的体系存在着局部平衡的子体系。一个总体不可逆的过程可以分为很多微小的子过程,而每一个这样的子过程可以认为是可逆过程。由此建立起来的模拟模型能够近似地确定地球化学过程的反应路径问题。但是这样的模型做了两个重大的近似。其一,模型中假定体系中所有反应的速率是相同的。其二是假定这个速率为常数。显然,这种近似也有很大局限性。因此,要解决反应路径的详细机制必须借助于反应动力学。此外,热液蚀变过程必然涉及固相矿物的生成和溶解,热液成矿过程则离不开矿质的迁移和富集。这又是一类与动力学有关的输运问题。近年来,我们以一些热液矿床为例,用电子计算机对多相多组分热液体系作了数值模拟,定量地研究了矿床形成过程的物理化学条件、热液蚀变与成矿关系以及矿质的迁移和富集机理。在研究过程中我们深深地感到,要研究成岩、成矿过程的详细反应机制,反应动力学理论的引入是必不可少的。译者翻译本书的目的正是希望地球化学工作者和岩石学工作者在热力学的应用还方兴未艾的时候,也关注更有深刻意义的反应动力学的潜在用途。同时也希望那些有志于从事这一领域计算机模拟的同志在今后的研究中以反应动力学为基础,建立更为合理的定量模型。

由于研究地球化学过程时对反应动力学的需要,73年以来出现了大量有关地球化学过程动力学方面的文章。原书的编者 A. C. Lasaga 等人是从事地球化学过程动力学研究较早的一批学者。《Kinetics of Geochemical Processes》一书较为全面地论述了反应动力学在地球化学领域中的应用。此书在阐述反应动力学原理的同时,着重介绍了对地球化学问题的应用实例,很能启发读者的思路,不失为一本很好的教学参考书。原书每一章后面附有大量的参考文献,这些文献涉及地球化学过程动力学研究若干方面的成果,对读者了解这门新兴学科的发展历程和研究现状很有帮助。

原书是美国矿物学会主持编纂的《矿物学评论》系列专著的第八卷。原书在文字上和印刷上出现的各种错误,译文均予以校正,并在必要的地方加了译者注。但由于译者水平有限,难免有欠妥和疏漏之处,望读者批评指正。

1986年10月于南京大学

# 前 言

地球化学是一门以认识地球的化学过程为基础的科学。热力学是化学家用来认识平衡体系的主要工具之一。在地球科学方面，对热力学方法的认识和应用已经有了长足的进步；事实上，人们可以大胆地说，地质学中的热力学应用已经达到了“成熟”的阶段，尽管更进一步的热力学研究仍是十分需要的。然而，地球的天然过程通常极缓慢，以致一个特定的体系可能达不到平衡。这种观点不断地为地球化学家得到的新的实验资料和野外资料所支持，譬如，一些矿物组合中相律的不适用性、矿物颗粒组分的不均匀性、围绕原生矿物的部分反应边、没有达到同位素平衡以及缺失那些按照热力学原理应该出现的矿物（如白云石），等等。

由于应用反应动力学的需求，从而导致大量研究地球化学过程动力学的文章产生。由华盛顿卡内基研究所于1973年在弗吉尼亚州阿尔利宫主办的一次关于地球化学迁移和反应动力学的会议，可以说是对这门新兴学科的最初响应。会上宣读的一些关于反应动力学的论文包括扩散作用、出溶作用、交代作用和变质分层作用方面的内容。自1973年以来，反应动力学论著的数量日益增加。因此，举办反应动力学短训班的时机已经成熟。短训课程汇集了利用反应动力学数据来解释野外观测现象所需要的基本原理。希望本书不仅能作为一本研究地球化学过程速率的参考书，而且能成为一本关于反映地球化学过程动力学发展历程的教科书。过去几年里，在哈佛大学和宾州大学讲授有关地球化学过程动力学的研究生课程时，本书的编者之一就觉得需要这样一本教科书。最后，我们希望这本书可以更加推进对地球化学过程速率的研究并使地球化学观测定量化。

本书打算大致以温度梯度为纲，即从低温反应动力学开始，以高温火成作用动力学结束（这样安排并非有任何偏见！）。但是每一章的论题一般是充分的，从而使它们常常可用于任何一种地球化学领域：沉积作用、变质作用或火成作用。反应动力学理论可在唯象的和原子的这样两个互为补充的层次上展开。前者依赖宏观变量（如温度或浓度）来揭示反应速率或迁移速率；后者则把速率与任何体系中特定的原子或分子之间的基本作用力相联系。本书探讨了地球化学过程动力学的两种表达方式。第一章为反应速率的唯象理论建立了框架。假如要定量地描述任何一个地球化学反应，那么速率定律必须以一种在反应动力学上合理的方式，通过实验来获得，而且必须了解反应机制。这用于诸如在变质作用、热液蚀变或风化作用过程中出现的多相流体-岩石反应以及单相反应。第二章把理论引伸到地球化学循环全球动力学，使得稳定性和反馈反应动力学概念能够用于地球的很多地球化学库中的元素循环。第三章把第一章中的唯象处理方法用于成岩作用和风化作用，并讨论了矿物溶解的速率以及孔隙水的化学演化。第四章介绍了反应速率的原子基础和过渡态理论。过渡态理论可用来将地球化学反应速率与正在进行的原子过程联系起来。这套理论不但包括单相反应，而且还包括出现在矿物表面的反应。第五章讨论了不可逆过程热力学理论以及它在岩石学中的应用。热力学第二定律以及结合体系中熵

产生的速率表达式,自 1935 年以来已成功地用于描述反应动力学现象。本章把这些概念用于描述变质作用时矿物的生长以及岩石学中分异层(带)的形成。第六章描述了水溶液和矿物中扩散的唯象理论,尤其是对扩散的多组分性质以及它在天然体系中的结果作了阐述。第七章提供了矿物中反应速率的原子基础,对扩散速率、传导、有序-无序反应或矿物出溶的认识,取决于对不同矿物结构中晶体缺陷的正确描述。第八章提供了晶体成核作用和晶体生长动力学理论。尽管本章的很多概念都可运用于水溶液体系,但重点放在熔浆结晶期间出现的火成过程上。为了全面地理解矿物成分和火成岩的结构、新晶体的形成和生长过程,必须利用动力学理论来使之定量化。限于篇幅和时间(反应动力学!),尚有一些论题没有详细叙述。特别是扩散或传导方程的数学解法,在 Crank 的《扩散的数学》一书中已作了充分的讨论,因此不在这里作深入的探讨。流体流动(例如对流)的处理方法也没有在本书中加以论述。

# 目 录

译者的话	
前言	
<b>第一章 化学反应的速率定律</b> .....	<b>1</b>
引言 .....	1
总反应与基元反应 .....	2
稳态 .....	4
串联反应、平行反应和速率确定步骤 .....	7
速率定律的实验确定 .....	8
初始速率法 .....	8
唯象速率定律的积分——孤立法 .....	11
(伪)一级反应和二级反应 .....	12
弛豫方法 .....	19
速率常数的温度相关性 .....	20
多相反应动力学、催化与表面吸附 .....	23
细致平衡原理 .....	31
反应机理：简单链反应 .....	36
反应进程变量、传质与化学计量性质 .....	39
结论 .....	42
<b>第二章 地球化学循环动力学处理：全球动力学</b> .....	<b>43</b>
引言 .....	43
线性循环 .....	43
硫循环 .....	53
非线性循环的处理和结果 .....	55
结论 .....	64
附录 .....	64
<b>第三章 风化作用和成岩作用动力学</b> .....	<b>67</b>
引言 .....	67
一些基本概念 .....	67
结晶作用 .....	67
溶解作用 .....	70
有机质的分解作用 .....	71
风化作用 .....	72
成岩作用 .....	75
结论 .....	78
<b>第四章 过渡态理论</b> .....	<b>79</b>

引言 .....	79
配分函数的复习 .....	80
速率常数的推导 .....	82
Arrhenius 参数和活化熵 .....	84
过渡态理论的重要结果 .....	85
基本频率 .....	85
速率和 $\Delta G$ 之间的关系 .....	86
过渡态理论在离子强度效应上的意义 .....	87
补偿定律 .....	89
过渡态理论的缺陷和局限性 .....	89
$K^+$ 的意义 .....	89
$r^+$ 的值 .....	90
基元反应与总反应的比较 .....	90
过渡态理论的应用 .....	91
溶体中的扩散 .....	93
固态扩散 .....	95
表面反应的动能学 (Energetics) .....	98
结论 .....	100
<b>第五章 岩石学中的不可逆过程热力学</b> .....	<b>101</b>
引言 .....	101
基本的反应动力学方程 .....	101
反应动力学方程的应用 .....	104
耗散函数及其在复杂过程中的作用 .....	105
进一步的应用 .....	109
不可逆过程热力学、化学反应与岩石学中的模式形成 .....	110
化学反应的线性唯象定律 .....	110
运移与非线性不可逆过程 .....	112
结论 .....	124
<b>第六章 电解质混合物中的扩散</b> .....	<b>125</b>
引言 .....	125
分子组分扩散理论的一般结构 .....	126
第六章中所用符号的注释 .....	127
可测物理量 .....	132
参考系 .....	137
$L$ 系数的变换和计算 .....	140
$[D^*]$ 的对角化 .....	144
离子通量 .....	147
扩散系数的估计 .....	150
评注 .....	153
<b>第七章 动力学的原子基础: 矿物中的缺陷</b> .....	<b>155</b>
引言 .....	155
点缺陷 .....	155



晶体中点缺陷的术语和浓度 .....	156
空穴对 .....	160
不纯晶体 .....	162
迁移能 .....	164
点缺陷和扩散 .....	165
$\Delta H_m$ , $\Delta H_i$ , $Q_D$ 和 $D_0$ 的估计 .....	170
补偿定律 .....	175
非化学计量性缺陷与扩散 .....	177
电子缺陷 .....	181
矿物中的缺陷计算 .....	182
短程势 .....	184
极化能 .....	185
化学计量性的较大偏离 .....	187
扩展缺陷: 位错和平面缺陷 .....	187
结论 .....	191
<b>第八章 火成岩结晶动力学</b> .....	<b>192</b>
引言 .....	192
成核作用 .....	193
理论 .....	193
简单硅酸盐成分的实验成核作用数据 .....	198
更复杂的成分 .....	204
过冷样品中的成核延滞 .....	208
晶体生长 .....	210
理论 .....	210
晶体生长的数据 .....	221
火成岩的整体结晶作用 .....	226
程式化冷却实验 .....	234
附录 .....	237
参考文献 .....	240

# 第一章 化学反应的速率定律

## 引 言

近二十年来,地球化学家们已获得了有关平衡时各种物质性质的大量数据。热力学定律精确地指出了如何利用这些数据来获取其它有关的热力学参数。尽管在热力学应用方面的认识取得了进展,但是动力学在地质问题上的应用却仍处于萌芽阶段。对于许多地球化学体系来说,反应的动力学是决定其结局和演化的控制因素。在这些情况下,热力学仅能确定反应方向的终点;相反,动力学路径有时似乎并没有这么多功能。当然,值得注意,地质学总是把时间这一要素作为描述地球的中心概念。就此而言,对于时间相关现象(如动力学)的描述,比热力学(时间不相关)更接近于地质学。

由于时间相关过程是与路径相关的,因此,动力学的研究比热力学研究存在更多内在的困难。例如,正象 Benson (1960) 所作的恰如其分的解释那样,小山顶上的水体可以根据其成分、压力和温度,从热力学的角度加以描述。稍后,该水体可能会找到某个途径而流入山下的湖中。处于湖中的这一水体的热力学描述仍然是确定的。然而,假若我们试图描述这一变迁——从山顶往下流的过程中的水——不难看到,这可能会取决于几乎数不胜数的因素:如水流的出口、山坡的轮廓、该轮廓的构造稳定性,以及山坡上可能存在并可能引起渗漏的许多地下洞隙通道。进一步说,如果有人从山顶往下钻了洞,那么就可以进行仔细的实验考察,以揭示这一影响流动的额外因素。有时,错综复杂的地球化学过程动力学就可以引导人们去思索从山顶往下是否真正给打穿了无数弯弯曲曲的孔洞!

本章的重点在于刻划化学体系趋向平衡及其在地球化学中的应用方面常用的一般唯象方法。唯象方法力图将一个体系的演化与诸如成分、温度、压力、体积和时间等宏观的可观测物理量联系起来。它根据“速率常数”和有关的宏观参数来表达结果,这是描述体系的动力学性质所必需的第一步。不过,为了解释速率定律,最终还得把研究扩展到分子机制。如果我们能够将我们的知识扩展到其它体系,并预测新反应动力学行为,那么这是完全必要的。

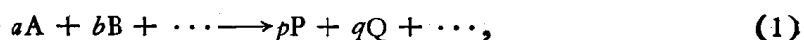
反应动力学的唯象处理方法对于分析各种各样的地球化学过程,是至关重要的。这些过程中包括天然水里的化学反应的速率,溶质在表面的吸附,矿物的淋滤、溶解和风化,热液中同位素交换的速率,以及变质反应时颗粒边界处的反应等等。近来,在解释矿物淋滤和溶解的速率定律方面,已作出了非常大的努力。因此,若干例子都是以这类过程为基础的。不过,应当强调,这里总结出来的概念具有广泛的用途。

在地球科学中,必须明显地区分单相反应和多相反应。假如一个反应完全出现在一个宏观相中,则该反应称为单相的。另一方面,若反应出现在两个相的界面处,那么反应就称为多相的。下面,这两种反应的例子我们都会碰到。

## 总反应与基元反应

理解复杂过程的反应动力学, 第一步是区分总反应与基元反应。基元反应是描述分子层次上(如书写的那样)实际出现的反应。因此, 反应  $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$  是基元反应, 因为它表示一个质子与一个重碳酸根离子之间发生分子碰撞而生成  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 。另一方面, 一个总反应表示一系列基元反应的最终结果。例如, 沉积物中的硫酸盐因有机质的细菌分解而引起的还原,  $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$ , 就是一个总反应。该反应是一系列过程的最终结果, 其中涉及复杂的有机分子分裂, 以及  $\text{SO}_4^{2-}$  与细菌酶的各种反应(其中每一个反应又由若干个基元反应组成)。本节将讨论总反应与基元反应的动力学处理方法之间的差别。

若我们写一个一般的总反应, 如



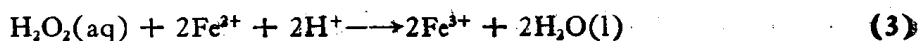
则该反应的速率可写为

$$\begin{aligned} \frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \dots = -\frac{1}{p} \frac{dc_P}{dt} = -\frac{1}{q} \frac{dc_Q}{dt} = \dots \\ = kc_A^{n_a} c_B^{n_b} \dots c_P^{n_p} c_Q^{n_q} \dots \end{aligned} \quad (2)$$

式中  $c$  表示某个浓度单位;  $n$  可为任意实数。本节中, 速率一概指反应的正向速率, 即如书写那样, 从左至右进行的反应速率。以后几节里, 正向速率与反向速率均将考虑。方程(2)中速率定律的形式(即浓度项的乘积)在大多数反应动力学研究中都一直是有效的。精确的速率定律可能比方程(2)中的更为复杂, 但是在大多数情况下, 作一定的简化就可以把速率定律归化为方程(2)的形式。下面给出一般速率定律的例子。速率常数  $k$  的单位取决于速率定律的形式。因此, 对于方程(2)中的表达式,  $k$  的单位为  $(n_a + n_b + \dots + n_p + n_q - 1)$  次幂每单位时间。在多相反应的情况下, 方程(2)中一个或几个“浓度”应当视为所涉固体的比面积(即, 面积/单位体积溶液)。在多相反应动力学中, 重要的是测定反应固体的总面积, 方法则可直接利用 BET 测定法和有关的方法, 或者将颗粒的大小和形状严加限制, 从而间接地测定。写速率定律时需要用浓度单位, 这就使反应动力学与热力学区别开来。“热力学浓度”, 即活度, 确定了热力学组分之间的平衡, 而碰撞分子的空间浓度(例如,  $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) 确定分子碰撞的速率, 即反应的速率。

对于反应物与最终产物之间具有若干步的复杂反应, 方程(2)隐含了一个重要的要求, 即方程(2)左端的各个量应当有效。例如, 对于每  $b$  个被消耗的 B 分子,  $p$  个 P 分子必须同时出现。若有一些中间步骤未能调整至稳态, 那么这一条件可能不成立。该条件也可以用另一种方式来表达, 即要求动力学反应(1)在化学计量上为真。

复杂反应的速率定律, 除取决于反应物外, 还可能取决于生成物; 因而, 方程(2)含有涉及  $c_P$  和  $c_Q$  的项。另一方面, 基元反应的速率定律与生成物的浓度毫无关联(记住, 此处只考虑正向反应)。方程(2)中指数的和,  $n_a + n_b + \dots$ , 称为总反应的“级”。例如,  $\text{Fe}^{2+}$  被  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化的 Fenton 反应,



可用下列一般的速率定律来表示:

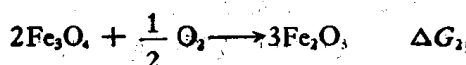
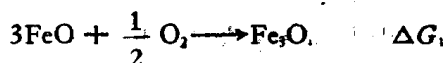
$$-\frac{dc_{H_2O_2}}{dt} = kc_{H_2O_2}^n c_{Fe^{2+}}^m + c_H^l + c_{Fe^{3+}}^r + c_{H_2O}^s$$

实验数据 (Benson, 1960) 表明,事实上速率定律可由下式表达:

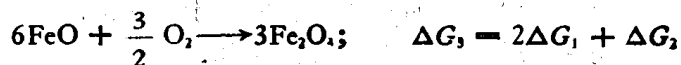
$$-\frac{dc_{H_2O_2}}{dt} = kc_{Fe^{2+}} c_{H_2O_2} \quad (4)$$

按我们的定义,这是一个二级反应。

在热力学中,伴随着任意指定反应的能量变化,如  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ , 是与路径无关的。对于一个反应,一旦已知  $\Delta G$ , 就可以通过加减运算而用于反应出现的其它任何形式。例如,从下列反应的  $\Delta G_1$  和  $\Delta G_2$ :



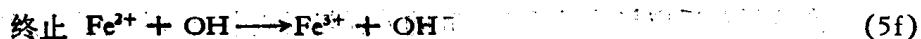
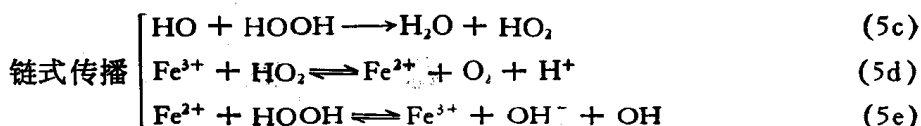
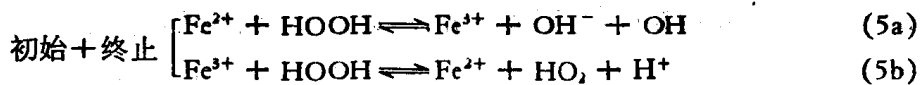
我们立即可以求得下面反应的  $\Delta G_3$ :



求  $\Delta G_3$  时,只要所有三个反应的热力学变量(包括  $f_{O_2}$ )相同,那么就不必知道  $\Delta G_1$  和  $\Delta G_2$  是如何得来的了。

遗憾的是,在反应动力学中,由于缺乏状态函数,因此临界参数没有唯一的一般值。例如,从动力学来看,FeO 氧化为  $Fe_2O_3$  可以同中间产物  $Fe_3O_4$  的形成一起进行,此时,后者包裹在原始的 FeO 晶体外面。另一方面,水溶液介质中的 FeO 又可以溶解并形成  $FeOH_2$ , 最终脱水生成  $Fe_2O_3$ 。从 FeO 到  $Fe_2O_3$  的热力学过程是不变的,但在上述两种情况下,这一转变的动力学过程却有实质性的差别。FeO 氧化的一个特定速率,一个总反应,不能不加区别地用于每一种出现 FeO 氧化的情况,其原因就在于反应路径的相关性。基元反应与总反应之间的一个重大区别,就在于基元反应的速率可以撇开路径不论而加以使用。在这个意义上说,在动力学中,基元反应最类似于状态函数。

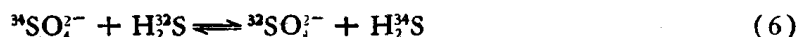
根据所涉及的每一个基元反应,对总反应所作的描述,称为反应机制。例如, Fenton 反应[方程(3)]是一个总反应。所谓总反应,无非是指,从分子层次来看,未必会有一个溶解的  $H_2O_2$  分子、两个亚铁离子和两个水合氢离子,在同一时间聚集到溶液中的同一区域,并反应生成两个高价铁离子和两个水分子。其实,反应路径或许类似于下面的型式 (Benson, 1960, p. 596):



(我们将可能出现的广泛的  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  络合作用忽略不计)这些反应都是基元反应;即,它们在分子水平上,从反应机制的角度描述了逐步转变过程。撇开方程(5)中各反应机制与总速率定律的关系不论,方程(5)中随某一个基元反应而产生的速率常数,可以用于反

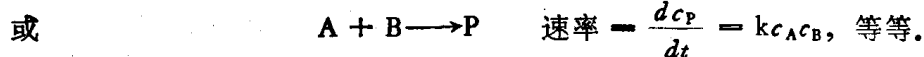
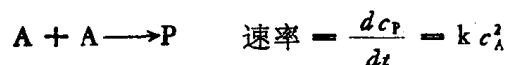
应机制中出现这一特定基元反应的任何过程。显然,我们对总反应不能如法炮制,因为速率取决于机制,而且同一总反应可以在不同的环境里通过颇不相同路径出现。

Fenton 反应机制指出了总反应与基元反应之间的另一个差别。它的反应机制中出现了诸如官能团, OH 和 HO<sub>2</sub> 这样的新的中间物种。这些物种在方程(3)所示的总反应中并未出现。对于总反应而言,通常有很多步骤是通过新物种来进行的。这些新物种尽管处于亚稳定或者其热力学活度可忽略不计,对于确定总速率却是举足轻重的。中间物种(亦称为反应中间物)的这种作用,在精确描述反应中所涉及的分子物种的基元反应中是不存在的。作为另一个例子,考虑热液中硫酸盐与硫化物之间的硫同位素交换,这是一个对于理解矿床演化极为重要的过程:



由于硫酸盐物种与硫化物物种之间发生随机碰撞时并不出现同位素交换,因此反应(6)是一个总反应。事实上,此例中的反应中间物看来是硫代硫酸盐分子或离子(Ohmoto 与 Lasaga, 1981)。

基元反应所具备的另一个重要简明性质,源出于其速率定律的明显特性。任何基元反应的速率总是正比于每一个反应物的浓度。例如,



两个或三个物种碰撞的几率正比于每一个反应物的浓度。由于基元反应仅仅借助这些分子的碰撞得以发生,其速率定律的简明性就是顺理成章的了。正如在下面的例子[方程(7)与(8)]中可看到的那样,总反应的速率无法由反应物的化学计量性质来简单地加以预测!

分子理论或统计力学理论,例如过渡态理论,在反应动力学中的应用均涉及具体的基元反应。基元反应与总反应的这一重大差别,在文献中引起了很多混淆。根据过渡态理论中有关活化络合物的知识(参见第四章),分子状态(即基元反应的级)与用于形成活化络合物的反应物分子数相等。分子状态仅对于基元反应才有意义。我们不能把过渡态理论直接用于总反应,如方程(3)或(6),因为过渡态理论是一种统计力学(即分子的)理论,而它只能个别地用于每一个基元反应。事实上,这样做将会对活化焓和活化熵得到毫无意义的结论。正如总反应速率与构成反应机制的各个基元反应的速率有关,过渡态理论在总反应动力学中亦可有广泛的应用。第四章里我们还有机会回到这个重要的论题上来。

## 稳 态

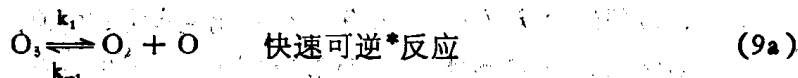
在介绍了总反应与基元反应之间的差别与反应中间物在反应机制中的作用之后,还需要引入一个更为重要的概念。在把反应机制的细节与总反应速率的表达式联系起来时,这个概念常常是必不可少的。这个概念就是反应中间物的稳态。下面我们来说明稳态在臭氧分解反应一例中的应用。总反应为



正向反应的总反应速率由下式给出 (Weston 与 Schwartz, 1972)

$$\frac{1}{3} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]} \quad (8)$$

以下,为了避免使用累赘的注释,规定[ ]表示浓度。在这个例子中,表观总级数为  $2-1=1$ 。但很明显,反应(7)不是基元反应,因为生成物 ( $\text{O}_2$ ) 可以影响反应的速率。生成物是如何影响速率的呢? 答案在于反应机制。对于反应(7),推测的机制为



(9b) 中的逆向反应极为缓慢,故可忽略。方程(9)中的两个反应都是基元反应。从而氧原子浓度变化的总速率,可以由加上方程(9)中每一个反应的贡献而求出:

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}] - k_2[\text{O}][\text{O}_3] \quad (10)$$

注意,如果可得到  $k_1$ ,  $k_{-1}$ , 或  $k_2$  的值,这些值就可用于反应机制中出现该特定基元反应的任何其它总反应。

臭氧反应机制中引进了一个反应中间物, O 在总反应(7)中是不会出现的。通常,中间产物(特别是官能团和原子)的浓度在经历一段瞬态期之后,就达到稳态。瞬态期较之反应时间是很短暂的。在此例中,中间产物形成的速率为消失的速率均衡。这种动态平衡称为稳态。注意,它不是真正热力学平衡。将这一概念用于初始瞬态期之后方程(10)中的反应氧原子,

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = 0 = k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}] - k_2[\text{O}][\text{O}_3]$$

利用这个稳态方程解出氧原子浓度,得

$$[\text{O}]_{st} = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]} \quad (11)$$

对于生成物  $\text{O}_2$ , 从方程(9)可以写出类似的速率方程:

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}] + 2k_2[\text{O}][\text{O}_3]$$

设氧原子处于稳态,从而方程(11)可用于前一个方程中的  $[\text{O}]$ :

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{O}_3] - \frac{k_{-1}[\text{O}_2]k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]} + \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]} \quad (12)$$

方程(12)为总反应速率的最终表达式。然而,方程(12)并不与测量得出的速率定律——方程(8)相似。可以证明,简化较慢反应(9b),便可导出方程(8)与(12)的转换关系。事实上,正是由于反应(9b)相对于反应(9a)较慢,才使得稳态可能达到。若  $k_2$  非常慢(“确定速率的”),或更精确地说,若  $\text{O}_2$  与  $\text{O}_3$  的浓度以及  $k_{-1}$  与  $k_2$  的相对值使得

$$k_{-1}[\text{O}_2] \gg k_2[\text{O}_3], \quad (13)$$

则方程(12)中的前两项将几乎失效。这样,方程(12)约简为

\* 原文为逆向反应,但从反应式来看应为可逆反应。——译者注

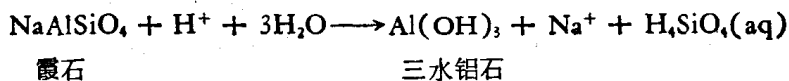
$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} \approx \frac{2k_1k_2[\text{O}_2]^2}{k_{-1}[\text{O}_2]} \quad (14)$$

比较方程(14)与(8), 便可看到反应机制确实与总速率吻合。事实上, 还可从中得到一些新的启发, 因为合并方程(8)与(14), 得

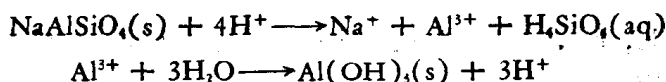
$$k = \frac{2 k_1 k_2}{3 k_{-1}} \quad (15)$$

因此, 总速率常数与三个基元速率常数有关。若基元速率常数中两个已知, 随同从实验测出的  $k$ , 方程(15)就可用来求得第三个基元速率常数的值。

地质学上, 在矿物被水溶液交代的过程中, 常出现稳态。很典型, 中间物种均为水溶液物种。例如霞石的溶解会导致三水铝石的沉淀。此时, 总反应为(为简单计, 利用含钠的端元):



然而, 该反应至少分两步进行:



此处, 我们假定 pH 足够低, 使得  $\text{Al}^{3+}$  为主要物种。因此,  $\text{Al}^{3+}$  的浓度起初由于第一步而升高, 但第二步消耗  $\text{Al}^{3+}$ , 形成如图1所示的平台。注意,  $\text{Al}^{3+}$  的稳态浓度并非平衡值, 因为该浓度是由霞石溶解和三水铝石沉淀的相对速率确定的。另一方面, 平衡浓度

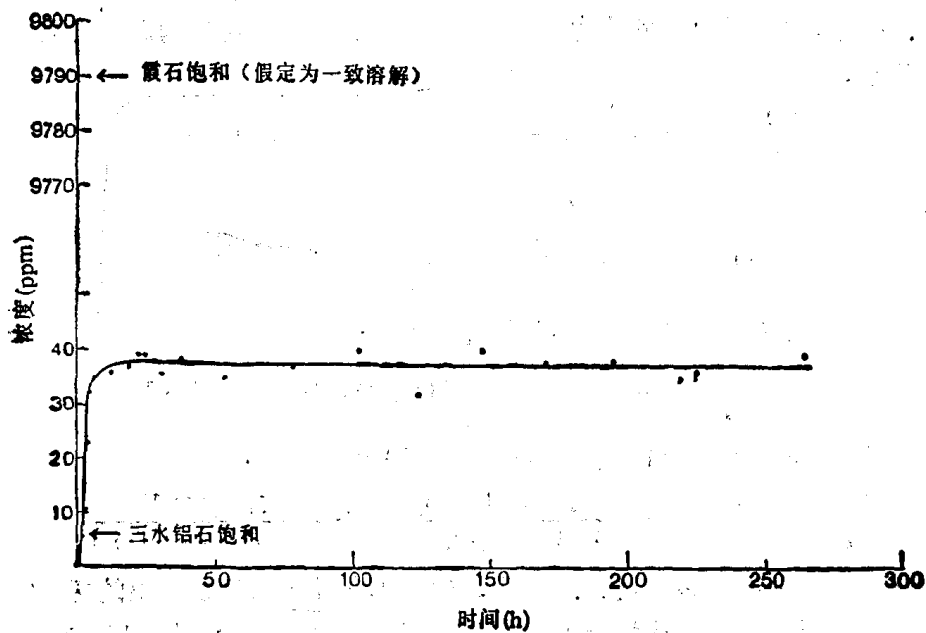


图 1 铝从霞石中溶解的浓度-时间曲线

pH = 3.1; T = 60°C; 箭头表示在实验条件下  $\text{Al}^{3+}$  浓度与霞石和三水铝石平衡 (据 Tole, 私人通信)

则是由三水铝石(或霞石)沉淀和溶解的相对速率确定的。图1中给出了在实验条件下,  $\text{Al}^{3+}$  与三水铝石和霞石两者的平衡浓度。重要的是应当认识到,  $\text{Al}^{3+}$  中间离子所取得的稳态对于维持总反应中的化学计量性质亦很必需; 即我们要求每溶解一个霞石分子, 就

要得到一个三水铝石分子。

海洋沉积物中，间隙水里的硅含量提供了稳态反应的又一个例子。海洋生物体分泌生物成因的硅，这些硅被埋藏在沉积物中。当这些非晶质的硅溶解时，溶液中的硅浓度便上升到一个稳态水平(参见图 2)，而这个稳态水平处于非晶质硅 (110ppm, 25°C) 与石英 (6ppm, 25°C) 的溶解度之间(据 Wollast, 1974; Iler, 1980)。

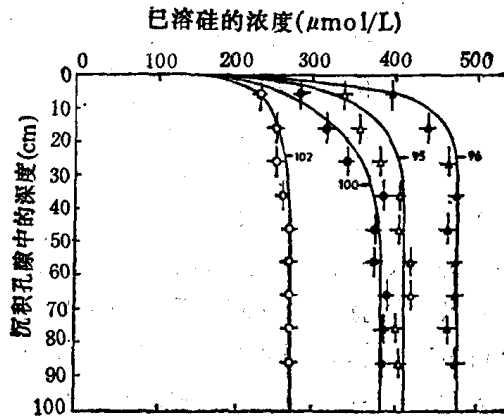
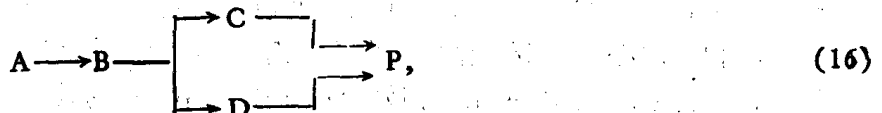


图 2 沉积孔隙中已溶硅的浓度对深度的剖面

每一个点列旁边注有测点个数。在环境温度为 0°C 时,石英的溶解度是 44μmol/L; 非晶质硅的溶解度是 1103μmol/L [数据取自 Hurd (1973)]

### 串联反应、平行反应和速率确定步骤

在臭氧一例中,缓慢的第二步确定了反应速率的形式;所以,这个速率 ( $k_2$ ) 称为速率确定步骤。同时,事实上总反应速率常数  $k$  [方程(15)]正比于  $k_2$ 。然而,我们要强调,“速率确定步骤”是反应机制中最慢的,即“瓶颈”,这样的概念并非总是正确的。在诸如方程(9)那样的串联机制情况下,即在形成生成物时所有的反应步骤必须一环扣一环\*,这个概念是正确的。另一方面,在平行反应的情况下,反之是正确的;即,最快的速率为速率确定步骤。在下面的机制中

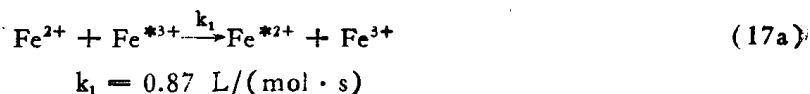


如果路径  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow P$  快于  $A \rightarrow B \rightarrow D \rightarrow P$ , 那么  $A \rightarrow P$  的速率定律将由序串  $B \rightarrow C \rightarrow P$  确定。在理解复杂的地球化学过程动力学时,这是重要的,但有时又是容易忽略的一点。例如,交代时,水与岩石之间氧同位素交换动力学过程,可能既涉及 (a) 矿物晶格中氧同位素的总扩散,又涉及 (b) 一个同位素已被改变了的矿物的溶解和重结晶。这时,趋于同位素平衡的速率是受两个平行过程中的最快者控制的。两个过程中哪一个能确定速率,取决于条件(压力、温度、粒度大小等等)。

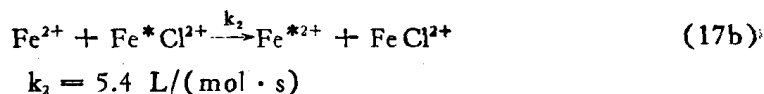
\* 即此步的生成物为下一步的反应物。——译者注



平行反应亦出现于溶液里氧化-还原反应动力学机制中。反应 (Sykes, 1966, p. 131——其中  $\text{Fe}^*$  为放射性示踪剂  $^{59}\text{Fe}$ )



可以被下面的平行反应加速:



在这个例子中,  $\text{Cl}^-$  配位体加入溶液里, 减缓了  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  之间的库仑斥力, 因而有了电子转移反应(17b)的速率常数  $k_2$ , 它比  $k_1$  快得多。由于反应 (17b) 速率取决于乘积  $k_2[\text{Fe}^{2+}][\text{Fe}^* \text{Cl}^{2+}]$ , 因此速率必定随溶液中总氯含量而变化。对于使得  $k_2[\text{Fe}^* \text{Cl}^{2+}] < k_1[\text{Fe}^{*3+}]$  的很低的  $\Sigma \text{Cl}^-$  值, 反应 (17a) 是最快的, 并且总速率由于受 (17a) 控制而与  $\Sigma \text{Cl}^-$  无关。另一方面, 当总氯含量增加时, 总会达到一个值, 使得  $k_2[\text{Fe}^* \text{Cl}^{2+}] > k_1[\text{Fe}^{*3+}]$ 。对于这种总氯含量值, 总反应受反应 (17b) 控制, 因而总速率依赖于  $\Sigma \text{Cl}^-$ 。两个反应是同时进行的; 但是, 在任何给定的时刻, 总速率在很大程度上仅仅是由一个反应确定的。在一定条件下, 净速率遵从某一类型的速率定律, 而当条件改变时, 又转向不同的速率定律, 这就是平行反应的通常结果。最近, 对于热液中硫化物与硫酸盐之间硫同位素交换速率的 pH 相关性, 已发现了这种变化 (Ohmoto 与 Lasaga, 1981)。后一种情况下的平行反应是由于溶液中硫的出现而产生的。

## 速率定律的实验确定

在把总速率与可能的反应机制加以比较之前, 总速率必须是已知的。本节里, 我们将讨论已用于地球化学过程动力学研究中的一些有用的实验方法。

### 初始速率法

初始速率法是推导总反应(无论单相还是多相)速率定律的一个非常有用的方法。总的原理很简单: 若总速率相当慢(即, 几小时以上), 使得在测定时没有大的化学变化产生(或者我们人为地固定或缓冲浓度), 那么我们可以改变一个反应物的初始量, 并找出速率与那个特定反应物之间的关系。例如, 假定初始速率定律写为

$$\frac{dc_P}{dt} = k c_A^{n_A} c_B^{n_B} c_C^{n_C} \dots \quad (18)$$

式中  $c^0$  表示初始浓度。如果  $c_B^0, c_C^0, \dots$  为常数, 则速率定律变为

$$\text{速率} = \frac{dc_P}{dt} = k' c_A^{n_A} \quad (19)$$

其中  $k'$  为某个常数。因此, 若 A 的初始量  $c_A^0$  在一系列实验中变化, 而保持所有其它为常量, 则可推出  $n_A$ 。通常的过程如下: 在方程(19)两边取对数

$$\log \text{速率} = \log k' + n_A \log c_A^0 \quad (20)$$