

热力学基础知识 (一)

当人们企图解释某一种地质数据并在此基础上作出地质过程的结论时,我们常常碰到这样的问题:“在什么条件下能够生成矿物X或矿物集合体Y?”或者“在某一种条件下,哪些矿物和矿物集合体可能存在?”不回答这些问题,就很难理解矿物和岩石地质史的各种资料。

原则上说,要回答诸如此类的问题,就离不开量子力学、统计力学和热力学定律。本文将简要介绍地质人员最感兴趣的热力学关系式。

地质人员打交道最多的是溶液。海洋本身就是复杂的水溶液;你要了解沉积作用的特征,就必须全面研究海洋。地壳当中有各种类型的液体在循环。许多变质反应都是在一定数量的间隙溶液的参加下发生的;这种间隙溶液充填于单个矿物颗粒之间的孔隙之中,它对于重结晶作用是极其重要的。不少金属的工业矿床,是由热水或热液及水溶液生成的。岩浆是包括 H_2O 和 CO_2 在内的多种组分的硅酸盐溶液。至于许多分布很广的矿物如长石、橄榄石、辉石和云母等,则是固体溶液。由于溶液的存在是受任一客体倾向于“混溶”的总趋势约制的,而这个趋势又由熵所决定,所以下面将着重谈谈熵。

若干基本关系式;自由能和化学势

吉布斯自由能 G ,是由内能 U ¹⁾、熵 S 、体

积 V 、温度 T 和压力 P 决定的,其关系式是:

$$G = U + PV - TS$$

由热力学定律得知:在固定不变的 P 和 T 下发生的任一自然过程,函数 G 应当减小。这表明,反应产物的自由能,应小于反应物或原始物质的自由能。反应过程中自由能的变化 ΔG 等于反应产物的自由能减去反应物的自由能;对于自然反应而言, ΔG 应为负。如果 $\Delta G = 0$,则说明反应物与反应产物处于平衡。第一个定律是说, U 系统的内能变化,应等于系统得到的热量(TdS)加上此时所完成的功($-PdV$),即 $dU = TdS - PdV$ 。由此,根据 G 的定义得:

$$dG = -SdT + VdP \quad \text{和} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (5-1)$$

所以

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T &= \Delta V, \\ \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P &= -\Delta S \quad (5-2) \\ d(\Delta G) &= -(\Delta S)dT + (\Delta V)dP, \quad (5-3) \end{aligned}$$

式中符号 Δ 代表反应产物与反应物之差。在可变成分的系统(如溶液)中,最好是引入 i 组分的化学势 μ_i 这个概念:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_j}$$

式中 n_i — i 组分的克分子数; n_j —任一其他组分的克分子数。因此,当 T 和 P 不变时,加入少量 i 组分于溶液中而全部其他组分均保

1) 有时亦称为自由焓,以区别于亥姆霍兹自由能 F ; $F = U - TS$, 焓 $H = U + PV$ 。

持不变, 其中 i 组分的化学势则为溶液自由能的变化。在纯物质的情况下, μ 为一个克分子的自由能。P 和 T 不变时

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

此式按全部组分进行合计。

现在我们假定, 在 T 和 P 不变的某一反应(如熔化)中, 少量 (dn_i) i 组分由 α 相(如固相)转化为 β 相(如熔融体), 此时, 反应中自由能的变化 dG 将为

$$dG = \mu_i^{\alpha} dn_i + \mu_i^{\beta} dn_i$$

为使该反应自发地进行, 必须使 $dG < 0$

或 $\mu_i^{\alpha} > \mu_i^{\beta}$ 。处于平衡时

$$dG = 0 \quad \text{或} \quad \mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$$

因此, 如果 α 相 i 组分的化学势大于 β 相的化学势, 则它自发地由 α 相转为 β 相。为使两相处于平衡, 必须使两相中全部组分的化学势都相等。显然, 化学势对化学搬运也是有影响的, 如同温度对于热量的搬运有影响一样。

主要变化参数

温度与压力是地质过程中最重要的变化参数。由方程式(5-2)中可知, 压力增大, 反应向 ΔV 为负值的方向进行; 温度增高, 反应则偏向 ΔS 值减小的方向。因此, 高温、高压对于体积小(密度大)和熵高的相分别是最适宜的。地质人员感兴趣的许多物质, 都具有体积大、熵值高的特点, 或相反; 在上述情况下, 温度与压力的增高, 对物质表现出相反的效应。

在地球条件下, 总的来说压力可能比温度有更大的影响。之所以如此, 首先是地球上任一地段的温度也不会超过几千度, 但地球中心的压力可能达到 $3.5 \cdot 10^6$ 巴¹⁾。举例来说, 发生于下部地幔、具有相当代表性数值($\Delta S = -0.5$ 卡/度, $\Delta V = -1$ 立方厘米)的转化反应, 比如说那里的 $T = 3000^\circ\text{C}$,

1) 1 巴 = 10^6 达因/平方厘米 = 0.987 大气压。

2) 1 卡 = 41.8 巴·立方厘米。

$P = 10^6$ 巴。与地表发生的类似反应($T = 0^\circ\text{C}$, $P = 1$ 巴)相比, 地幔中反应时的自由能, 由于温度变化而变化 $0.5 \cdot 3000 = 1500$ 卡; 但由于压力²⁾变化而变化 $-1 \cdot 10^6$ 巴·立方厘米 = -23900 卡。后一数值可与键能(结合能)比拟, 由此可以设想: 在地球深层压力的作用下, 可能发生矿物的根本性变化。在 $P < 10^6$ 巴的上地幔和地壳中, 温度和压力常引起数值相当的效应。

其他变数

由于重力的存在, 质量 m 的某物质的能量, 与其空间位置有关。举起该物体到 dh 高度所必须的能量为 $mgdh$, g 为局部重力加速度值。因此, 质量为 M 的相(此相含有分子量为 M_i 的 n_i 克分子的某组分)的自由能, 可用下式表示:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial h}\right)_{P,T} = gM = g \sum_i n_i M_i$$

由此得:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial h}\right)_{P,T} = gM_i \quad (5-4)$$

固体中原子或离子的势能, 取决于最邻近的原子或离子的数目。由此, 只有一面被包围的表面上的粒子能量, 与处于物体内部的粒子的能量是不同的, 而为了形成新的表面则需要一定能量。因此, 自由能与表面积 A 有关:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{P,T} = \sigma \quad (5-5)$$

式中 σ — 表面张力; 如是晶体, 则该值与表面的结晶排列方向有关。对于给定的质量或物质的体积, 表面积随颗粒的减小而增大。因此, 细小颗粒比粗大颗粒需要更高的能量。这个效应在生成晶核(或晶胚)、即物相(例如通过结晶作用由熔浆生成的物相)发育的初期, 起着重要的作用。

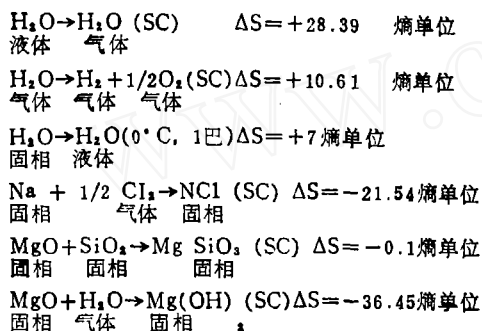
熵

如前所述, 体积和熵是很重要的热力学参数。前者很容易确定, 后者则需要详细说明一下。熵可用几种方法计算得出, 但最常

见的是通过 0°K 到 T 温度区间单位热容(比热) C_p 的积分来求得:

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

式中 S_0 为 0°K 时的熵。 0°K 时,除某些特殊的例外情况,结晶物质的熵常等于零。熵的单位(1熵单位)等于1卡/度·克分子。让我们看看下列反应中,熵是如何变化的(SC表示标准或正常条件,即 $P=1$ 巴, $T=298^{\circ}\text{K}$):



根据上述数据,已经可以建立起关于熵的某些概念。当反应中由比较整齐的状态(固相)过渡到整齐度较差的状态(液体或气体)时,则熵增高。固体之间发生反应时,熵的变化极小。如果我们取一个气体分子并把它弄碎,则熵重新增高。由此可以得出结论:熵与整齐程度有某种联系。

此外,熵还与体积有关。温度不变时,对单独的相而言

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\alpha}{\beta}$$

式中 α —热膨胀系数; β —压缩系数。 β 始终为正, α 一般也为正,故体积增大时熵也增高。对矿物学有意义的许多反应(如 $\text{MgO} + \text{SiO}_2 = \text{MgSiO}_3$)中,参数 ΔV 和 ΔS 具有相同的符号,同时 ΔS 值可根据 ΔV 和 β 值近似地估计。让我们再重复一下熵的基本性质。它的含意是:具有一定能量和

体积的孤立(隔绝)系统,趋向于自发地向熵最大的状态转化。在熵最大的情况下出现平衡。

从统计理论的观点解释熵

在统计力学中,熵由下式确定:

$$S = K \ln \Omega \quad (5-6)$$

式中 K —玻耳兹曼常数¹⁾,等于 $1.38 \cdot 10^{-16}$ 尔格/度; Ω —系统容许的量子态数。“容许的”一词表示在加到系统之上的(例如总的体积或总能量)、给定的宏观限制中可能产生的。

关于量子态的概念,我们可以从氢原子的例子中得到了解。薛定谔波动方程式有许多不同的解;不同的“轨道”、即电子的空间分布相当于其中的每一个解。这些解或“量子态”的大多数,相当于不同的能量值。具有相同能量值的态,叫做蜕变态。氢原子的每一个态,可用三个量子数的总和来表述。

对于由同类原子构成的系统(N 相当大,为阿伏伽德罗数级,即 $6.02 \cdot 10^{23}$),薛定谔方程式有 $3N$ 个变数(以 N 个粒子的每一个有三个坐标计)。每个解或量子态由 $3N$ 个量子数来确定,并与总能量的一定数值有关,尽管此时许多态可有相同的能量值。同一个总能量,可能与构成系统的单个粒子同能量分布各种方式的巨大数字是相符合的。每一量子态都以其特有的粒子空间分布与其他粒子相区别。

熵与量子态数的关系,可由熵在孤立(隔绝)系统中趋向于最大值的特性得出。在若干事件中,有的较常发生,其概率也就高些;因此,上面提到的定义也可以换一种说法:孤立系统趋向于自发地转化为概率较高的态。但态实现的概率是随实验次数或“组合”而增高的。例如我们扔两个硬币,那么出现“一正一反”的概率,将比出现“两个正面”或“两个反面”的概率都要高一倍,因为“一正一反”的组合通过两种方式产生(一为正、二为反或一为反、二为正),而另外两种组合都只能通过一种方式

1) 玻耳兹曼常数 K 与气体常数 R 和阿伏伽德罗数 N_A 的关系式是 $R = N_A K$ 。

产生。因此,某系统概率最高的态,乃是最高的组合或量子态数所对应的态。

由大量粒子构成的系统,其量子态主要是以粒子的空间分布及其按可能的能量级的分配相区别。气体比固体更多的量子态,因为气体分子可以位于盛载它的容器的任何地方,而固体中的分子则只能处于结晶格架的固定部位。气体的熵随体积的增大而增高,这是因为在体积大的情况下,分子可能比体积小情况以更多的方式分布于空间。气体趋向于无限地扩散,因为随着气体粒子充满到它所能及的整个体积,其熵也是不断增高的。

三度空间内自由运移的粒子,要比只能在一个方向上运动的粒子,有更大的自由度和更多的量子态。量子态的数目,还随着系统中容许的振动类型的数目而增长;因此,无论是移动、振动还是转动,都为熵提供了储存。

在普通晶体中,0°K时全部粒子均固定于空间,并具有相同的振动能,因此只有系统所容许的一个量子态存在,由于 $\Omega = 1$,据方程式(5—6),熵等于零。

因此, Ω 数与系统的自由度、即表述系统中每个粒子的详细宏观行为必须参数之总数有关。附加给粒子行为的任何限制(如限制在结晶格架的固定位置上),将减少自由度 Ω 的数目,因而 S 值也减小。所以,熵值很高或无限制,与整齐度的概念有关。譬如我们洗一副扑克牌,每一张牌的排列方式是一个极大的数字(52!)。但如果把同样花色的所有牌都集中在一副牌的前面或后面,则这个数将大大减小。所以,含有两种原子(如熔融体中的铅和锌)的晶体,而如果两

种原子又是沿全部已有的位置作不规则的排列,它将具有很高的熵值;一定类型的晶格位置如果将与每一种原子有关系,则熵要低些。尽管由于两种原子或分子排列上的不整齐度的增高而使熵直接增高 ΔS_m ,就足以使两种物质自发地混溶,甚至混溶需要一定的能量也可以实现。这就是溶液生成的原因。唯一的限制与下述情况有关,即混溶所造成的自由能的减小($-T\Delta S_m$),应大于或者至少是等于内能(ΔU)的增长。

玻耳兹曼分配

让我们研究一下具有总能量 E 、由互不作用的粒子组成的孤立系统。假定:对于每一个粒子均有一套可以达到的能量级 $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i$;这些能量级通常是互相十分接近的,即 $\epsilon_2 - \epsilon_1$ 之差比 E 要小得多。 N 粒子间总能量 E 可能分配的方式,看来有许多种;例如这些粒子可能都有同样的能量 E/N ,或者相反,大部分粒子可能有低的能量,少数粒子的能量则要高得多,等等。我们用 n_i 表示具有能量 ϵ_i 的粒子数,那么 $n_0, n_1, n_2, \dots, n_i$ 值多大才能处于平衡呢?

前面已经指出,具有给定的 E 和 V 的孤立系统中,在 S 亦即 Ω 最大的情况下,才能达到平衡。这里的 Ω 是根据已有的能量级粒子可能分配的方式数,因为每一种分配就是一种单独的量子态。所以¹⁾,

$$\Omega = \frac{N!}{(n_1!)(n_2!)\dots(n_i!)} \quad (5-7)$$

由于 N 和 E 数是固定的,我们还要求

$$\sum n_i = N, \quad \sum \epsilon_i n_i = E.$$

n_i 值相当于 Ω 最大值并满足这两个条件,可由下式确定

$$n_i = \frac{N}{f} e^{-\epsilon_i/KT}$$

式中“分配函数” $f = \sum e^{-\epsilon_i/KT}$ 。式中之所以出现温度 T ,是因为要求满足 $(\partial E/\partial S)_V = T$ 这个条件。

如果把能量从基本态或低能量级($\epsilon_0 = 0$)中扣除,则低能量级的粒子数

1) 假定我们想用两个小盒来分配四个粒子,其中一个盒盛有三个粒子,另一个盒子只盛一个。根据方程式(5-7),分配方式为:

$$\frac{4!}{3!1!} = 4$$

所得结果是显而易见的,因为第二个盒子中的唯一的粒子或是第一,或第二,或是第三个或第四个,任何其他方式都是不可能的。

$$n_0 = \frac{N}{f} \quad \text{和} \quad n_i = n_0 e^{-\epsilon_i/KT} \quad (5-8)$$

由方程式 (5-8) 中得, $T=0$ 、 $n_0=N$, 而其他 n_i 值等于 0 时, 所有粒子位于最低的能量级中。

数值 $e^{-\epsilon_i/KT}$ 叫做玻尔兹曼剩数, 它是一个极其重要的数值, 特别是在动力过程 (如扩散) 中起着重要的作用。假如为了把原子从晶架结点 (根据定义, 这是相当于能量最小值的位置) 移到填隙位置, 需要能量 ϵ_i , 晶体中具有对此足够能量的原子部分将为 $e^{-\epsilon_i/KT}$; 所以, 该数值也就决定了扩散速度。一般说, 为了参加某一过程粒子要求补充的能量 (活化能) 的情况下, 该数值将决定所有“激发”过程 (如化学反应、粘性流动和导电性) 的速度。

分配函数 f 是非常重要的, 因为在它的帮助下可以得到全部热力性质。例如, 一克分子的亥姆霍兹自由能可以写成

$$F = -RT \ln f$$

遗憾的是, 在我们所感兴趣的许多系统中, 能量级的数值还不够精确, 以致不能准确地算出 f 值。

固体的热力函数

“和谐”振荡器的能量级, 可以通过解相应的薛定谔方程式得出

$$\epsilon = h\nu(n + 1/2)$$

式中 h 为普朗克常数 ($6.62 \cdot 10^{-27}$ 尔格·秒), ν 为振荡频率, n 为由 0 到 ∞ 的任一整数。因此, 如能掌握全部的 $3N$ 振动类型, 则由振动而引起的所有热力性质 (E 、 S 、 F 、 G 和单位热容 C_v), 均可计算出来。应当指出, 在相当于 $n=0$ 的低级状态下, 振荡仍有一定的能量 $1/2 h\nu$, 称为零振动能。

在碳酸盐和硝酸盐中, CO_3 和 NO_3 平面群能够围绕垂直群平面的轴振动或旋转。这种旋转, 对热力性质是有影响的, 另外还使结晶的对称程度增高。

有序—无序 在固体中, 有序—无序现象以及晶缺的形成, 对熵均有一定影响。有

一无序现象明显地出现于钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 中, 高温下 Si 和 Al 原子无序地沿四面体位置分配, 低温下则变为有序。有序程度对熵值有影响

$$\Delta S = K/n \Omega$$

如果 N 个 Al 和 $3N$ 个 Si 原子按 $4N$ 个晶架位置分配, 则

$$\Omega = \frac{(4N)!}{(3N)!N!}$$

根据斯特林公式, 对于多数 x 值 $\ln(x!) = x \ln x - x$, 则一个克分子

$$\Delta S = KN \ln \frac{256}{27} \approx 2.24R$$

另一方面, 如果无序程度局限于含 3 个 Si 原子和 1 个 Al 原子的单位晶胞中, 则对于 N 个晶胞过剩的熵等于

$$\Delta S = K \ln \frac{4!}{3!1!} \approx 1.38R$$

由于高温下可能性最大的是具有熵值高的态, 则整齐程度将随着温度的升高而按全部晶体分配; T 值高时, 将能发现含 0、1、2 乃至 4 个 Al 原子的晶胞。

准确计算某一给定温度下最可能的整齐度是相当困难的, 原因是内能 U 也与整齐度有关 (在有序状态下 U 值应是最低的)。当温度 T 达到足够高、以致能量项 $-T \Delta S$ 变得大于无序化引起的能量 ΔU 的变化时, 则无序化开始发生。如果在已知温度下退火的晶体上得以测定有序度 (例如根据单位晶胞参数), 则测定天然晶体可以提供平衡时的温度数值, 也就是说, 这个特性可应用于天然测温。

同位素分离 有很多不同种类的地质测温计, 它们是以矿物中稳定 (即非放射性) 同位素的相对分布为基础的。同位素 (如 ^{16}O 和 ^{18}O) 只是以其质量而互相区别的。由于同位素的电子构造是同一类型的, 所以它们具有相同的化学性质, 并且不能用化学方法分离。但是, 同位素的质量是不同的, 振动频率、因而热力性质 (如溶解度、蒸汽

压等)也不相同。例如轻水 $H_2^{16}O$ 比重水 $H_2^{18}O$ 有更高的蒸汽压,同时在这两种组分中雨水相应地比海水含有较多的轻水,雨水是由于蒸发而来自海水的。

让我们看看两个化学成分不同的含氧晶体(如石英和方解石)。在一定的温度下,化合物 $Si^{18}O_2$ 和 $Si^{16}O_2$ 的自由能有所不同;这一点对 $CaC^{18}O_3$ 和 $CaC^{16}O_3$ 也是适用的。由此,同时含 ^{18}O 和 ^{16}O 的石英(或方解石)晶体的自由能,与 $^{18}O/^{16}O$ 的比值有关。由于这些构造中氧的振动频率不同,所以这个比值对于石英和方解石也不一样。因此,某一相中的 ^{18}O 的转换,可能降低其自由能,降低的数值比 ^{18}O 在其中发生转换的另一相的自由能增加要大。当两相之间处于平衡(总自由能最小)时,一般说 $^{18}O/^{16}O$ 的比值将不同,并且将与温度有关。反过来说,平衡温度又可由测定该比值来确定。

经验确定,重同位素趋向于在其位置比较稳固的化合物中富集,例如 $^{18}O/^{16}O$ 在石英晶体中比在生成晶体的水溶液中将要高些。特别是在元素同位素的原子量差别极大的情况下,这个效应表现得更加明显。例如,对于比值为 $(18-16)/16$ 的 $^{18}O/^{16}O$ 来说,该效应比 $(87-86)/86$ 的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 要强得多。自然界中未见¹⁾重元素的同位素(大致从硫开始)分离。振荡器的能量直接等于 KT 时,效应完全消失,而且与振动的原子的质量或动力常数无关。

溶液的热力性质

假设 n_a 克分子的A组分溶于 n_b 克分子的B组分中。A组分的克分子分数由 $x_a = n_a / (n_a + n_b)$ 确定;同样, $x_b = n_b / (n_a + n_b)$ 。为简便起见,令 $n_a + n_b = n$ 。

形成溶液或混合A与B,引起产生混合熵 ΔS_m ;后者是由一种分子的可能排列数

$n_a N$ 与另一种分子的排列数 $n_b N$ 来决定的,式中 N 为阿伏伽德数。因此,

$$\Delta S_m = K \ln \frac{(nN)!}{(n_a N)! (n_b N)!}$$

借助于斯特林公式,可将上式改写为:

$$\Delta S_m = -R [n_a \ln x_a + n_b \ln x_b]$$

假定在反应过程中热量既没有消失,也没有被吸收,同时体积也未变(“理想”溶液)。那么混合的自由能直接等于 $-T \Delta S$,溶液的自由能则等于

$$G = n_a \mu_a^0 + n_b \mu_b^0 + RT [n_a \ln x_a + n_b \ln x_b]$$

式中 μ_a^0 和 μ_b^0 分别为纯物质A和B的化学势。此时溶液中A组分的化学势等于²⁾

$$\mu_a = \left(\frac{\partial G}{\partial n_a} \right)_{P, T, n_b} = \mu_a^0 + RT \ln x_a \quad (5-9)$$

在多数情况下,上式只是在强稀释的溶液中才能实现。钠长石 $NaAlSi_3O_8$ 和钙长石 $CaAl_2Si_2O_8$ 的固溶液以及镁橄榄石 Mg_2SiO_4 和铁橄榄石 Fe_2SiO_4 的溶液,在任一浓度下几乎都是理想的。混溶零点热的条件很少准确实现,原因是它与混溶和不混溶排列的结合性质(例如A—A、B—B和A—B键能(结合能)的理想程度)有关。一般说,方程式(5-9)可用下列更普遍的形式表示

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT (5-10) \ln \gamma_a x_a \quad (5-10)$$

式中 γ_a —A组分的活度系数, $\gamma_a x_a$ 一般称为A组分的“活度”。活度系数是浓度的函数,当 $x_a \rightarrow 0$ 时接近于1。规则溶液指的是混溶热不等零,但混溶仍然无序的溶液。对于规则溶液而言, $RT \ln \gamma_a = \alpha (x_b)^2$, $RT \ln \gamma_b = \alpha (x_a)^2$,式中 α 与键能之差 $(AA) + (BB) - 2(AB)$ 成正比(在该差值小于 KT 的条件下)。规则溶液仅在高于一定临界温度 T_c 时才稳定,低于此温度将不发生混溶,并生成其成分与温度有关

1)放射性嬗变所引起的分离属于例外情况。

2) $\frac{\partial}{\partial n_a} = \frac{\partial}{\partial x_a} \frac{\partial x_a}{\partial n_a}$

的两种溶液(图1)。临界温度 T_c 等于 $a/2R$ 。钾、钠长石和钛铁矿—赤铁矿(FeTiO_3 — Fe_2O_3)的固溶液,正是属于这一类溶液。在后一情况下,各相内铁和钛的不混溶性及有序程度,可以引起剩磁自动转化的有趣现象。

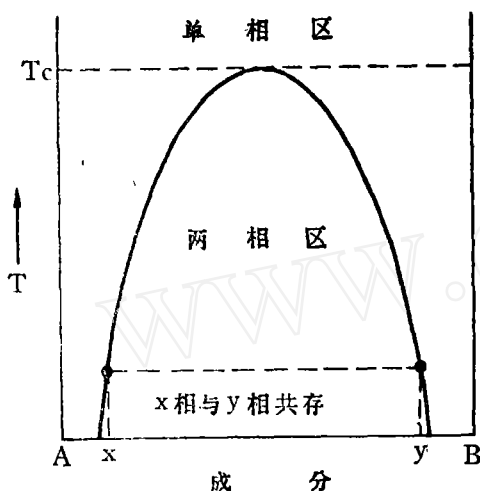


图1 具混溶零点热的A—B系统之相图
高温下,混溶的正确导致完全的互相混合,而低温下则发生相的分解。

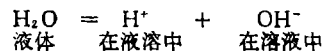
现在让我们讨论一下方程式(5—9)。比方说有两个辉石矿物——硬玉透辉石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 和透辉石 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 的固溶液,均见于埋藏很深的岩石之中。这两种组分的无序混溶,被每一组分中存在两个离子而复杂化;在两个离子的固溶液中,无论是Na还是Al,都在所有的4N位置上与另外两个离子(Ca和Mg)发生无序混溶。溶液中硬玉透辉石的化学势,如果溶液可以认为是理想的话,则可写成

$$\mu_j = \mu_j^0 + 2RT \ln x_j$$

透辉石也有相同的关系统。一般情况下,为利用方程式表征溶液(5—9)和固体的性状(5—10),必须准确地知道所有位置的稠密程度。

平衡常数 人们熟知的平衡常数,如物质的溶解度和用于描述溶液中平衡的离解常数,当然是从溶液的方程式中得到的。让我

们看看水的离解反应:



在水的克分子分数等于1、在 H^+ 和 OH^- 方面溶液是理想的这个含意上,假定反应是有限的。为达到平衡,必须使

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{OH}^-}$$

或根据方程式(5—9)

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \mu_{\text{H}^+}^0 + RT \ln x_{\text{H}^+} + \mu_{\text{OH}^-}^0 + RT \ln x_{\text{OH}^-}$$

所以,

$$RT \ln x_{\text{H}^+} x_{\text{OH}^-} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \mu_{\text{OH}^-}^0 = \Delta\mu^0$$

此式右边的各项,在固定的温度与压力下是不变的,故在固定的P和T下

$$RT \ln x_{\text{H}^+} + x_{\text{OH}^-} = -\Delta\mu^0 = \text{const } t,$$

$$x_{\text{H}^+} + x_{\text{OH}^-} = \text{const}$$

分配系数 矿物很少是纯的,一般都含少量几种组分的杂质。决定组成岩石的几种矿物中这些次要组分分布特征的是什么呢?

令i为处于平衡的两种矿物 α 和 β 的次要组分,所以 $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ 。假定,两矿物 α 和 β 中i组分的溶液是理想的,并接近其溶液,原因是i组分的浓度不高,所以

$$\mu_i = (\mu_i^0)^\alpha + RT \ln x_i^\alpha$$

$$= (\mu_i^0)^\beta + RT \ln x_i^\beta$$

式中 $\mu_i^0^\alpha$ —只含i组分的 α 晶体的化学势; $\mu_i^0^\beta$ — β 晶体中i组分的化学势。所以,

分配系数 $D = x_i^\alpha / x_i^\beta$ 直接等于

$$\ln D = \frac{(\mu_i^0)^\alpha - (\mu_i^0)^\beta}{RT} = \frac{\Delta\mu_i^0}{RT}$$

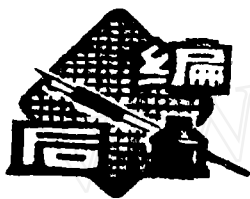
式中 $\Delta\mu_i^0$ —仅含i组分的晶体由 α 转变为 β 形式必须的自由能。例如钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 和正长石 KAlSi_3O_8 中Rb的分布,当 $\text{RbAlSi}_3\text{O}_8$ 具有结晶构造,且钠长石和正

长石的单位晶胞大小相当时, μ_i^{α} 和 μ_i^{β} 相当于一个克分子 $\text{RbAlSi}_3\text{O}_8$ 的自由能。由于 Rb 的离子半径与 Na 相比更接近 K, 故 $\Delta\mu_i^{\circ}$ 将为负。可以预料, 正长石中 Rb 的浓度将比钠长石中的浓度高。正长石与云母

当中 Rb 的分布, 决定于纯铷长石与铷云母自由能之差, 这与前述情况是类似的。

(未完待续)

杨伟忠译自: 《THE EARTH An introduction to physical geology》, 1970



当代地质学发展的一个重要特点, 就是化学、物理学、力学和数学等学科向地质学的大量渗透。无论是地质科学基础理论的发展, 还是方法、手段的研制, 都在很大程度上依赖于上述学科的最新成就。特别是作为地质科学一个分支的金属矿床学这个重要而复杂的领域, 更是经常接触到许多精密学科的知识。

热力学是研究各种自热效应的物理和化学现象的科学, 它对于阐明矿物、岩石和矿床形成的物理化学条件和地质条件, 为找矿和勘探工作提供理论依据, 是必不可少的。

为了使读者能够对热力学的基础知识有所了解, 本刊根据国外资料将分三期连载“热力学基础知识”。第二期将介绍水溶液和多相系统中的平衡; 第三期将介绍稳定性、动力学和不可逆反应。

(上接第88页)

含矿的岩浆岩岩墙可能侵入, 而早先沉积的矿质也可能发生部分变质和变形。

黄铁矿型矿床因是在地槽作用的早期形成, 所以随后受到后继火山活动、火山喷发、构造变形、花岗岩岩浆作用与区域变质作用的强烈影响。结果使这些矿床发生根本的蚀变, 掩蔽了它们的原生面貌。因此, 可以把黄铁矿型矿床在成因上分为三种: 火山

-沉积矿床; 火山-热液矿床; 包括前二者特征在内的综合矿床。

对组成黄铁矿型矿石、金属与硫的成分的物质来源的研究证明, 它们都是来自深部地幔的玄武岩类岩浆的内生衍生物。

龚昶行摘译自: 《Вестник Академии Наук СССР》, 1974, No.3, стр.21~27