热力学基础知识（三）

稳 定 性

弄清平衡与稳定之间的区别是重要的。

平衡是表述引起反应或转化的动力等于零时的条件。这个动力与附加于物系上的条件有关。如果物系的体积和熵不变，则实现反应的动力改变着物系的内能；P和T值不变时，动力改变着自由能，等等。若物系处于平衡，将不产生任何变化。

但平衡不一定都是稳定的。比如说，山顶上的一块圆石头，最初是不动的（处于平衡），但只需很小的推力，就足以使它滚到山下，因此说石头是处于不稳定的平衡。目前还没有一个稳定性的普遍准则，能够概括物系中能发生的所有可能的转化。物系相对于一个反应而言可能是稳定的，但相对于另一反应则不稳定。常温下，石英对于任何多型转化来说都是稳定的，但能够溶于氢氟酸，因而又是不稳定的。

弄清两种态的差别也是有益的：一种是与原始态差别无限小的态，另一种是与原始态差别较大的态。前者叫“接近态”。若是溶液，则接近态在成分上的差别可能是无限小的。处于熔点的晶体和熔浆则不是接近态，因为它们的熵、体积及其他参数的最终数值是不同的。

如果引起接近态和非接近态的任一搅动随着时间而继续发展，则我们说给定成分的物相是不稳定的。P和T不变时，这种说法意味着：一个相的自由能比与该相差别无限小的其他相的自由能要大。如果物相的自由能比任何接近态的自由能小，但比某些其他非接近相的自由能大，则称为介稳定相。如果物相的自由能小于任一其他可能相的自由能，则它是稳定的。石头在山顶上是不稳定的，在山脚下则稳定。山坡凹处的石头则处于介稳定状态，这是因为：如果移动无限小的距离，它将回到凹处的原来地方，但远距离移动时，它将离开凹处滚入山脚。例如，过冷却的液体是处于介稳定状态，这是因为：尽管它相对于接近态也是稳定的，但类似于生成物相或固相“胚胎”中心那样的搅动，就足以发生结晶。如果从数学概念出发，则为使稳定或介稳定态存在，必须在给定的P和T值下使自由能最小。在第一种情况下，最小值是绝对的，而第二种情况则是相对的或“局部的”。应当指出，稳定条件与外部联系有关。对于体积和能量固定的物系，稳定的必要条件是熵的最小值。为使单个物相相对于热搅动而稳定，就必须在体积不变时使比热为正。在相反的情况下，把热由A传到B的无限小的涨落，都引起B的冷却和A的增温，同时也就造成热由A向B的大量传导，其结果搅动将随时间而增长。对于机械稳定而言，必须使$(\partial V/\partial P)_T$值为负；相对于溶液成分而言，必须使$(\partial \mu_i/\partial x_i)_{PT}$值对于溶液的所有组分都为正；若不满足此条件，各种组分将在不同方向上扩散，而溶液则分解为两个或更多成分不同的相。不溶混性（如在正规溶液中）发生于这些条件已经不能满足的那种成分和温度之下。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

地表上特别是变质岩中的矿物和矿物组合，是处于介稳定状态。许多矿物相对于与大气的反应是不稳定的。

动 力 学

即便矿物和岩石是在平衡或接近于平衡的条件下生成的，但其中的许多矿物在它们现在产出的条件下并不处于平衡。磁铁矿Fe_3O_4这个分布很广的矿物，可与大气氧作用生成赤铁矿Fe_2O_3。金刚石相对于其密度较小的多型变体——石墨而言也是不稳定的，而硅线石可转变为蓝晶石。许多变质岩能回复到其变质前的形式。高温、高压矿物之所以能见于地表，仅仅是因为所有的反应都进行得非常缓慢。反应的结果，这些矿物转化为比较稳定的状态。地表的各种岩石，以及我们有可能研究的生成这些岩石的地质过程，都是由于发生得十分缓慢的反应而造成的。

反应速度 反应速度和任一转移速度（电导性、粘性流动、扩散作用等）一样，都与温度成指数关系，反应速度K可写成

$$K = K_0 e^{-E/RT}$$

式中，K和E为常数。由类似的方程式得出，$e^{-E/RT}$为决定粒子（分子、离子、电子等）数的玻尔兹曼乘数，这些粒子具有参加反应所需要的能量E；该能量称为活化能。在比较简单的扩散过程中，例如在离子固体中，扩散离子的活化能是离子应当具有的一种能量，目的是保留其晶架的原始位置并克服离子所造成的能量堤。当这个扩散离子很靠近周围离子时，直接包围该离子并推开它的那些离子就形成了能量堤。因此，反应速度将首先取决于离子、原子或分子数，它们在任一时间内都具有必要的过剩能量。其次，还取决于速度，以这个速度，这些受激的粒子才真正克服能量堤。这后一因素应当用kT/h来描述，k和h分别为玻尔兹曼和普朗克常数。此时反应速度可写为：

$$K = \frac{kT}{h} K^*$$

式中，K*表示受激离子的浓度。涉及绝对反应速度的艾林格理论是以下述认识为基础的，即K*和普通化学平衡一样，是由“活化自由能” ΔG^*决定的：

$$RT \ln K^* = -\Delta G^*$$

式中，ΔG^*为受激离子与晶格中处于平衡位置（或更普遍的情况是以其原始状态出现）的离子自由能的克分子值之差。

ΔG^*值可写作

$$\Delta G^* = \Delta E^* - T\Delta S^* + P\Delta V^*$$

式中ΔS^*和ΔV^*分别为活化熵和活化体积。因此，

$$K = \frac{kT}{h}\left(\exp -\frac{\Delta S^*}{R}\right)\left(\exp \frac{-\Delta E^*}{RT}\right) \times \left(\exp \frac{-P\Delta V^*}{RT}\right) \qquad (5-16)$$

ΔS^*的准确值并非任何时候都清楚。在扩散离子的情况下，该值可能相当于离子沿晶格移动所必须的补充平移自由度。若假设ΔS^*的符号与ΔS（反应本身的熵变化）一致，则方程式（5—16）可以说明，为什么在熵增高的方向上（如熔化或蒸发）比相反的方向（如结晶或冷凝）反应一般要快得多。

均匀物相 发生于单独均匀相中的化学反应（如在水溶液中）的速度，可写为

$$\frac{dc_a}{dt} = Kc_a^m c_b^n c_c^n \cdots\cdots,$$

式中，ca、cb、cc为不同化学物质的浓度；m和n为不大的数；K为“速度常数”，它与温度成指数关系并与溶剂的性质有关，其数值可由类似于方程式（5—16）的式子求得。

类似类型的方程，可描述借助溶液而发生的多相反应（包括几个相的反应）。例如，当文石$CaCO_3$ 100℃时由于在水溶液中溶解而转化为方解石$CaCO_3$，从中析出较稳定的方解石，此时可以确定，转化速度与溶液中Ca^{2+}和$(HCO_3)^-$离子的浓度成正比。

多相物系 有两个或更多的相参加的多

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

相反应，一般发生于几个单独的阶段。磁铁矿与氧作用时，生成赤铁矿的速度取决于：1）氧分子碰到表面的速度；2）O_2分子破裂的速度；3）表面上氧原子与铁原子结合的速度，它伴随着电子的交换；4）氧原子向内部扩散或Fe原子向表面扩散的速度。显然，总的反应速度决定于最慢的阶段的速度。

扩散 固体中的扩散作用，通常是以很小的速度为特征的过程。扩散速度由扩散系数D来描述，并由下式确定：

$$q_i = -D \text{ grad } a_i \qquad (5-17)$$

式中，q_i为单位时间内穿过单位表面的i型扩散粒子流，a_i为i组分的活度或其浓度，若i在介质中构成真溶液，则i经过介质而扩散。方程式中的负号说明，运移是从高活度区向低活度区进行的。D值为两个向量之比，主要决定于发生扩散的晶体方向的特点。D值一般与温度有关，其关系式是：

$$D = D_0 e^{-E/RT}$$

在硅酸盐矿物中发生扩散的情况下，活化能通常为20～100千卡/克分子或1.4～$7\cdot10^{-12}$尔格/原子（1～5eV）。活化能一般随扩散离子大小和电荷的增大而增高。在许多硅酸盐中，500～1000℃时扩散系数为10^{-20}～$10^{-6}cm^2\cdot c^{-1}$。因此，固体中的扩散是一个极缓慢的过程，在物质搬运几厘米远的情况下，很少注意到扩散作用。我们一般见到的是不足1毫米的环带状石榴石、斜长石等晶体，其中浓度梯度保存了数百万年。

新相产生中心的形成 新相形成时，比方说由饱和溶液通过沉淀形成新相，一定数量溶液物质的分子，能以相应的构形缔合并形成新相的胚胎。但由于表面张力的存在，以小颗粒（半径为r）形式存在的物质克分子的自由能，要超过集中于同一标本内的同量物质的自由能，超出的数值为$\Delta G\sigma = 2\sigma V/r$。式中，V为克分子体积。$2\sigma V$项一般为$10^{-4}$～$10^{-2}$卡·厘米/克分子。若r比方说等于$10^{-6}$厘米，$\Delta G\sigma$值将相当大。为形成胚胎，必须使母液过饱和；若不饱和，很小的核将以它们生成时的同一速度重新溶于溶液中（由于它有过剩的自由能）。

当溶解物相应数量的分子在短时间内偶然碰到一起时，就会形成胚胎；这种核心，只有它能够达到某一临界大小时，才能继续存在，此时它的重新离解的趋势将消失。此种临界群的形成，是一种很少见的现象，所以活性中心的产生是一个比较慢的过程。地表上不稳定多型变体（例如硅线石和方英石）的存在，可能是由于稳定形式胚胎的生成速度较慢所造成的。活性中心比较慢的形成过程，可能还保证了PT区内相的经常出现，这些相，相对于其他相是介稳定的。例如，SiO_2的高温形态——方石英，从溶液或胶体二氧化硅中生成的速度，比石英要快，即使在石英稳定的同一温度区也是如此。随后，方石英慢慢转化为石英。在实验室中这个转化常经过中间相——自然界中尚未发现的介稳定多型变体（二氧化硅K）而发生。

多型转化 除了所谓“混合”转化外，多相转化通常发生得比较慢。在混合转化过程中（例如石英的α—β转化），配位数不发生变化，只是键的长度与角度有不大的变化。在此过程中，没有扩散作用参与，而两相交界处的表面能量可能很小，生成胚胎没有任何困难。混合转化是可逆的，而且发生得很快。在某种意义上讲，类似的转化可以与晶体的“纯振荡”相提并论。

方解石—文石的转化，可能是地质人员最感兴趣的多型转化的一例。在典型的地表条件下，方解石稳定，而密度比方解石大的文石在0 °C、压力大于3.4千巴时才变得稳定（单变平衡曲线的斜率等于16.6巴/度）。在海洋沉积岩中常存在两种矿物形式，在两者当中都可能保存着海洋生物。在潮湿的沉积物中，除非在有生物隔膜阻碍的情况下（如介壳防止溶解的海洋生物的析出），文石很快转化为方解石。实验研究表明，在低压下，水溶液中很容易合成两种$CaCO_3$形式的任何一种；钙和CO_2浓度高倾向于生成方解石，而镁浓度高则趋向生成文石。在干

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

燥条件下，转化发生很慢，但约在400℃可以见到；在两种情况下都得以发现：文石的单晶中形成活性中心，然后是文石与新生成的方解石的界线慢慢分布到文石晶体的大部分。在此情况下，活化能约等于60千卡/克分子，这表明：一个相全部转化为另一相，在400℃时需几小时或几天；在200°C以下，此过程将延续几万年。

在某些变质岩中生成并保存着文石。根据矿物资料，这些岩石经受的压力约几千巴。这样大的压力，可能是由于产出深度造成的。我们再来设想（图6），含方解石的沉积物逐渐向下移动，并到达可能生成文石的深度。之后，喷出或剥蚀作用慢慢把这些保存着文石的岩石带到地表，而且我们能见到它。岩石上升的任一瞬间，都不会使它经受大大超过200°C的温度；在这个深度上方解石是稳定相。200°C的温度相当于6.7千巴的压力（点B）。由于岩石中1千巴的压力产生的深度约3.3公里，因此，随着深度的增加，温度的增高不会超过每公里（200/6.7）·3.3≈10°C。应当指出，研究动力学可以阐明热力和构造研究的真相。

不可逆过程

前面讲的主要是化学平衡条件。平衡的概念包括：对于给定的E和V应是最大值的熵的永恒性。因此，在物系中若发生伴随熵增长的不可逆过程，就谈不上平衡条件。有温度梯度存在时热的传导或有浓度梯度时的扩散作用，都是不可逆过程的例子。由研究平衡条件所得出的结论，在梯度（温度或浓度）不太大的情况下仍然是有益的。地热梯度约20度／公里，在实验室条件下10厘米高的容器上部和底部之间只相当于0.002°的温度差。尽管如此，地球范围内的不可逆过程仍可能是非常巨大的。

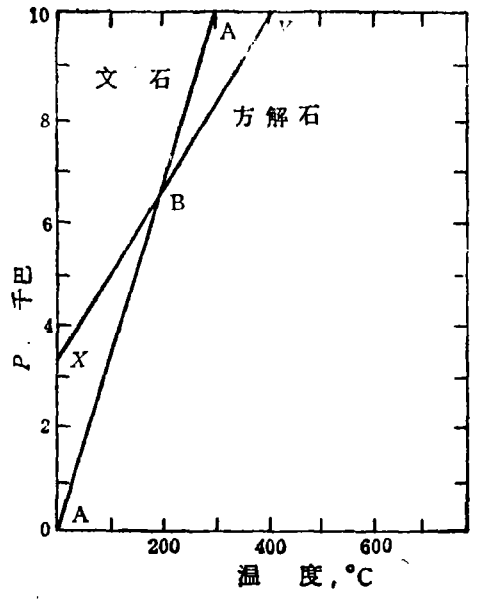

图6 方解石－文石系统的相图，图中表示出平衡曲线（XY）和相当于地壳温度梯度～10°c/公里的RT曲线

由经典的热力学得知，对于不可逆过程，$dS > dQ/T$。对于不存与周围介质热交换的绝热系统，$dS > 0$。这是一个不等式，它丝毫不说明dS的真实值，此外，该值为正并大于相当于平衡的最小值（dQ/T）。所以，为了研究不可逆过程，必须扩展热力学定律。可以提出一个有用的附助原则，其内容是：发生不可逆反应（如热的传导）的物系的稳定态将是这样一种态，在这种态下熵的增长具有最小值；该值与不容许物质转为平衡态的外部联系是一致的。

这里不涉及由上述和其他不可逆过程的热力学原则所得出的结论，只要强调一点就够了，即这些结论在许多情况下能够得出重要的地球化学结果，例如溶液中不变的温度梯度，在一般情况下导致浓度梯度，或相反。这个现象是作为索耳效应被人们所认识的；该效应在某种关系上可与由重力田引起的浓度梯度比较，只有一个因素是例外，即重力现象为平衡过程。此外，重力不混合保存质量的反应中的化学平衡，同时，在熵不保持的所有反应中，平衡是在温度的作用下发生混合。因此，无论是重力梯度还是温度梯度，都趋向于破坏成分的均一性，在相反的情况下该均一性将得以保存。顺便提一下，热的传导应用于化学工业的提纯过程，例如分离同位素或从热液中培育大型石英合成晶体。

索耳效应理论比较复杂，这里不准备详述，但要指出一点，即在处于稳定状态的二元溶液中，组分1的浓度c_1应服从下式：

$$[c_1(1-c_1)]^{-1}\mathrm{grad}c_1 = -s\mathrm{grad}T$$

式中，s为索耳系数，它与物料有关，也与溶液中的热扩散系数有关。索耳效应引起杜符反效应，据此，浓度梯度引起温度梯度。

（全文完）

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

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net