

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА P-V-T СВОЙСТВ ВЫСОКОБАРНЫХ ВОДЯНЫХ ЛЬДОВ

Дунаева А.Н., Анцышкин Д.В., Кусков О.Л. (ГЕОХИ РАН)

dunaeva@kmail.ru

Ключевые слова: вода, льды высокого давления, уравнения состояния водяных льдов

Во внешней части Солнечной системы вода и водяной лед являются важнейшими компонентами, определяющими внутреннее строение планет (Уран, Нептун), спутников планет-гигантов Юпитера и Сатурна (Европа, Ганимед, Каллисто, Титан, Энцелад), ледяных карликовых планет и астероидов, расположенных за орбитой Нептуна, а также комет [1].

Для анализа внутреннего строения и состава водосодержащих космических тел необходима детальная термодинамическая информация по образующимся в водно-ледяной системе фазам. В настоящей работе рассмотрены имеющиеся в литературе различные типы уравнений состояния, применяемые для описания P-V-T свойств кристаллических модификаций высокобарных водяных льдов.

На сегодняшний день, по-видимому, нет единой теоретической и термодинамической базы для определения универсальной формы уравнения состояния высокобарных льдов. Обзор имеющихся экспериментальных и теоретических работ показал, что чаще всего для описания P-V-T свойств льдов используются уравнения следующего вида:

1. Уравнение Birch-Murnaghan:

$$P = \frac{3}{2} K_{T^{\circ}} \left[\left(\frac{V_{\circ}}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_{\circ}}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 - \frac{3}{4} (4 - K'_{T^{\circ}}) \left[\left(\frac{V_{\circ}}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}, \text{ где}$$

V_{\circ} , T° - мольный объем при стандартном (нулевом) давлении 1 бар и стандартная температура, обычно равная 298 К;

$K_{T^{\circ}}$, $K'_{T^{\circ}}$ - изотермический модуль объемного сжатия при давлении 1 бар и его производная.

Для применения уравнения Birch-Murnaghan в области температур, отличных от стандартной, необходимо определить зависимости $K_{T^{\circ}}(T)$ и $V_{\circ}(T)$ по уравнениям:

$$K_{T^{\circ}}(T) = K_{T^{\circ}}(T^{\circ}) + \left(\frac{\partial K_{T^{\circ}}}{\partial T} \right)_P (T - T^{\circ}),$$

$$V_{\circ}(T) = V_{\circ}(T^{\circ}) \exp \int_{T^{\circ}}^T \alpha(T) dT, \text{ где}$$

$\alpha(T)$ - термический коэффициент объемного расширения: $\alpha(T) = 1/V_{\circ} (\partial V_{\circ} / \partial T)_P$.

2. Уравнение Vinet, параметры которого аналогичны параметрам, используемым в предыдущем уравнении:

$$P = \frac{3K_{T^{\circ}}(1-x)}{x^2} \exp \left[\frac{3}{2} (K_{T^{\circ}} - 1)(1-x) \right], \text{ где } x = \left(\frac{V}{V_{\circ}} \right)^{1/3}.$$

3. Фундаментальные уравнения состояния на основе многопараметрических функционалов свободных энергий Гельмгольца $F(\rho, T)$ и Гиббса $G(P, T)$, где независимыми переменными являются температура T и соответственно плотность ρ и давление P .

4. Полуэмпирические уравнения состояния в форме $V_i = V_i(T, P)$.

Анализ приведенных выше типов УРС позволяет заметить, что использование уравнений Birch-Murnaghan и Vinet в изменяющихся T-P условиях предполагает знание величины сжимаемости и термического расширения кристаллических полиморфов водяных льдов. Такая информация может быть получена экспериментально, однако на данный момент для большинства разновидностей льдов H_2O надежные экспериментальные данные по указанным коэффициен-

там отсутствуют, что существенно затрудняет использование уравнений данного типа в широком диапазоне температур и давлений.

В то же время уравнения состояния двух последних типов, в большинстве случаев применяемые в явном виде, могут быть использованы во всей области устойчивости соответствующих кристаллических фаз, что делает их наиболее удобными при проведении термодинамических расчетов. Поэтому именно эти УРС были в дальнейшем рассмотрены в данной работе.

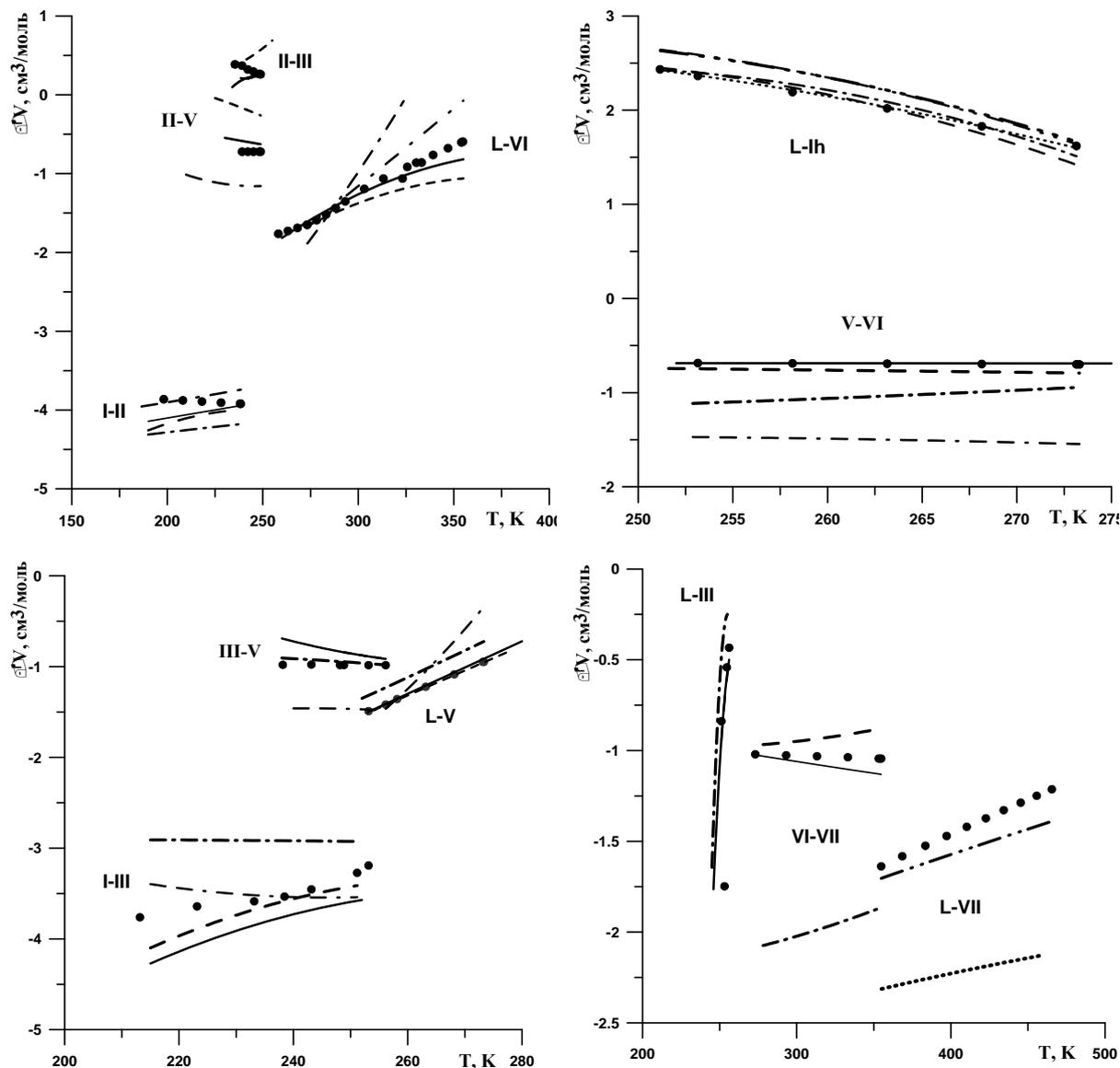


Рис. 1. - Изменение P-V-T свойств водяных льдов на линиях фазовых переходов.

Точки – экспериментальные данные [2],

линии – расчет по уравнениям состояния льдов I, II, III, V, VI, VII [3-10] и воды [11]:

Кривые плавления: —●●●— [3], —●●— [4], — — [5], ——— [6], ●●●● [7], —●— [8], —●— [9].

Фазовые границы между полиморфами льдов:

льды I-II: ——— [3, 10], —●— [3, 5], — — [5], ———●— [9];

льды I-III: — — [5], ——— [3, 6], —●— [8], ———●— [9];

льды II-III, II-V: ——— [6, 10], — — [5], ———●— [9];

льды III-V: ——— [6], —●— [8], ———●— [9];

льды V-VI: — — [5], ——— [6], —●— [8], ———●— [9];

льды VI-VII: — — [4, 5], ——— [4, 6], —●— [4, 8], ———●— [4, 9].

На рис. 1 показано как различными уравнениями состояния описывается изменение P-V-T свойств кристаллических льдов и жидкой воды на линиях фазовых переходов в водно-ледяной системе. При расчетах использовались уравнения состояния, опубликованные в следующих

экспериментальных и теоретических работах: [11, 3, 4, 10] – УРС воды и соответственно льдов Ih, II, VII, [5, 9] – УРС льдов Ih, II, III, V, VI, [6] – УРС льдов III, V, VI, [7] – льдов Ih, II, III, V-VII, [8] – льдов I, III, V, VI. Экспериментальные данные по изменению величины мольных объемов при фазовых переходах были взяты из работы [2].

Результаты проведенных расчетов показывают, что уравнения состояния, предложенные в работе [7], достоверно описывают только P-V-T свойства льда Ih, приводя в случае остальных льдов к очень большой погрешности (поэтому льды II, III, V, VI, рассчитанные по этим УРС на рис. 1 не показаны).

Уравнения состояния льдов I, II, III, V, VI из работ [8, 9] хорошо воспроизводят экспериментальные кривые плавления льдов в рамках предложенных в работах моделях H₂O. Однако их использование в сочетании с другими УРС, а также применение при описании твердофазовых переходов между различными формами водяных льдов, не всегда дают удовлетворительный результат.

Наилучшим образом оказались согласованы с результатами экспериментов следующие УРС: для льдов Ih, II и VII – работы [3, 10, 4] соответственно, для льдов III, V, VI – работа [6]. Таким образом, можно заключить, что именно эти уравнения целесообразно использовать при описании P-V-T свойств кристаллических льдов H₂O.

Перечисленные уравнения состояния были в дальнейшем использованы для получения значений термодинамических функций фазовых переходов между кристаллическими льдами и водой, а также при расчете важнейших термодинамических характеристик (стандартных свободных энергий образования, энтропии, энтальпии) высокобарных льдов H₂O.

Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-05-64308), а также программ Президиума РАН № 9 и 18

Литература

1. Кусков О.Л., Дорофеева В.А., Кронрод В.А., Макалкин А.Б. Системы Юпитера и Сатурна: Формирование, состав и внутреннее строение крупных спутников / М.: Изд-во ЛКИ, 2009. 576с.
2. Савельев Б.А. Физика, химия и строение природных льдов и мерзлых пород // М.: Изд-во МГУ. 1971. 508с.
3. Feistel R., Wagner W. A New Equation of State for H₂O Ice Ih // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. V.35. P.1021.
4. Fei Y., Mao H.-K., Hemley R. J. Thermal expansivity, bulk modulus, and melting curve of H₂O-ice VII to 20 GPa // J. Chem. Phys. 1993. V. 99(7). P.5369.
5. Tchijov V., Keller J., Rodri'guez-Romo S., Nagornov O. Kinetics of Phase Transitions Induced by Shock-Wave Loading in Ice // J. Phys. Chem. B 1997. V. 101. P.6215.
6. Чижов В.Е. О термодинамических свойствах и термических уравнениях состояния фаз льда высокого давления // ПМТФ. 1993. №2. С.113.
7. Lupo M.J., Lewis J.S. Mass-Radius Relationships in Icy Satellites // Icarus, 1979, V. 40. P.157.
8. Choukroun M., Grasse O. Thermodynamic model for water and high-pressure ices up to 2.2 GPa and down to the metastable domain // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. P.124506.
9. Noya E.G., Menduiña C., Aragonés J.L., Vega C. Equation of State, Thermal Expansion Coefficient, and Isothermal Compressibility for Ices Ih, II, III, V, and VI, as Obtained from Computer Simulation // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111(43). P.15877.
10. Leon G.C., Rodriguez R.S., Tchijov V. Thermodynamics of high-pressure ice polymorphs: ice II // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2002. V. 63(5). P.843.
11. Wagner W., Pruss A. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use // J. Phys. Chem. 2002. V. 31. P. 387.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/planet-12.pdf

Опубликовано 1 сентября 2009 г.

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна