

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ВОДЯНЫХ ЛЬДОВ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**Анцышкин Д.В., Дунаева А.Н., Кусков О.Л. (ГЕОХИ РАН)***dmitry.antsyshkin@gmail.com*

Ключевые слова: вода, льды высокого давления, фазовые кривые, свободная энергия Гиббса, энтальпия, энтропия

Для моделирования фазового состава крупных ледяных спутников планет-гигантов Солнечной системы (Европы, Ганимеда, Каллисто, Титана, Тритона), а также других космических объектов, содержащих водяные льды, необходима полная термодинамическая информация по кристаллическим фазам H_2O , устойчивым при давлениях в недрах рассматриваемых космических тел [1].

В работе производится расчёт значений основных термодинамических потенциалов большинства кристаллических форм водяных льдов – Ih, II, III, V, VI и VII, а именно их стандартных свободных энергий Гиббса, стандартных энтальпии и энтропии.

В качестве исходной информации использовались опубликованные экспериментальные данные по фазовым переходам в водно-ледяной системе, уравнения состояния воды и перечисленных льдов, справочные данные по теплоёмкости воды и простых веществ O_2 и H_2 .

Расчет производился из условия равенства свободных энергий сосуществующих фаз на линии равновесия:

$$\Delta G_1^0(T) + \int_1^P V_1 dP = \Delta G_2^0(T) + \int_1^P V_2 dP,$$

где ΔG_i^0 – изменение свободной энергии i -той фазы при стандартном или «нулевом» давлении (1 бар), V_i – мольный объем i -той фазы, i – индивидуальная фаза 1 или 2.

Зная ΔG^0 для одной фазы, можно численно рассчитать значения ΔG^0 для любой соседней фазы вдоль их общей границы, если известны уравнения состояния обеих фаз и уравнение кривой фазового перехода $T=T(P)$.

В расчётах использовались имеющиеся в литературе уравнения состояния воды и льдов [4-8] и экспериментальные данные по фазовым границам. Экспериментальные точки были аппроксимированы многочленом $T(P) = a + b \cdot P + c \cdot P^{0.5} + d \cdot \ln(P) + e \cdot P^{-1}$, коэффициенты которого приведены в табл. 1 (T – К, P – бар). Полученные кривые фазовых переходов отображены на рис. 1.

Таблица 1

Коэффициенты кривых фазовых переходов

	a	b	c	d	e
L - Ih	273.0159	-0.0132	-0.1577	0.1516	0
L - III	10.277	0.0265	50.1624	0.5868	-4.3288
L - V	5.0321	-0.0004	30.9482	1.0018	0
L - VI	4.2804	-0.0013	21.8756	1.0018	1.0785
L - VII	-1355.42	0.0018	167.0609	-0.6633	0
L - X	0.2524	0.0019	0.2795	0.5	1.1675
Ih - II	0.2569	0.1026	0.2931	0.5	0.3789
Ih - III	18.9177	-0.3447	124.452	0.5709	0
II - III	1.2629	-0.0673	2.8096	1.0002	7.7816
II - V	6.6088	-0.028	36.2934	0.0086	0.7358
II - VI	1.0231	-0.3688	6.2306	0.501	30.7367
III - V	0.7846	0.1647	-0.5408	0.9999	-5.3526
V - VI	0.1181	0.4754	-5.8193	0.9997	-33.7273
VI - VII	-47.8507	0	-389.006	0.9932	28.8539
VI - VIII	-8.2483	0.0518	-81.5196	0.9991	0
VII - VIII	696.858	-0.0009	-52.7565	1.4191	0.8696
VII - X	28.3439	-0.007	331.927	1.0001	0

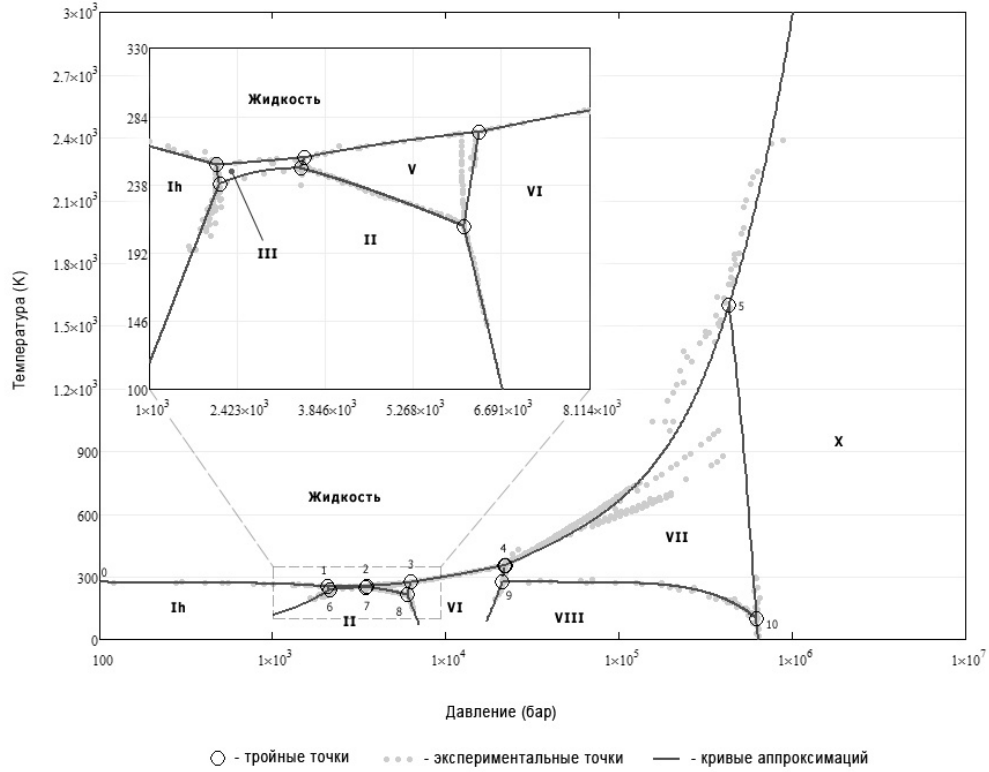


Рис.1. Экспериментальные данные по фазовым переходам и аппроксимирующие их кривые

ΔG^0 льдов VII, VI, V, II, III и Ih были последовательно получены, отталкиваясь от ΔG^0 воды, которое было рассчитано на основе справочных данных по термодинамическим характеристикам воды, O_2 , H_2 [2] согласно процедуре, предложенной в работе [3]:

$$\Delta G_L^0(T) = -288348.16 + 243.0913T - 10.6676T \ln(T) - 0.02113T^2 - 378756T^{-1}.$$

Зная ΔG^0 воды, можно далее рассчитать функциональную зависимость изменения стандартной свободной энергии льда VII от температуры, численно рассчитав значения ΔG_{VII}^0 в нескольких точках на кривой плавления льда VII:

$$(\Delta G_{VII}^0)_i = \Delta G_L^0(T_i) + \int_1^{P_i} V_L(T_i, P) dP - \int_1^{P_i} V_{VII}(T_i, P) dP,$$

и построив аппроксимацию $\Delta G_{VII}^0(T)$ многочленом. Аналогично осуществляется последовательное построение ΔG^0 льдов VI, V, II, III и Ih. Коэффициенты полученных в результате этого многочленов $\Delta G^0(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^{0.5} + d \cdot \ln(T)$ приведены в табл. 2.

Стандартные энтальпию ΔH^0 и энтропию S^0 льдов VII и VI можно получить из рассчитанных значений $\Delta G^0(T)$ по формулам:

$$\Delta S_i^0 = - \left(\frac{\partial \Delta G_i^0}{\partial T} \right)_P, \quad \Delta H_i^0 = \Delta G_i^0 + T \Delta S_i^0, \quad I = VII, VI, V, II, III, Ih.$$

Получаемые при этом значения приведены в табл. 2. Полученные данные можно использовать при расчётах фазовых равновесий и фазового состава систем, включающих воду и льды высокого давления, до 25 кбар.

Таблица 2

Рассчитанные значения свободных энергий, энтропии и энтальпии льдов

Лёд	ΔG° (Дж/моль)				ΔH° (кДж/моль)	S° (Дж/моль·К)
	a	b	c	d		
Ih	-3.172×10^5	322.14	-6.512×10^3	1.704×10^4	-293.4	42.517
II	-2.865×10^5	237.946	-1.968×10^3	2.422×10^3	-292.1	44.163
III	-2.613×10^5	298.697	-3.68×10^3	0	-293.1	41.109
V	-2.833×10^5	213.276	-913.527	0	-291.2	46.432
VI	-2.829×10^5	213.88	-920.748	0	-290.9	46.037
VII	-1.825×10^5	45.8	9.811×10^3	-4.081×10^4	-289.5	40.25

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. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин // М.: Атомиздат. 1971. 239с.
3. Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов // М.: Изд-во МГУ. 1992. 256с.
4. 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. 387-535.
5. Feistel R., Wagner W. A New Equation of State for H₂O Ice Ih // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. V. 35. P. 1021.
6. Leon C.G., Romo S.R., Tchijov V. Thermodynamics of high-pressure ice polymorphs: ice II // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2002. V. 63. P. 843-851.
7. Чижов В.Е. О термодинамических свойствах и термических уравнениях состояния фаз льда высокого давления // ПМТФ. 1993. №2, С. 113.
8. 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. 5369-5373.

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-6.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