

Термодинамическая база данных для компьютерного моделирования задач космохимии и сравнительной планетологии: теплоемкость минералов

В. А. Дорофеева^{1,2}, И. В. Мухина², И. Л. Ходаковский^{1,2}

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

²Международный университет природы, общества и человека «Дубна»

musha08@mail.ru

В рамках развития объединенной базы термодинамических данных [Ходаковский и др., 2006], на основе разрозненной экспериментальной информации, проведено определение коэффициентов простого полуэмпирического уравнения температурной зависимости теплоемкости, предложенного Ходаковским [Ходаковский, 2012] для ряда минералов.

Ключевые слова: термодинамика, моделирование, космохимия, теплоемкость минералов

Ссылка: Дорофеева, В.А., И.В. Мухина, И.Л. Ходаковский (2012), Термодинамическая база данных для компьютерного моделирования задач космохимии и сравнительной планетологии: теплоемкость минералов. *Вестник ОНЗ РАН, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG*

Для термодинамического моделирования процессов эволюции вещества Солнечной системы в зонах образования астероидов, комет, планет-гигантов и их ледяных спутников, а также химических реакций, определяющих минералогический состав пород поверхности Марса и Венеры, необходимо аналитическое описание термодинамических свойств соответствующих фаз при температурах как ниже, так и выше 25 °С.

Нашей долговременной целью является создание современной базы термодинамических данных для газообразных и конденсированных соединений, которую можно использовать для компьютерного моделирования задач космохимии и сравнительной планетологии, охватывающих широкий интервал температур.

В настоящее время, насколько нам известно, существует лишь одна подобного рода проблемно-ориентированная база термодинамических данных «GRAINS» создана М.И. Петаевым (Гарвардский университет, США) для физико-химического анализа процессов конденсации газовой фазы допланетного облака и ее описание дано в работе (Petaev, 2009). База данных «GRAINS» включает термодинамическую информацию для 242 газообразных и 520 конденсированных фаз 33-х химических элементов.

Предусматривается, что создаваемая нами база термодинамических данных будет содержать не только данные для высокотемпературных конденсированных фаз, но и для веществ устойчивых только при температурах ниже 298.15 К. Это позволит эффективно проводить компьютерное моделирование физико-химических процессов, определяющих:

- образование конденсированных фаз при остывании газопылевого вещества протопланетного околосолнечного диска;
- равновесия между газами атмосферы и породами поверхности для планет земной группы (в первую очередь для Венеры, а также Марса в интервале температур на полюсах до экваториальных);
- реакции, протекающие в условиях подледных резервуаров жидкой воды при ее взаимодействии с силикатными породами. Такие резервуары с большой вероятностью существуют на Европе (спутник Юпитера), на Титане и Энцеладе (спутники Сатурна);
- состав планетезималей и протопланетных тел, как в зоне земных планет, так и в зоне образования планет-гигантов и их спутников.

ДОРОФЕЕВА И ДР.: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ БАЗА ДАННЫХ

В рамках развития объединенной базы термодинамических данных (Ходаковский и др. 2006), на основе регулярного мониторинга нескольких десятков научных журналов создана непрерывно пополняемая до сегодняшнего дня база библиографической информации для более 4500 химических систем. Накопленные численные данные по теплоемкости минералов, их мольным объемам (V_T), объемным коэффициентам термического расширения (α), изотермическим модулям сжатия (K_T) позволили провести расчеты коэффициентов в простом полуэмпирическом уравнении температурной зависимости теплоемкости при постоянном давлении (C_p), которое было предложено в работе (Ходаковский, 2012):

$$C_p = Rn[kL_D + (3 - k)L_E] + \alpha_T^2 V_T K_T T, \quad (1)$$

где $L_D = [1 - 1/(1 + bT^3)]$, $L_E = [1 - 1/(1 + cT^2)]$, R – газовая постоянная, n – число атомов в молекуле, α_T – объемный коэффициент термического расширения, K_T – изотермический модуль сжатия, V_T – объем одного грамм-моля вещества, T – температура, b , c и k , – эмпирические коэффициенты.

При этом, эмпирический параметр k в уравнении (1) изменяется в пределах от 3 до 0, и его температурная зависимость может быть представлена уравнением: $k = 9/(9 + xT^2)^{1/2}$, где x – подгоночный параметр для каждого конкретного вещества. Так как при $T \rightarrow 0$ $\alpha_T \rightarrow 0$, то $C_p \approx C_V$ и $k \rightarrow 3$. Таким образом, при $T < 10$ К становится значимым первый член в квадратных скобках уравнения (1), который отражает вклад в теплоемкость, описываемый теорией Дебая ($C_V = AT^3$). При $T > 10 - 40$ К становится значительным вклад в теплоемкость описываемый теорией Эйнштейна. С помощью $k(T)$ регулируются относительные величины обоих вкладов в значение теплоемкости, меняющиеся при изменении температуры.

Уравнение температурной зависимости объемного коэффициента термического расширения, предложенное в работе (Ходаковский, 2012):

$$\alpha_T = a [1 - 1/(1 + BT^2)] \quad (2)$$

где a и B , – эмпирические коэффициенты, T – температура, приводит к уравнению температурной зависимости V_T :

$$V_T = V_{298.15} \cdot \exp\left(\int_{298.15}^T a \left(1 - \frac{1}{1 + BT^2}\right) dT\right) = a((T - 298.15) - \frac{1}{\sqrt{B}} \arctg(\sqrt{BT}) + \frac{1}{\sqrt{B}} \arctg(\sqrt{B} \cdot 298.15)) \quad (3),$$

где V_T – объем одного грамм-моля вещества T_r – базисная температура (298.15 К, либо температура плавления или температура фазового перехода).

В первом приближении температурная зависимость K_T : может быть выражена уравнением:

$$K_T = A' + B' \cdot T \quad (4)$$

где T – температура, A' и B' – эмпирические коэффициенты.

Авторами настоящей работы был разработан алгоритм и программа, которая позволяет производить расчеты эмпирических коэффициентов в приведенных выше уравнениях температурной зависимости теплоемкостей (C_V и C_p), объемных коэффициентов термического расширения минералов (α_T) и V_T , а также изотермических модулей сжатия (K_T) в широком интервале температур. Ее входными параметрами являются экспериментальные значения $C_p(T)$, $V(T)$, $K_T(T)$ и $\alpha(T)$, а критерием – нахождение такого набора значений коэффициентов уравнения (1), при котором удовлетворяется условие минимума суммы относительных отклонений рассчитанных значений C_p от экспериментальных.

Вычисления проводились таким образом, чтобы они максимально отвечали ограничениям, которые накладывают теоретические соотношения. Так, коэффициенты b в уравнении (1) в пределах указанных погрешностей соответствуют коэффициентам $a = A/3Rn$, вычисленных для разных веществ по уравнению Дебая: $C_p \approx C_V = AT^3$ (табл. 1). В этом случае, возможно, использовать данные уравнения не только для интерполяции результатов экспериментальных измерений, но и проводить обоснованную экстраполяцию в неизученные области температур (чаще более высоких относительно 298.15 К).

Методологической особенностью расчетов эмпирических коэффициентов является фиксирование всех значений термофизических свойств вещества при стандартной температуре (298.15 К) либо при температуре плавления (T_m) или температуре его фазового перехода при $T <$

ДОРОФЕЕВА И ДР.: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ БАЗА ДАННЫХ

298.15 К. Тем самым достигается согласование с данными, приведенными в фундаментальных термодинамических справочниках.

Таблица 1. Значения коэффициентов a , b , a° и B для ряда веществ

Вещество, ссылка	Интервал определения, К	A	b	a°	B
SiO ₂ , стишовит [Akaogi, 2011]	2.35–45.95	$(5.4 \pm 0.9) \cdot 10^{-8}$	$(5.4 \pm 0.9) \cdot 10^{-8}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$(3.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$
Al ₂ O ₃ , корунд [Archer, 1993]	10–30	$(7.6 \pm 0.7) \cdot 10^{-8}$	$(7.6 \pm 0.7) \cdot 10^{-8}$	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$(1.3 \pm 0.9) \cdot 10^{-6}$
MgO, периклаз [Giauque, 1937]	20.34–48.3	$(1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$(1.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$1.04 \cdot 10^{-5}$	$(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$
NaCl, [Archer, 1992]	2.951–9.33	$(2.50 \pm 0.06) \cdot 10^{-6}$	$(2.51 \pm 0.06) \cdot 10^{-6}$		
CaSO ₄	8.65–20.56	$(7.1 \pm 1.4) \cdot 10^{-7}$	$(7.1 \pm 1.4) \cdot 10^{-7}$		
α -Mg ₂ SiO ₄ форстерит [Robie, 1982]	1.86–40.27	$(1.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-7}$	$(1.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$	$4.2 \cdot 10^{-5}$	$(1.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-10}$
Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃ гроссуляр [Haselton, 1980]	11.45–18.89	$(1.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-7}$	$(1.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-7}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$(1.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$

Как видно из Рис. 1, 2 и 3, полученные уравнения с приемлемой точностью описывает соответствующие экспериментальные данные по теплоемкости и другим термофизическим свойствам рассмотренных веществ. Например, для Al₂O₃(к, корунд) в интервале температур 0–100 К относительная погрешность описания экспериментальных измерений C_p составляет 11 %, в интервале 100–200 К – 1.1 %, а в интервале 200–300 К – 0.5 %.

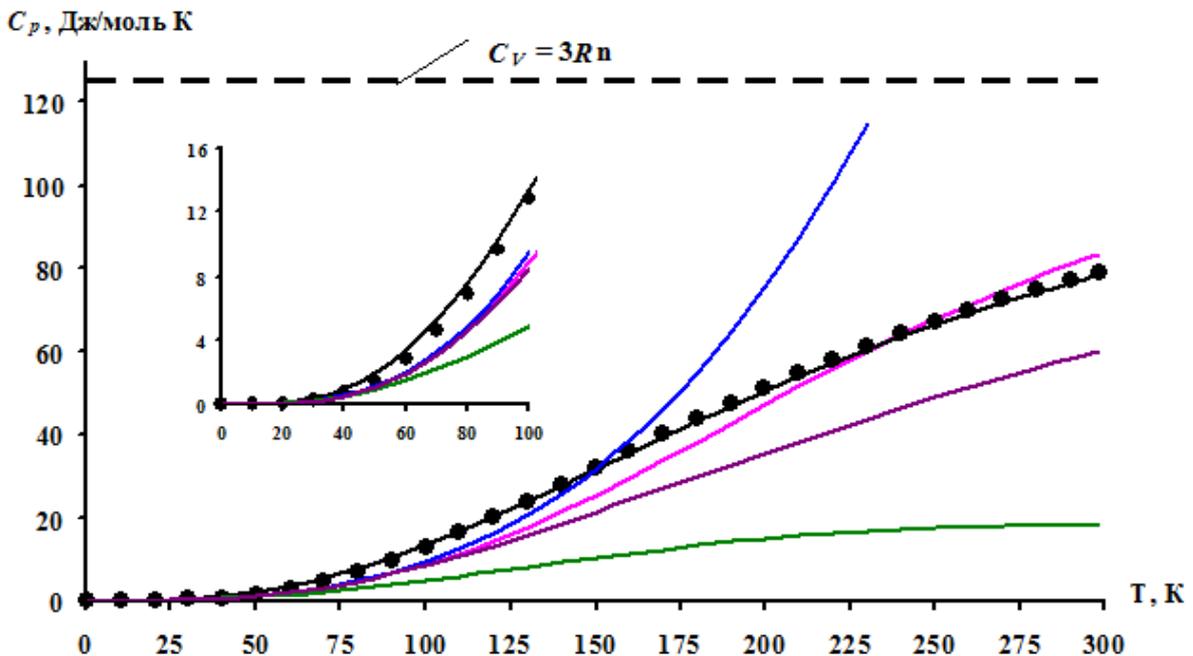


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости Al₂O₃(к, корунд)

- – экспериментальные данные для C_p [Archer, 1993]. Расчетные данные: — уравнение (1),
- уравнение Дебая: $C_V = AT^3$, — уравнение $C_V = 3Rn[1 - 1/(1 + bT^3)]$,
- вклад члена $Rn \cdot k \cdot L_D$ в уравнении (1). — - вклад члена $Rn \cdot (3-k) \cdot L_E$ в уравнении (1);

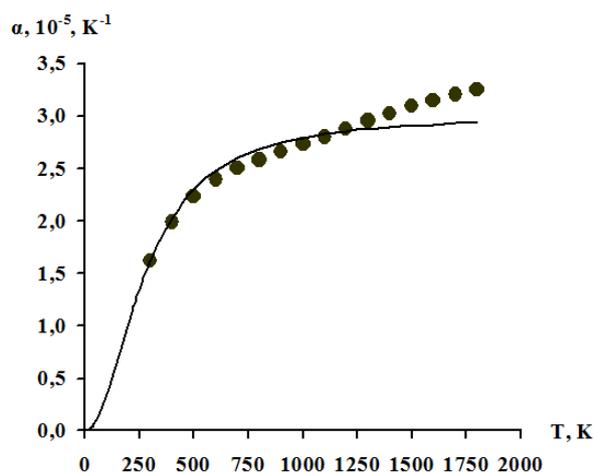


Рис. 2. Температурная зависимость α_T для Al_2O_3 ● — экспериментальные данные [White, et al., 1983]; — уравнение (2)

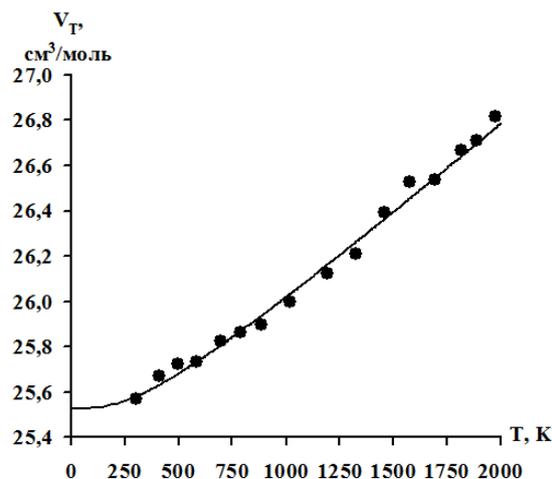


Рис. 3. Температурная зависимость V_T для Al_2O_3 ● — экспериментальные данные [Fiquet, et al., 1999]; — уравнение (3)

Работа выполнена при частичной поддержке Программы Президиума РАН № 22 и гранта РФФИ № 11-05-01034.

Литература

Ходаковский, И. Л. и др. (2006). Основные требования к объединенной термодинамической базе данных в ИНТЕРНЕТе, *Вестник ОГГТГН РАН*, № 1 (24).

Ходаковский, И. Л. (2012). О новых полуэмпирических уравнениях температурной зависимости теплоемкости и объемного коэффициента термического расширения минералов, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, (doi:)

Akaogi, M. (2011). Thermodynamic properties of stishovite by low-temperature heat capacity measurements and the coesite-stishovite transition boundary, *American Mineralogist*, vol. 96, pp. 1325–1330.

Archer, D. (1992). Thermodynamic properties of the $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ system, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 21, № 1, pp. 1–21.

Archer, D. G. (1993). Thermodynamic properties of synthetic sapphire ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), standard reference material 720 and the effect of temperature-scale differences on thermodynamic properties, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 22, № 6, pp. 1441–1453.

Fiquet, G., et al., (1999). High-temperature thermal expansion of lime, periclase, corundum and spinel, *Phys Chem Minerals*, Vol. 27, pp. 103–111.

Giauqueo W. F. (1937). Pressure and Calorimetric Heat of the Reaction $\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$. The Heat Capacities of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, and MgO from 20 to 300 K, *J. Phys. Chem.*, vol. 59, pp. 561–569.

Haselton, H. T. (1980). Low-temperature heat capacities of synthetic pyrope, grossular, and pyrope₆₀ grossular₄₀, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 44, pp. 701–709.

Petaev, M. I. (2009). The GRAINS thermodynamic and kinetic code for modeling nebular condensation, *CALPHAD*, vol. 33, N 2, pp. 317–327.

Robie, R. A. (1982). Heat capacities and entropies of Mg_2SiO_4 , Mn_2SiO_4 , and Co_2SiO_4 between 5 and 380 K, *Amer. Mineral.*, vol. 67, pp. 470–482.

White, G. K., R. B. Roberts, (1983). Thermal expansion of reference materials: tungsten and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, *High Temperature-High Pressure*, vol. 15, pp. 321–328.