

Уравнения температурной зависимости теплоемкости льда воды и некоторых клатратов, образующихся в системе Н–О–С–N–Ar–Kr–Xe при низких температурах и давлениях

В.А. Дорофеева^{1,2}, О.В. Вагина²

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

²Международный университет природы, общества и человека «Дубна»

dorofeeva@geokhi.ru

Для изучения фазовых равновесий в системе Н–О–С–N–Ar–Kr–Xe в условиях низких температур ($T < 100\text{K}$) и давлений ($P < 10^{-6}$ бар) были получены коэффициенты полуэмпирического уравнения температурной зависимости $C_p(T)$, предложенного И.Л. Ходаковским, для льда, $\text{CO}_2(\text{к})$ и $\text{NH}_4\text{OH}(\text{к})$.

Ключевые слова: космохимия, моделирование, термодинамика, теплоемкость, лед, клатратные гидраты

Ссылка: Дорофеева, В.А., О.В. Вагина (2012), Уравнения температурной зависимости теплоемкости льда воды и некоторых клатратов, образующихся в системе Н–О–С–N–Ar–Kr–Xe при низких температурах и давлениях. *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG

Происхождение летучих на регулярных спутниках Сатурна Титане и Энцеладе – одна из важнейших проблем современной космохимии. В ходе космической миссии «Cassini» было установлено, что основными компонентами атмосферы Титана являются азот и метан, а в водных плюмах Энцелада в значительных количествах присутствуют NH_3 , N_2 , CH_4 , CO и CO_2 . Однако до сих пор не ясно их происхождение – были ли это первичные газы околосолнечного протопланетного диска (небулы), аккумулярованные ледяными планетезималями, образовавшимися в зоне питания Сатурна, или часть из них образовались уже в недрах спутников в процессе их эволюции. Модельная реконструкция аккумуляции летучих из газовой фазы небулы требует надежной взаимосогласованной термодинамической информации для всех потенциально возможных компонентов системы Н–О–С–N–Ar–Kr–Xe, включая их конденсированные фазы, кристаллогидраты и клатратные гидраты, образующихся в системе солнечного состава при низких температурах ($T < 100\text{K}$) и давлениях ($P < 10^{-6}$ бар).

Однако термодинамическая информация для ряда конденсированных и твердых фаз, а также клатратных гидратов в рассматриваемых P – T условиях является неполной. Это обусловлено тем, что в условиях Земли образование таких фаз связано с гораздо более высокими давлениями и температурами, нежели в условиях небулы, например, образование клатратного гидрата метана в морских глубинах.

Кроме того необходимая экспериментальная информация является разрозненной и часто трудно доступной. К сожалению, до настоящего времени не существуют справочников, в которых были бы приведены результаты экспериментальных измерений и рекомендуемые значения калорических и термоупругих свойств веществ для интервала температур от 0 до 273 К.

Для получения функциональных зависимостей термодинамических свойств химических компонентов, потенциально образующихся в системе заданного элементного состава, от температуры необходимо располагать уравнениями температурной зависимости теплоемкости этих компонентов: $C_p = C_p(T)$.

В таблице 1 представлены результаты поиска экспериментальных данных по измерениям теплоемкости для некоторых веществ, а также температурный интервал, в котором эти измерения проходили.

ДОРОФЕЕВА И ДР.: УРАВНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ

Таблица 1. Экспериментальные данные измерений теплоемкости для рассматриваемых веществ

Вещество	T (K) для C_p	Лит.источник
Kr	0.4–12	[<i>Finegold et. al, u др, 1969</i>]
Xe		
H ₂ O(к)	0.5-38 40–273.15	[<i>Smith et. al, 2007</i>] [<i>Giauque et. al, 1936</i>] [<i>Глушко и др, 1978</i>]
CO(к)	0.8–4.2	[<i>Burford et. al, 1969</i>]
CO ₂ (к)	2–20 15–195	[<i>Manzhelii et. al, 1971</i>] [<i>Giauque et. al, 1937</i>]
CH ₄ (к)	0.4–28	[<i>Vogt et. al, 1976</i>]
Kr·5.66H ₂ O(к)	7–115 85–270	[<i>Handa et. al, 1989</i>] [<i>Handa et. al, 1986</i>]
Xe·6.176H ₂ O(к)	7–160 85–270	
CH ₄ ·5.75H ₂ O(к)	85–270	[<i>Handa et. al, 1986</i>]
NH ₄ OH(к)	15–300	[<i>Chan et. al, 1964</i>]
NH ₃ ·2H ₂ O(к)	15–300	[<i>Chan et. al, 1964</i>]

Для аналитического описания зависимости $C_p(T)$ было использовано полуэмпирическое уравнение температурной зависимости теплоемкости, предложенное Ходаковским [*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.

Температурная зависимость эмпирического параметра k , который изменяется в пределах от 3 до 0, может быть представлена уравнением: $k = 9/(9 + xT^2)^{1/2}$. При $T \rightarrow 0$ $k \rightarrow 3$, таким образом, в уравнении (1) значимым становится первый член в квадратных скобках, отражающий 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.

Для расчета разницы между $C_p - \alpha_T^2 V_T K_T = C_V$ на сегодняшний день, в первом приближении, значения α_T , V_T и K_T используются при стандартной температуре, которая в случае рассматриваемых кристаллических соединений численно равна точке плавления льда. Используя уравнение (1) были проведены расчеты для льда, CO₂(к) и NH₄OH(к), которые представлены в табл. 2.

К сожалению, на данном этапе нам не удалось найти в литературе данных по α_T , V_T и K_T для NH₄OH(к), связи с этим, на первом этапе работы мы приняли условие их равенства нулю и положили $C_p = C_V$.

На рис. 1 и 2 показаны результаты аппроксимации экспериментальных данных для CO₂(к) (рис.1) и для H₂O(к) (рис. 2), а также изменение с температурой значения вкладов.

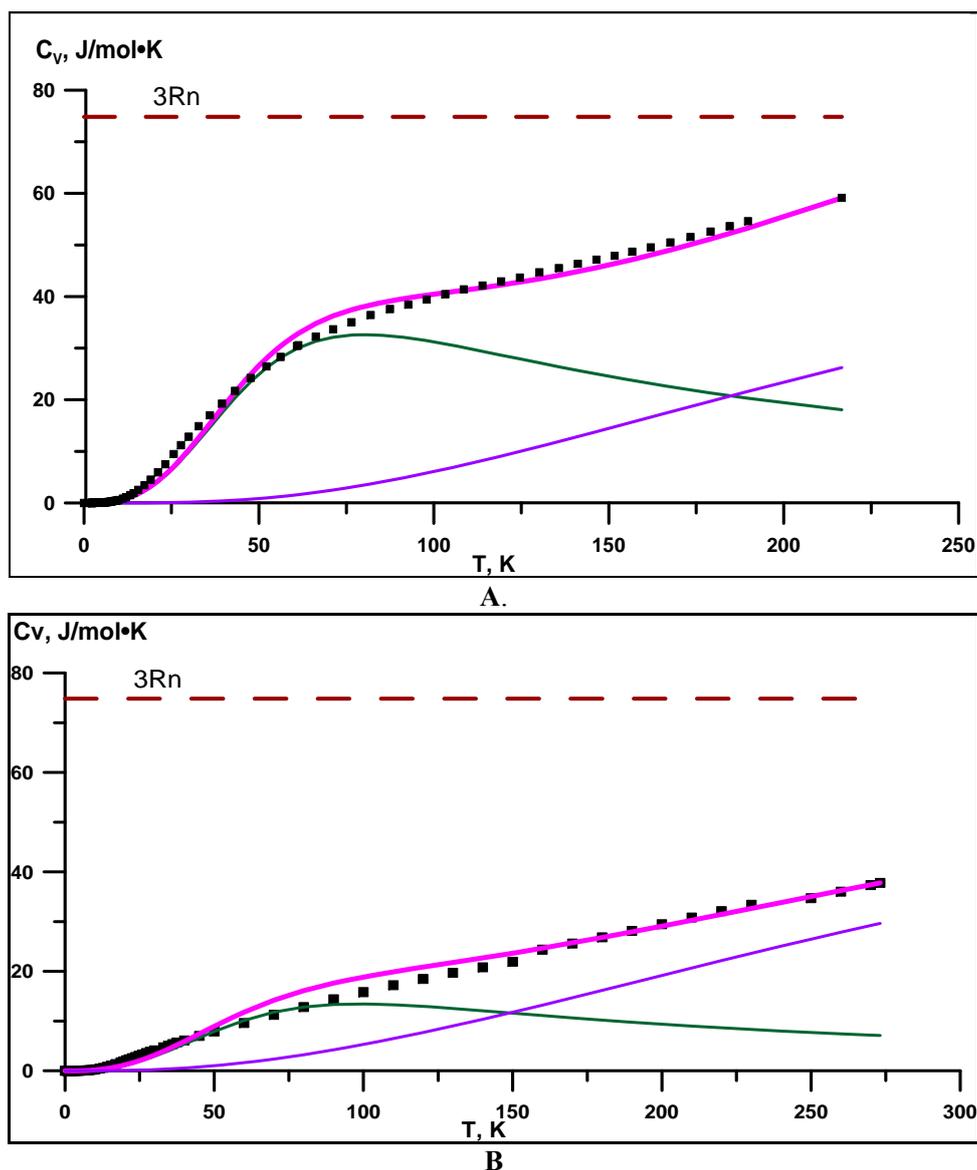


Рис. 1. А – Температурная зависимость теплоемкости для $\text{CO}_2(\text{к})$, ■ экспериментальные значения, Azer-Ainou 2005, ● экспериментальные значения, [Manzeli 1971]. В – Температурная зависимость теплоемкости для $\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ ■ экспериментальные значения, [Smith и др 2007], рекомендованные значения [Глушко В.П. и др, 1978]

— рассчитанные значения по уравнению (1), — вклад в теплоемкость, описываемый первым членом уравнения (1), условно обозначенный как L_D , — вклад в теплоемкость, описываемый вторым членом уравнения (1), условно обозначенный как L_E , — $3Rn$ -верхний предел температурной зависимости теплоемкости при постоянном объеме.

Таблица 2. Результат расчета коэффициентов уравнения (1)

Система	b	c	X	$\alpha_T^2 V_T K_T T$ (Дж/моль·К)	Догт%
$\text{H}_2\text{O}(\text{к})$	$2.31 \cdot 10^{-5}$	$0.10 \cdot 10^{-4}$	0.0127	1.038	14.6
$\text{CO}_2(\text{к})$	$0.66 \cdot 10^{-6}$	$0.18 \cdot 10^{-4}$	0.003	$1.48 \cdot 10^{-3}$	4.3
$\text{NH}_4\text{OH}(\text{к})$	$0.29 \cdot 10^{-5}$	$0.19 \cdot 10^{-4}$	0.0262	0	8.0

ДОРОФЕЕВА И ДР.: УРАВНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ

Из приведенных в табл. 2 значений относительных погрешностей, видно, что уравнение (1) адекватно описывает температурную зависимость теплоемкости $\text{CO}_2(\text{к})$ и $\text{NH}_4\text{OH}(\text{к})$, а вычисленные значения удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. В то же время, для $\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ значение относительной погрешности оказалось весьма высокой. При этом, как видно из рис. 2, наибольшее отклонение значений, рассчитанных по уравнению (1), от экспериментальных данных наблюдается в интервале $T = 80\text{--}150\text{К}$. Возможно это связано с переходом в указанном температурном интервале льда в стеклообразное состояние и сложностью в связи с этим проведения в эксперимента, что и отмечается авторами статьи [Giauque, 1936; Smith 2007]. Вследствие этого, существует сомнение, что в интервале $T = 80\text{--}150\text{К}$ измеренные значения теплоемкости являются равновесными.

В заключении отметим, что при использовании полученных значений для получения изменения энтальпии и энтропии в рассматриваемом интервале температур, являющимися интегральными функциями, величина ошибки будет заведомо ниже.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № 22.

Литература

Глушко, В. П., Л. В. Гуревич, Г. А. Бергман (1978). «Термодинамические свойства индивидуальных веществ», том 1. Издательство наука, Москва.

Ходаковский, И. Л. (2012). Новые полуэмпирические уравнения температурной зависимости теплоемкости и коэффициента термического расширения для неорганических веществ, *Вестник ОНЗ РАН*, 4.

Azger-Ainou, M. (2005). Low-temperature data for Carbon Dioxide, *Monatshefte fur Chemie Chemical Monthly* 136, 2017–2027.

Chan, J. P., W. F. Giauque (1964). The Entropy of $\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Heat Capacity from 15 to 300°K, *J. Phys. Chem.*, vol. 68, N 10, 3053–3057.

Chan, J., W. Giauque (1964). Additions and Corrections-The Entropy of $\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Heat Capacity from 15 to 300 K, *J. Phys. Chem.*, vol. 68, N 12, 3912.

Graham, B. (1969). Heat capacities of O_2 , N_2 , CO , and NO at low temperatures, *Canadian Journal of Physics*, 47(1): 23–29, 10.1139/p69-004.

Finegold, L. (1969). Low-Temperature Heat Capacities of Solid Argon and Krypton, *Phys. Rev.* 177, 1383–1391.

Jager, A., R. Span (2012). Equation of State for Solid Carbon Dioxide Based on the Gibbs Free Energy, *J. Chem. Eng. Data*, 57, 590–597.

Handa, Y. P. (1986). Calorimetric determinations of the compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of xenon and krypton, *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 18, N 10, 891–902.

Handa, Y. P., O. Yamamuro, M. Oguni, H. Suga (1989) Low-temperature heat capacities of xenon and krypton clathrate hydrates, *J. Chem. Thermodyn.*, 21, 1249.

Handa, Y. P. (1986). Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by a heat-flow calorimeter. *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 18, N 10, 915–921.

Giauque, W. F., J. W. Stout (1936). The Entropy of Water and the Third Law of Thermodynamics. The Heat Capacity of Ice from 15 to 273°K, *J. Amer. Chem. Soc.*, vol 58, N 7, 1144–1150.

Manzhelii, V. G., A. M. Tolkachev (1971). Thermal Expansion, Heat Capacity, and Compressibility of Solid CO_2 , *Phys. stat. sol. (b)* 44, 39.

Smith, S. J., B. E. Lang, S. Liu, J. Boero-Goates, B. F. Woodfield (2007). Heat capacities and thermodynamic function of hexagonal ice from $T=0.5\text{ K}$ to $T=38\text{ K}$, *J. Chem. Thermodynamics* 39, 712–716.

Vogt, G.J., K.S. Pitzer (1976). Entropy and heat capacity of methane, spin species conversion, *J Chem. Thermodyn.*, vol 8, is.11, p. 1011–1031.