

О новых полуэмпирических уравнениях температурной зависимости теплоемкости и объемного коэффициента термического расширения минералов

И. Л. Ходаковский^{1,2}

¹Международный университет природы, общества и человека «Дубна»

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

igor-kho@yandex.ru

Рассмотрены различные типы эмпирических и полуэмпирических уравнений температурной зависимости теплоемкости кристаллических веществ. Предложены простые полуэмпирические уравнения температурных зависимостей теплоемкости и объемных коэффициентов термического расширения.

Ключевые слова: термодинамика, термофизика, теплоемкость минералов.

Ссылка: Ходаковский, И. Л. (2012), О новых полуэмпирических уравнениях температурной зависимости теплоемкости и объемного коэффициента термического расширения минералов, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

Для термодинамического описания поведения кристаллических веществ необходимо располагать уравнениями температурной зависимости их теплоемкости в широких интервалах температур. При этом выбор вида этих уравнений целесообразно проводить таким образом, чтобы они максимально отвечали ограничениям, которые накладывают теоретические соотношения, а количество эмпирических коэффициентов было бы минимальным. Такой подход позволяет использовать эти уравнения не только для интерполяции результатов экспериментальных измерений, но и проводить обоснованную экстраполяцию в неизученные области температур (чаще более высоких относительно 298.15 К).

Подобрать простое аналитическое уравнение, которое описывало бы с приемлемой точностью зависимость решеточной теплоемкости вещества от температуры во всем интервале температур от $T = 0$ К до температуры плавления (T_m) или температуры его фазового перехода – задача чрезвычайно трудная. Ввиду этого обычно разбивают этот интервал на два: от $T = 0$ К до стандартной температуры 298.15 К и от последней до температуры плавления или температуры фазового перехода [Глушко В.П. и др., 1978].

Представление результатов экспериментальных измерений теплоемкости кристаллических веществ (не имеющих фазовых переходов) при высоких температурах ($T > 298.15$) проводится путем их аппроксимации *эмпирическими* уравнениями различных типов:

$$\text{Майера и Келли [Maier, Kelley, 1932]:} \quad C_p = a + b T - c T^{-2} \quad (1)$$

$$\text{Хааса и Фишера [Haas, Fisher, 1976]:} \quad C_p = a + b T + c T^{-2} + d T^{-0.5} + e T^2 \quad (2)$$

$$\text{Бермана и Брауна [Berman, Brown, 1985]:} \quad C_p = a + c T^{-2} + d T^{-0.5} + f T^{-3} \quad (3),$$

где коэффициенты уравнения (3) определяются таким образом, чтобы выполнялись ограничения: c и $d \leq 0$. В работе [Berman, Brown, 1985] было показано, что этот тип уравнения, в отличие от уравнений (1) и (2), дает приемлемые оценки теплоемкости многих минералов, полученных путем далекой экстраполяции экспериментальных данных (до 3000 К).

Как было показано в работах [Saxena S.K., 1989, Полякова и Кусков, 1994, Dorogokupets, Oganov, 2004] и другими исследователями, наиболее перспективный путь расчета эмпирических коэффициентов в уравнениях температурных зависимостей решеточной составляющей теплоемкости неорганических веществ лежит в согласовании их калорических и термоупругих свойств.

В 1986 г. независимо друг от друга, Фей и Саксена [Fei, Saxena, 1987] и Ходаковский [Khodakovsky et al, 1995] предложили выразить свободный член полинома через равенство: $a = 3Rn$,

ХОДАКОВСКИЙ: О НОВЫХ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЯХ

где R - универсальная газовая постоянная; n - общее число атомов в химической формуле соединения, при этом вид предложенных уравнений оказался весьма схожим:

$$\text{Фея и Саксенy: } C_p = 3Rn (1 + b_1 T^{-1} + c_2 T^{-2} + f_3 T^{-3}) + [A + BT] \quad (4)$$

$$\text{Ходаковского: } C_p = 3Rn (1 + c_2 T^{-2}) + bT \quad (5)$$

$$C_p = 3Rn (1 + b_1 T^{-1} + c_2 T^{-2} + f_3 T^{-3}) + bT \quad (5a)$$

Позднее Кузнецов и Козлов [Кузнецов, Козлов 1988] предложили новое уравнение:

$$C_p = 3Rn [1 - 1/(1 + cT^2)] + bT \quad (6),$$

и показали, что при высоких температурах оно переходит в уравнение (5) с теми же эмпирическими коэффициентами. В уравнениях (5, 5a) и (6), в первом приближении принято допущение, что коэффициент $b = \alpha_{298.15}^2 V_{298.15} K_{298.15}$.

Эти полуэмпирические уравнения удовлетворяют ряду теоретических ограничений, так как эмпирические коэффициенты определены таким образом, чтобы выполнялось строгое термодинамическое соотношение:

$$C_p - C_v = \alpha_T^2 V_T K_T T \quad (7),$$

где C_v и C_p – теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении соответственно, α_T – объемный коэффициент термического расширения, K_T – изотермический модуль сжатия, V_T – объем одного грамм-моля вещества, T – температура, а также соотношение, теоретически обоснованное Эйнштейном (1907) и Дебаем (1912):

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_v = 3Rn \quad (8).$$

Отметим, что в уравнении (4), в отличие от уравнений (5, 5a) и (6), соотношение (7) выполняется не строго, так как член $C_p - C_v = \alpha_T^2 V_T K_T T = [A + BT]$ не равен нулю при $T = 0$, что противоречит термодинамическим соотношениям, согласно которому:

$$\lim_{T \rightarrow 0} (dV/dT)_p = 0 \quad (9)$$

и, следовательно, при $T = 0$ К $\alpha_T = 0$ и $C_p - C_v = 0$.

$$\text{Отметим также, что фундаментальное соотношение: } \lim_{T \rightarrow 0} C_v = 0 \quad (10)$$

выполняется только в уравнении (6). В нем функция $C_v(T)$ имеет вид распределения Лоренца, подвергнутого зеркальному отражению относительно оси абсцисс (T) и параллельному переносу вдоль оси ординат. Однако, при $T \rightarrow 0$ уравнение (6) не дает соответствия кубическому закону Дебая:

$$C_v = 464.5 (T/\theta)^3 = A T^3 \quad (11),$$

где θ – характеристическая температура. В области Дебаевских температур, при $T \rightarrow 0$ функция $C_v(T)$ в уравнении (6) изменяется пропорционально T^2 .

Попытка Шапкина и Сидорова [Шапкин, Сидоров, 1996] усовершенствовать уравнение (6) путем ввода вместо члена $3Rn$ эмпирического коэффициента a не представляется обоснованной. Более продуктивным является попытка отыскания такой функции C_v , которая соответствовала бы кубическому уравнению Дебая при температурах близких к абсолютному нулю температуры.

В 2000 г. Ходаковский [Khodakovskiy, 2000] предложил уравнение:

$$C_p = Rn \{ [a_3 T^3 / (1 + a_3 T^3)] + [b_2 T^2 / (1 + b_2 T^2)] + [c_1 T / (1 + c_1 T)] \} + \alpha_T^2 V_T K_T T \quad (12)$$

Предварительный анализ экспериментальных данных показал, что последний член в квадратных скобках уравнения (12), который соответствует теории Тарасова [Тарасов В.В., 1950] должен быть исключен, однако необходимо включить новый подгоночный параметр k , зависящий от температуры:

$$C_p = Rn [k L_D + (3 - k) L_E] + \alpha_T^2 V_T K_T T, \quad (13)$$

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 и c – 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

ХОДАКОВСКИЙ: О НОВЫХ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЯХ

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.

Температурная зависимость объемного коэффициента термического расширения может быть представлена уравнением, которое дает при $T \text{ К} = 0 \alpha_T = 0$:

$$\alpha_T = a^0 \cdot [1 - 1/(1 + BT^2)], \quad (14)$$

где a^0 и B , – эмпирические коэффициенты.

Интегрируя уравнение (14) получаем температурную зависимость V_T :

$$\ln V_T = \ln V_{T_r} \cdot a \cdot [(T - T_r) - (1/\sqrt{B}) \cdot \arctg(\sqrt{B} \cdot T) + (1/\sqrt{B}) \cdot \arctg(\sqrt{B} \cdot T_r)] \quad (15)$$

где T_r – базисная температура (298.15 К, либо температура плавления или температура фазового перехода). Как видно из Рис. 1 и 2 уравнения (14) и (15) с приемлемой точностью описывают соответствующие экспериментальные данные по термофизическим свойствам MgO(к).

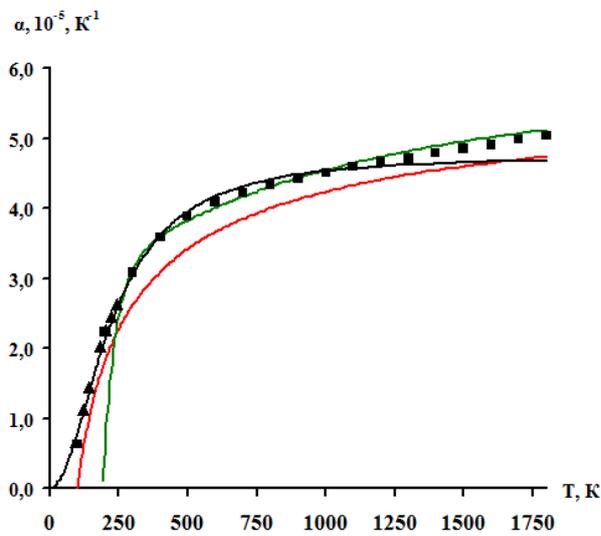


Рис. 1. Температурная зависимость α_T для MgO(к, периклаз) экспериментальные данные: ■ - [Anderson, 1991], ▲ - [Дорошев и др., 1987], – расчет по уравнению (14) — по работе [Holland, Powell 1998], — [Saxena, 1989]

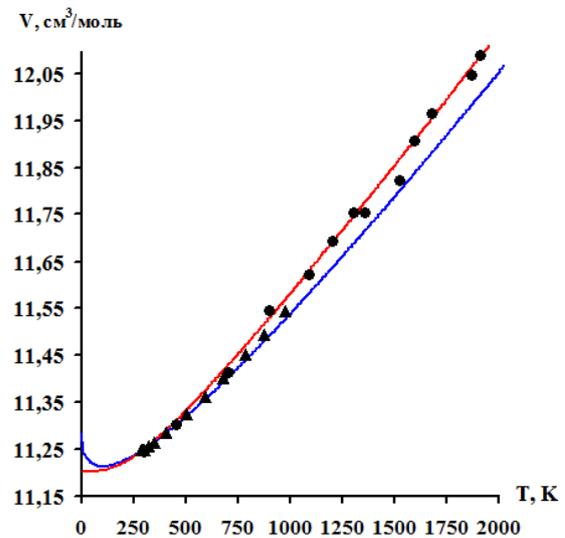


Рис. 2. Температурная зависимость V_T для MgO(к, периклаз) экспериментальные данные: ▲ - [Skinner, 1957], ● - [Dubrovinsky, et al., 1997], — уравнение [Holland, 1998], — расчет по уравнению (15)

В работах [Дорофеева и др., 2012, Дорофеева и Вагина, 2012] приведены примеры аналитического описания зависимости теплоемкости от температуры по уравнению (13) для ряда неорганических веществ.

Автор выражает большую благодарность В.А. Дорофеевой и И.В. Мухиной за разработку методики определения эмпирических коэффициентов в предложенных уравнениях, Э.Э. Трофимовичу за весьма ценные консультации и В.Б. Полякову за интерес к работе и полезную дискуссию.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-05-01034.

Литература

Глушко, В. П. и др. (1978). *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*, том 1. Изд. «Наука», Москва.

ХОДАКОВСКИЙ: О НОВЫХ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЯХ

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, (doi:)

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, (doi:)

Дорошев, А. М., В. М. Галкин, Г. Н. Кузнецов (1987). Термическое расширение стишовита в диапазоне температур 98–420 К, *Геохимия*, № 10, 1453–1467.

Кузнецов, В. Н., Вик. К. Козлов (1988). Температурная зависимость для теплоемкости минералов, *Термодинамика в геологии. Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума 6–8 сентября 1988 г. Миасс*, т. II. Свердловск: УрО АН СССР, с. 32–33.

Поляков, В. Б., О. Л. Кусков (1994). Самосогласованная модель для расчета термоупругих и калорических свойств минералов, *Геохимия*, № 7, с. 1096.

Тарасов, В. В. (1950). *Ж. Физ. Химии*, т. 24, 111

Anderson, O. L., D. L. Isaak, H. Oda (1991). Thermoelastic parameters for six minerals at high temperature, *J. Geophys. Res.*, v. 96, 18037–18046.

Berman, R. G., T. H. Brown (1985). Heat capacity of minerals in the system Na₂O–K₂O–CaO–MgO–FeO–Fe₂O₃–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂–H₂O–CO₂: Representation, estimation, and high temperature extrapolation, *Contrib. Mineral. Petrol.*, vol. 89, pp. 168–183.

Dorogokupets, P. I., A. R. Oganov (2004). Intrinsic Anharmonicity in Equations of State of Solids and Minerals, *Doklady Earth Sciences*, vol. 395, No. 2, pp. 238–241

Dubrovinsky, L. S., S. K. Saxena (1997). Thermal Expansion of Periclase (MgO) and Tungsten (W) to Melting Temperatures, *Phys Chem Minerals*, vol. 24, pp. 547–550.

Fei, Y., S. K. Saxena (1987). An equation for the heat capacity of solids, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 51, pp. 251–254.

Giauque, W. F., R. C. Archibald (1937). The Entropy of Water from the Third Law of Thermodynamics. The Dissociation Pressure and Calorimetric Heat of the Reaction Mg(OH)₂ = MgO + H₂O. The Heat Capacities of Mg(OH)₂ and MgO from 20 to 300 K, *J. Amer. Chem. Soc.*, v., 59 № 3, pp 561–569.

Haas, J. L. Jr., J. R. Fisher (1976). Simultaneous evaluation and correlation of thermodynamic data, *Amer. J. Sci*, v. 276, pp. 525–545.

Holland, T. J. B., R. Powell (1998). An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest, *J. Metamorphic Geol.*, vol. 16, pp. 309–343.

Khodakovsky, I. L., E. F., Westrum Jr., B. S., Hemingway, (1995). *CODATA International Geothermodynamic Tables. Guidelines and Set of Prototype Tables*, 276 p. (beta version available from Edgar Westrum, University of Michigan, Department of Chemistry).

Khodakovsky, I. L. (2000). *Abstracts of the 16th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, Halifax, Nova Scotia, Canada*.

Maier, C. G., K. K. Kelley (1932). *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 54, pp 3243.

Saxena, S. K. (1989) Assessment of thermal expansion, bulk modulus, and heat capacity of minerals, *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.53, pp. 785–789.

Skinner, B. J. (1957). The thermal expansions of thoria, periclase and diamond, *Amer. Mineral.*, vol. 42, pp. 39–54.