



Всероссийское совещание «Современные проблемы геохимии», посвященное 95-летию со дня рождения академика Л.В.Таусона

Уравнения состояния и термодинамические функции слоистых минералов

Соколова Т.С.¹, Дорогокупец П.И.²

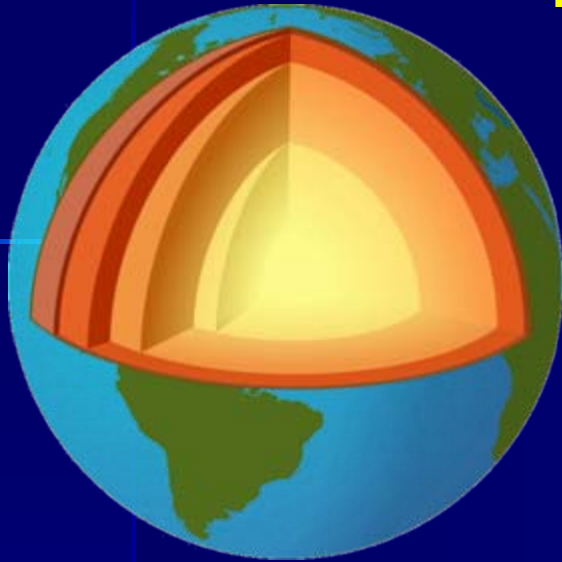
¹ИЗК СО РАН, sokolovats@crust.irk.ru; ²ИЗК СО РАН, dor@crust.irk.ru

Институт земной коры СО РАН,
г.Иркутск

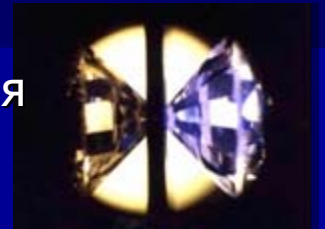


«Каждый минерал характеризуется своей конституцией – только ему присущим определением единства его кристаллической структуры и химического состава».

[Д.П.Григорьев. Основы конституции минералов. 1966].



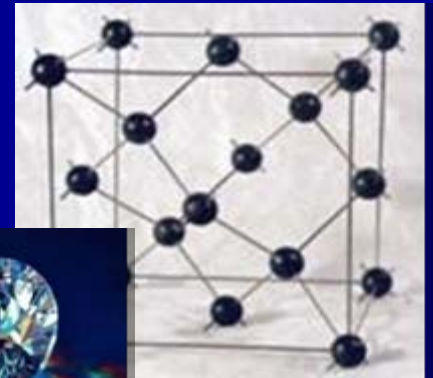
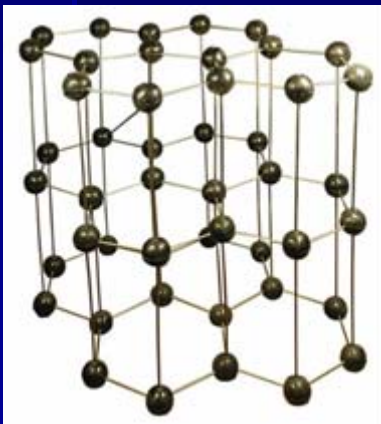
■ Аппараты высокого давления



■ Уравнения состояния металлов и веществ (MgO, NaCl, алмаз и др.)



■ Уравнение состояния графита (C)



Dorogokupets, et. al. Near-absolute EOS of diamond, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, and W for quasi-hydrostatic conditions // Geodynamics & Tectonophysics. 2012. V 3, № 2. P. 129-166.

Свободную энергию Гельмгольца в общем виде можно представить согласно [Жарков, Калинин, 1968]:

$$F(T, V) = E_0 + E(V) + F_{th}(V, T) + F_a(V, T),$$

E_0

Уровень отсчета энергии для нормировки справочных значений (при $T=298.15$ К, $P=1$ бар)

$E(V)$

Потенциальная (холодная) часть свободной энергии Гельмгольца

$F_{th}(V, T)$

Квазигармоническая (тепловая) часть свободной энергии Гельмгольца

$F_a(V, T)$

Дополнительная часть свободной энергии, которая учитывает F_e (для металлов) и F_{anh}

Потенциальная энергия на отсчетной изотерме (О К или 298 К) определяет давление в функциональной зависимости от объема - P(V):

■ Уравнение Мурнахана

$$E(V) = V_0 \left(\frac{K_0}{K'} (1-x) + \frac{K_0}{K'(1-K')} (x^{1-K'} - 1) \right),$$

$$P(V) = \frac{K_0}{K'} (x^{-K'} - 1),$$

$$K_T(V) = K_0 x^{-K'}$$

■ Уравнение Берча-Мурнахана

$$E(V) = \frac{9}{2} V_0 K_0 f^2 (1 + \frac{2}{3} af),$$

$$P(V) = 3fK_0 (1 + 2f)^{5/2} (1 + af),$$

$$K_T(V) = K_0 (1 + 2f)^{5/2} [1 + (7 + 2a)f + 9af^2],$$

■ Уравнение Вине [Vinet et.al., 1987]

$$E(V) = 9K_0 V_0 \eta^{-2} \{1 - [1 - \eta(1 - y)] \exp[(1 - y)\eta]\}$$

$$P(V) = 3K_0 y^{-2} (1 - y) \exp[(1 - y)\eta]$$

$$K_T(V) = K_0 y^{-2} [1 + (\eta y + 1)(1 - y)] \exp[(1 - y)\eta],$$

■ Уравнение Хольцапфеля [Holzapfel, 2001]

$$E(V) = \int_{V_0}^V P(V) dV$$

$$P(V) = 3K_0 X^{-5} (1 - X) \exp[c_0(1 - X)] \cdot [1 + c_2 \cdot X(1 - X)]$$

$$K_T(V) = -V(dP/dV)_T$$



■ Уравнение Кунца [Kunc et.al., 2003]

$$E(V) = \int_{V_0}^V P(V) dV$$

$$P(V) = 3K_0 X^{-k} (1 - X) \exp[n(1 - X)]$$

$$K_T(V) = -V(dP/dV)_T$$

Давление на комнатной изотерме находим согласно уравнению Кунца [Kunc et.al., 2003] :

$$P(V) = 3K_0 X^{-k} (1 - X) \exp[\eta(1 - X)]$$

где

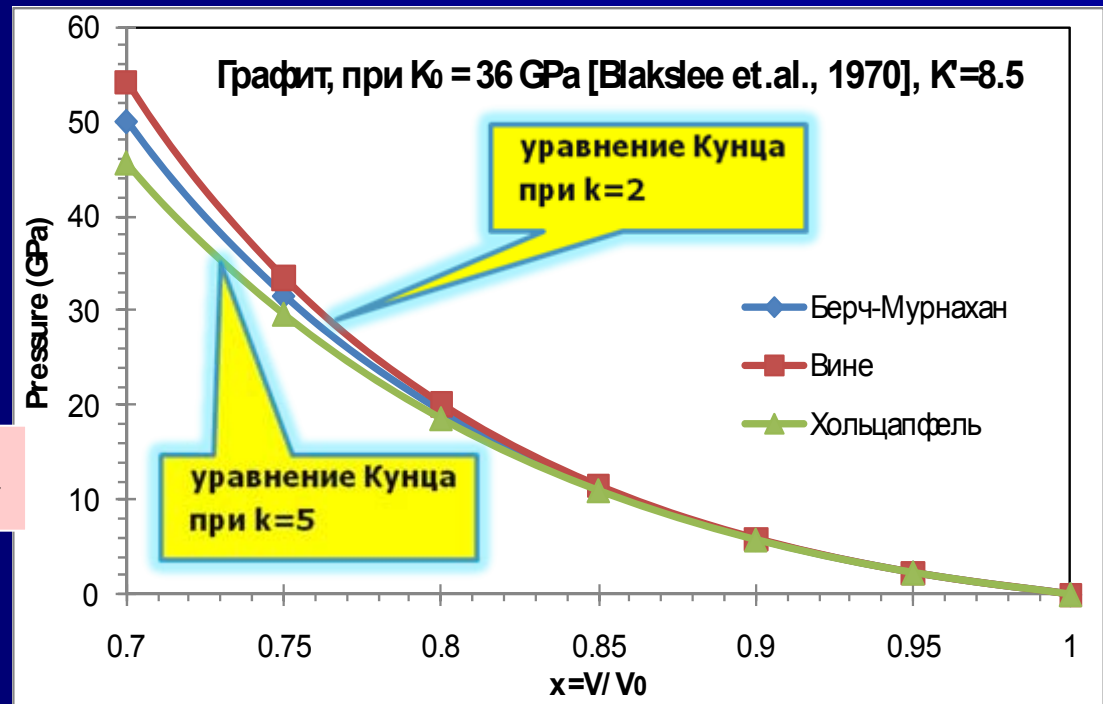
$$K_0 = -V (\partial P / \partial V)$$

$$X = (V/V_0)^{1/3}$$

$$\eta = 3K' / 2 - k + 1 / 2$$

$$K' = (\partial K_0 / \partial P)$$

k – подгоночный параметр



Тепловая часть свободной энергии Гельмгольца может быть выражена моделью Эйнштейна с двумя характеристическими температурами:

$$F_{th}(V, T) = m_1 R T \ln \left(1 - \exp \frac{-\Theta_1}{T} \right) + m_2 R T \ln \left(1 - \exp \frac{-\Theta_2}{T} \right) - \frac{3}{2} n R e_0 x^g T^2$$

Далее путем дифференцирования определяем остальные термодинамические функции:

$$\Theta = \Theta(V, T) = \Theta(V) \exp \left(\frac{1}{2} a T \right) = \Theta(V) \exp \left(\frac{1}{2} a_0 x^m T \right)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = 3nR \left[-\ln \left(1 - \exp \frac{-\Theta}{T} \right) + \frac{\Theta/T}{\exp(\Theta/T) - 1} \times \left(1 - \frac{1}{2} a_0 x^m T \right) \right] + 3nR e_0 x^g T,$$

$$E_{th} = F_{th} + TS = 3nR \left[\frac{\Theta}{\exp(\Theta/T) - 1} \times \left(1 - \frac{1}{2} a_0 x^m T \right) \right] + \frac{3}{2} n R e_0 x^g T^2$$

$$P_{th} = - \left(\frac{\partial F_{th}}{\partial V} \right)_T = 3nR \frac{\left(\gamma - \frac{m}{2} a_0 x^m T \right)}{V} \left[\frac{\Theta}{\exp(\Theta/T) - 1} \right] + \frac{3}{2} n R e_0 x^g T^2 \frac{g}{V}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3nR \left[\left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta/T)}{[\exp(\Theta/T) - 1]^2} \times \left(1 - \frac{1}{2} a_0 x^m T \right) - \frac{\frac{1}{4} (a_0 x^m)^2 T \Theta}{\exp(\Theta/T) - 1} \right] + 3nR e_0 x^g T$$

$$K_{Th} = -V \left(\frac{\partial P_{th}}{\partial V} \right)_T \quad a = (dP/dT)_V / K_T \quad G(T, P) = F(T, V) + PV$$

$$C_p = C_V + a^2 TVK_T \quad K_S = K_T + VT(aK_T)^2 / C_V \quad H = E + PV$$

$$a = \left(\frac{\partial \ln \Theta(V, T)}{\partial T} \right)_V, \quad m = \frac{d \ln a}{d \ln V}$$

[Dorogokupets, Oganov, 2004]

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V} \right)_T$$

$$q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V} \right)_T$$

Параметр Грюнайзена в зависимости от объема напрямую влияет на надежность расчета термодинамических функций при высоких P-T условиях:

- Классическая формула

$$\gamma = \gamma_0 x^q$$

$$\Theta = \Theta_0 \exp[\gamma_0 (1 - x^q) / q]$$

- Обобщенное уравнение Слейтера, Дугдалда-Мак-Дональда, Зубарева-Ващенко

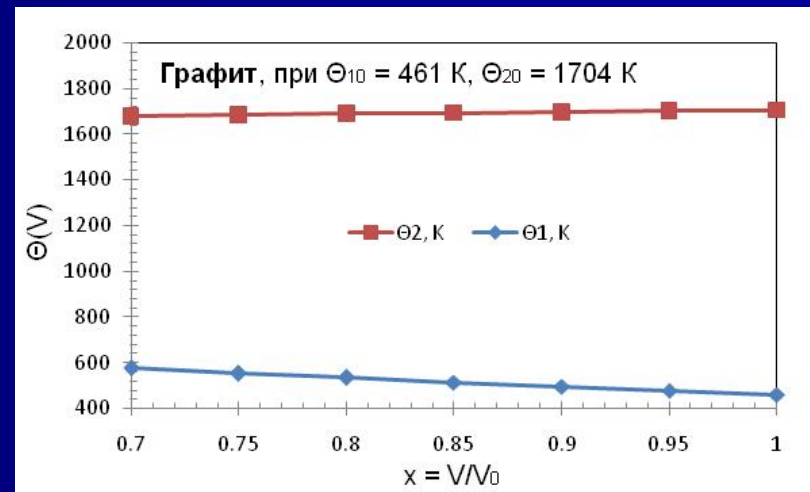
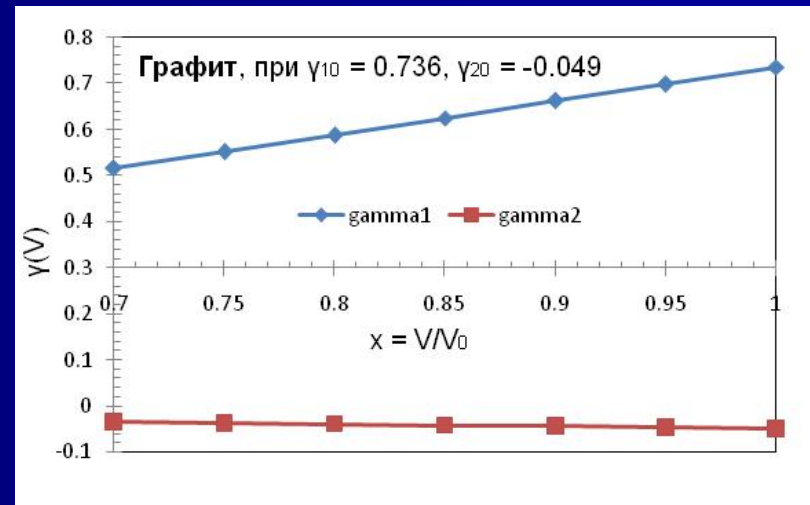
$$\gamma = \frac{\frac{K'}{2} - \frac{1}{6} - \frac{t}{3} \left(1 - \frac{P}{2K}\right)}{1 - \frac{2tP}{3K}} + \delta$$

$$\Theta = \Theta_0 x^{1/6} K_0^{-1/2} (K - 2tP/3)^{1/2}$$

- Альтшулер [1987]

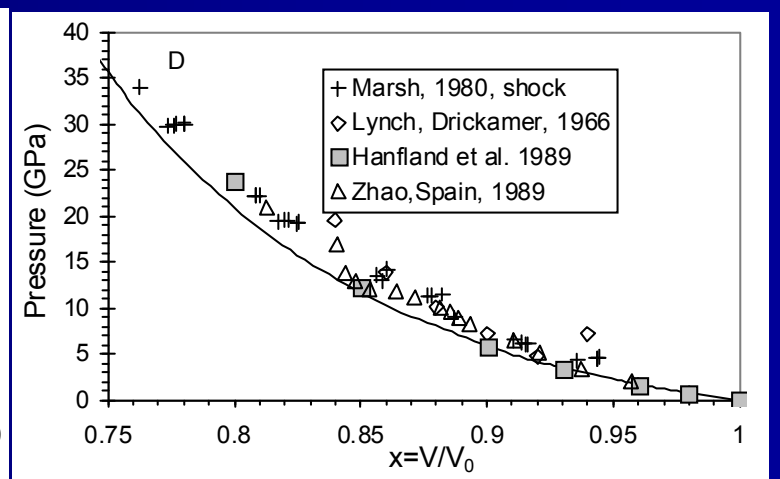
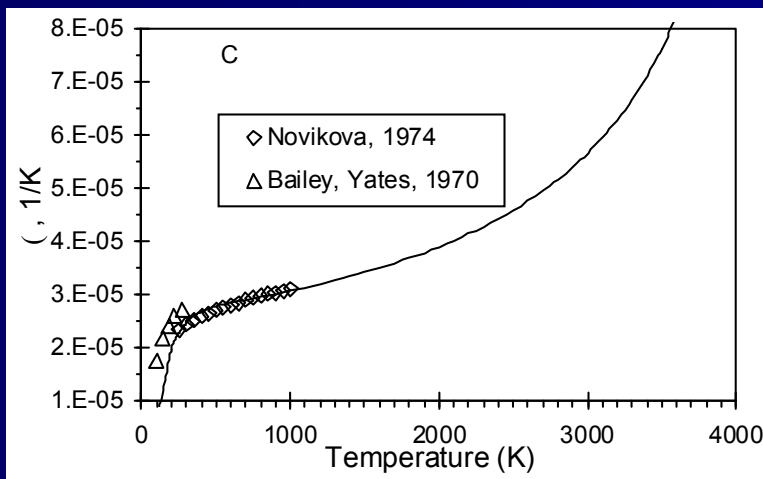
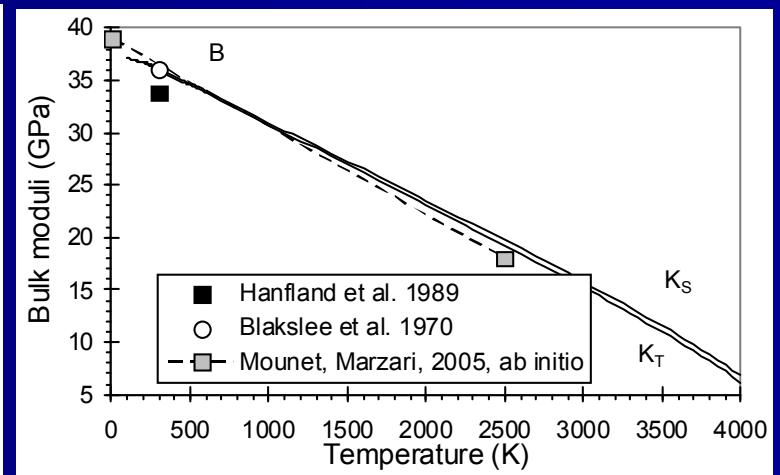
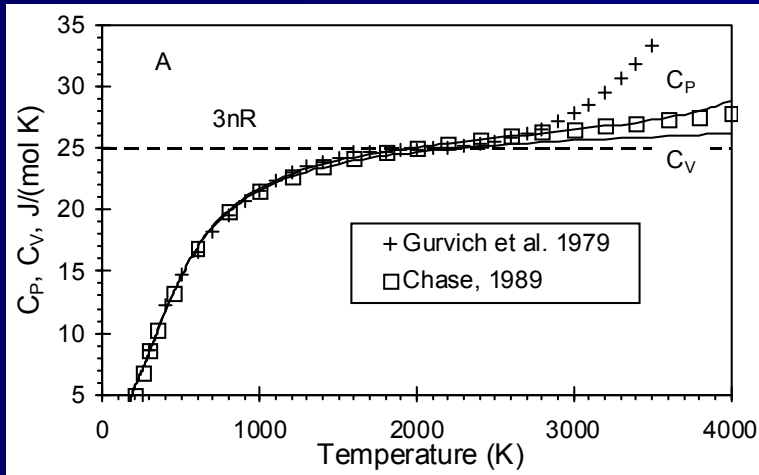
$$\gamma = \gamma_\infty + (\gamma_0 - \gamma_\infty) x^\beta$$

$$\Theta = \Theta_0 x^{-\gamma_\infty} \exp\left[\frac{\gamma_0 - \gamma_\infty}{\beta} (1 - x^\beta)\right]$$



Графит (C)

- А. Изobarная и изохорная теплоемкость графита. В. Адиабатический и изотермический модули сжатия. С. Коэффициент термического расширения. D. Рассчитанная комнатная изотерма, ударно-волновые данные и экспериментальные измерения. Линии – наш расчет.

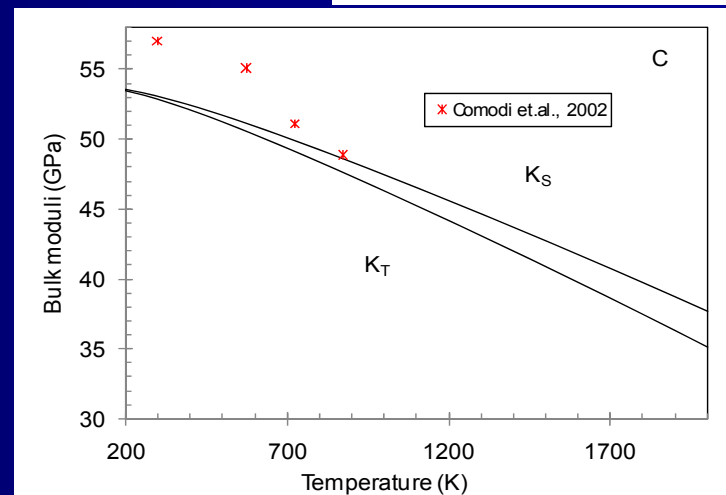
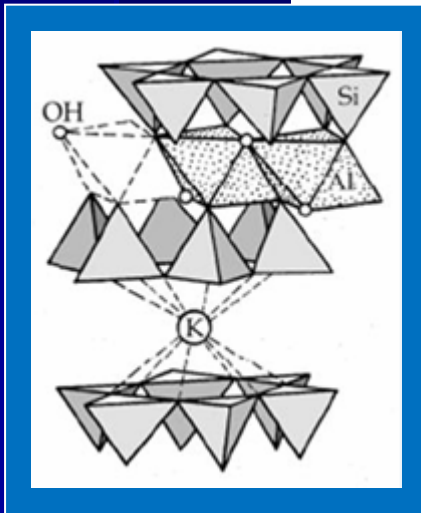
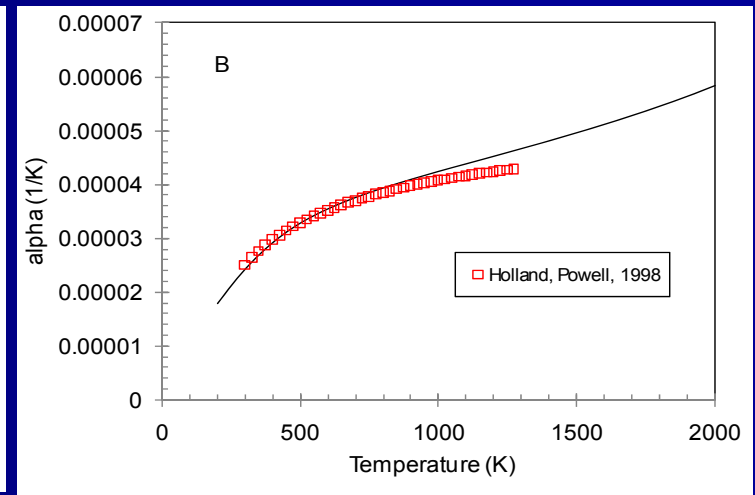
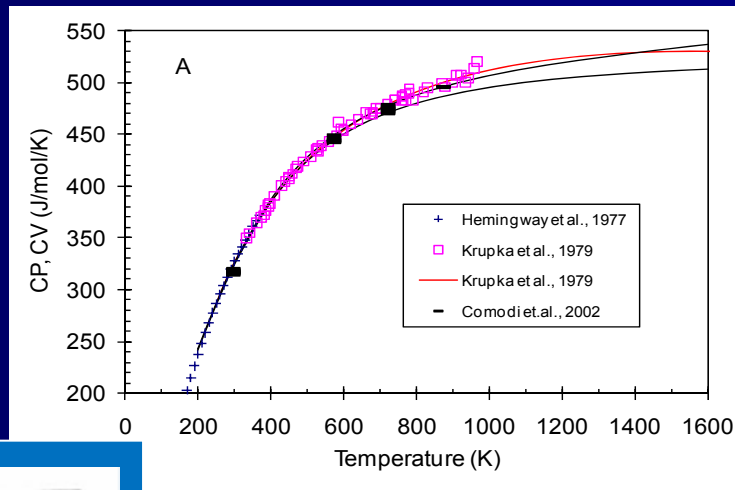


Рассчитанные термодинамические функции графита, табулированные по температуре при давлениях 0, 10 и 20 GPa

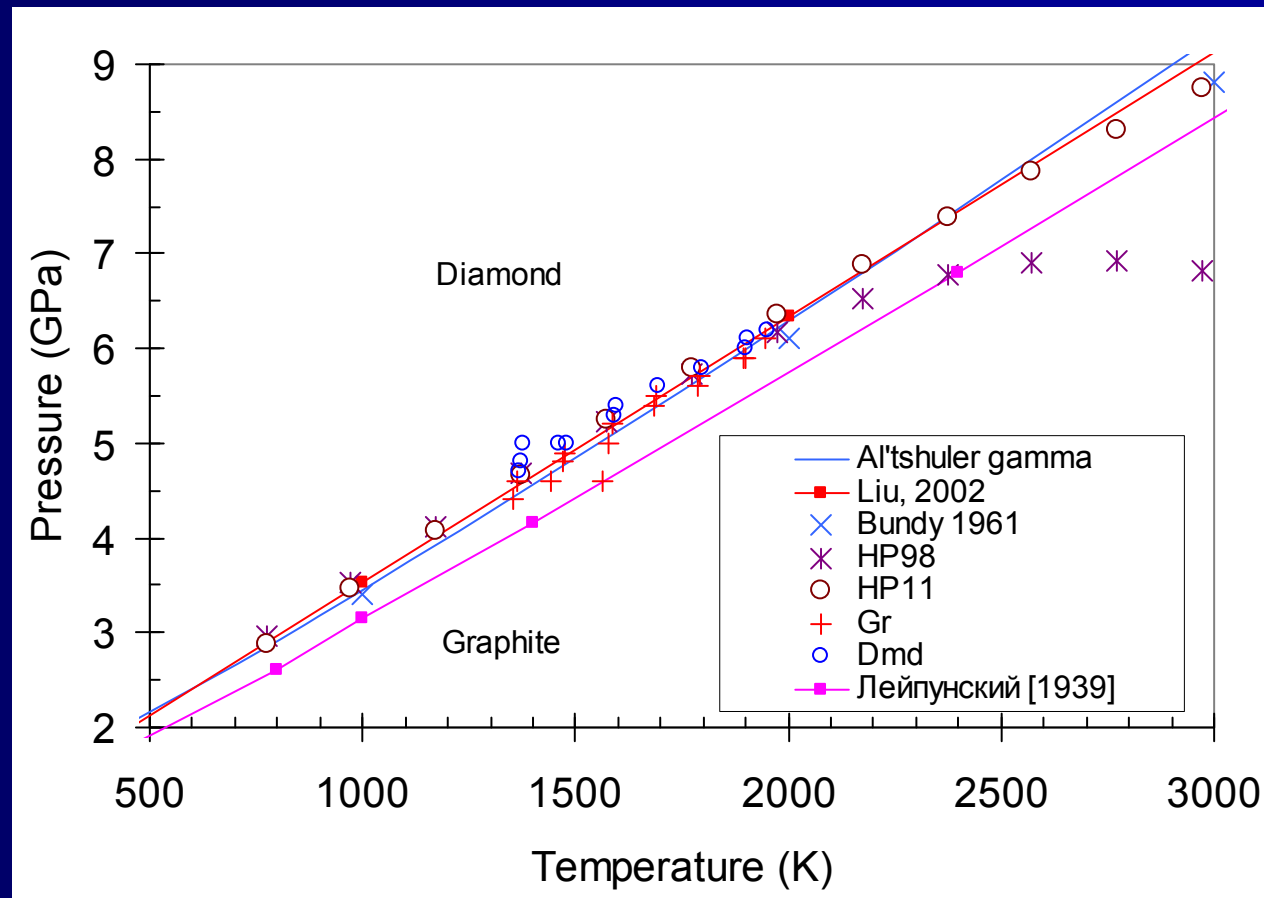
| P GPa | T K | $x=V/V_0$ | α E-6 K ⁻¹ | S J mol ⁻¹ K ⁻¹ | C_P J mol ⁻¹ K ⁻¹ | C_V J mol ⁻¹ K ⁻¹ | K_T GPa | K_S GPa | γ_{th} | ΔG kJ mol ⁻¹ |
|------------|----------|-----------|---------------------------------|--|--|--|--------------|--------------|---------------|------------------------------------|
| 0 | 298.15 | 1 | 24.68 | 5.72 | 8.53 | 8.49 | 36.00 | 36.15 | 0.554 | 0.000 |
| 0 | 500 | 1.0054 | 27.76 | 11.64 | 14.67 | 14.59 | 34.50 | 34.66 | 0.350 | -1.750 |
| 0 | 1000 | 1.0202 | 30.64 | 24.51 | 21.77 | 21.61 | 30.69 | 30.91 | 0.235 | -10.954 |
| 0 | 2000 | 1.056 | 39.27 | 40.90 | 25.09 | 24.69 | 22.96 | 23.33 | 0.204 | -44.414 |
| 0 | 3000 | 1.1072 | 58.71 | 51.35 | 26.53 | 25.64 | 14.69 | 15.20 | 0.197 | -90.844 |
| 0 | 4000 | 1.2155 | 185.09 | 59.29 | 30.02 | 26.21 | 4.31 | 4.94 | 0.196 | -146.283 |
| 10 | 298.15 | 0.8616 | 8.78 | 5.05 | 8.26 | 8.25 | 108.32 | 108.46 | 0.526 | 48.591 |
| 10 | 500 | 0.8633 | 9.87 | 10.88 | 14.58 | 14.56 | 107.07 | 107.25 | 0.332 | 46.989 |
| 10 | 1000 | 0.8676 | 10.18 | 23.71 | 21.68 | 21.63 | 103.93 | 104.17 | 0.225 | 38.176 |
| 10 | 2000 | 0.8767 | 10.60 | 39.98 | 24.81 | 24.71 | 97.76 | 98.16 | 0.195 | 5.574 |
| 10 | 3000 | 0.8862 | 11.12 | 50.25 | 25.82 | 25.66 | 91.66 | 92.23 | 0.187 | -39.857 |
| 10 | 4000 | 0.8964 | 11.72 | 57.78 | 26.48 | 26.25 | 85.63 | 86.35 | 0.182 | -94.038 |
| 20 | 298.15 | 0.8013 | 5.72 | 4.74 | 8.13 | 8.12 | 171.43 | 171.58 | 0.513 | 92.518 |
| 20 | 500 | 0.8023 | 6.50 | 10.54 | 14.54 | 14.53 | 170.23 | 170.41 | 0.324 | 90.983 |
| 20 | 1000 | 0.805 | 6.68 | 23.35 | 21.67 | 21.64 | 167.21 | 167.45 | 0.220 | 82.349 |
| 20 | 2000 | 0.8104 | 6.82 | 39.61 | 24.78 | 24.72 | 161.25 | 161.67 | 0.191 | 50.114 |
| 20 | 3000 | 0.8161 | 6.98 | 49.86 | 25.77 | 25.67 | 155.39 | 155.98 | 0.183 | 5.066 |
| 20 | 4000 | 0.8218 | 7.16 | 57.37 | 26.40 | 26.27 | 149.58 | 150.34 | 0.178 | -48.715 |

Мусковит ($KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$)

- А. Изобарная и изохорная теплоемкость мусковита. В. Коэффициент термического расширения. С. Адиабатический и изотермический модули сжатия. Линии – наш расчет.



- Рассчитанная линия равновесия системы алмаз-графит. Полученные нами значения близки к данным Liu, [2002]. HP98 и HP11 обозначают термодинамические базы данных Holland, Powell [1998], [2011], соответственно.



- Все таблицы для алмаза и металлов с рассчитанными термодинамическими функциями и различные сравнения можно найти в работе:

Дорогокупец П.И., Соколова Т.С., Данилов Б.С., Литасов К.Д. Почти абсолютные уравнения состояния алмаза, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, W для квазигидростатических условий // *Geodynamics & Tectonophysics*. 2012. V 3, № 2. P. 129-166.
<http://dx.doi.org/10.5800/GT-2012-3-2-0067>

Благодарность:

проф. В.Б. Полякову (ИЭМ РАН, Черноголовка)

Благодарю за внимание!

Работа выполнена при поддержке
РФФИ (№ 12-05-00758-а)