

ПЕРЕСМОТРЕННОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ NaCl

Дорогокупец П.И.

Институт земной коры СО РАН, Иркутск

dor@crust.irk.ru

Недавно в работе [1] был проведен критический анализ уравнений состояния NaCl по данным *Birch* [2] и *Decker* [3] и был сделан вывод о некорректности уравнения состояния *Decker* [3] на изотерме 1073 К. Этот вывод был сделан на основании рис. 9 в [1], где изотерма 1073 К *Decker* [1] была ошибочно сдвинута от ее истинного положения, которое примерно соответствует изотерме 1100 К *Birch* [2].

Чуть ранее *Brown* [4] опубликовал уравнение состояния NaCl, которое претендует на роль стандарта давления вслед за уравнениями *Birch* [2] и *Decker* [3]. Это уравнение оптимизирует *PVT* данные *Boehler and Kennedy* [5], ударные данные *Fritz et al.* [6], и объем при нулевом давлении. В нем использованы сплайн-функции для сглаживания *PVT* соотношений, поэтому поведение параметра Грюнайзена от объема при расширении не соответствует теории (*Fig. 1 in Brown* [4]).

Эти замечания устранены в новом уравнении состояния NaCl с учетом входных данных, перечисленных в [1], ударных данных из *Shock Wave Database* [7] и формализма [1]. Кроме того, заметим, что для NaCl практически отсутствуют *PV* измерения в гидростатических условиях (см. обзоры в [2] и [4]), поэтому добавлены две изотермы (298 и 1100 К), полученные из данных *Fei* [8] по уравнению состояния MgO [9]. Вместо уравнения Берча-Мурнахана использовано уравнение *Holzappel* [10] в форме APL:

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

где $X = (V/V_0)^{1/3}$, $c_0 = -\ln(3K_0/P_{FG0})$, $P_{FG0} = a_{FG}(Z/V_0)^{5/3}$, $a_{FG} = -0.02337 \text{ GPa nm}^5$, $K' = 3 + 2(c_0 + c_2)/3$. Для NaCl $Z = 28$, тогда $P_{FG0} = 1074.5 \text{ ГПа}$.

Полученное уравнение состояния NaCl согласуется с экспериментальными измерениями в области температур 10–1073 К и давлений до 25 ГПа с ошибкой, сопоставимой с прямыми измерениями. Подгоночные параметры приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры уравнения состояния NaCl при стандартных условиях.

Параметры	NaCl
$V_0, \text{ cm}^3$	27.015
$K_0, \text{ GPa}$	23.84
K'	4.89
$\Theta_{B10}, \text{ K}$	138.75
d_1	3.994
m_{B1}	0.569
$\Theta_{B20}, \text{ K}$	143.49
d_2	34.280
m_{B2}	1.747
$\Theta_{E10}, \text{ K}$	235.32
m_{E1}	3.684
γ_0	1.658
γ_∞	1.340
β	7.033
$a_0, \text{ K}^{-1}$	-10.26E-6
g	8.653

Теперь отклонения нашего расчета от теоретического *Decker* [3] имеют почти линейный характер (см. рис.1), что говорит о корректности использования уравнения Хольцапфеля. Отклонения уравнения состояния *Birch* [2] имеют нелинейный характер, который возник из-за использования им уравнения Берча-Мурнахана 4-го порядка и стремления согласовать данные *Boehler and Kennedy* [5] с комнатной изотермой из *Fritz et al.* [6].

Нелинейные отклонения уравнения состояния *Brown* [4] связаны, с одной стороны, с использованием сплайн-функций, с другой, вероятно также как и у *Birch* [2], со стремлением согласовать данные *Boehler and Kennedy* [5] с ударными данными *Fritz et al.* [6]. Из нашего уравнения состояния NaCl следует, что комнатная изотерма *Decker* [3] завышает давление до 1.5 %, а изотерма 1073 К, наоборот, слегка занижает давление.

Предлагаемое уравнение состояния NaCl также очень хорошо аппроксимирует температурную зависимость теплоемкости, коэффициента термического расширения и модулей сжатия при нулевом давлении.

Таким образом, предлагаемое уравнение состояния NaCl в целом подтверждает уравнение состояния *Decker* [3] в отличие от утверждения в [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (по проектам № 02-05-64062 и 02-07-90324)

Литература

1. *Dorogokupets P.I.* // *Geochem. Internat.* 2002. V. 40, s132–s144.
2. *Birch F.* // *J. Geophys. Res.* 1986. V. 91, 4949–4954.
3. *Decker D.L.* // *J. Appl. Phys.* 1971. V. 42, 3239–3244.
4. *Brown J.M.* // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 86, 5801–5808.
5. *Boehler R., Kennedy G.C.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1980. V. 41, 517–523.
6. *Fritz J.N., Marsh S.P., Carter W.J., McQueen R.G.* // *NBS Spec. Pub.* 1971. V. 326, 201–208.
7. *Khishchenko K.V., Levashov P.R., Lomonosov I.V.* *Shock Wave Database.* 2001. <http://teos.ficp.ac.ru/rusbank>.
8. *Fei Y.* // *Am. Mineral.* 1999. V. 84, 272–276.
9. *Dorogokupets P.I., Oganov A.R.* // 2003 (in preparation)
10. *Holzappel W.B.* // *Z. Kristallogr.* 2001. V. 216, 473–488.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/mineral-3.pdf

Опубликовано 15 июля 2003 г.

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна

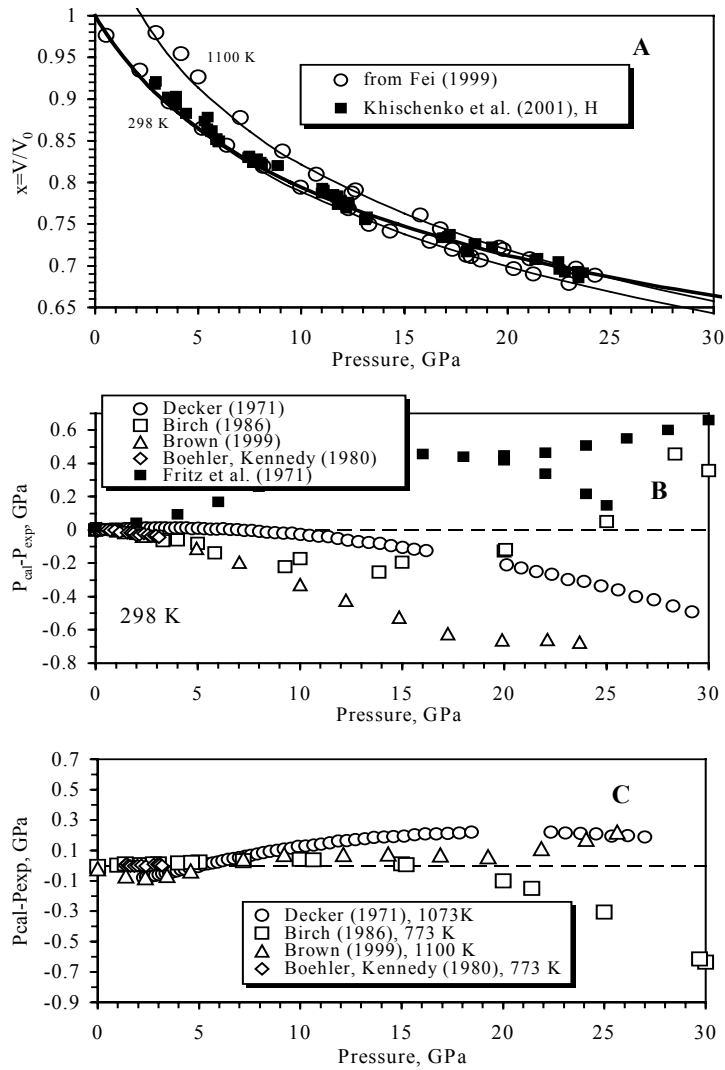


Рис. 1. Сравнение расчетных изотерм (тонкие линии) и адиабат Гюгонио (жирная линия) с экспериментом и отклонения расчетного давления от литературных данных на разных изотермах

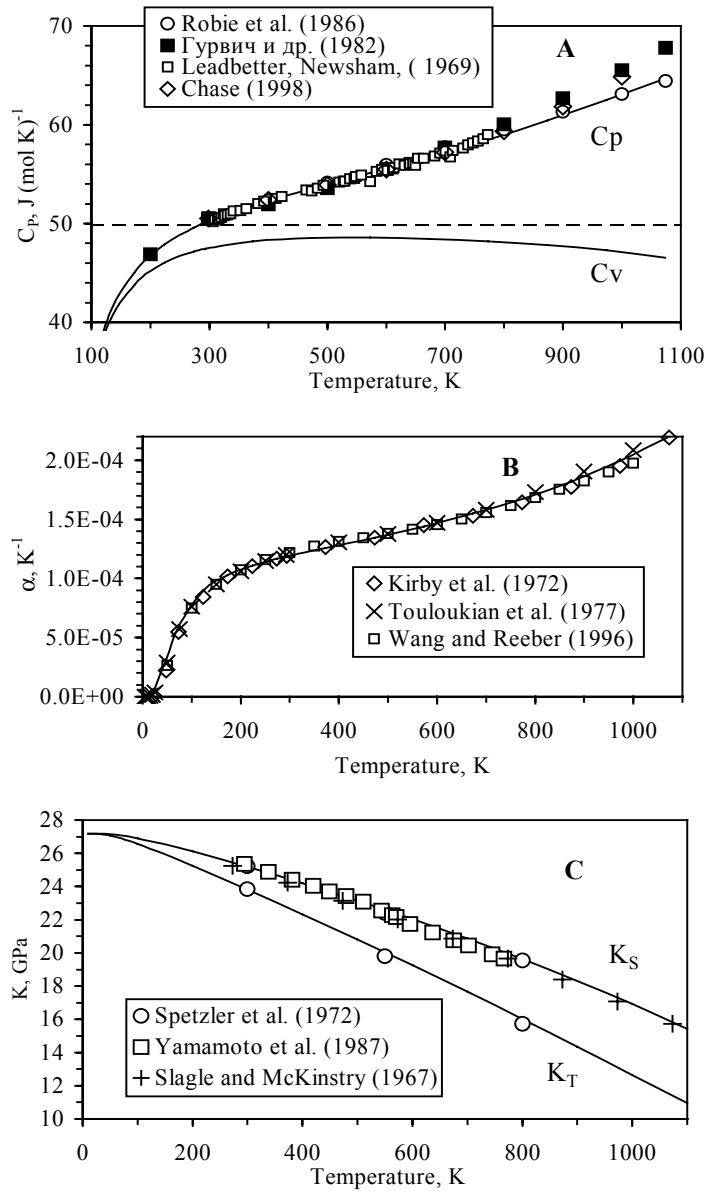


Рис. 2. Сравнение теплоемкости, коэффициента термического расширения и модулей сжатия с экспериментом при нулевом давлении.