

УДК 550.42+550.89+551.21+552.3+552.112+553.212+546.212+549.691

## СОГЛАСОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ И ТЕРМОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ НА ОСНОВЕ ФОРМЫ ЛОРЕНЦА

А.И.Шапкин, Ю.И.Сидоров

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского, г. Москва  
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 97-06-65754)

Вестник ОГТТГН РАН № 2(12)'2000, т. 2

URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dggms/2-2000/empg\\_99/mineral\\_14.htm#begin](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dggms/2-2000/empg_99/mineral_14.htm#begin)

© 2000 ОИФЗ РАН, ОГТТГН РАН

Использование представления изохорной теплоемкости кристаллических веществ на основе формы Лоренца  $C_v(T)=a[1-1/(1+bT^2)]$  позволяет построить алгоритмическую процедуру согласования экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости, высокотемпературной энтальпии и данных  $K_T$  и  $\alpha$ . При этом используется представление изобарной теплоемкости  $C_p=C_v+VT\alpha^2 K_T$ , где  $V$  - мольный объем,  $\alpha$  - коэффициент объемного теплового расширения,  $K_T$  - изотермический модуль сжатия. Приводятся примеры согласованной информации для ряда кристаллических веществ.

Использование методов равновесной термодинамики для изучения физико-химических процессов, происходящих в недрах планет, делает необходимыми методы расчетов свободной энергии  $\mu(T,P)=\mu_0(T)+\Pi(T,P)$  образования веществ при значимых давлениях, т.е. при которых вклад функции (использовано двухпараметрическое  $K, K'$  представление [1] функции барической сжимаемости)

$$\Pi_i(P) = \int_0^P V_i(P) dP = \frac{K_i}{K'_i - 1} V_i^0 \left[ \left( P \frac{K'_i}{K_i} + 1 \right)^{\frac{K'_i - 1}{K_i}} - 1 \right],$$

в энергию не является пренебрежимо малым по сравнению с химическим потенциалом  $\mu_0(T, P=0)$ . Поскольку расчет  $\mu_0$  основан на математической обработке функции  $C_p(T)$ , оказывается важной проблема согласования значений функции изобарной теплоемкости и коэффициентов  $K$  и  $K'$ , входящих в выражение для  $\Pi(P)$ .

В последние годы появился ряд важных работ, посвященных различным методам согласования этих параметров [2,3], использующих те или иные модельные представления зависимости  $C_p(T)$ . Так в работе [2] использована функция Нерста-Линдемманна, позволяющая получить явное выражение для изохорной теплоемкости  $C_v(T)$ :

$$C_v(T) = 0.75nR \frac{\Theta^2}{T^2} \left( \frac{2e^{\frac{\Theta}{T}}}{(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1)^2} + \frac{e^{\frac{\Theta}{2T}}}{2(e^{\frac{\Theta}{2T}} - 1)^2} \right)$$

где  $n$  - число атомов в молекуле вещества,  $R$  - газовая постоянная,  $\Theta$  - характеристическая температура. С учетом связи  $C_p=C_v+VT\alpha^2 K_T$  в работе [2] приводится процедура согласования указанных величин и рассчитываются их численные значения. Функция Нерста-Линдемманна позволяет эффективно описывать температурную зависимость теплоемкости (рис.1 сплошная линия), однако ее использование для согласования низкотемпературной теплоемкости и высокотемпературной энтальпии технически затруднительно, поскольку она аналитически не интегрируется.

Предложенная в [4] и рассмотренная в [5,6] новая аналитическая форма представления зависимости  $C_p(T)$ , основанная на так называемом распределении Лоренца  $C_p(T)=a(1-1/(1+bT^2))+cT$ , (рис.1 пунктирная линия) обладающее свойствами  $\lim C_p(T) = 0$  при  $(T \rightarrow 0)$ ;  $\lim dC_p/dT = \text{const}$  при  $(T \rightarrow \infty)$ , и дающее возможность аналитического интегрирования зависимости  $C_p(T)$  в диапазоне от 0К.

В табл. 1 приведены результаты согласования величин  $K$  для ряда веществ, построенные по процедуре, аналогичной [3], но и использованием в качестве описания температурной зависимости теплоемкости функции Лоренца.

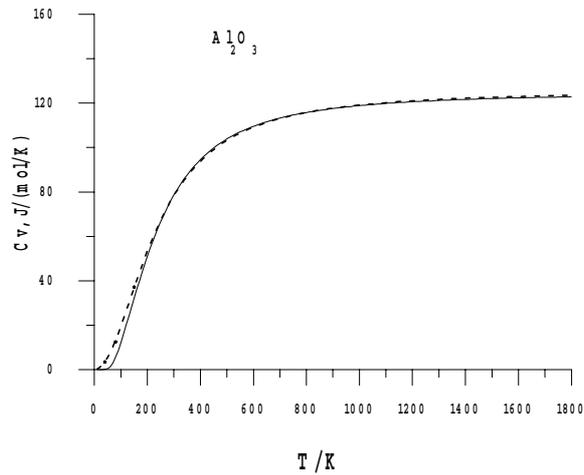


Рис. 1

Таблица 1

Термофизические свойства минералов при T=300K

Минерал	Коэффициент объемного теплового расширения ( $\times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ )	Изотермический модуль сжатия (GPa)	
		справочные данные	оценки по Лоренцу
Кварц	3.49	37.2	36.9
Коэсит	0.72	97.9	98.6
Энстатит	2.41	107.2	108.2
Фаялит	2.61	135.2	132.5
Форстерит	2.72	127.4	126.7

В заключении отметим, что хотя рассмотренный в [1] и в настоящей работе подходы приводят к удовлетворительным результатам, магистральная линия согласования термодинамической информации лежит, вероятно, в области методов, аналогичных примененным в [2].

#### Литература

1. Дорогокупец П.И., Пономарев Е.М. Совместная оптимизация теплоемкости и термического расширения минералов // Докл РАН. 1998. Т.362, № 4. С.538-540.
2. Поляков В.Б., Кусков О.Л. Самосогласованная модель для расчета термоупругих и калорических свойств минералов // Геохимия. 1994. № 7. С.1096-1122.
3. Кузнецов В.Н., Козлов Вик К. Температурная зависимость для теплоемкости минералов //Тез. докл. II Всесоюзн. симпозиума Термодинамика в геологии. Миасс, 1988. С.32 - 33.
4. Shapkin A.I., Kuznetsov V.N., Gaune-Escard M. A novel physical model for estimating thermodynamic and thermophysical properties //Rep. XVIII CALPHAD Conf. Stockholm, 1989. P.87-89.
5. Шапкин А.И., Сидоров Ю.И. Новая форма представления функции  $C_p(T)$  // Геохимия. 1996. N12. С.1230-1235.