

**ТЕРМОДИНАМИКА МИНЕРАЛОВ НА ОСНОВЕ
СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГЕЛЬМГОЛЬЦА**

Соколова Т.С., Дорогокупец П.И.

*Институт земной коры СО РАН, Иркутск,
sokolovats@crust.irk.ru, dor@crust.irk.ru*

Термодинамические базы данных для использования в области петрологии и геохимии [2, 6, 9, 10 и др.] предназначены для термодинамического анализа физико-химических процессов в условиях литосферы и верхней мантии Земли. Эти базы данных позволяют рассчитать энергию Гиббса как функцию температуры и давления используя ограниченное число параметров. Энергия Гиббса в зависимости от температуры при постоянном давлении рассчитывается путем интегрирования теплоемкости, представленной в виде эмпирических полиномов различной степени. Поправка на давление вводится путем интегрирования объема по давлению при заданной температуре. В них используются самые простые зависимости объема от температуры и давления, что вполне оправдано в области сравнительно невысоких давлений. Современные данные рентгеновских исследований минералов в алмазных наковальнях [5] не укладываются в рамки эмпирической термодинамики, поэтому нужны новые подходы к построению термодинамических баз данных. Выход только один – в основе таких баз данных для минералов должны лежать уравнения состояния, которые могут быть построены как на основе энергии Гиббса, $G(T,P)$, [1, 7 и др.], так и на основе свободной энергии Гельмгольца, $F(T,V)$, [3, 8 и др.]. Принципиальное различие между ними только одно: энергия Гиббса зависит от температуры и давления, тогда как свободная энергия Гельмгольца является функцией температуры и объема. Они связаны соотношением $G(T,P) = F(T,V) + PV$, поэтому не возникает никаких сложностей для расчета энергии Гиббса в зависимости от температуры и давления, которая используется, например, в программном комплексе «СЕЛЕКТОР» [4].

Следуя [3], представим свободную энергию Гельмгольца $F(T,V)$ в виде суммы:

$$F(V,T) = U_0 + E(V) + F_{qh}(V,T) + F_{anh}(V,T),$$

где U_0 – уровень отсчета энергии, который вводим для получения справочных значений $\Delta H_{f,298}$ при стандартных условиях 298.15 К и 1 бар, $E(V)$ – потенциальная (холодная) часть свободной энергии на отсчетной изотерме, которая зависит только от объема V , $F_{qh}(V,T)$ – квазигармоническая (тепловая) часть свободной энергии Гельмгольца, которая зависит от объема и температуры, $F_{anh}(V,T)$ – вклад внутренней ангармоничности в свободную энергию, который зависит от V и T . В случае необходимости в (1) можно добавить дополнительные члены, описывающие вклады электронов и магнитные вклады.

Холодную энергию можно рассчитать по уравнениям из [11, 12]

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

где $X = (V/V_0)^{1/3}$, $c_0 = -\ln(3K_0/P_{FG0})$, $P_{FG0} = 1003.6(Z^*n/V_0)^{5/3}$, $K^* = 3 + 2(c_0 + c_2)/3$, V – объем в cm^3/mol , V_0 – объем при стандартных условиях, $K_0 = -V(\partial P/\partial V)T$ – изотермический модуль сжатия в ГПа, $K^* = dK_0/dP$, Z – сумма атомных номеров, n – число атомов в ячейке.

Для многих минералов производная изотермического модуля сжатия по давлению определена с большой ошибкой или вообще отсутствует, поэтому можно использовать следующее уравнение зависимости давления от объема [12]:

$$P(V) = 3K_0 X^{-5} (1-X) (C/K_0)^{(1-X)},$$

где $C = 334.53 (Z^*n/V_0)^{5/3}$.

В уравнениях Хольцафеля [11] есть два преимущества по сравнению, например, с обычно используемым в физике минералов уравнением Берча-Мурнахана. Первое, они дают правильный предел давления при бесконечном сжатии, совпадающий с моделью Томаса-Ферми. Второе, в качестве входного параметра используется объем минерала при стандартных условиях, что позволяет разделить полиморфные модификации минералов, например, Al_2SiO_5 , Mg_2SiO_4 , MgSiO_3 и другие.

Квазигармоническая часть свободной энергии может быть представлена различными моделями, имеющими физический смысл: Дебая, Эйнштейна, Бозе-Эйнштейна или их комбинацией. Для многих веществ в области температур $T > \Theta_D/2$ вполне допустима простая и аналитическая модель Эйнштейна, которая имеет вид:

$$F_{qh} = nRT \ln(1 - e^{-\Theta/T}),$$

где R – газовая константа, Θ – температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением $\Theta = \Theta_D \sqrt{3/5} \approx 0.775 \times \Theta_D$ и зависит только от объема.

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

где γ_0 и γ_∞ – параметры Грюнайзена при стандартных условиях и при бесконечном сжатии, β – подгоночный параметр.

В области температур выше 100 К вклад внутренней ангармоничности примем в виде [3]:

$$F_{anh}(V, T) = -\frac{3}{2} nRaT^2 = -\frac{3}{2} nRa_0 x^m T^2.$$

Частные производные свободной энергии Гельмгольца по объему и по температуре позволяют определить в аналитическом виде все необходимые термодинамические функции: энтропию $S = -(\partial F/\partial T)_V$, внутреннюю энергию $E = F + TS$, теплоемкость при постоянном объеме $C_V = (\partial E/\partial T)_V$, давление $P = -(\partial F/\partial V)_T$, изотермический модуль сжатия $K_T = -V(\partial P/\partial V)_T$, наклон давления при постоянном объеме $(\partial P/\partial T)_V = \alpha K_T$ где $\alpha = 1/V(\partial V/\partial T)_P$. Теплоемкость при постоянном давлении определяем из $C_P = C_V + \alpha^2 TVK_T$, адиабатический модуль сжатия из $K_S = K_T + VT(\alpha K_T)^2/C_V$, энтальпию и энергию Гиббса находим из соотношений $H = E + PV$, $G = F + PV$.

В докладе будут рассмотрены основные термодинамические соотношения, вытекающие из свободной энергии Гельмгольца, будет рассмотрен процесс нахождения параметров модели и расчет основных термодинамических функций на примере форстерита и других минералов.

Исследования поддержаны РФФИ (грант № 09-05-00208).

ЛИТЕРАТУРА

1. Геря Т.В., Подлесский К.К., Перчук Л.Л., Свами В., Косякова Н.А. Уравнение состояния минералов для петрологических баз термодинамических данных // Петрология. 1998. Т. 6. № 6. С. 563–578.
2. Дорогокупец П. И., Карпов И. К. Термодинамика минералов и минеральных равновесий. Новосибирск: Наука. 1984. 185 с.
3. Жарков В.Н., Калинин В.А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах // М.: Наука. 1968. 311 с.
4. Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A., Avchenko O.V., Bychinskii V.A. Minimization of Gibbs free energy in geochemical systems by convex programming // Geochem. Inter. V. 39. P. 1108–1119.
5. Bassett W.A. Diamond anvil cell, 50th birthday // High Pressure Research. 2009. V. 29. P. 163–186.
6. Berman R.G. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂ // J. Petrol. 1988. V. 29. P. 445–522.
7. Brosh E., Shnek R. Z., Makov G. Explicit Gibbs free energy equation of state for solids // J. Phys. Chem. Solids. 2008. V. 69. P. 1912–1922.
8. Dorogokupets P.I., Oganov A.R. Ruby, metals, and MgO as alternative pressure scales: A semiempirical description of shock-wave, ultrasonic, x-ray, and thermochemical data at high temperatures and pressures // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. 024115.
9. Gottschalk M. Internally-consistent thermodynamic data for rock-forming minerals in the system SiO₂-TiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-CaO-MgO-FeO-K₂O-Na₂O-H₂O-CO₂ // European J. Miner. 1997. V. 9. P. 175–223.
10. Holland T.J.B., Powell R. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest // J. Metam. Geol. 1998. V. 16. P. 309–343.
11. Holzapfel W.B. Equations of state of solids under strong compression // Z. Kristallogr. 2001. V. 216, 473–488.
12. Singh A.K., Liermann H.-P., Akahama Y., Kawamura H. Aluminum as a pressure-transmitting medium cum pressure standard for x-ray diffraction experiments to 200 GPa with diamond anvil cells // J. Appl. Phys. 2007. V. 101 (12). P. 123526.