

Уравнение состояния твердого вещества, основанное на линейной комбинации функций Планка-Эйнштейна

Перевоицков А.В.

Аспирант 2 г.о.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: andreyperev94@gmail.com

Ранее в лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ был разработан новый метод аппроксимации термодинамических функций [1]. Этот метод основан на аналитическом описании температурной зависимости изобарной теплоемкости твердого вещества. Было показано, что для веществ, не претерпевающих фазовые переходы внутри температурного интервала от 0 до T (К), аппроксимация стандартных термодинамических функций $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$ и $H^\circ(T)-H^\circ(T_{\text{ref}})$ может быть основана на линейной комбинации функций Планка-Эйнштейна.

Цель текущей работы заключалась в расширении возможности использования функций Планка-Эйнштейна за счет введения дополнительной переменной – давления. Была исследована возможность описания P-V-T соотношений кристаллических веществ с помощью линейной комбинации функций Планка-Эйнштейна.

Для демонстрации этой возможности были выбраны следующие тестовые системы: MgO, Mo, MgCO_3 , WC. Использование в виде базовой функции зависимости теплоемкости от температуры и давления позволяет с помощью термодинамических соотношений рассчитать изменение объема твердого вещества в зависимости от изменения температуры и давления (рис.1). В результате были найдены аналитические зависимости $C_p(T,P)$, основанные на линейной комбинации функций Планка-Эйнштейна, для оксида магния в диапазоне температур до 1350К и давлениях до 25ГПа, для молибдена - до 1673К и 31 ГПа, для карбоната магния - до 2073К и 32ГПа, для карбида вольфрама - до 1673К и 32ГПа, с точностью описания в пределах ошибки эксперимента.

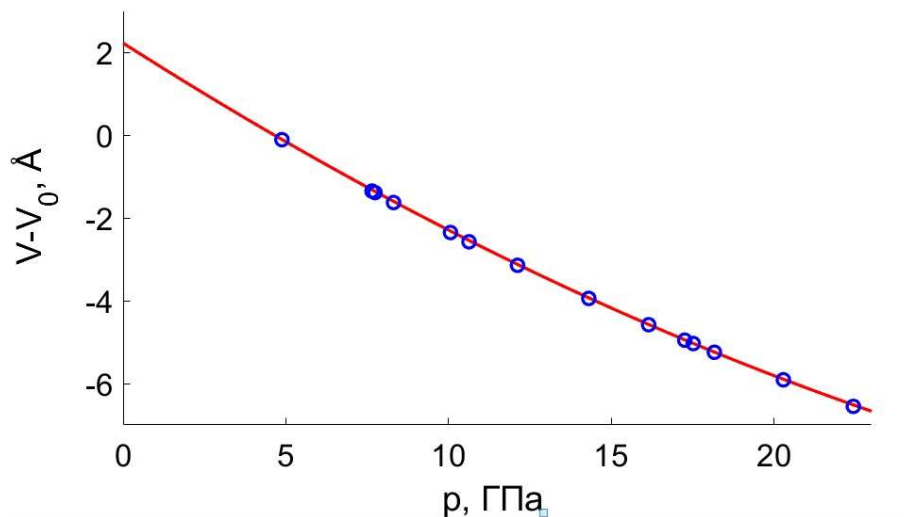


Рисунок 1. V-P зависимость для MgO при $T=1050\text{K}$. V_0 – объем элементарной ячейки при $p=1\text{бар}$ и $T=300\text{K}$. Красная линия – рассчитанная зависимость, синие кружки – экспериментальные данные[2].

Определение параметров проводилось минимизацией суммы квадратов отклонений. Для параметров были рассчитаны 95% доверительные интервалы, использовались только статистически значимые параметры.

Работа выполнена в рамках темы "Химическая термодинамика" (AAAA-A16-116061750195-2).

Литература

1. Voronin G.F. and Kutsenok I.B. // J. Chem. Eng. Data, 2013, №58(7), p. 2083-2094.
2. Kono Y. et al. // Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2010, №183(1-2), p. 196-211.