

В. М. ШМОНОВ, К. И. ШМУЛОВИЧ

**МОЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ CO<sub>2</sub>  
В ИНТЕРВАЛЕ 100—1000° С И 2000—10 000 БАР**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 18 IV 1974)

Построение термодинамической модели флюидного режима магматических, метаморфических и метасоматических процессов требует надежных и точных данных по  $P - V - T$ -соотношениям в газах, входящих в состав природного флюида. Наиболее распространенный компонент природного флюида — H<sub>2</sub>O хорошо изучен (<sup>1</sup>), для второго по значению — CO<sub>2</sub> данных недостаточно. Несмотря на значительное число работ по  $P - V - T$ -соотношениям в CO<sub>2</sub> ((<sup>2-5</sup>) и особенно (<sup>6</sup>)), интервал, представляющий наибольший интерес для петрологии, — область высоких давлений и температур — остался неизученным. В настоящей работе приводятся результаты измерения мольных объемов CO<sub>2</sub> ( $V_{CO_2}$ , мол. вес 44,011 г-моль<sup>-1</sup>) в интервале 400—700° С и 2000—800 бар и предлагается экстраполяционное уравнение состояния углекислоты для более широкого интервала.

Таблица 1

Результаты измерения мольных объемов CO<sub>2</sub> (см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>)

Давление, бар	Температура, °С			
	408,2	516,2	610,3	707,5
500*	124,11	146,91	165,71	184,63
1000	77,70	88,85	98,20	108,20
1500	62,33	69,53	75,77	82,67
2000	54,65	59,98	64,65	69,98
2500	50,04	54,20	57,94	62,36
3000	46,98	50,35	53,50	57,30
3500	44,71	47,60	50,33	53,67
4000	42,76	45,58	47,95	50,85
4500	41,12	43,71	46,06	48,49
5000	39,76	42,06	44,29	46,44
5500	38,56	40,64	42,69	44,63
6000	37,48	39,43	41,26	43,03
6500	36,51	38,33	39,96	41,56
7000	35,61	37,32	38,81	40,20
7500	34,80	36,40	37,73	38,97
8000	34,07	35,55	36,78	37,85

\* По данным (<sup>6</sup>).

Измерения  $V_{CO_2}$  производились на установке с внешним нагревом, разработанной под руководством Д. С. Циклиса. Основа установки — колонка из сплава ЭП-199ВД длиной 895 мм; внешний диаметр 160 мм, внутренний 11 мм. Установка комплектуется трехсекционной печью, мультипликатором, пресс-вентилем, блоком датчиков давления, прессом предварительного сжатия, газоанализатором. Исходное вещество получалось перемораживанием в объем прессы твердой сухой углекислоты из специального сосуда емкостью 2 л. Чистота исходной CO<sub>2</sub> 99,92%, после перемора-

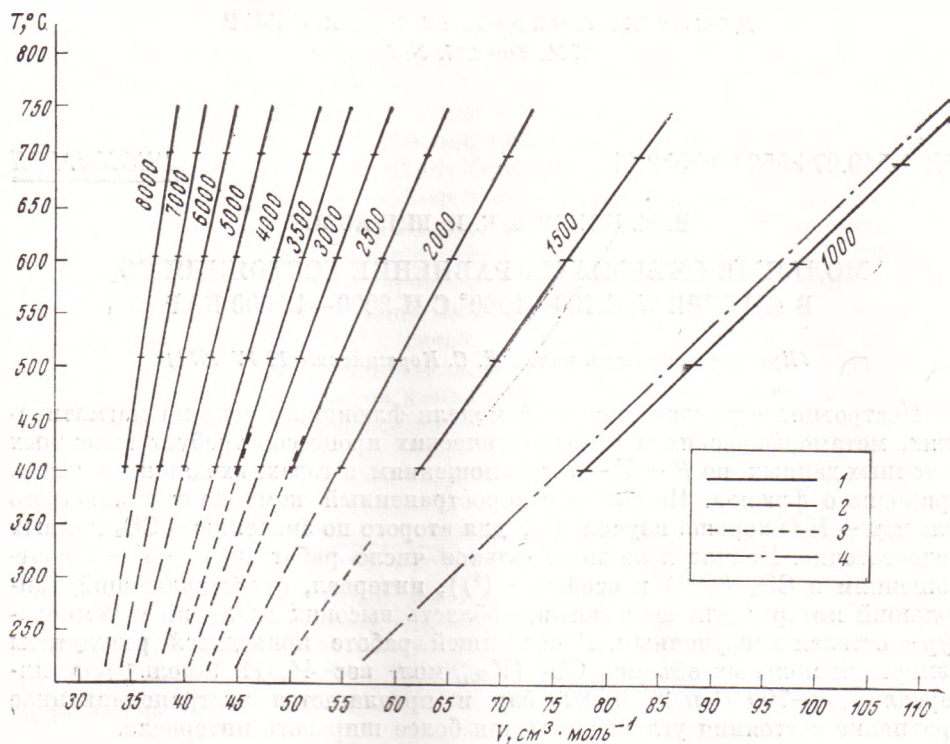


Рис. 1. Сопоставление данных по  $P$ - $V$ - $T$  углекислоты при высоких давлениях. 1 — данные этой работы, 2 — данные (5), 3 — данные (3), 4 — данные (4). Размеры значков соответствуют пределам неопределенности

живания 99,98%. Измерения проводились методом вытеснения (7), позволяющим исключить не поддающиеся расчету поправки. Температура измерялась образцовой платиновой термопарой 2-го класса, точность госповерки  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ . Стабильность температуры во время опыта  $\pm 0,1^\circ$ , температурный градиент при  $700^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении по оси колонки  $\pm 0,2^\circ$  на длине 160 мм и  $\pm 0,1^\circ$  на длине 110 мм. Измерительная термопара вводилась в «безградиентную» зону, для уменьшения объема «холодных» зон в них постоянно находились вкладыши из электродного никеля.

Давление измерялось 4 манганиновыми катушками сопротивления, калиброванными по эталонному грузопоршневому манометру до 10 000 бар во Всесоюзном институте физико-технических и радиотехнических измерений. Вторичный прибор — потенциометр Р-348 класса 0,002. Количество  $\text{CO}_2$  определялось методом пьезометра постоянного объема при  $P < 1$  бар. Расчет  $V_{\text{CO}_2}$  проводился методом стандартной точки; за стандарт принималось значение  $V_{\text{CO}_2}$  при 500 бар, интерполированное на соответствующую температуру по (6). Подробно метод изложен в (6).

Ошибка измерения мольного объема определяется уравнением

$$\pm \Delta V = K \sqrt{(\partial V / \partial P)^2 (\Delta P)^2 + (\partial V / \partial T)^2 (\Delta T)^2}, \quad (1)$$

где  $(\partial V / \partial P)_T$  и  $(\partial V / \partial T)_P$  получаются непосредственно из экспериментальных данных,  $\Delta P = 0,002P + 12/\sqrt{n}$ ,  $n = 4$  (число датчиков),  $\Delta T = 0,4^\circ$ ,  $K$  — коэффициент, учитывающий погрешность данных в стандартной точке, равен 1,002. При  $P \geq 3000$  бар ошибка измерения  $\Delta V = 0,25 - 0,3\%$ , при 2000 бар 0,4%. При  $P < 2000$  бар величина  $(\partial V / \partial P)_T$  резко возрастает,  $\Delta V < 0,5\%$ , поэтому измерения с манганиновыми датчиками давления при более низких  $P$  нельзя считать надежными.

Проведено измерение  $V_{\text{CO}_2}$  на изотермах 408,2; 516,2; 610,3 и 707,5° С. Авторы не стремились к проведению измерений на кратных изотермах, предпочитая надежность в воспроизведении температурного поля в параллельных опытах. Сглаживание экспериментальных результатов производилось графически по кривым  $PV-P$ , среднеквадратичное отклонение опытных от сглаженных данных при  $P \geq 2000$  бар равно 0,3% на изотермах 408,2 и 516,2°, 0,36% при 610,3° и 0,2% при 707,5° С. Сглаженные значения мольных объемов  $\text{CO}_2$  представлены в табл. 1. Сопоставление имеющихся данных по  $V_{\text{CO}_2}$  (рис. 1) в интервале 100–700° С показывает, что в пределах неопределенности эксперимента  $(\partial V/\partial T)_P \approx \text{const}$ . Гипотеза об изменении знака  $(\partial^2 V/\partial T^2)_P$  для  $\text{CO}_2$  <sup>(3)</sup> пока не подтверждается. Линейная аппроксимация зависимости  $V$  от  $T$  <sup>(9)</sup> представляется обоснованной, однако численные значения  $(\partial V/\partial T)_P$  нуждаются в корректировке с учетом новых экспериментальных данных.

В работах <sup>(5, 7, 10, 11)</sup> показано, что одним из лучших эмпирических уравнений, описывающих зависимость  $V$  от  $P$  для сжатых газов, является уравнение Тэта, в интегральной форме имеющее вид

$$V = V_0 - V_0 C \ln \frac{B+P}{B+P_0}, \quad (2)$$

где  $B$  и  $C$  являются функциями только  $T$ . На рис. 2 показана зависимость  $B$  и  $C$  от  $T$  по данным <sup>(5)</sup> и этой работы. Хотя сходимость значений  $V_{\text{CO}_2}$  между данными <sup>(5)</sup> и нашими достаточно хорошая (рис. 1), на рис. 2 видно, что температурная экстраполяция значений  $B$  и  $C$ , вычисленных из экспериментальных данных, практически невозможна. Экстраполяция же по  $P$  при помощи уравнения (2) является достаточно корректной: подставив в (2) значения констант  $B$  и  $C$ , вычисленные по нашим экспериментальным данным для интервала 2000–7000 бар, получаем значения  $V_{\text{CO}_2}$  для 8000 бар, отличающиеся от измеренных на 0,05–0,1 см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>, т. е. на ~0,3%.

Учитывая, что  $(\partial V/\partial T)_P = \text{const}$ , а также, поскольку зависимость  $(\partial V/\partial T)_P$  от  $P$  подобна зависимости  $V_{\text{CO}_2}$  от  $P$ , из соображений общности вида уравнения можно предположить, что

$$(\partial V/\partial T)_P = (\partial V/\partial T)_{P_0} - (\partial V/\partial T)_{P_0} C_1 \ln \frac{B_1+P}{B_1+P_0}. \quad (3)$$

Проверка этой гипотезы показала, что для интервала 2000–8000 бар максимальное отклонение значений, вычисленных по уравнению (3), от значений, полученных линейной аппроксимацией данных <sup>(5)</sup> и этой работы, оценивается в 0,2%.

Комбинация уравнений (2) и (3) дает уравнение состояния  $\text{CO}_2$ , передающее данные в интервале 100–700° С и 2000–8000 бар с погрешностью, приблизительно равной точности экспериментальных измерений, и при-

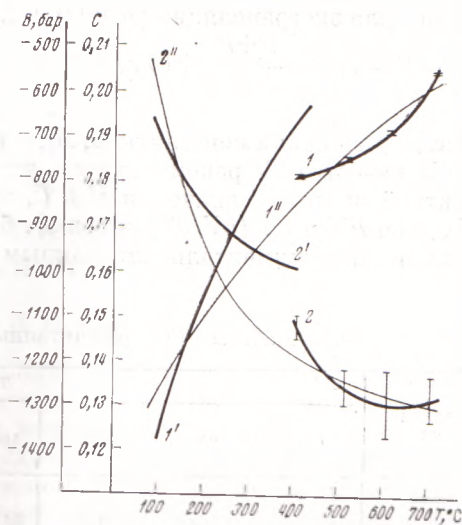


Рис. 2. Зависимость коэффициентов  $B$  и  $C$  от  $T$ . 1 –  $C$  по данным этой работы, 1' – по <sup>(5)</sup>, 1'' – по дважды сглаженным данным; 2–2'' – то же для  $B$

годное для экстраполяции до 1000° С и 10 000 бар:

$$V = V_0 - V_0 C \ln \frac{B+P}{B+P_0} + (\partial V/\partial T)_{P_0} (T - T_0) - (\partial V/\partial T)_{P_0} (T - T_0) C_1 \ln \frac{B_1+P}{B_1+P_0}. \quad (4)$$

В этом уравнении константы  $B$ ,  $B_1$ ,  $C$  и  $C_1$  не зависят от  $T$ .

В качестве  $T_0$  рекомендуется значение 773,15° К, так как для этой кратной изотермы значения  $B$  и  $C$ , вычисленные по дважды сглаженным  $V_{CO_2}$  (по  $PV$  и по  $(\partial V/\partial T)_P = \text{const}$ ), близки к значениям  $B$  и  $C$ , вычисленным по экспериментальным данным (см. рис. 2). Значения постоянных

Таблица 2

Мольные объемы  $CO_2$ , рассчитанные по уравнению (4) ( $см^3 \cdot моль^{-1}$ )

Давление, бар	Температура, °С									
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
2000	38,90	43,97	49,05	54,12	59,19	64,26	69,33	74,41	79,48	84,55
3000	46,10	39,58	43,06	46,54	50,03	53,51	56,99	60,47	63,96	67,44
4000	34,23	36,95	39,66	42,38	45,10	47,82	50,53	53,25	55,97	58,69
5000	32,88	35,09	37,29	39,50	41,71	43,92	46,13	48,34	50,54	52,75
6000	31,82	33,65	35,47	37,30	39,13	40,95	42,78	44,61	46,43	48,26
7000	30,95	32,47	33,99	35,51	37,03	38,56	40,08	41,60	43,12	44,64
8000	30,21	31,48	32,74	34,01	35,28	36,54	37,81	39,08	40,34	41,61
9000	29,57	30,62	31,67	32,72	33,76	34,81	35,86	36,91	37,95	39,00
10000	29,01	29,87	30,72	31,58	32,43	33,29	34,15	35,00	35,86	36,71

в уравнении (4) следующие:  $B = -1233$  бар,  $B_1 = -1447$  бар,  $C = 0,18555$ ,  $C_1 = 0,3035$ . При  $P_0 = 2000$  бар и  $T_0 = 773,15^\circ$  К,  $V_0 = 59,19$   $см^3 \cdot моль^{-1}$  и  $(\partial V/\partial T)_{P=2000} = 0,050718$   $см^3 \cdot град^{-1} \cdot моль^{-1}$ . В удобной для расчета численной форме уравнение (4) можно записать так:

$$V_{CO_2} = 17,771 - 25,28856 \lg (P - 1233) + 0,1479286 T + 27,40306 \lg (P - 1447) - 0,0354434 T \lg (P - 1447).$$

Значения  $V_{CO_2}$ , вычисленные по уравнению (5), приведены в табл. 2; среднеквадратичное отклонение вычисленных значений от значений, приведенных в табл. 1 (с учетом данных по промежуточным изобарам), оценивается в 0,34%.

Можно полагать, что уравнение типа (4) окажется полезным для представления  $P - V - T$ -зависимостей при высоких давлениях и для других газов с  $(\partial V/\partial T)_P \approx \text{const}$ . Следует отметить, что уравнение состояния  $CO_2$  для  $P \leq 3000$  бар, предложенное в (12), дает отклонение от экспериментально определенных значений  $V_{CO_2}$  0,8–1% при 2000–3000 бар.

Институт экспериментальной минералогии  
Академии наук СССР  
Черноголовка Московской обл.

Поступило  
16 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> C. W. Burnham, J. R. Holloway, N. F. Davis, Am. J. Sci., v. 267A, 60 (1969).  
<sup>2</sup> A. Michels, C. Michels, N. Wouters, Proc. Roy. Soc. A, v. 153, 201 (1935). <sup>3</sup> J. Juzo, V. Kmonicek, O. Sifner, Physica, v. 31, 12, 1735 (1965). <sup>4</sup> G. C. Kennedy, Am. J. Sci., v. 252, № 4 (1954). <sup>5</sup> Д. С. Циклис, Л. Р. Липшиц, С. С. Циммерман, Деп. ВИНТИ, № 701–69, 1969. <sup>6</sup> М. П. Вукалович, В. В. Алтуни, Теплофизические свойства двуокиси углерода, М., 1965. <sup>7</sup> Д. С. Циклис, Е. В. Поляков, ДАН, т. 176, № 2, 308 (1967). <sup>8</sup> В. М. Шмонов, К. И. Шмулович, Метод измерения сжимаемости газов при высоких давлениях и температурах. В сборн. Очерки физико-химической петрологии, т. 5, 1974. <sup>9</sup> Л. Л. Перчук, Термодинамический режим глубинного петрогенеза, «Наука», 1973. <sup>10</sup> G. A. Neese, D. R. Squire, J. Phys. Chem., v. 72, № 1 (1968). <sup>11</sup> G. J. F. Breedveld, J. M. Prausnitz, Am. Inst. Chem. Eng. J., v. 19, № 4 (1973). <sup>12</sup> В. В. Алтуни, О. Г. Гадецкий, Теплоэнергетика, № 3, 81 (1971).