

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

超临界流体热力学函数的理论计算

孙睿¹⁾ 胡文宣¹⁾ 段振豪²⁾

1) 南京大学地球科学系内生矿床研究国家重点开放实验室, 210093

2) 加利福尼亚大学化学系, 圣迭戈, La Jolla, CA 92093-0340, 美国

内容提要 Duan 等(1992,1996)基于分子间相互作用势能模型,建立了一个适合于超临界流体的状态方程,此方程能反演出世界上几十个实验室测定的成千上万个纯组分及混合物的 *PVT*(压力、体积、温度)数据(温压范围: $P < 2 \text{ GPa}$, $T_c < T < 2000 \text{ K}$)。最近的研究发现,此方程能准确预测 H_2O 、 CO_2 、 CH_4 、 N_2 及它们的混合物在 $T = 1.3T_c$, $P = 0$ 至 $T = 2000 \text{ K}$, $P = 10 \text{ GPa}$ 这一温压范围内的压力、体积、温度、逸度、热焓和超临界相分离数据。本文将以前期状态方程工作为基础,介绍如何运用此状态方程求取上述超临界流体的热力学函数,并简介它在地质流体研究中的应用。

关键词 超临界流体 状态方程 *PVT* 数据 逸度 相平衡

地幔捕虏体中的流体包裹体研究(Roedder, 1984; Turner et al., 1990; Frezzotti et al., 1994; Anderson et al., 1995; Rosenbaum et al., 1996; 郭立鹤等, 1998; 张铭杰等, 1999; 徐九华等, 1999; 许文良等, 1999)、稳定同位素分析(Sedwick et al., 1994)、热液喷发和火山气、火山岩的观测(Wood et al., 1990)揭示了这样的事实,即地壳和地幔中的易挥发流体主要由 H_2O 、 CO_2 、 CH_4 和 N_2 组成。在质量传递和热量传递(Hoisch, 1991; Bodnar et al., 1991; Deming, 1992),岩浆形成(Peacock, 1990),矿物的脱水和脱碳作用(Eggler et al., 1976),金属组分的迁移(Bernard et al., 1990)和变质作用过程中,这些流体起着重要的作用。但是,如果它们的热力学性质(相变行为、压力、体积、温度、逸度、热焓等)缺乏充分的认识,我们就无法了解它们的地球化学行为。

气体在临界温度以下范围的热力学行为已得到了比较广泛的研究。但是,对它们在超临界区纯组分或任意二元混合物,虽然已有很多 *PVT* 数据点,但大部分都限制在 1 GPa 和 1000°C 以下。只有水的少数 *PVT* 数据压力达到 2.5 GPa , N_2 的少数 *PVT* 数据压力达到 2 GPa 。高压下混合物的数据则很少。在高 *T-P* 区域,热焓和逸度数据更少。只有 H_2O 有较广泛的热容测量,覆盖的 *T-P* 范围上限直至 25 MPa 和 650 K 。另外,实验证实(Costantino et al., 1991; Van Hinsburg et al., 1993) $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ 和其他一些二元体系(Tsiklis, 1976)在超临界区可能是不混溶的。但是,所有这些实验数据甚至不足以描绘这些混合物在较小温压范围内的相边界轮廓。因此有必要建立一个能够预测超临界流体在广阔的温压范围内的热力学行为的理论模型。状态方程就是能够满足上述要求的理论模型,它是关联流体的温度、压力、体积和组成(*P-V-T-X*)的数学方程。根据热力学定律,还能由其导出逸度、热焓、熵等其他热力学函数(公式推导请参见附录(1))。因此,由状态方程求解热力学函数是研究超临界流体热力学行为的重要途径。特

注:本文为国家自然科学基金杰出青年基金(编号 49825531)及重点基金(编号 49733120)项目的成果。

本文 1999 年 5 月收到,9 月改回。章雨旭编辑。

别是对地壳深部和地幔中的流体热力学性质的认识,由于实验数据的缺乏,必须依靠能够外延实验数据温压范围的状态方程来解决。

迄今为止,人们已建立了许多状态方程,但大部分只适用于低压条件。虽也有一些在压力大于 0.5 GPa 条件下适用的状态方程,但它们只适用于纯组分。段振豪等(Duan et al., 1992, 1996)的状态方程(以下简称段氏方程)已被证实能反演纯组分和混合物在 $P < 2$ GPa, $T_c < T < 2000$ K 范围内的 PVT 数据。该方程根据 CH_4 的 PVT 实验数据和分子动力学模拟数据拟合而得。用其他组分如 H_2O 的 L-J 势能参数 σ_{H_2O} 、 ϵ_{H_2O} 代替 CH_4 的 L-J 势能参数 σ_{CH_4} 、 ϵ_{CH_4} (参数说明见附录(2)),即可预测其他组分的热力学函数。通过与新的实验数据的对比,证实该方程能够精确预测 $H_2O-CO_2-CH_4-N_2$ 体系在 $1.3 T_c < T < 2000$ K, $P < 10$ GPa 范围内的 PVT 数据、逸度、热焓、相平衡等热力学性质和行为。本文将在报道这些最新研究成果的基础上,介绍应用段氏方程求解超临界流体的热力学函数的方法,并简介它在地球化学研究中的应用。

1 状态方程和 PVT 数据预测

前人提出了许多状态方程,它们所适用的体系和温压范围不尽相同,预测精度也不同。但是,对处于超临界区的易挥发组分 H_2O 、 CO_2 、 CH_4 、 N_2 和它们的混合物,段方程对实验数据的反演比其他被普遍应用的状态方程(如 Kerrick et al., 1981; Belonoshko et al., 1992)更精确,而且适用的温压范围更宽(Duan et al., 1996)。

段氏方程起初仅为纯的非极性或弱极性组分所设计(Duan et al., 1992)。后来,证明它对混合物和极性组分,如超临界区的 H_2O ,在 0~2 GPa 的压力范围内也是精确的(Duan et al., 1996)。最近, Frost 等人(1997a, 1997b)报道了 CO_2 的逸度数据,温压上限达到 1600 °C, 7.7 GPa; H_2O-CO_2 体系的 PVT 数据,温压上限达到 1400 °C, 1.94 GPa。另外,还有在超临界区压力达到 10 GPa 的相分离数据和冲击波数据的报道。这些数据为检验段氏方程在超临界区压力大于 2 GPa 条件下的正确性提供了方便。段氏方程的形式为:

$$Z = \frac{P_r V_r}{RT_r} = 1 + \frac{a_1 + a_2/T_r^2 + a_3/T_r^3}{V_r} + \frac{a_4 + a_5/T_r^2 + a_6/T_r^3}{V_r^2} + \frac{a_7 + a_8/T_r^2 + a_9/T_r^3}{V_r^4} + \frac{a_{10} + a_{11}/T_r^2 + a_{12}/T_r^3}{V_r^5} + \frac{a_{13}}{T_r^3 V_r^2} \left(1 + \frac{a_{14}}{V_r^2} \right) \exp \left(-\frac{a_{14}}{V_r^2} \right) \quad (1)$$

表 1 方程(1)的参数
Table 1 The parameters of the formula (1)

a_1	$3.75504388e^{-2}$
a_2	$-1.08730273e^{+4}$
a_3	$1.10964861e^{+6}$
a_4	$5.41589372e^{-4}$
a_5	$1.12094559e^{+2}$
a_6	$-5.92191393e^{+3}$
a_7	$4.37200027e^{-6}$
a_8	$4.95790731e^{-1}$
a_9	$-1.64902948e^{+2}$
a_{10}	$-7.07442825e^{-8}$
a_{11}	$9.65727297e^{-3}$
a_{12}	$4.87945175e^{-1}$
a_{13}	$1.62257402e^{+4}$
a_{14}	$8.99000000e^{-3}$

式中 P_r 为压力,单位 1×10^5 Pa; T_r 为温度,单位 K; V_r 为体积,单位 dm^3 ; R 为普适气体常数, $R = 0.08314467$ 。下标 r 代表参考流体(在这里, CH_4 作参考流体)。参数 $a_1 - a_{14}$ 见表 1。(Duan et al., 1992)。

对其他流体,如 CO_2 ,用其 L-J 参数 σ 、 ϵ 代入式(1)、(2)、(3)、(4)即可求出给定 T 、 P 条件下的摩尔体积 V (单位是 cm^3):首先,将给定的温度 T 、压力 P 代入式(2)、(3)求出 T_r 、 P_r ,然后代入式(1),求出 V_r ,再将 V_r 代入式(4)求出 V 。不同组分的 L-J 参数 σ 、 ϵ 见表 2(Duan et al., 1992)。

$$P_r = \frac{3.0626\sigma^3 P}{\epsilon} \quad (2)$$

$$T_r = \frac{154T}{\epsilon} \quad (3)$$

$$V=1000V_r\left(\frac{\sigma}{3.691}\right)^3 \quad (4)$$

对混合物,参数 σ 和 ϵ 用下面的混合规则计算:

$$\epsilon=\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j k_{1,ij} \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (5-a)$$

$$\sigma=\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j k_{2,ij} \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (5-b)$$

式中, $k_{1,ij}$ 和 $k_{2,ij}$ 是粒子 i 和 j 的混合参数; x_i 和 x_j 分别为 i, j 的摩尔组成。如果 i 和 j 为同一种粒子,则 $k_{1,ij}=1, k_{2,ij}=1$; 如 i, j 不是同一种粒子,则必须由实验数据确定 $k_{1,ij}$ 和 $k_{2,ij}$ 。在大多数情况下,这两个二元混合参数接近 1。表 3 给出了一些二元混合参数。三元混合参数看来是不必要的(Duan et al., 1996), Seitz 等(1996)的实验也证实了这一点。一旦确定了 $k_{1,ij}$ 和 $k_{2,ij}$, 即可由式(5-a)、(5-b)确定参数 ϵ 和 σ 。再由式(1)、(2)、(3)、(4)计算混合物的 PVT 数据。

Duan 等(1992, 1996)的工作显示方程(1)能很好地预测 $\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{N}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{O}_2, \text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$ 等纯组分和 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2, \text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2$ 混合物的 PVT 数据,与压力小于 2 GPa 的相关实验数据对比,平均误差小于 1.5%。最近,Seitz 等(1996)报道了 $\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2$ 三元体系新的实验 PVT 数据。Frost 等(1997b)报道了 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 体系温压上限达到 1673K 和 1.95 GPa 的 PVT 数据。方程(1)与 Seitz 等人(1996)的数据相比,平均误差小于 1%;与 Frost 等(1997b)的数据相比,方程(1)在其实验精度之内。

冲击波数据(Rice et al., 1957; Rose et al., 1980)是唯一

表 2 方程(2)~(4)的参数

Table 2 Parameters of formula (2)~(4)

组分	$\epsilon(\text{K})$	σ (10^{-10}m)
H_2O	510	2.88
CH_4	154.0	3.691
CO_2	235.0	3.69
N_2	101.0	3.63

表 3 混合参数

Table 3 Mixing parameters

混合体系	$k_{1,ij}$	$k_{2,ij}$
$\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$	0.84	1.03
$\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$	0.98	1.00
$\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$	0.89	1.00
CH_4-CO_2	0.8563	1.00
N_2-CO_2	1.00	1.00
CH_4-N_2	0.9221	1.00

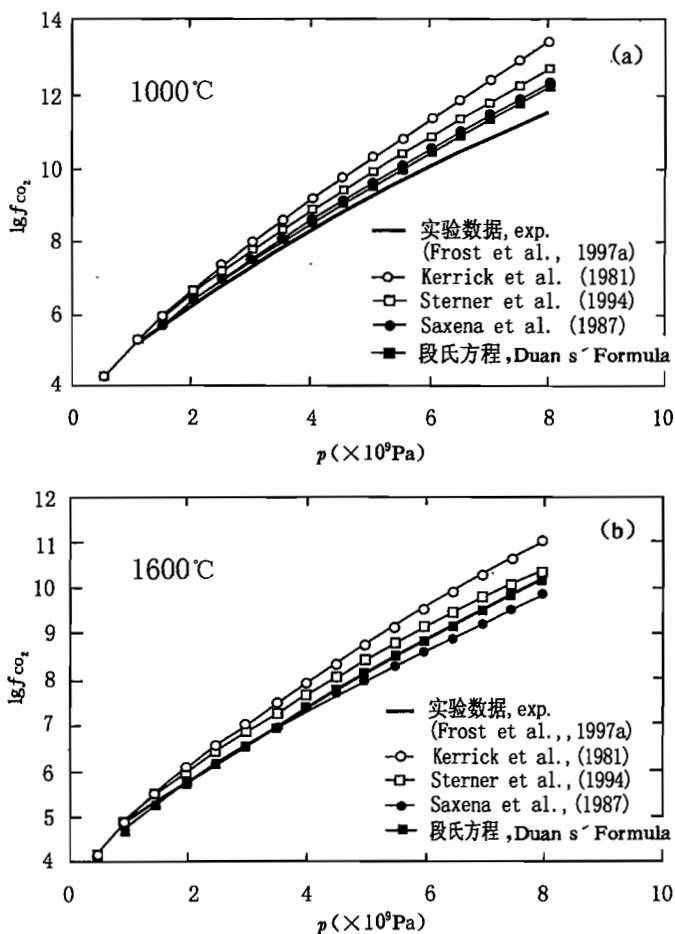


图 1 不同状态方程计算的 CO_2 逸度系数与实测值的比较
Fig. 1 Comparison between the $\lg f_{\text{CO}_2}$ measured by experiments and calculated from different state formulas

的压力高于 2.5 GPa 的 PVT 数据。表 4 将方程(1)与压力小于 10 GPa 的冲击波数据作比较,可以看出,由方程(1)预测的 CO₂、CH₄、N₂ 体积与冲击波数据相比,偏差小于 3%; H₂O 体积的偏差在 7 GPa 时为 2%,在 10 GPa 时为 9%。实验冲击压力和体积的不确定度分别为 1%~1.7%、1%~4.2% (Nellis et al., 1980)。温度的误差则更大,因为温度不是直接实验测量的结果,而是从 Hugoniot 关系计算,这会带来额外的误差(Ree, 1982)。因此,方程(1)对 CO₂、

表 4 方程(1)计算值与冲击波数据的比较

Table 4 Comparison of Eq. (1) to shock wave data

	T (K)	P (GPa)	V _{eq. (1)} (cm ³)	V _{exp} (cm ³)	数据来源
H ₂ O	645.15	7.00	11.75	11.55	Rice et al., (1957)
	709.15	8.00	11.94	11.33	
	775.15	9.00	11.99	11.12	
	843.15	10.00	11.98	10.94	
CO ₂	513	9.80	19.40	20.00	Ross et al., (1980)
CH ₄	384	1.90	25.02	25.00	
	728	4.60	21.07	21.68	
N ₂	783	3.90	20.02	20.00	
	1573	7.50	18.47	18.00	

CH₄、N₂ 的 PVT 数据的预测精度与冲击波数据的精度相当,而对 H₂O 的 PVT 数据预测误差稍大于实验误差。在 10 GPa 时较大的误差可能是 H₂O 在高压下发生离子化的结果。Ree (1982) 提出水的离子化将减少它的体积。

2 逸度与相平衡

多相封闭体系的相平衡条件为:各相的温度相等,各相压力相等,各相组元的化学势相等,各相组元的逸度相等。在等温、等压条件下,由状态方程求出逸度系数,可以直接预测混合

体系的相平衡。

水-气体系在水的临界温度(647 K)以下区域的相分离已得到了广泛的研究。但是,对超临界区相分离的研究却很少。最近的研究发现,方程(1)能预测 H₂O、CO₂、CH₄、N₂ 的混合物在超临界区的相分离。Costantino 等(1991)、Van Hinsburg 等(1993)发表了一些 H₂O-N₂ 体系的实验数据。这些工作为检验方程(1)提供了可能。

组分 *i* 的逸度与化学势的关系为:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i = \mu_i^0 + RT \ln \varphi_i x_i P \quad (6)$$

式中, μ_i 代表标准状态(通常,标准态取相同温度下压力等于 1×10^5 Pa 的理想气体状态)下的化学势; φ_i 代表逸度系数,当压力趋于 0 时, φ_i 趋于 1,此时,气体接近于理想气体状态。纯组分的逸度系数或混合物中组分 *i* 的偏摩尔逸度系数可由下式计算(式(7),由方程(1)推导出):

$$\begin{aligned} \ln \varphi = Z - 1 - \ln Z + & \frac{a_1 + a_2/T_r^2 + a_3/T_r^3}{V_r} + \frac{a_4 + a_5/T_r^2 + a_6/T_r^3}{2V_r^2} + \frac{a_7 + a_8/T_r^2 + a_9/T_r^3}{4V_r^4} \\ & + \frac{a_{10} + a_{11}/T_r^2 + a_{12}/T_r^3}{5V_r^5} + \frac{a_{13}}{2a_{14}T_r^3} \left[2 - \left(2 + \frac{a_{14}}{V_r^2} \right) \exp \left(-\frac{a_{14}}{V_r^2} \right) \right] \\ & - \left\{ \frac{2a_2/T_r^3 + 3a_3/T_r^4}{V_r} + \frac{2a_5/T_r^3 + 3a_6/T_r^4}{2V_r^2} + \frac{2a_8/T_r^3 + 3a_9/T_r^4}{4V_r^4} + \frac{2a_{11}/T_r^3 + 3a_{12}/T_r^4}{5V_r^5} \right. \\ & \left. + \frac{3a_{13}}{2a_{14}T_r^4} \left[2 - \left(2 + \frac{a_{14}}{V_r^2} \right) \exp \left(-\frac{a_{14}}{V_r^2} \right) \right] \right\} \left[\frac{2T_r}{\epsilon} \left(\epsilon - \sum_j k_{1,ij} x_j \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \right) \right] \\ & + \frac{6}{\sigma} (1-Z) \left(\sigma - \sum_j k_{2,ij} x_j \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

图 1(图 1、2、7、8 中引用的实验数据均为原作者的数据)将实验测得的 CO₂ 逸度系数(Frost et al., 1997a)与由方程(1)以及其他有代表性的状态方程(Kerrick et al., 1981; Sterner et al., 1994; Saxena et al., 1987)计算出的在高温高压区的 CO₂ 的逸度系数作了比较。可以看出,方程(1)比 Kerrick 等(1987)、Sterner 等(1994)方程更接近实验数据,而与 Saxena 等

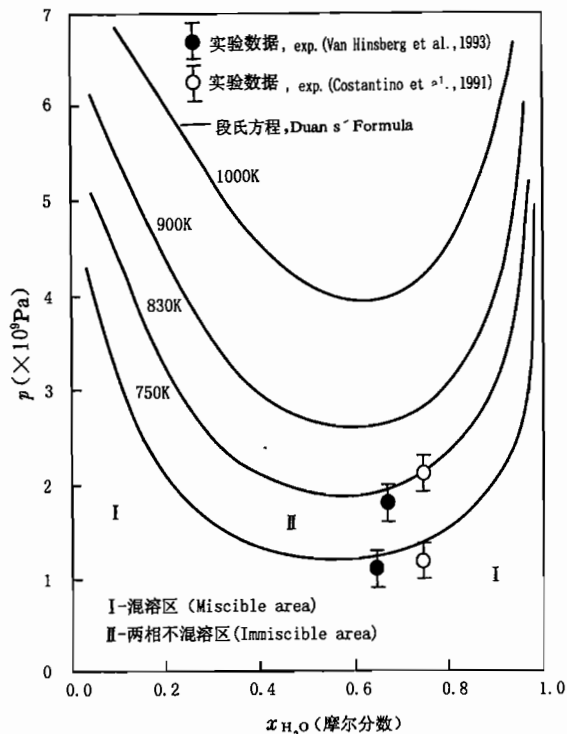


图 2 由方程(1)作出的 H₂O-N₂ 体系超临界相平衡图

Fig. 2 Phase-rule diagram of the supercritical H₂O-N₂ system calculated from the formula (1)

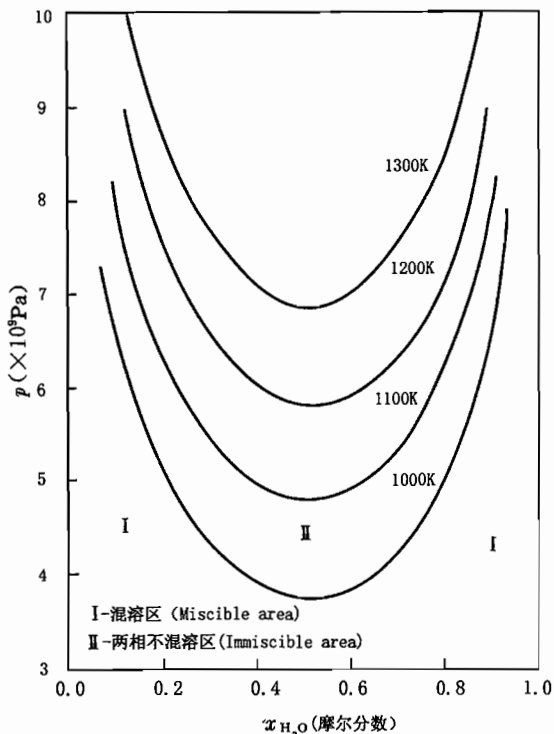


图 3 由方程(1)作出的 H₂O-CO₂ 体系超临界相平衡图

Fig. 3 Phase-rule diagram of the supercritical H₂O-CO₂ system calculated from the formula (1)

(1987)方程相当。必须注意 Saxena 方程仅适用于压力大于 0.5 GPa 的纯组分,而方程(1)不仅适用于纯组分,也适用于混合物,适用的压力范围从 0~10 GPa。

逸度相等的相平衡条件可用下面的数学式表达:

$$\varphi_i^\alpha x_i^\alpha = \varphi_i^\beta x_i^\beta \quad i=1,2,\dots,n \quad (8)$$

式中, φ_i^α 指 α 相中组元 i 的逸度系数; φ_i^β 指 β 相中组元 i 的逸度系数; x_i^α 、 x_i^β 分别指 α 相、 β 相中组元 i 的摩尔组成。由式(7)可以看出: φ_i 与同一相中其他组元的组成有关,因此,这是一个非线性问题,可通过 Michelsen(1993)算法求解。

将式(7)代入式(8),并采用 Michelsen 算法,就能预测 H₂O-N₂ 体系在超临界区(压力范围:0~7 GPa)的相图。可以看出,由方程(1)预测出的相图(图 2)与 Costantino 等(1991)、Van Hinsburg 等(1993)的实验数据很接近。考虑到方程(1)仅由相对较低的压力区的 PVT 数据和一些分子间相互作用力参数发展而来,因此可以说,方程(1)是个很优秀的方程。相图显示 H₂O 与 N₂ 在高压下是极不混溶的。

相似地,由方程(1)还能计算出 H₂O-CO₂、H₂O-CH₄ 和 CO₂-N₂ 等二元体系的相图(图 3、4、5)。所有相边界都呈凹面形,暗示着随着压力的增加,不混溶区增大。

作为示例,还计算了 H₂O-CO₂-N₂ 三元体系在 800 K 和 3 GPa 时的相图(图 6)。可以看出:

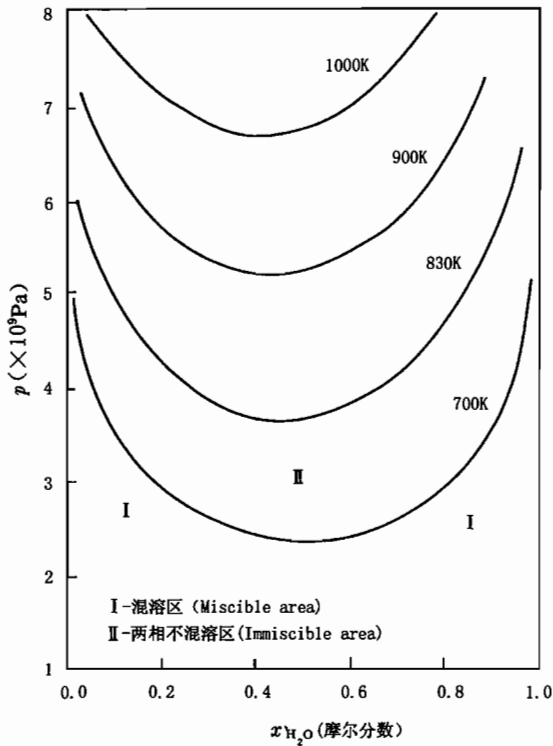


图4 由方程(1)作出的 $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ 体系
超临界相平衡图

Fig. 4 Phase-rule diagram of the supercritical $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ system calculated from the formula (1)

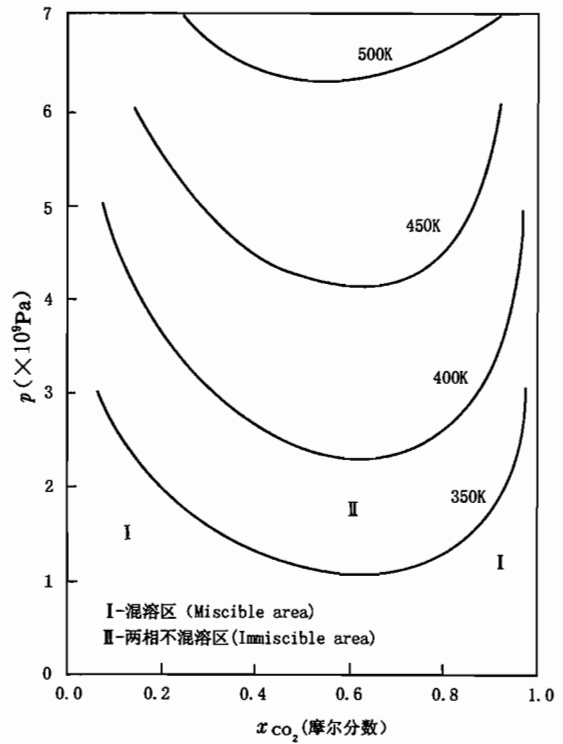


图5 由方程(1)作出的 CO_2-N_2 体系
超临界相平衡图

Fig. 5 Phase-rule diagram of the supercritical CO_2-N_2 system calculated from the formula (1)

在富水相中, CO_2 比 N_2 更易溶解, 而 H_2O 在富 CO_2 相和富 N_2 相中的溶解度则大致相当。

尽管已有的实验数据足以证实方程(1)能预测 $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ 体系在超临界区的 PVT 数据, 更多的实验数据将有助于验证其他相图。采用范德华单流体模型, Ree(1986)计算了温度超过 2000 K 的超临界流体相分离, 给出的相边界形态与上述结果相似。但是, Ree 也声明他的程序不能计算温度低于 2000 K 的流体的相分离; 而方程(1)不能适用于压力大于 10 GPa, 温度大于 2200 K 的流体。

3 热焓与热传递

通过流体进行的热传递是内生过程中最重要的热传递机制。要想对热传递进行定量计算, 就必须搞清楚热焓随温度、压力、组成变化的关系。遗憾的是, 可得到的热焓数据非常少。 H_2O 是唯一的在临界点(647K, $22.1 \times 10^5 \text{Pa}$)以下有较完备的热容数据的物质, 其他组分和混合物的热容数据几乎没有, 故须从状态方程求取热焓。下面是从方程(1)推导出的热焓计算公式:

$$\Delta H = \frac{\epsilon}{154} RT(Z-1) + \frac{\epsilon}{154} RT^2 \left\{ \frac{2a_2/T_r^3 + 3a_3/T_r^4}{V_r} + \frac{2a_5/T_r^3 + 3a_6/T_r^4}{2V_r^2} + \frac{2a_8/T_r^3 + 3a_9/T_r^4}{4V_r^4} + \frac{2a_{10}/T_r^3 + 3a_{12}/T_r^4}{5V_r^5} + \frac{3a_{13}}{2a_{14}T_r^4} \left[2 - \left(2 + \frac{a_{14}}{V_r^2} \right) \exp\left(-\frac{a_{14}}{V_r^2}\right) \right] \right\} \quad (9)$$

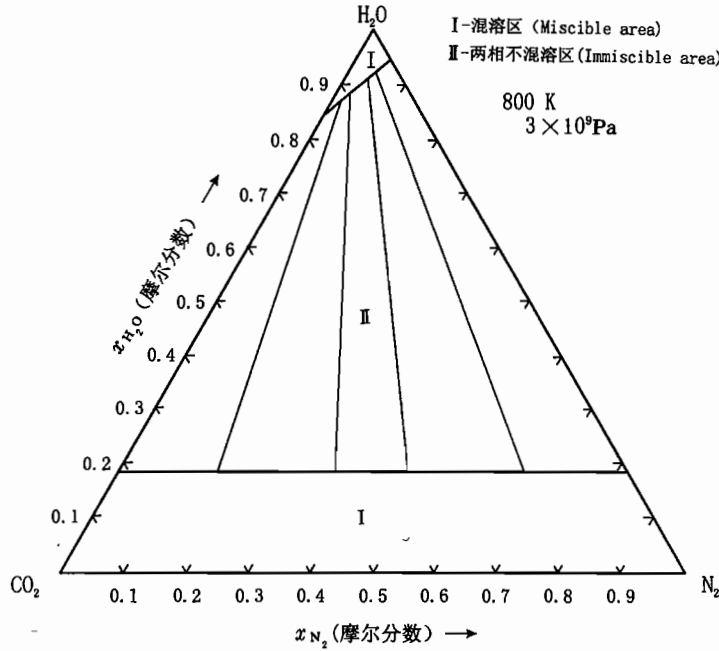


图 6 由方程(1)作出的 H₂O-CO₂-N₂ 体系超临界相平衡图

Fig. 6 Phase-rule diagram of the supercritical H₂O-CO₂-N₂ system calculated from formula (1)

式中, $\Delta H = H(T, P) - H^{id}(T, 0 \text{ Pa})$, 是热焓与理想状态的偏离。理想气体的热焓 $H^{id}(T, 0 \text{ Pa})$ 可从统计力学中的正则配分函数推导(McQuarrie, 1976)。

$$H^{id}(T, 0 \text{ Pa}) = RT + RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} \quad (10)$$

式中, Q 是正则配分函数, 它包含平动、转动、振动、电子和核的贡献。既然这里只关心焓相对于参考温度(273.15K)的偏离, 而电子和核的贡献与温度无关, 因此可忽略。从而 N₂, H₂O, CO₂, CH₄ 理想状态的热焓可从下列公式(方程(11)适用于 N₂; 方程(12)适用于 CO₂; 方程(13)适用于 H₂O 和 CH₄)求出:

$$\bar{H}^{id}(T, 0 \text{ Pa}) = RT \left(3.5 + 0.5h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \right) \quad (11)$$

式中, h 为普朗克常数, k_B 为玻尔兹曼常数, ν 是从微波谱获得的振动频率(见 McQuarrie (1976)中的表 6-1)。

$$H^{id}(T, 0 \text{ Pa}) = RT \left[3.5 + \sum_{j=1}^{3n-5} \left(\frac{\Theta_{vj}}{2T} + \frac{\Theta_{vj}/T}{e^{\Theta_{vj}/T} - 1} \right) \right] \quad (12)$$

式中, Θ_{vj} 为振动特征温度(见 McQuarrie(1976)中的表 8-1)。

$$H^{id}(T, 0 \text{ Pa}) = RT \left[4 + \sum_{j=1}^{3n-6} \left(\frac{\Theta_{vj}}{2T} + \frac{\Theta_{vj}/T}{e^{\Theta_{vj}/T} - 1} \right) \right] \quad (13)$$

图 7 将方程(11)、(12)、(13)计算出的热焓与 Haar 等(1984)的实验数据作了比较, 可以看出, 它们之间的偏差很小。

理想气体的混合焓为 0, 因而有下式:

$$H^{id, \text{mix}}(T, 0 \text{ Pa}) = \sum_i^N x_i H_i^{id}(T, 0 \text{ Pa}) \quad (14)$$

式中, $H_i^{\text{id}}(T, 0 \text{ Pa})$ 为组分 i 视作理想气体时的焓。因此, 纯组分或混合物的焓可由下式计算

$$H(T, P, X) = \sum_i x_i H_i^{\text{id}}(T, 0 \text{ Pa}) + \Delta H \quad (15)$$

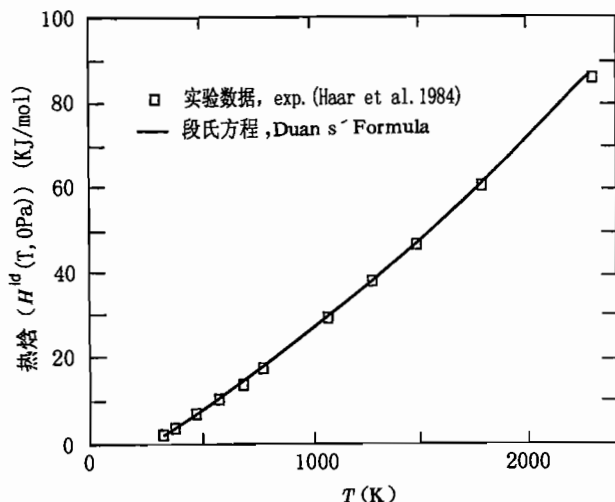


图7 理想气体状态 H_2O 的热焓

Fig. 7 The enthalpy of H_2O at ideal gas state

与现有的 CO_2 、 CH_4 和 N_2 的热焓实验数据(压力低于 0.5 GPa)相比, 上述方程的预测误差小于 1 KJ/mol。在更高的压力条件下, 由于实验热焓数据的缺乏, 尚无法直接检验本文模型的预测能力。但是, 考虑到本文模型既然能精确预测压力高达 7.6 GPa 的 PVT 数据, 因而也应能精确地预测高压下的热焓。表 5(表中的焓差 ΔH 是以 298 K, 0 大气压为参考点的相对焓差)比较了本文模型预测 H_2O 的焓差和 Haar 等(1984)的数据。可以看出, 在压力小于 1 GPa 时, 方程(1)的预测误差小于 1 KJ/mol; 当压力大于 1 GPa 时, 误差增至 4 KJ/mol。因为在压力大于 1 GPa 的条件下, 本文模型对 PVT 数据的预测比 Haar 等人的模型更精确, 所以此时由本文模型预测的热焓应比 Haar 等人的模型更精确。而在低于 800°C 和 1 GPa 条件下, Haar 等人的模型对纯水体系统热力学性质的预测更精确。

4 固-液相平衡

状态方程还可用来研究矿物的脱碳和脱水作用。许多氢氧化物和碳酸盐矿物(如水镁石, 菱镁矿, 方解石)在一定的温压条件下将发生脱水或脱碳反应, 这些反应可用相图来描述。正

表 5 水的焓差(ΔH) (KJ/mol)

(本文的模型与 Haar 等(1984)水蒸气表的比较)

Table 5 The enthalpy (KJ/mol) of water (Writers' model vs. Steam Table (Haar et al., 1984))

T (K)	100 KPa		10 MPa		100 MPa		1 GPa		3 GPa	
	本模型	Haar	本模型	Haar	本模型	Haar	本模型	Haar	本模型	Haar
800	74.9	74.9	74.2	74.1	68.3	66.7	69.2	65.8	93.3	89.6
1000	83.5	83.6	83.0	83.1	78.9	78.6	79.9	78.2	105.2	101.4
1500	106.9	107.3	106.7	107.1	104.9	105.4	107.5	107.9	132.9	130.1
2000	132.1	132.9	132.0	132.8	131.4	132.5	135.9	137.4	160.9	158.6

常的相图是由实验确定的。但是, 直接实验测量很昂贵, 有时甚至不可能进行。依据从方程(1)计算出的 H_2O 、 CO_2 的逸度数据和文献中的热力学数据, 即可计算这些相图。例如对反应



顽辉石(en) + 菱镁矿(mag)和橄榄石(ol) + CO_2 之间的相边界可通过寻找满足方程(17)的温度, 压力来确定。

$$\mu(\text{ol}) + \mu(\text{CO}_2) - \mu(\text{en}) - \mu(\text{mag}) = 0 \quad (17)$$

固体的化学势从 Holland 等(1990)的公式求取, CO_2 的化学势从方程(1)以及理想气体正

则配分函数求得 (McQuarrie, 1976)。图 8 显示了由上述方法计算的相图。总的来说,它与实验观测 (Haselton et al., 1978)是一致的。

5 结论

综上所述,由方程 (1) 可以计算出各种热力学函数(如 PVT 数据、热焓、逸度、化学势等),进而推算出超临界流体的相平衡规律。这些热力学函数和流体相平衡的知识在地质流体的地球化学研究中有广泛的应用,如通过分析流体包裹体 (Ramboz et al., 1985; Diamond et al., 1990) 数据来研究地质体的形成条件(温度、压力);计算内生作用过程中进行的热传递;定量研究水-岩反应,预测矿物溶解度,热液沸腾等等。考虑到实验数据的缺乏和方程 (1) 的优良性能,毫无疑问,方程 (1) 将是广大地球化学工作者研究地质流体作用的有力工具。

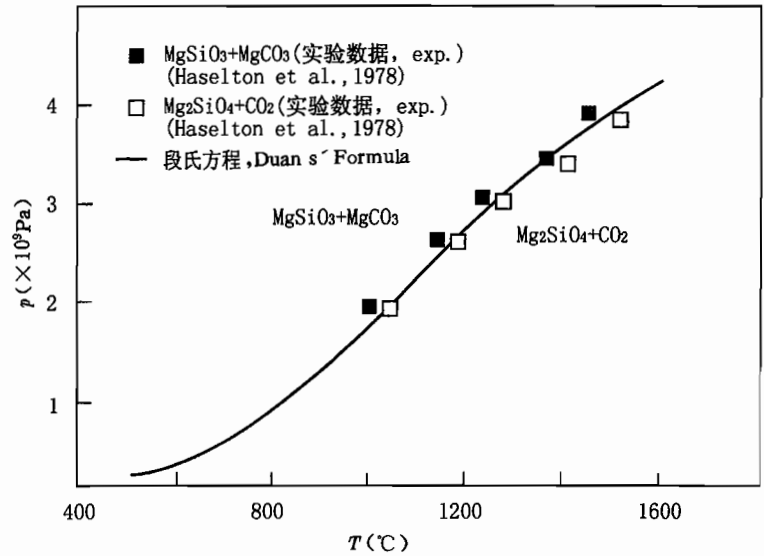


图 8 顽辉石、菱镁矿与橄榄石转变相图

Fig. 8 The EOS prediction of phase boundary for the decarbonate reaction $MgSiO_3 + MgCO_3 = Mg_2SiO_4 + CO_2$

体 (Ramboz et al., 1985; Diamond et al., 1990) 数据来研究地质体的形成条件(温度、压力);计算内生作用过程中进行的热传递;定量研究水-岩反应,预测矿物溶解度,热液沸腾等等。考虑到实验数据的缺乏和方程 (1) 的优良性能,毫无疑问,方程 (1) 将是广大地球化学工作者研究地质流体作用的有力工具。

参 考 文 献

- 郭立鹤,林兴源,谢漫泽等. 1998. 河北汉诺坝玄武岩中幔源捕房体中的水. 地质学报, 72(2): 138~143.
- 张铭杰,王先彬,刘刚等. 1999. 中国东部新生代碱性玄武岩及幔源捕房体中的流体组成. 地质学报, 73(2): 162~166.
- 徐九华,储雪蕾,谢玉玲等. 1999. 浙江新昌地幔岩捕房体中的硫化物包裹体初步研究. 地质论评, 45(6): 640~645.
- 许文良,郑常青,王冬艳. 1999. 辽西中生代粗面玄武岩中地幔和地下壳捕房体的发现及其地质意义. 地质论评, 45(增刊): 444~449.
- Anderson T, Burke E A J, Neumann E R. 1995. Nitrogen-rich fluid in the upper mantle: Fluid inclusions in spinel dunite from Lanzarote, Canary Islands. Contrib. Mineral. Petrol., 120: 20~28.
- Belonoshko A B, Saxena S K. 1992. A unified equation of state for fluids of C-H-O-N-S-Ar composition and their mixtures up to very high temperatures and pressures. Geochim. Cosmochim. Acta, 56: 3611~3626.
- Bernard A, Symonds R B, Rose W I. 1990. Volatile transport and deposition of Mo, W and Re in high temperature magmatic fluids. Applied geochem., 5: 317~326.
- Bodnar R J, Costain J K. 1991. Effect of varying fluid composition on mass and energy transport in the earth's crust. Geophys. Res. Lett., 18: 983~986.
- Costantino M, Rice. 1991. Supercritical phase separation in H_2O-N_2 mixtures. J. Phys. Chem., 95: 9034~9036.
- Deming D. 1992. Catastrophic release of heat and fluid flow in the continental crust. Geology, 20: 83~86.
- Diamond L W. 1990. Fluid inclusion evidence for P-V-T-X evolution of hydrothermal solutions in late alpine gold-quartz veins at Brusson, Val d' Ayas, Northwest Italian Alps. Amer. J. Sci., 290: 912~958.
- Duan Z, Moller N, Wear J H. 1992. Molecular dynamics simulation of PVT properties of geological fluids and a general equation of state of nonpolar and weakly polar gases up to 2000K and 20,000 bar. Geochim. Cosmochim. Acta, 56: 3839~3845.

- Duan Z H, Moller N, Weare J H. 1996. A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture *PVTX* properties. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60:1209~1216.
- Eggler D H, Kushiro I, Holloway J R. 1976. Stability of carbonate minerals in a hydrous mantle. *Carnegie Inst. Wash. Yb*, 76: 54~58.
- Frezza M L, Touret J L R, Lustenhouer W J, Neumann E R. 1994. Melt and fluid inclusions in dunite xenoliths from La Gomera, Canary Islands; tracking the mantle metasomatic fluids. *Eur. J. Mineral.*, 6:805~817.
- Frost D J, Wood B J. 1997a. Experimental measurements of the fugacity of CO₂ and graphite/ diamond stability from 35 to 77 kbar at 925 to 1650°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61:1565~1574.
- Frost D J, Wood B J. 1997b. Experimental measurements of the properties of H₂O-CO₂ mixtures at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61:3301~3309.
- Haar L, Gallagher J S, Kell G S. 1984. Steam Tables, thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid states of water in SI unites. Hemisphere Publishing Co. .
- Haselton H T, Sharp W E, Newton R C. 1978. CO₂ fugacity at high temperatures and pressures from experimental decarbonation reactions. *Geophys. Res. Lett.*, 58: 753~756.
- Hoisch T D. 1991. The thermal effects of pervasive and channelized fluid flow in the deep crust. *J. Geology*, 99:69~80.
- Holland T B, Powell R. 1990. An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations—the system K₂O-Na₂O-CaO-MgO-MnO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂-C-H₂-O₂. *J. Metamorphic Geol.*, 8:89~124.
- Joyce D B, Holloway J R. 1993. An experimental determination of the thermodynamic properties of H₂O-CO₂-NaCl fluids at high temperatures and pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57:733~746.
- Jung J, Jhon M, Ree F H. 1994. Homo- and hetero-coordination in nonadditive hard-sphere mixtures and a test of the van der Waals one-fluid model. *J. Chem. Phys.*, 100:528~531.
- Kerrick D M, Jacobs G K. 1981. A modified Redlich-Kwong equation for H₂O, CO₂ and H₂O-CO₂ mixtures at elevated pressures and temperatures. *Amer. J. Sci.*, 281:735~767.
- McQuarrie D A. 1976. *Statistical Mechanics*, University Science Books, Mill Valley, California.
- Michelsen M L. 1993. Phase equilibrium calculations. What is easy and what is difficult. *Computes Chem. Engng.*, 17:431~439.
- Nellis W J, Mitchell A C. 1980. Shock compression of liquid argon, nitrogen and oxygen to 90 Gpa (900kbar). *J. Chem. Phys.*, 73:6137~6145.
- Peacock S M. 1990. Fluid processes in subduction zones. *Science*, 248:329~336.
- Ramboz C, Schnapper D, Dubessy J. 1985. The P-V-T-X-fo₂ evolution of H₂O-CO₂-CH₄-bearing fluid in a wolframite vein: Reconstruction from fluid inclusion studies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49:205~219.
- Ree F H. 1982. Molecular interaction of dense water at high temperature. *J. Chem. Phys.*, 76:6287~6302.
- Ree F H. 1986. Supercritical fluid phase separation; implications for detonation properties of condensed explosives. *J. Chem. Phys.*, 84:5845~5856.
- Rice M H, Walsh J M. 1957. Equation of state of water to 250 kilobars. *J. Chem. Phys.*, 26:824~830.
- Roedder E. 1984. Fluid inclusions. *Reviews in mineralogy* 12. Mineral. Soc. Amer.
- Rosenbaum J M, Zindler A, Rubenstone J L. 1996. Mantle fluids; evidence from fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60:3229~3252.
- Ross M, Ree F H. 1980. Repulsive forces of simple molecules and mixtures at high density and temperature. *J. Chem. Phys.*, 73: 6146~6152.
- Saxena S K, Fei Y. 1987. High pressure and high temperature fluid fugacities. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51:783~791.
- Sedwick P N, McMurtry G M, Hilton D R, Goff F. 1994. Carbon dioxide and helium in hydrothermal fluids from Loihi Seamount, Hawaii, USA; Temporal variability and implications for the release of mantle volatiles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58:1219~1227.
- Seitz J C, Blencoe J G, Bodnar R J. 1996. Volumetric properties for $x_1\text{O}_2 + x_2\text{CH}_4 + (1-x_1-x_2)\text{N}_2$ at the pressures (19. 94, 39. 94, 59. 93, 99. 93) MPa and temperatures (323. 15, 373. 15, 473. 15, 573. 15) K. *J. Chem. Thermody.*, 28:539~556.
- Sternner S M, Pitzer K S. 1994. An equation of state for carbon dioxide, valid from zero to extreme pressures. *Contr. Mineral. Petrol.*, 117:362~374.
- Tsiklis D S. 1976. Phase equilibria in solutions at high pressures. *Russian J. Phys. Chem.*, 50:825~831.

- Turner G, Burgess R, Bannon M. 1990. Volatile-rich mantle fluids inferred from inclusions in diamonds and mantle xenoliths. *Nature*, 344:653~655.
- Van der Waals J D. 1894. Over de afweziging in de kristische verschijnselen voor een mengsel, ten gevolge van het bestaan der lengteplooi op het ci-valk bij hoogere temperaturen. *Zittingsv. K. Akad. Wet. Amsterdam*, 3:133~137.
- Van Hinsburg M G E, Verbrugge R, Schouten J A. 1993. High-temperature and high-pressure experiments on H₂O-N₂. *Fluid Phase Equil.*, 88:115~121.
- Wood B J, Brydzia L T, Johnson K E. 1990. Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation. *Science*, 248:337~345.

附 录

(1) 根据热力学基本关系式,由 $dA = -PdV$ 可导出:

$$A - A_0 = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \frac{V}{V_0}$$

式中 $A - A_0$ 表示任一物质在一定的 T, P 时的自由能与其处于理想气体状态(相同温度、参考压力 P_0)时的自由能的差值。对显压型状态方程 $P = f(T, V)$, 将 P 的表达式代入(1)式,即可推导出焓、熵、内能、吉布斯自由能等热力学函数。

(2) 任何真实的分子之间都存在相互作用力,包括吸引和排斥,分子间相互作用的总位能是吸引能和排斥能的总和。分子物理研究表明分子间相互作用的位能与分子间距、偶极矩、分子取向等因素有关。对于简单的非极性分子,可以认为分子间位能仅是分子间距的函数。Lennard-Jones 位能函数是表述分子间位能与分子间距关系的函数,其形式为:

$$u = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

式中, r 为两个分子的间距, u 为两个分子相互作用的位能, ϵ, σ 分别为能量参数和距离参数,能量参数 ϵ 的倒数对应于平衡间距的最低能量,距离参数 σ 等于位能为零时的分子间距。

Theoretical Calculation of Thermodynamic Functions of Supercritical Fluids

Sun Rui¹⁾ Hu Wenxuan¹⁾ Duan Zhenhao²⁾

1) Department of Earth Science, Nanjing University, 210093

2) Department of Chemistry, University of California, San Diego, La Jolla, CA 92093-0340, USA

Abstract

Based on the intermolecular potentials, Duan et al. (1992, 1996) developed an equation of state (EOS) for supercritical fluids. This equation reproduces thousands of PVT data points for both pure systems and mixtures below 2.0 GPa (20 kbar) from the supercritical temperature to about 2000 K. Furthermore, this EOS can predict all available experimental data (PVT properties, fugacity, enthalpy, and supercritical phase separation) with accuracy close to experiments from 1.3 times of the critical temperature and zero pressure up to about 2000 K and 10 GPa (100 kbar) for the fluids H₂O, CO₂, CH₄ and N₂ and their mixtures.

Key words: supercritical fluids; equation of state; PVT data; fugacity; phase equilibrium

作者简介

孙睿,男,1974年生。1997年毕业于南京大学化工系,同年进入地球科学系攻读硕士学位,主要从事地质流体热力学及成矿作用研究。通讯地址:210093,南京大学地球科学系。