

А. Г. БУЛАХ
В. Г. КРИВОВИЧЕВ

РАСЧЕТ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln K - E_0$$
$$(E_0)_T = \frac{-\Delta Z T \text{ реакт}}{RT}$$
$$+ (E_0)_T + \frac{RT}{nF}$$

ОСНОВНЫЕ РАСЧЕТНЫЕ УРАВНЕНИЯ (1) — (24)

Тепловой эффект реакции

$$\Delta H_{298 \text{ реакц}} = (\sum \Delta H^{\circ}_{298})_{\text{к}} - (\sum \Delta H^{\circ}_{298})_{\text{н}} \quad (1)$$

$$\Delta H_T \text{ реакц} = \Delta H_{298 \text{ реакц}} + \Delta a A_H + \Delta b B_H + \Delta c C_H \quad (2)$$

$$\Delta H_T \text{ реакц} = \Delta H_{298 \text{ реакц}} + \Delta \bar{c}_p A_H \quad (3)$$

$$\Delta H_T \text{ реакц} = \Delta H_{298 \text{ реакц}} + \Delta c_{p 298} A_H \quad (4)$$

Потенциал Гиббса вещества

$$\Delta Z_T = \Delta Z^{\circ}_{298} - [S^{\circ}_{298}(T-298) + aA_Z + bB_Z + cC_Z] \quad (5)$$

$$\Delta Z_T = \Delta Z^{\circ}_{298} - [S^{\circ}_{298}(T-298) + \bar{c}_p A_Z] \quad (6)$$

$$\Delta Z = \Delta Z^{\circ}_{298} - [S^{\circ}_{298}(T-298) + c_{p 298} A_Z] \quad (7)$$

Потенциал Гиббса реакции

$$(\sum \Delta Z^{\circ}_{298})_{\text{н}} \quad (8)$$

$$- \Delta', \quad (9)$$

$$+ \Delta a A_Z + \Delta b B_Z + \Delta c C_Z \quad (10)$$

$$+ \Delta \bar{c}_p A_Z \quad (11)$$

$$+ \Delta c_{p 298} A_Z \quad (12)$$

А. Г. БУЛАХ
В. Г. КРИВОВИЧЕВ

РАСЧЕТ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ



ЛЕНИНГРАД «НЕДРА» ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ 1985



4730

Булах А. Г., Кривовичев В. Г. Расчет минеральных равновесий.— Л.: Недра, 1985.— 183 с.

Систематически рассмотрены основы и методика расчета условий равновесного сосуществования минералов и протекания равновесных химических реакций в флюидных системах, в явлениях твердофазовых превращений, в процессах метаморфизма, метасоматоза, гидротермального секреторного минералообразования. Подробно разобраны примеры таких расчетов и построений. Приводятся вспомогательные и справочные приложения. Дана библиография по теории, методам, справочникам, учебным и методическим пособиям, отдельным методически ценным публикациям.

Для петрографов, минералогов, геохимиков, специалистов по месторождениям полезных ископаемых, занятых парагенетическим анализом минеральных ассоциаций. Может быть использована также аспирантами и студентами геологических специальностей.

Табл. 41, ил. 37, список лит. 67 назв., прил. 16.

Рецензент — д-р геол.-минер. наук, проф. *В. В. Доливо-Добровольский*
(Ленингр. горн. ин-т)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Приемы расчета минеральных равновесий освещены в отечественной литературе в ряде специальных руководств. Одним из наиболее ранних среди них является книга В. А. Николаева и В. В. Доливо-Добровольского [54]. Изданная в 1961 г., она до сих пор сохранила свою большую методическую ценность, а приводимые в приложениях к книге геологические примеры расчетов разнообразны и изложены четко и просто. Эти же методические вопросы с разной полнотой рассматриваются в более поздних книгах А. Г. Булаха, Б. Вуда и Д. Фрейзера, М. Н. Годлевского, В. А. Жарикова, И. К. Карпова, Р. Керна и А. Вайсборда, В. Г. Кривовичева, А. А. Маракушева, Ю. П. Мельника, Л. Л. Перчука, И. Д. Рябчикова. Следует отметить, что, несмотря на кажущуюся громоздкость, многие термодинамические расчеты технически несложны и не требуют специальной вычислительной техники. Однако неправильное использование методов термодинамики при интерпретации природных процессов часто порождает две крайности. С одной стороны, относительная простота и доступность термодинамических вычислений приводят к поверхностной трактовке наблюдаемых явлений, а с другой — несоответствие природных и расчетных данных часто порождает скептицизм и неверие в возможности приложения методов термодинамики к решению геологических задач. Поэтому прежде чем приступать к физико-химическому анализу природных систем, необходимо тщательно изучить природный материал минералого-петрографическими методами и четко сформулировать задачу исследований.

В целом можно рекомендовать следующий порядок работы.

1. В процессе минералого-петрографического изучения каменного материала необходимо установить парагенетические ассоциации минералов и последовательность выделения минералов в изучаемом объекте.
2. Составить уравнение реакции, наиболее отвечающее протекающим в природе процессам.
3. Сформулировать конкретную цель исследования.
4. Установить наиболее рациональную последовательность вычислений.
5. Провести термодинамический анализ реакций природного минералообразования.

6. Проверить совместимость результатов термодинамических расчетов с исходными геологическими, петрографическими и минералогическими фактами и при несовместимости отбросить эти результаты или переосмыслить исходные постулаты расчетов и их ход. Здесь уместно вспомнить слова А. Эйнштейна: «Есть только одна истина и бесчисленное множество ошибочных путей к ней. Нужна смелость и преданность науке, чтобы отдавать каждый час своей жизни, все свои силы, имея лишь малый шанс на победу».

В настоящей книге делается попытка разработать систему расчетов для определения условий равновесия минералов в различных по своей химической и физической сущности явлениях минералообразования. При рассмотрении этих вопросов авторы вынужденно ограничили себя квазистатическими процессами: решение проблем термодинамики необратимых геологических явлений, к сожалению, еще находится в стадии поиска. По построению, характеру изложения материала, форме записи уравнений книга является продолжением более ранних теоретических и методических разработок одного из авторов [1, 30]. Она написана по плану, предложенному А. Г. Булахом, им же составлены общие разделы работы, описаны приемы определения рядов миграции химических элементов, вывода химических уравнений. Все расчеты минеральных равновесий и разработка алгоритмов принадлежат В. Г. Кривовичеву. Справочные таблицы и таблицы термодинамических свойств веществ составлены авторами совместно.

Авторы будут благодарны читателям за все критические замечания и советы по книге, за указания ошибок и других возможных погрешностей в ней и просят направлять эти замечания по адресу: 199164, Ленинград, Университетская наб., д. 7—9, Ленинградский университет, геологический факультет, кафедра минералогии.

СИМВОЛЫ, ЕДИНИЦЫ ОСНОВНЫХ ВЕЛИЧИН И ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ

СИМВОЛЫ

- E_0 — стандартный электродный потенциал
 Eh — окислительно-восстановительный потенциал
 F — число Фарадея
 i — ионная сила раствора
 K — константа равновесия реакции
 K_f — то же, выраженная в фугитивностях
 K_p — то же, в парциальных давлениях
 K_x — то же, в мольных долях
 K_n — то же, в числах молей
 R — газовая постоянная
 T — абсолютная температура, К
 V — объем
 V_m — мольный объем
 $\Delta V_{тв}$ — изменение суммарного объема твердых фаз в ходе реакции
 Z — изобарный потенциал Гиббса
 ΔZ_{298}° — то же, вещества в стандартных условиях
 $\Delta Z_{T, p=1}$ — то же, при температуре T К и давлении 1 бар
 $\Delta Z_{298 \text{ реакц}}$ — то же, реакции в стандартных условиях
 $\Delta Z_{T \text{ реакц}}$ — то же, при температуре T К и давлении 1 бар
 a — активность иона в растворе
 e — электрон
 f — фугитивность
 m — моляльность
 n — число молей в единице объема
 p — давление
 p_A — парциальные давления газов
 t — температура, °С
 γ — коэффициент активности (фугитивности)

ЕДИНИЦЫ ВЕЛИЧИН И ЗНАЧЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ

- 1 кал = 4,184 Дж
1 Дж = 0,239 кал
1 бар = 0,9869 атм = 10^5 Па = 0,1 МПа
1 МПа = 10^6 Па = 10 бар = 10,19 атм
1 кал/бар = 41,84 см³ = $4,184 \cdot 10^{-5}$ Дж/Па
 $R = 1,9873$ кал/(°С·моль) = 8,3147 Дж/(К·моль)
 $F = 23062,2$ кал/(В·экв) = 96493,5 Дж/(В·экв)

1. ВВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

1. Основные понятия

Термодинамика ставит целью изучение физических и химических процессов с точки зрения выявления критериев возможности или невозможности совершения этих процессов в каких-либо конкретных условиях и предсказания предела протекания процесса до достижения точки равновесия. Для установления таких критериев термодинамика изучает зависимость энергетических эффектов от условий протекания процессов и количественные закономерности переходов энергии из одной формы в другую. Однако термодинамика не вскрывает конкретных путей (механизма) протекания изучаемых ею процессов. Она отвлекается в своих построениях от механизма явления и не может ответить, почему тот или иной процесс происходит именно таким образом, а не как-либо иначе.

Термодинамический анализ обычно начинается с определения физико-химической системы — совокупности взаимодействующих тел, выделенных (мысленно или фактически) по тем или иным интересующим исследователя признакам из окружающей среды.

Переход системы из одного состояния в другое, связанный с изменением хотя бы одного ее термодинамического параметра, называется термодинамическим процессом. По характеру протекания можно выделить квазистатические (обратимые) и нестатические (необратимые) процессы. Квазистатические процессы проводят систему через цепь равновесных состояний, бесконечно мало отличимых друг от друга. Одним из неперменных проявлений такого процесса является то, что в идеале он должен протекать бесконечно медленно. При этом допускается возможность возвращения системы при равновесном процессе из любого последующего промежуточного состояния в предыдущее и т. д. до достижения вновь исходного состояния (без совершения изменения в окружающей среде). Таким образом, квазистатические процессы являются обратимыми и равновесными.

При нестатическом процессе за конечный промежуток времени происходит резкое и конечное изменение параметров системы. Такие процессы всегда являются необратимыми.

Термодинамическое состояние тела конкретного химического состава и физической структуры однозначно определяется тремя

1. Основные термодинамические зависимости

Начало термодинамики	Общие зависимости
Первое Второе	$d'Q = dU + d'A$
Первое и второе (сводное выражение)	$dS \geq d'Q/T$ $dU \leq TdS - d'A$
Третье (постулаты Нернста и Планка)	1) $\lim \Delta S = 0; T \rightarrow 0\text{K}$ 2) $S = 0; T = 0\text{K}$
Четвертое (постулаты Капустинского)	1) $\lim \Delta S = 0$, когда $p \rightarrow \infty$ 2) $S \rightarrow 0$, когда $p \rightarrow \infty$

основными термодинамическими параметрами: температурой T , давлением p и объемом V . При каждом определенном сочетании этих параметров каждое конкретное тело обладает строго определенным запасом внутренней энергии U . Термодинамика связывает величину изменения внутренней энергии с другими физическими величинами в виде первого начала термодинамики (закона сохранения энергии) и его частных вариантов. Вторая основа термодинамики (понятие об энтропии и закономерностях ее изменения в изолированной системе) вводит в термодинамику физическую величину, которая используется как мера вероятности данного состояния системы. Третье и четвертое начала постулируют характер изменения энтропии тел и систем для температур около абсолютного нуля и при сверхвысоких давлениях. Сводка этих основных начал и их математическое выражение даны в табл. 1.

2. Первое начало термодинамики и его следствия для закрытых и открытых систем

Первое начало термодинамики тесно связано с законом сохранения и превращения энергии и, по сути дела, является лишь частным выражением этого закона. Как многие общие законы природы, оно установлено опытным путем и в этом смысле носит эмпирический характер. Как известно, математически первое начало обычно записывается в форме.

$$d'Q = dU + d'A,$$

где $d'Q$ — количество энергии, получаемое системой в виде теплоты; dU — изменение внутренней энергии; $d'A$ — количество энергии, израсходованное системой на работу против внешних сил.

Это уравнение легко выводится из результатов опыта Джоуля. Действительно, из эквивалентности в круговых процессах теплоты

и работы ($\oint d'Q = \oint d'A$) следует, что $\oint (d'Q - d'A) = 0$. Но это значит, что разность $d'Q - d'A$ сама является полным дифференциалом некоей функции, скажем U . Таким образом, можно записать $d'Q - d'A = dU$, откуда и выводится уравнение первого начала.

Учитывая способ его вывода, мы предлагаем следующую формулировку первого начала: количество энергии, получаемое системой или каким-либо телом в виде теплоты, строго отвечает возрастанию внутренней энергии этой системы и количеству энергии, расходуемому системой на совершение работы против внешних сил, если между системой и окружающей средой не происходит энергетического обмена в еще какой-либо иной форме. В записанной формулировке первое начало термодинамики следует относить к закрытым системам: в открытых системах изменение массы вещества системы сопровождается изменением за счет этого общих энергетических ресурсов системы.

Итак, мы рассматриваем первое начало термодинамики в обычной его формулировке как применимое для закрытых геологических систем. Несколько условной, но образной моделью таких систем может служить, например, диффузионное образование скарнов на контакте алюмосиликатных и карбонатных пород. С того момента, как породы полностью «смочились» межпоровыми растворами, систему скарнообразования можно считать закрытой, поскольку образование в ней всего разнообразия минералов и скарновых зон происходит лишь путем перераспределения компонентов системы при их встречной диффузии.

Обратимся к открытым системам. Предположим, например, что стадия диффузионного образования скарнов сменилась стадией их дальнейшего развития под действием инфильтрации из магматических или иных источников растворов сложного химического состава. Очевидно, каждый компонент, привносимый в систему, служит дополнительным источником энергии, поскольку каждое вещество обладает каким-то своим определенным запасом внутренней энергии. Как видно, для любого процесса, идущего с изменением числа молей вещества в открытой системе, в выражение первого начала необходимо ввести поправочный член, учитывающий изменение внутренней энергии системы, в виде произведения $\mu_m dn_m$. Здесь μ_m — количество энергии, вносимое в систему одним молем вещества m , а dn_m — изменение числа молей этого вещества.

Для всей суммы веществ переменной массы вводится член $\sum_m \mu_m dn_m$. Поскольку он относится к внешним энергетическим факторам, мы должны, согласно принятому ранее условию, записать

его в левой части уравнения первого начала термодинамики. В результате равенство на с. 7 преобразится в следующее:

$$d'Q + \sum_1^m \nu_m dn_m = dU + d'A.$$

3. Энтропия и термодинамические потенциалы

Энтропия S — это особая физическая величина. Она введена Р. Ю. Клаузиусом. Он доказал, что в замкнутых тепловых процессах величина $d'Q/T$ имеет все свойства функции состояния, и назвал эту функцию энтропией. Показано, что в тепловых процессах величина энтропии системы связана с тепловым эффектом простой зависимостью:

$$\frac{d'Q}{T} \leq dS, \text{ или } d'Q \leq TdS.$$

Здесь знак равенства относится к условиям равновесия, знак неравенства — к необратимым процессам. Из этого выражения выводится для изолированных систем формулировка второго начала:

$$dS \geq 0.$$

В закрытых и открытых системах, свободно обменивающихся с окружающей средой энергией в виде теплоты, значение $d'Q$ может быть не равным нулю, если только система не находится в состоянии равновесия. В них величина $d'Q$ может иметь и отрицательные, и положительные значения. Рассмотрим отдельно эти два случая:

1) $+d'Q$ — реакции с поглощением теплоты, эндотермические; dS также больше нуля. Процесс идет с возрастанием энтропии;
 2) $-d'Q$ — реакции с выделением теплоты, экзотермические; dS может принимать и положительные, и отрицательные значения. Процесс может идти как с возрастанием, так и с уменьшением энтропии системы.

Следовательно, в неизолированных системах возможны процессы, идущие как с уменьшением, так и с возрастанием энтропии. Из этого следует, что для реальных геологических объектов по значению dS , рассчитанному из справочных данных для какой-нибудь химической реакции, нельзя определить, энергетически возможна или не возможна такая реакция и могла ли она или не могла реально осуществиться в природных условиях.

Использование энтропии и начал термодинамики, как видим, не дает возможности найти какие-либо критерии, для того чтобы определить, допустим ли геологический процесс с точки зрения его энергетики и в каком направлении он должен протекать. Дело в том, что энергия системы определяется совокупностью многих причин. Каждая из них вносит в общую сумму как бы свой «пай»

2. Термодинамические потенциалы и другие физические величины, их наименования и обозначения

Наименование		Обозначение	
в этой работе	в других работах	в этой работе	в других работах
Энтропия	Энтропия	S	S
Внутренняя энергия	Внутренняя энергия	U	U, E
Энтальпия	Теплосодержание, полная энергия	H	H, I, W, γ
Потенциал Гельмгольца (свободная энергия, по Гельмгольцу)	Изохорный потенциал, изохорно-изотермический потенциал	F	F, A, Ψ
Потенциал Гиббса (свободная энергия по Гиббсу)	Свободная энтальпия, свободная энергия, пзобарный потенциал, пзобарно-изотермический потенциал	Z	$G, F, \Phi, T, \Psi', \varepsilon$
Химический потенциал	Химический потенциал	μ	μ
Теплота	Теплота	Q	Q, q
Работа	Работа	A	W, w

Продолжение табл. 2

Потенциал	Общая зависимость	Условие использования как меры химического средства	Самопроизвольный процесс		
			возможен	условия равновесия	не возможен
Энтропия S	$dS \geq d'Q/T$	$dU=0;$ $dV=0$	$dS > 0$	$dS = 0$	$dS < 0$
Внутренняя энергия U	$dU \leq TdS - pdV$	$dS=0;$ $dV=0$	$dU < 0$	$dU = 0$	$dU > 0$
Энтальпия H	$H = U + pV;$ $dH \leq TdS + Vdp$	$dS=0;$ $dp=0$	$dH < 0$	$dH = 0$	$dH > 0$
Потенциал Гельмгольца F	$F = U - TS;$ $dF \leq -SdT - pdV$	$dV=0;$ $dT=0$	$dF < 0$	$dF = 0$	$dF > 0$
Потенциал Гиббса Z	$Z = U + pV - TS;$ $Z = H - TS;$ $dZ \leq -SdT + Vdp$	$dT=0;$ $dp=0$	$dZ < 0$	$dZ = 0$	$dZ > 0$

энергии. И при разных процессах в принципе каждый из этих «паев» энергии может вести себя по-своему. Часть из них может оставаться неизменной, часть уменьшается или, наоборот, возрастает. Поэтому для анализа процессов приходится использовать специальные термодинамические потенциалы и при этом для каждого из них определять условия его применения.

Обычно широко используются следующие термодинамические потенциалы (или функции) (табл. 2): внутренняя энергия U , энтальпия H , свободная энергия Гельмгольца F , свободная энергия Гиббса Z . Они подобраны таким образом, что с их помощью можно определить в явной форме все термодинамические параметры изучаемой системы. Все они являются функциями состояния: при переходе системы из одного положения в другое меняются строго однозначно, что обуславливает широкое использование этих функций при аналитическом методе решения различных задач термодинамических исследований.

4. Величина ΔZ как мера химического сродства веществ в минералообразующих системах

Любая из термодинамических функций — S , U , H , F , Z — может служить мерой химического сродства веществ — мерой их способности вступить в реакцию между собой с образованием других веществ. Отрицательное приращение термодинамического потенциала системы укажет на возможность необратимого (самопроизвольного) протекания химической реакции, однако для такого анализа возможность использования каждой термодинамической функции ограничивается строго определенными условиями. Они выводятся из общей теории термодинамических функций и обобщены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, наиболее удобным для использования в минералогии является потенциал Гиббса: он применим для анализа энергетической возможности необратимых (самопроизвольных) процессов, идущих при постоянных давлении и температуре. Можно сказать, что изменение потенциала Гиббса в системе является мерой химического сродства веществ. Ранее было показано, что это может быть распространено и на открытые геологические системы, если условно рассматривать их как закрытые с переменным объемом [30].

По сравнению с потенциалом Гиббса изменение энтальпии системы имеет в минералогии подчиненное значение. Его расчет дает возможность определить лишь полный тепловой эффект реакции минералообразования. Однако в условиях $p = \text{const}$, $T = \text{const}$ эта величина не может служить мериллом энергетической возможности процесса. С этой точки зрения равновероятны реакции с выделением теплоты, и с ее поглощением. Лишь в особых редких

случаях, определяемых зависимостью $\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$, величина ΔH может служить мерой энергетической возможности процесса. Как видно, ΔH отвечает величине ΔZ , т. е. может служить мерой химического сродства веществ в условиях постоянного давления и температуры в следующих двух случаях: а) $T=0$ К; б) $\Delta S=0$. В общем случае величина ΔH является истинной мерой химического сродства лишь для изоэнтропийно-изобарных процессов.

Также малопригодна для анализа процессов минералообразования величина ΔF , хотя иногда полагают [Годлевский М. Н., 1965 г.], что нахождение ΔF важно при анализе процессов метасоматоза. Основанием для такого вывода является закон постоянства объема при метасоматозе. Действительно, при метасоматических процессах, не сопровождающихся усадкой, уплотнением пород, суммарный объем твердых продуктов метасоматоза и пор точно отвечает геометрическому объему исходных пород. Однако для анализа подобных процессов при помощи функции F необходимо равенство объема всех исходных (жидких, газообразных и твердых) веществ и объема всех конечных (жидких, газообразных, твердых) продуктов реакции. По отношению к объему так рассматриваемой термодинамической системы геологической объем исходных и конечных пород является величиной подчиненной, а его постоянство, т. е. неизменность объема горной массы, не может служить указанием на изохорность системы в целом. Поэтому использование величин F для изучения метасоматических явлений возможно лишь в некоторых частных случаях. Это же относится и к величинам ΔU , их применение к тому же весьма затруднительно из-за необходимости соблюдения условия $\Delta S=0$. Наконец, энтропийный эффект реакции может быть указателем ее возможности — невозможности только в случае изолированных систем, не известных в геологии.

Проведенное выше сопоставление показывает, что для минералогии и других геологических наук потенциал Гиббса является истинной мерой сродства веществ, хотя он определяет характер изменения лишь части общей энергии системы.

Возможности использования ΔZ как меры химического сродства хорошо иллюстрируются простым примером расчета величины ΔZ реакции $\text{CaO}_{\text{тв}} + \text{CO}_{2\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3\text{тв}}$ при двух разных температурах. Допустим, что при этих температурах реакция протекает при атмосферном давлении. Рассчитанные значения ΔZ и ΔH для этой реакции составляют: а) при $T=298,15$ К $\Delta Z = -31,1$ ккал; $\Delta H = -42,5$ ккал; б) при $T=1273$ К $\Delta Z = 4,5$ ккал; $\Delta H = -39$ ккал. Судя по значениям ΔZ , возникновение кальцита за счет взаимодействия CaO и CO_2 возможно только при низких температурах. Противоположное течение этой реакции, т. е. диссоциация кальцита, невозможно при низких температурах и происходит только при его нагрывании. Эти выводы отвечают действительной картине яв-

ления, в то время как тепловой эффект реакции ΔH в обоих случаях однозначен и не может указать направления химической реакции.

II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ И ОСНОВНЫЕ РАСЧЕТНЫЕ УРАВНЕНИЯ

5. Стандартные условия и потенциалы *

Значения термодинамических потенциалов индивидуальных веществ, используемые как исходные в различных расчетах, даются для всех веществ для одних и тех же условий и состояний, называемых стандартными. За стандартные условия обычно принимаются: $p=1$ бар, $T=298,15$ К (25°C). Стандартны следующие состояния веществ: для конденсированных (твердых и жидких) фаз — химически чистое вещество, причем его активность a условно принимается за 1; для идеальных газов — состояние чистого газа при $T=298,15$ К и $p=1$ бар, причем его фугитивность f приравняется к 1; для реальных газов — состояние газа с активностью, равной единице, при $T=298,15$ К и давлении, которое соответствовало бы 1 бар, если бы этот газ вел себя, как идеальный. Аналогично реальным газам определяют стандартное состояние растворенных компонентов.

Стандартная энтропия вещества отвечает его «абсолютной» энтропии при $T=298,15$ К и $p=1$ бар. Она рассчитывается на 1 моль вещества. Единица стандартной энтропии — калория на градус-моль, или клаузиус, или энтропийная единица. Стандартная энтропия индивидуальных веществ обозначается S°_{298} . Как правило, она имеет положительные значения. (Помимо S°_{298} для индивидуальных веществ иногда указывается величина ΔS°_{298} , она отвечает энтропийному эффекту образования данного вещества при стандартных условиях из химически чистых элементов и почти всегда имеет отрицательные значения, в наших расчетах эта величина не используется). Для растворенных веществ дается парциальная мольная энтропия. Она обозначается S°_{298} и может иметь и положительные, и отрицательные значения.

Стандартная энтальпия индивидуальных веществ отвечает изменению энтальпии системы при образовании данного индивидуального вещества из простых (элементарных) химических веществ. Она обозначается индексами ΔH°_{298} , определяется в расчете на 1 моль вещества и имеет единицу килокалория на моль. Для всех чистых химических элементов ΔH°_{298} принята за нуль

* Более подробно см. у А. Г. Булаха [30].

(для их устойчивых полиморфных модификаций). Стандартные энтальпии сложных веществ имеют конечное значение. Их значения за редким исключением отрицательны.

Стандартный потенциал Гиббса индивидуального вещества отвечает изменению Z системы при реакции образования этого вещества в стандартных условиях из химических элементов. Его величина обозначается ΔZ°_{298} , имеет единицу килокалория на моль и отрицательное значение. Значения ΔZ°_{298} химических элементов равны нулю (для их устойчивых модификаций).

Теплоемкость зависит от температуры и имеет разные значения при изохорном и изобарном процессах. В термодинамических расчетах, как правило, используются теплоемкости при изобарных процессах. Они обозначаются c_p . Для индивидуальных веществ изобарная теплоемкость определяется для стандартных условий на 1 моль вещества и обозначается как c°_{p298} , единица ее калория на моль-градус.

Зависимость теплоемкости от температуры носит сложный характер. Она определяется экспериментально и описывается многостепенными уравнениями типа $c_p = a + bT + c/T^2$. В них коэффициенты a , b , c определяются для каждого вещества и интервала температур опытным путем. Иногда в термодинамических расчетах применяют среднюю молярную теплоемкость \bar{c}_p для рассматриваемого интервала температур. Наконец, при неустановленной температурной зависимости теплоемкости приходится использовать значения молярной теплоемкости при исходной температуре, т. е. c°_{p298} .

Молярный объем V_m — это объем, занимаемый 1 грамм-молекулой вещества*. Его единица кубический сантиметр на моль, но в практике термодинамических расчетов удобнее пользоваться другой единицей: калория на бар. Так, для самородного серебра молярный объем в первых единицах 10,272, во вторых — 0,245. Множитель для перехода от первых ко вторым 0,0239.

Молярный объем веществ различен при разных температурах и при разных давлениях. Для минералов, как и других твердых веществ, эта взаимосвязь изучена крайне слабо, установлено, что значения V_m меняются относительно мало. Изменения молярного объема жидкостей и газов значительны.

6. Константы веществ для расчетов

Термодинамические свойства индивидуальных веществ и другие необходимые для термодинамических расчетов величины постоянно публикуются во многих специальных статьях и монографиях. Первыми крупными сводками термодинамических свойств явились

* Например, для кварца формульная масса 60,09, а грамм-молекула составляет 60,09 г.

справочники, изданные АН СССР в 1949 г. и Национальным бюро стандартов США в 1962 г. Все опубликованные на 1960 г. константы и величины были сведены воедино в «Таблицах» М. Х. Карапетьянца и М. Л. Карапетьянц. В 1961—1981 гг. вышла целая серия новых фундаментальных справочников термодинамических свойств веществ и др. [5,17—19,21—28].

При использовании справочных значений для термодинамических расчетов необходимо учитывать разнородность и разную достоверность приводимых различными авторами «констант» одного и того же вещества: на значениях приводимой в справочнике «константы» сказываются погрешности экспериментальных измерений, корректность методики выполняемых по этим измерениям перерасчетов и особенно сильно — степень достоверности термодинамических свойств некоторых «реперных» веществ. Последнее относится, например, к силикатам и алюмосиликатам. При определении их термодинамических свойств приходится учитывать потенциалы кварца и глинозема. Различными авторами они оцениваются по-разному, например, для кварца даются значения ΔH°_{298} : —205,4, —210,26, —217,65 и ΔZ°_{298} : —192,4, —204,644 ккал/моль. Как видно, выбор констант для расчетов должен выполняться со знанием методики их получения и при условии взаимной согласованности термодинамических величин для разных веществ. Отметим, что иногда в справочниках под индексами ΔH°_{298} и ΔZ°_{298} даются значения для образования вещества не из химических элементов, а из окислов. Например, у форстерита ΔH°_{298} для образования минерала из элементов —523,3, из окислов —15,1 ккал/моль. Как видно, эти значения резко различаются: ΔH°_{298} образования минерала из элементов всегда на порядок выше ΔH°_{298} образования из окислов. Ниже во всех расчетах используются, как обычно, значения ΔH°_{298} и ΔZ°_{298} для образования минералов из химических элементов.

Помимо названных выше общехимических справочных пособий опубликован ряд геологических справочников. Одна из первых сводок термодинамических величин, важных для геохимии, была составлена В. А. Николаевым и В. В. Доливо-Добровольским [35]. Затем появились работы Р. А. Роби [1962 г.], Р. А. Роби и Д. Р. Вальдбаума [1968 г.], Ф. А. Летникова [1963 г.]. Ряд сведений опубликован Р. М. Гаррелсом [32, 33], А. Г. Булахом [30], вышел «Справочник физических констант горных пород» [16]. Приводимые в этих сводках сведения во многом разноречивы. Их обобщение и анализ даны в справочнике И. К. Карпова, С. А. Кашика и В. Д. Пампуры [6], на основе которого позднее были созданы таблицы согласованных термодинамических величин И. К. Карпова, А. И. Киселева и Ф. А. Летникова [7]. Такими же справочниками согласованных величин являются сводка Г. Б. Наумова, Б. Н. Рыженко и И. Л. Ходаковского [14] и работа Ю. П. Мельника [12]. В последние годы справочник Р. А. Роби и других

Константы веществ и растворов	В. А. Николаев, В. В. Дольво-Добролюбовский [54]	И. К. Карпов, С. А. Кашик, В. Д. Пампура [6]	Справочник физических констант горных пород [16]	И. К. Карпов, А. И. Киселев, Ф. А. Летников [7]	Г. Б. Наумов, В. Н. Рыженко, И. Л. Холаковский [14]	Ю. П. Мельник [12]	Ю. П. Мельник [13]	И. Н. Оворов [34]	А. Г. Булах, К. Г. Булах [1]	R. A. Robie, B. S. Hemingway, J. B. Fisher [22]
Энтропия, приходящаяся на отрицательные ионы в кристаллических веществах	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—
Величины для расчета реакций между чистыми веществами										
Стандартные потенциалы S°_{298} , ΔH°_{298} , ΔZ°_{298}	+	+	+	+	+	+	—	+	+	+
ΔH и ΔS полиморфных превращений	+	+	—	+	+	+	—	—	—	—
Значения c_p для 298,15 К	+	—	—	—	+	—	—	—	+	+
Коэффициенты уравнения теплоемкости	+	+	—	+	+	—	—	—	+	+
Средние теплоемкости для разных интервалов температур	+	—	—	—	—	—	—	—	+	+
Молярные объемы минералов	+	+	+	+	+	+	—	—	+	+
Коэффициенты теплового расширения веществ	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—
Значения $\Delta Z^{\circ}_T - \Delta Z^{\circ}_{298}$ для H_2O при разных давлениях и температурах	+	+	+	+	—	+	+	—	—	—
Значения $\Delta Z^{\circ}_T - \Delta Z^{\circ}_{298}$ для CO_2 при разных давлениях и температурах	+	+	+	+	—	+	+	—	—	—
Значения $\Delta Z^{\circ}_{T,p} H_2O$ и $\Delta Z^{\circ}_{T,p} CO_2$ при разных давлениях и температурах	—	—	—	+	—	—	—	+	—	—
Значения $\Delta Z^{\circ}_T - \Delta Z^{\circ}_{298}$ при разных давлениях для O_2 , CO_2 , H_2 , CH_4 , N_2 , H_2S , SO_2	—	—	—	—	—	+	+	—	—	—
Значения $\Delta Z^{\circ}_T - \Delta Z^{\circ}_{298}$ при разных давлениях для S_2 (газ)	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—
Коэффициенты A , B , C и другие для расчета S°_T , ΔH°_T , ΔZ°_T	+	—	—	+	+	—	—	—	—	—
Значения M_n для вычислений по методу Темкина — Шварцмана	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—

2
Зак. 1383

Свойства воды

4730

Свойства воды по кривой насыщенного пара	—	—	+	—	+	—	—	—	—	—
Летучесть воды по кривой насыщенного пара	+	+	—	+	—	+	+	—	+	—
Коэффициенты активности воды при разных температурах и давлениях	+	+	+	+	+	—	+	—	+	—
Удельный объем и плотность воды для разных температур и давлений	+	+	+	+	+	—	+	—	+	—

Свойства газов

Молярный объем CO_2 для разных температур и давлений	—	—	—	+	—	—	+	—	+	—
Удельный объем CO_2 для разных температур и давлений	—	—	+	+	—	—	—	—	—	—
Плотность CO_2 для разных температур и давлений	—	—	+	+	—	—	—	—	—	—
Отношение $f_{CO_2} / f^{\circ}_{CO_2}$ в системе CO_2-H_2O	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
Вириальные коэффициенты и коэффициенты летучести газов	—	—	—	—	+	—	+	—	+	—
Летучесть и коэффициенты летучести при разных температурах и давлениях CO_2 , H_2O , CO_2 , CH_4 , H_2 , O_2 , N_2 , H_2S , SO_2	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—
Температурная зависимость констант Генри для газов	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—

Свойства растворимых веществ и электролитов

Парциальные значения S°_{298} , ΔH°_{298} , ΔZ°_{298}	+	+	—	—	+	+	—	+	+	—
Значения ΔZ°_T для веществ в растворе при высоких температурах	—	—	—	—	+	—	—	+	—	—
Парциальная молярная теплоемкость \bar{c}_p веществ в растворе при 25 °С	—	+	—	+	+	—	—	—	—	—
Парциальная молярная теплоемкость \bar{c}_p веществ в растворе при высоких температурах	—	+	—	+	+	—	—	—	—	—
Парциальные молярные объемы веществ в растворе при 25 °С и 1 кгс/см ²	—	+	—	—	+	—	—	—	—	—
Парциальные молярные объемы веществ в растворе при 20 кгс/см ² и различных температурах	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—
Произведения активностей веществ при 25—300 °С	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—
Константы ионизации (диссоциации) разных веществ	—	+	+	—	—	—	—	—	—	—
Коэффициенты A и B в уравнении Дебая — Хюккеля	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—
Стандартные электродные потенциалы E_0	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—

переиздан [22], опубликованы новые справочники А. Г. и К. Г. Булахов [1] и Ю. П. Мельника [13]. В них впервые приведены значения термодинамических функций газов в широком, геологически значимом диапазоне температур и давлений.

В практической работе для термодинамических расчетов должны использоваться в первую очередь справочники взаимосогласованных величин [1, 7, 14]. Однако сами они не согласованы друг с другом. Наиболее полные справочники и сводки указаны в табл. 3. Вспомогательные таблицы термодинамических констант, используемых в расчетах по методике и приемам, предложенным в этой книге, даны авторами в приложениях. Значения фугитивностей CO , CH_4 , H_2 , O_2 интерполированы по [13].

7. Основные расчетные уравнения и простейшие примеры

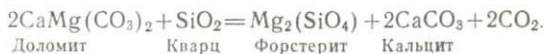
Ранее [30₁] нами был выполнен систематический обзор и критический анализ важнейших минералогических исследований и выводов из них, основывающихся на термодинамических расчетах. Затем [30_{2, 3}] были подробно охарактеризованы основные термодинамические зависимости и расчетные уравнения, описаны практические приемы вычислений в разных их вариантах и для разных процессов минералообразования. Ниже даются только те расчетные уравнения, которые используются при принятой в данной книге методике вычислений. Их вывод опущен, читатель сможет найти его в наших ранних работах [30]. Основные расчетные уравнения сведены на обложке данной книги.

Расчет теплового эффекта химической реакции. В изобарных условиях тепловой эффект любого процесса равен изменению энтальпии: $Q_p = \Delta H$. Поэтому, зная стандартные энтальпии индивидуальных веществ, легко определить тепловой эффект реакции, протекающей при постоянстве давления. Для $T = 298,15 \text{ K}$ величина ΔQ_p рассчитывается по простой формуле, как разность суммы стандартных энтальпий конечных продуктов и суммы стандартных энтальпий исходных веществ реакции:

$$(Q_p)_{298 \text{ реакц}} = \Delta H_{298 \text{ реакц}} = (\sum \Delta H^\circ_{298})_k - (\sum \Delta H^\circ_{298})_n. \quad (1)$$

Результаты расчетов получают в килокалориях.

Пример 1. Рассчитаем для стандартных условий тепловой эффект гипотетической химической реакции образования форстерита при метаморфизме карбонатных пород



Используя значения ΔH°_{298} доломита, кварца, форстерита, кальцита и CO_2 из [1], имеем

$$(Q_p)_{298 \text{ реакц}} = -519,20 - 2 \cdot 288,44 - 2 \cdot 94,05 - (-2 \cdot 553,20 - 217,72) = 39,94 \text{ ккал.}$$

Для повышенных температур изменение энтальпии системы в ходе химической реакции в изобарных условиях определяется через теплоемкость веществ по одному из трех уравнений:

$$1) \Delta H_{T \text{ реакц}} = \Delta H_{298 \text{ реакц}} + \Delta a A_H + \Delta b B_H + \Delta c C_H; \quad (2)$$

$$2) \Delta H_{T \text{ реакц}} = \Delta H_{298 \text{ реакц}} + \Delta \bar{c}_p A_H; \quad (3)$$

$$3) \Delta H_{T \text{ реакц}} = \Delta H_{298 \text{ реакц}} + \Delta c_p 298 A_H. \quad (4)$$

Наиболее достоверны расчеты по первому, наименее достоверны — по третьему уравнению. Единица получаемых величин $\Delta H_{T \text{ реакц}}$ — килокалория. Значения коэффициентов A_H , B_H , C_H даны в прил. 14. При вычислениях следует учитывать порядок единиц теплоемкости (калории) и энтальпии (килокалории).

Пример 2. Для той же реакции при 300 °С (573 К) имеем (значения Δa , Δb , Δc , $\Delta \bar{c}_p$ вычислены по [1]): по первому уравнению

$$\Delta H_{T \text{ реакц}} = 39,94 \text{ ккал} + (3,2 \cdot 275,0 - 16,2 \cdot 119,8 + 0,8 \cdot 160,9) \text{ кал} = 38,84 \text{ ккал};$$

по второму —

$$\Delta H_{T \text{ реакц}} = 39,94 \text{ ккал} + 0,0 \cdot 275 \text{ кал} = 39,94 \text{ ккал}.$$

Расчет ΔZ_T° веществ. Значения потенциала Гиббса для индивидуальных веществ при разных температурах вычисляются по одному из уравнений:

$$\Delta Z_T = \Delta Z_{298}^\circ - [S_{298}^\circ (T - 298) + a A_Z + b B_Z + c C_Z]; \quad (5)$$

$$\Delta Z_T = \Delta Z_{298}^\circ - [S_{298}^\circ (T - 298) + \bar{c}_p A_Z]; \quad (6)$$

$$\Delta Z_T = \Delta Z_{298}^\circ - [S_{298}^\circ (T - 298) + c_p 298 A_Z]. \quad (7)$$

Достоверность результатов уменьшается от первого уравнения к третьему. В прил. 1 приведены так рассчитанные значения потенциала Гиббса разных минералов. В работах И. К. Карпова [7] они даются как функция q_T .

Пример 3. Определим ΔZ_T кварца при температуре 500 °С: по первому уравнению

$$\Delta Z_{773} = 204 \ 640 - [9,88(773 - 298) + 11,22 \cdot 261,71 + 8,20 \cdot 112,81 - 2,70 \cdot 164,13] = \\ = -212 \ 750 \text{ кал/моль};$$

по второму —

$$\Delta Z_{773} = 204 \ 640 - [9,88(773 - 298) + 14,7^* \cdot 261,71] = -213 \ 180 \text{ кал/моль};$$

по третьему —

$$\Delta Z_{773} = 204 \ 640 - [9,88(773 - 298) + 10,62 \cdot 261,71] = -212 \ 110 \text{ кал/моль}.$$

Расчет ΔZ реакций. Изменение потенциала Гиббса системы при протекании в ней химической реакции в стандартных условиях

* Значение по [35].

рассчитывается по величинам стандартных потенциалов индивидуальных веществ:

$$\Delta Z_{298 \text{ реакц}} = (\sum \Delta Z_{298}^{\circ})_{\text{к}} - (\sum \Delta Z_{298}^{\circ})_{\text{н}}. \quad (8)$$

Результаты получаются в килокалориях.

Пример 4. Для той же реакции, используя значения ΔZ_{298}° доломита, кварца, форстерита, кальцита, CO_2 , взятые в прил. 1, 2, имеем:

$$\Delta Z_{298 \text{ реакц}} = -492,84 - 2 \cdot 269,68 - 2 \cdot 94,25 - (-2 \cdot 518,64 - 204,64) \approx 21,2 \text{ ккал.}$$

Величина $\Delta Z_{T \text{ реакц}}$, показывающая изменение потенциала Гиббса системы при протекании в ней реакции при температуре T , вычисляется по уравнению

$$\Delta Z_{T \text{ реакц}} = \Delta Z_{298 \text{ реакц}} - \Delta'. \quad (9)$$

Значение Δ' находим по одной из следующих формул:

$$1) \Delta' = \Delta S_{298 \text{ реакц}} (T - 298) + \Delta a A_Z + \Delta b B_Z + \Delta c C_Z; \quad (10)$$

$$2) \Delta' = \Delta S_{298 \text{ реакц}} (T - 298) + \Delta \bar{c}_p A_Z; \quad (11)$$

$$3) \Delta' = \Delta S_{298 \text{ реакц}} (T - 298) + \Delta c_{p, 298} A_Z. \quad (12)$$

Наиболее достоверны результаты расчетов по первой формуле, наименее достоверны — по последней. Величина $\Delta S_{298 \text{ реакц}}$ отвечает энтропийному эффекту реакции при протекании ее при стандартной температуре.

Пример 5. Подсчитать значения Δ' и ΔZ_T при 300°C для образования форстерита при метаморфизме карбонатных пород, используя значения ΔS , Δa , Δb , Δc , $\Delta \bar{c}_p$ [30]. 1-й вариант:

$$\Delta Z_{T \text{ реакц}} = 21,2 \text{ ккал} - (+85,3 \cdot 275 + 3,2 \cdot 99,6 - 16,2 \cdot 37,8 + 0,8 \cdot 74,2) \text{ кал} = \\ = 21,2 - 23,2 = -2,0 \text{ ккал.}$$

2-й вариант:

$$\Delta Z_{T \text{ реакц}} = 21,2 \text{ ккал} - (+85,3 \cdot 275 - 0,9 \cdot 99,6) \text{ кал} = 21,2 - 23,4 = -2,2 \text{ ккал.}$$

Величина $\Delta Z_{T, p \text{ реакц}}$ для любых температуры и давления вычисляется по уравнению

$$\Delta Z_{T, p \text{ реакц}} = Z_{T \text{ реакц}} + \Delta''. \quad (13)$$

Приращение Δ'' при повышении давления от стандартного до p подсчитывают по уравнениям:

$$\Delta'' = \Delta n RT \ln p + \Delta V_{\text{ТВ}} (p - 1); \quad (14)$$

$$\Delta'' = \sigma + \Delta V_{\text{ТВ}} (p - 1). \quad (15)$$

Первый член в уравнении (14) дает возможность подсчитать изменение потенциала Гиббса за счет изменения числа молей идеального газа. Величина σ относится к реальным газам, ее значения определяются по специальным таблицам (прил. 2) или подстановкой вместо p значений фугитивности газа. Второе произведение в обоих уравнениях показывает изменение потенциала Гиббса

бса в связи с изменением общего объема твердых фаз. Оно дает приблизительный результат, так как при выводе этой зависимости условно принята неизменность мольных объемов минералов. В действительности мольные объемы непостоянны и несколько различны при разных температурах и давлениях. Учет этого явления сложен.

Пример 6. Определим значение Δ'' для той же реакции образования форстерита, считая CO_2 идеальным газом. Пусть $p=1500$ бар, $t=300$ °C.

Сначала рассчитаем значение ΔV за счет изменения объема твердых фаз:

$$\Delta V_{\text{ТВ}} = 43,8 + 2 \cdot 36,9 - (2 \cdot 64,3 + 22,7) = -33,7 \text{ см}^3.$$

Отсюда по уравнению (14)

$$\Delta'' = [2R \cdot 573,15 \cdot \ln(1500 : 1)] \text{ кал} + [(-33,7) \cdot 1499] \text{ см}^3/\text{бар}.$$

Раскрывая значение $R[1,98 \cdot 10^{-3} \text{ ккал}/(\text{°C} \cdot \text{моль})]$, переходя от натурального логарифма к десятичному и от единицы кубический сантиметр на бар к килокалории, получаем

$$\Delta'' = 2(1,98 \cdot 10^{-3} \cdot 573,15 \cdot 2,30 \lg 1500) + (-33,7) \cdot 1499 \cdot 2,4 \cdot 10^{-5} = 16,6 - 1,2 = 15,4 \text{ ккал}.$$

Расчет справедлив для случая равенства давлений на твердую и газовую фазы. При этом часть Δ'' , обязанная изменению объема твердых продуктов реакции, весьма мала по сравнению с долей Δ'' за счет появления в ходе реакции 2 моль CO_2 .

Пример 7. Решим задачу в примере 6, считая CO_2 реальным газом и пользуясь прил. 4. В столбце 300 °C для 1500 бар берем число 8720 (кал/моль) для 1 моль CO_2 :

$$\Delta'' = 2 \cdot 8,7 - 1,2 = 16,2 \text{ ккал}.$$

Окончательный расчет значений $\Delta Z_{T, p \text{ реакц}}$ производим по равенству

$$\Delta Z_{T, p \text{ реакц}} = \Delta Z_{298 \text{ реакц}} - \Delta' + \Delta'' \quad (16)$$

Пример 8. Определим $\Delta Z_{T, p \text{ реакц}}$ для образования форстерита в той же реакции при 1500 бар и 300 °C. Используя результаты расчетов в примерах 4—7, имеем:

$$\Delta Z_{T, p \text{ реакц}} = +21,2 - (+23,4) + 15,4 = 13,2 \text{ ккал};$$

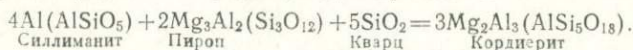
$$\Delta Z_{T, p \text{ реакц}} = +21,2 - (+23,4) + 16,2 = 14,0 \text{ ккал}.$$

Расчет $\Delta Z_{T \text{ реакц}}$ по табулированным значениям ΔZ . Для реакций значения ΔZ при разных температурах легко рассчитывать по значениям ΔZ минералов, табулированным для разных температур (прил. 1). В случае участия в реакции только твердых фаз вычисления ведутся по формуле

$$\Delta Z_{T \text{ реакц}} = (\sum \Delta Z_T)_\text{к} - (\sum \Delta Z_T)_\text{н} \quad (17)$$

Результаты получаются в килокалориях.

Пример 9. Определить ΔZ_T для реакции при 500 °C



Используя значения ΔZ_T минералов для 500 °C по прил. 1, имеем:

$$\Delta Z_{T \text{ реакц}} = 3(-2148,57) - [4(-603,59) + 2(-1469,16) + 5(-212,75)] = -29,28 \text{ ккал}.$$

При участии в реакции газовых фаз вычисления в принципе те же, если известны значения ΔZ_T для газов. Для CO_2 , H_2O и метана они табулированы в справочнике А. Г. Булаха и К. Г. Булаха [1]. В большинстве справочников для газов приводятся, однако, не абсолютные значения ΔZ для разных температур, а приращения при данной температуре. По этому принципу построены справочники И. К. Карпова и соавторов [7], Ю. П. Мельника [13], а также прил. 3,4 к этой книге. Зная приращение, легко определить значение ΔZ_T газа.

Пример 10. Определить ΔZ_T реакц образования волластонита за счет карбонатных пород при 500°C и 1 бар. По прил. 1 ΔZ_T кварца — 212,75, волластонита — 385,91, кальцита — 286,20. По справочнику [1] $\Delta Z_T \text{CO}_2$ равно — 121,18. Отсюда

$$\Delta Z_T \text{ реакц} = -385,91 - 121,18 - (-286,20 - 212,75) = -8,14 \text{ ккал.}$$

Вычисление константы равновесия K . Для условий равновесного протекания в растворе любой реакции типа



можно связать величину dZ этой реакции с активностями веществ в момент равновесия при помощи следующего равенства:

$$dZ^\circ_{T \text{ реакц}} = -RT \ln \frac{a_C^k a_D^l \dots}{a_A^m a_B^n \dots} - RT \ln K.$$

Постоянная K является константой равновесия.

Пример 11. Рассмотрим условия устойчивости витерита и барита в зависимости от соотношения анионов SO_4^{2-} и CO_3^{2-} в растворах, связав их гипотетической химической реакцией



Расчет изменения потенциала Гиббса системы в ходе этой реакции таков:

$$\begin{aligned} \Delta Z^\circ_{298 \text{ реакц}} &= \Delta Z_{\text{BaSO}_4} + \Delta Z_{\text{CO}_3^{2-}} - (\Delta Z_{\text{BaCO}_3} + \Delta Z_{\text{SO}_4^{2-}}) = -322,93 + \\ &+ (-126,22) - [-268,40 + (-177,34)] = -2,41 \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

Итак, реакция энергетически возможна, но до какого момента она пойдет? Для этого вычислим величину K :

$$K = \frac{a_{\text{BaSO}_4} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{BaCO}_3} a_{\text{SO}_4^{2-}}}.$$

Так как активности твердых веществ (в данном случае барита и витерита) равны единице,

$$K = a_{\text{CO}_3^{2-}} / a_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Значение K легко определить по значению ΔZ :

$$K = 10^{\frac{-2,41}{-1,364}} = 10^{1,767} = 58,46.$$

Значит, реакция образования барита, а не витерита пойдет из любых растворов с соотношением $a_{\text{CO}_3^{2-}} / a_{\text{SO}_4^{2-}} < 58,46$.

Из приведенного выше уравнения следует:

$$K = e^{-\frac{\Delta Z_{T \text{ реакц}}}{RT}}$$

Используя десятичные логарифмы, путем простых преобразований получим для стандартных условий

$$\lg K_{298} = -\Delta Z_{298 \text{ реакц}}/1,364, \quad (18)$$

для произвольных температур и давления 1 бар

$$\lg K_T = -\Delta Z_{T \text{ реакц}}/(2,303RT), \quad (19)$$

для любых температур и давлений

$$\lg K_{T, p} = -\Delta Z_{T \text{ реакц}}/(2,303RT) - 1/(2,303RT) \int_1^p \Delta V_{\text{реакц}} dp.$$

Условно принимая ΔV независимым от температуры и давления, получаем

$$\lg K_{T, p} = -\frac{\Delta Z_{T \text{ реакц}} + \Delta V_{\text{реакц}}(p_2 - p_1)}{2,303RT}. \quad (20)$$

Вычисление Eh электрохимических реакций. Для любой окислительно-восстановительной реакции ее электродный потенциал Eh связан с активностями веществ в растворе зависимостью

$$Eh = E_0 + (RT/nF) \ln K,$$

где F — число Фарадея; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; K — соотношение активностей конечных и исходных веществ в растворе; E_0 — нормальный электродный потенциал реакции; n — число электронов, участвующих в реакции.

Величина E_0 связана с ΔZ системы в ходе окислительно-восстановительной реакции простым уравнением:

$$E_0 = -\Delta Z_{298 \text{ реакц}}/(nF). \quad (21)$$

Используя уравнение (21), после преобразований получаем следующие уравнения для расчета:

$$Eh = E_0 + [RT/(nF)] \ln K = E_0 + (0,05916/n) \lg K; \quad (22)$$

$$(E_0)_T = -\Delta Z_T/(RT); \quad (23)$$

$$(Eh)_T = (E_0)_T + [RT/(nF)] \ln K = (E_0)_T + (2,166 \cdot 10^{-4} T/n) \lg K. \quad (24)$$

III. СПЕЦИАЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ

8. Вывод рядов миграции химических элементов

В подавляющем большинстве случаев процессы минералообразования совершаются, с точки зрения термодинамики, в открытых или частично открытых системах и постоянно сопровождаются привнесом одних и выносом других компонентов. По характеру массообмена с окружающей средой в каждой природной системе минералообразования можно выделить два типа компонентов. Первые из них не принимают участия в материальном обмене системы с внешней средой, не привносятся извне и не удаляются из нее. Они только переходят из одной фазы в другую, из одного вещества в другое. Ко второму типу относятся компоненты, свободно перемещающиеся за пределы системы и привносящиеся в нее. Их общая масса в системе является величиной переменной. Разделение компонентов по этим двум типам следует выполнять по балансу привноса — выноса вещества. Покажем это на примере скарнов.

Рассмотрим скарны одного месторождения Средней Азии. Они приурочены к контактам даек гранодиорит-порфиров с известняками. По дайкам развиты эпидозиты разного состава, по известнякам — гранатовые, пироксен-гранатовые, пироксеновые и другие скарны. Мощности контактирующих эндо- и экоскарнов одинаковы, для разных даек они колеблются от 0,2 до 1,0 м.

Последовательность работы и расчетов следующая.

1. Химический анализ метасоматитов и исходных горных пород и определение их объемной массы или плотности.

2. Расчет числа атомов в единице объема. Рационально использовать методику Н. И. Наковника, В. Г. Боголепова, В. А. Рудника. По методике В. А. Рудника [38] вычисления выполняют на так называемый стандартный геологический объем $10\,000\text{ кХ}^3$, используя вспомогательные таблицы. Определенные по ним числа приведены в табл. 4, в столбцах 2, 3, 5, 6, 8, 9, 12, 13.

3. Сравнение числа атомов каждого химического элемента в стандартных геологических объемах исходной породы и развивающейся по ней разновидности скарнов. В табл. 4 эти числа приведены в столбцах 4, 7, 10, 14. Как видно, образование скарнов по известнякам шло при почти полной неизменности в стандартном объеме (в пределах погрешностей анализа и расчетов) чисел атомов Mg, Al, Ti и даже, как это ни кажется странным на первый взгляд, Na. Процесс скарнирования известняков сопровождался выносом Ca, C, O и привнесом Si, Fe, Mn.

Несколько иной оказывается картина поведения химических элементов при образовании эндоскарнов. В этом случае при метасоматическом замещении пород почти строго неизменными сохраняются объемные доли Ti, Mn, Mg, хотя для последнего иног-

нов в массообмене со средой практически не участвуют Ti и Mg. К ним должен быть отнесен и Si; хотя он перемещается из зоны в зону, изменения его долей в эндо- и в экзокарнах практически полностью компенсируют друг друга. Все остальные химические элементы явно участвуют в массообмене системы скарнообразования и среды.

5. Вывод ряда миграции химических элементов. Элементы выстраиваются по убыванию значений Δ в общем балансе вещества (столбец 15), в скобки заключаются элементы, практически не участвующие в массообмене:

Привнос \rightarrow Fe, Ca, Al, Mn \rightarrow (Ti, Si, Mg) \rightarrow K, Na, O, C \rightarrow вынос.

6. В дополнение к этому ряду можно вычислить коэффициенты миграции химических элементов как частные от деления величин Δ на исходные числа атомов. Например, для Ti по разрезу 1 экзокарнов имеем: $K=0,5:0,3=1,66$. Значит, хотя Ti практически не участвует в массообмене, в скарне его атомов стало почти в 2 раза больше, чем в исходном известняке. Аналогично для Ca по этому же разрезу $K=-53,9:177,6=-0,30$, т. е. хотя Ca явно участвует в материальном обмене термодинамической системы и среды, его объемная доля в скарне уменьшается всего на треть по сравнению с исходной долей в известняке. Вычисленные таким образом значения коэффициентов приведены в табл. 5. По их убыванию химические элементы выстраиваются в следующий ряд (вертикальной чертой разграничены элементы с положительными и отрицательными значениями K):

Привнос \rightarrow Mn, Fe, Ca, Si, Ti, Al, Na|O, Mg, K, C \rightarrow вынос.

Каждый ряд по-своему характеризует миграцию атомов в процессах минералообразования. Более общим является первый, фи-

5. Значения коэффициентов миграции

Элемент	Экзокарны				Эндоскарны	В целом
	Разрез 1	Разрез 2	Разрез 3	Среднее		
Ti	1,66	0,75	-0,40	0,67	0	0,67
Mg	0,05	0,02	0,01	0,03	-0,11	-0,08
Si	1,49	1,03	1,44	1,32	-0,41	0,91
Al	-0,02	0,17	0,07	0,07	0,56	0,63
Co	-0,30	-0,08	-0,11	-0,17	2,63	2,46
Mn	56,66	6,52	104,33	55,84	0,85	56,69
Fe	3,89	1,46	7,82	4,39	3,00	7,39
Na	1,0	1,38	0,88	1,09	-0,91	0,18
K	0	0	0	0	-0,81	-0,81
C	-0,93	-0,71	-0,91	-0,85	-8,98	-9,83
O	-0,09	0,14	-0,13	-0,03	-0,04	-0,07

зический, смысл разделения в нем компонентов на два типа и соотношения их с термодинамическими компонентами. Этот вопрос подробно рассмотрен ранее [30].

Для явлений образования псевдоморфоз принцип расчетов и вывода ряда миграции тот же. На практике удобно пользоваться равнообъемными формулами минералов [Боголепов В. Г., 1963 г.] или специальными таблицами В. А. Рудника для минералов [38; Рудник В. А., 1977 г.], однако число минералов в них невелико. В общем случае число атомов в одном и том же стандартном объеме минерала $10\,000 \text{ кХ}^3$ (обозначим это число N) вычисляется по формуле

$$N = 10\,000Zn/V_0,$$

где Z — число формульных единиц в элементарной ячейке минерала; V_0 — ее объем; n — коэффициент атома в химической формуле минерала. Способы расчета формул минералов и значений V_0 описаны в специальном руководстве [Булах А. Г., 1964 г., 1967 г., 1971 г.].

9. К методике вывода химических уравнений

Как известно, общим правилом составления химических уравнений для реакций любого типа является равенство чисел атомов в левой и правой частях уравнения. Методика и практические приемы их составления для обменных, окислительно-восстановительных и иных реакций кратко излагаются во всех учебниках общей химии. Имеется также специальное учебное пособие по составлению химических уравнений [Кудрявцев А. А., 1979 г.]. Для химических реакций между минералами в ряде случаев на использование обычных правил налагается особое ограничительное условие: сохранение неизменным объема твердых фаз до и после реакции, как это происходит, например, при образовании псевдоморфоз и подобных явлениях. В этих случаях вывод химического уравнения начинается с вычисления коэффициентов минералов. Покажем это на примере гидротермального метасоматического образования в перидотите тремолита и кальцита.

Пусть петрографическими подсчетами в шлифах установлено, что по объему перидотит на 60 % состоит из диопсида и на 40 % из форстерита; состав метасоматита в объемных долях, %: кальцит — 30, тремолит — 70. Для упрощения и наглядности при показе методики используем в дальнейшем теоретические формулы минералов. По прил. 1 находим значения мольных объемов минералов, $\text{см}^3/\text{моль}$: диопсид — 66,10, форстерит — 43,79, тремолит — 272,92, кальцит — 36,94. Порядок расчетов таков.

1. Определяем исходные числа молекул, вернее формульных единиц, диопсида и форстерита в химическом уравнении по объ-

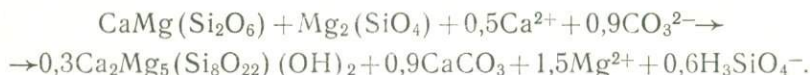
мам минералов в перидотите. Например, на 1 молекулу диопсида приходится объем 66,10 см³. Тогда на форстерит приходится 44,07 см³, что отвечает объему его 1,01 молекулы (44,07 : 43,79).

2. Определяем числа молекул конечных веществ. В рассматриваемом примере расчетный объем исходных минералов составляет 110,17 см³ (66,10+44,07), таков же условный объем конечных веществ. Отсюда на долю тремолита приходится 77,00 (1,1·70 = 77,00), на долю кальцита — 33,00 см³ (1,10·30). Используя значения мольных объемов, находим числа молекул тремолита (0,28 молекулы) и кальцита (0,91).

3. Записываем схему процесса, округляя коэффициенты до десятых долей:

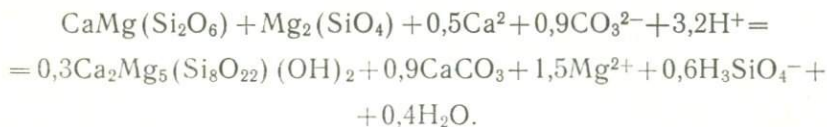


4. Дополняем схему ионами Mg²⁺, Ca²⁺, H₃, SiO₄⁻ и CO₃²⁻, подбирая их коэффициенты так, чтобы уравнивать слева и справа числа атомов Ca, Mg, Si, C. В результате получаем:



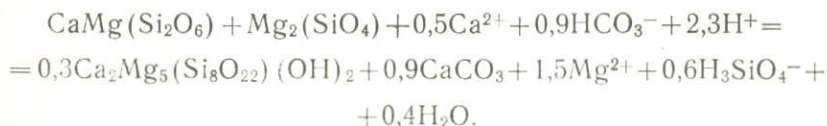
5. Уравниваем числа атомов O, вводя молекулы H₂O. В левой части 12,7, в правой — 12,3 атома O, поэтому приписываем справа 0,4 молекулы H₂O. Теперь слева и справа поровну атомов O.

Уравниваем числа атомов H. Справа они входят в тремолит, в анион H₃SiO₄⁻ и в H₂O. Всего их 3,2 атома (0,3+0,6·3+0,4·2). Вводя слева 3,2H⁺, получаем такое уравнение:



Проверяем числа атомов слева и справа: Ca — по 1,5 атома, Mg — по 3,0, Si — по 3,0, O — по 12,7, C — по 0,9, H — по 3,2. Формальная проверка подтверждает правильность коэффициентов.

В правой части уравнения в растворе оказываются анионы CO₃²⁻ и протон (0,9CO₃²⁻+3,2H⁺). Учитывая явление ассоциации ионов H⁺ и CO₃²⁻ при резком избытке первых, записываем химическое уравнение в следующем виде:



IV. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТВЕРДОФАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ

Реакции этого типа имеют большое значение для оценки условий формирования природных образований, и в первую очередь метаморфических пород. Это обусловлено прежде всего тем, что их протекание не зависит от состава флюида, присутствие которого в поровом пространстве оказывает лишь каталитическое воздействие на ход реакции.

Наиболее простыми твердофазовыми реакциями являются полиморфные превращения минералов, поскольку их протекание определяются только температурой и давлением. Эти реакции являются моновариантными, и, следовательно, при равновесии двух полиморфных модификаций знание одного параметра (например, температуры) дает возможность определить значение другого параметра (давления).

Реакции, протекающие между «чистыми» минералами, также являются моновариантными. Однако, за редким исключением, минералы представляют собой твердые растворы (изоморфные смеси), и поэтому при анализе твердофазовых реакций необходимо учитывать также влияние составов минералов на условия их равновесия.

Во многих случаях в горных породах содержится два (или несколько) минерала, в состав которых входят одни и те же элементы. Для таких минералов можно составить обменные реакции между переменными составляющими (компонентами) этих минералов. В условиях равновесия (при постоянных температуре и давлении) константа распределения элементов между сосуществующими минералами имеет постоянное значение. Оценка зависимости константы распределения от температуры и давления лежит в основе создания геотермометров и геобарометров.

В целях упрощения при обсуждении реакций, протекающих с участием твердых растворов, нами принималась модель идеальных растворов.

Перечисленные выше основные типы твердофазовых реакций рассматриваются ниже на следующих примерах.

1. Реакции полиморфного превращения на примере минералов группы дистена: $\text{Сил} \rightleftharpoons \text{Анд}$, $\text{Сил} \rightleftharpoons \text{Ди}$, $\text{Анд} \rightleftharpoons \text{Ди}$.

2. Реакции с участием минералов переменного состава на примере разложения кордиерита на гранат, силлиманит и кварц: $3\text{Корд} = 2\text{Гр} + 4\text{Сил} + 5\text{Кв}$.

3. Обменные реакции на примере равновесия биотит—гранат: $\text{Фл} + \text{Альм} = \text{Ан} + \text{Пир}$.

10. Реакции полиморфного превращения минералов

В качестве примера подобных реакций рассмотрим равновесия между минералами группы дистена (дистен, андалузит, силлиманит). Положение полей устойчивости этих минералов на диаграмме в координатах температура — давление имеет большое значение при петрологическом анализе природных образований, а также при согласовании термодинамических свойств минералов и при моделировании процессов минералообразования на ЭВМ.

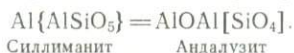
При расчетах примем, что минералы не содержат изоморфных примесей, т. е. представлены чистыми веществами. Основное уравнение для расчетов выводится из (13) и (15). Для условий равновесия оно имеет вид

$$\Delta Z_{T, p \text{ реакц}} = 0 = \Delta Z_T \text{ реакц} + \Delta V_{\text{ТВ}}(p-1).$$

Отсюда, если $p \gg 1$,

$$p = -\Delta Z_T \text{ реакц} / \Delta V_{\text{ТВ}}. \quad (25)$$

Пример 12. Определить равновесные температуры и давления для реакции



1. Вычисляем для разных температур значения $\Delta Z_T \text{ реакц}$ по табулированным значениям ΔZ_T минералов, беря их из прил. 1. Так, для 500 °С получим

$$\Delta Z_T \text{ реакц} = (-603\,750) - (-603\,590) = -160 \text{ кал.}$$

2. Определяем значение $\Delta V_{\text{ТВ}}$ для этого полиморфного превращения в стандартных условиях по мольным объемам минералов (прил. 1), используя уравнение

$$\Delta V_{\text{ТВ}} = (\sum V)_{\text{к}} - (\sum V)_{\text{к}}. \quad (26)$$

$$V_{\text{ТВ}} = 1,2295 - 1,1929 = 0,0366 \text{ кал/бар.}$$

Дальнейшие расчеты выполнены при допущении, что величина $\Delta V_{\text{ТВ}}$ является постоянной во всем рассматриваемом интервале температур и давлений.

3. Используя основное расчетное уравнение (25), оцениваем для различных температур значения равновесных давлений, при которых сосуществуют силлиманит и андалузит.

Так, для 500 °С (773 К) имеем

$$p = \frac{160 \text{ кал}}{0,0366 \text{ кал/бар}} = 4370 \text{ бар.}$$

Результаты расчетов равновесных давлений и температур для реакций Сил \rightleftharpoons Анд, Сил \rightleftharpoons Ди и Анд \rightleftharpoons Ди сведены в табл. 6 и представлены на рис. 1.

Для разметки полей устойчивости минералов на диаграмме в координатах температура — давление используем изменение объемного эффекта твердых фаз в ходе реакций полиморфного превра-

щения. Так, например, при переходе силлиманита в андалузит объем системы возрастает ($\Delta V = 0,0366$ кал/бар). Следовательно, согласно принципу Ле Шателье, увеличение давления будет препятствовать образованию андалузита, т. е. с повышением давления андалузит должен замещаться силлиманитом. Дистен имеет наименьший объем из рассматриваемых минералов, чем и объясняет

6. Расчет равновесных температур и давлений для реакций полиморфного превращения минералов группы дистена

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	ΔZ_r реакц., кал	$p, \text{бар}$
---------------------	---------------	--------------------------	-----------------

Сил \rightleftharpoons Анд ($\Delta V_{\text{тн}} = 0,0366$ кал/бар)

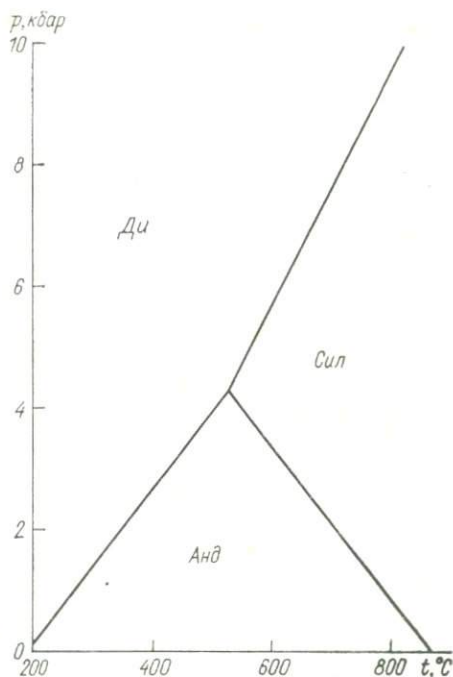
300	573	-270	7380
400	673	-210	5740
500	773	-160	4370
600	873	-120	3280
700	973	-70	2050
800	1073	-30	820

Сил \rightleftharpoons Ди ($\Delta V_{\text{тн}} = -0,1393$ кал/бар)

300	573	20	140
400	673	260	1870
500	773	540	3880
600	873	820	5890
700	973	1080	7750
800	1073	1340	9620

Анд \rightleftharpoons Ди ($\Delta V_{\text{тн}} = -0,1759$ кал/бар)

300	573	250	1420
400	673	470	2670
500	773	700	3980
600	873	940	5340
700	973	1150	6540
800	1073	1370	7790



1. Поля устойчивости силлиманита, дистена и андалузита при разных температурах и давлениях.

ся расширение поля его устойчивости с повышением давления в системе.

Отметим особо, что расчет реакций полиморфного превращения минералов также легко производится по стандартным энтальпиям минералов на основе уравнения Клапейрона — Клаузиуса. Этот метод дает возможность вести расчет кривых при отсутствии данных о потенциалах Гиббса реагирующих фаз. Приемы таких вычислений и построений просто и на хорошо подобранных примерах описаны в книге [54].

11. Реакции между твердыми фазами переменного состава

Расчет реакций этого типа рассмотрим на примере ассоциации кордиерит+гранат+силлиманит+кварц. Она широко распространена в метаморфизованных пелитовых породах, причем в разных условиях образуются кордиериты и гранаты с разным содержанием в них магния. Сосуществование этих четырех минералов определяется реакцией



В ней химические формулы твердых фаз отвечают компонентам в соответствующих минералах переменного состава.

В условиях равновесного сосуществования рассматриваемых минералов справедливо соотношение (13). Перепишем его в развернутом виде:

$$\Delta Z_{T, p \text{ реакц}} = 0 = \Delta Z_{T \text{ реакц}} + \Delta V_{\text{тв}}(p-1) + RT \ln \frac{(a_{\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3}^{\text{Гр}})^2 (a_{\text{Al}\{\text{AlSiO}_5\}}^{\text{Сил}})^4 (a_{\text{SiO}_2}^{\text{Кв}})^5}{(a_{\text{Mg}_2\text{Al}_3\{\text{AlSi}_5\text{O}_{18}\}}^{\text{Корд}})^3}, \quad (27)$$

где $a_{\text{Mg}_2\text{Al}_3\{\text{AlSi}_5\text{O}_{18}\}}^{\text{Корд}}$, $a_{\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3}^{\text{Гр}}$, $a_{\text{Al}\{\text{AlSiO}_5\}}^{\text{Сил}}$ и $a_{\text{SiO}_2}^{\text{Кв}}$ — активности соответствующих компонентов в кордиерите, гранате, силлиманите и кварце.

Предположим теперь, что все участвующие в реакции фазы представлены чистыми веществами и состав их отвечает химическим формулам, приведенным в уравнении реакции. Тогда активности компонентов будут равны единице и, следовательно, логарифм константы равновесия — нулю ($RT \ln K = RT \ln 1 = 0$). Для этого случая последнее уравнение (при $p \gg 1$) будет иметь вид

$$\Delta Z_{T \text{ реакц}} + \Delta V_{\text{тв}} p = 0.$$

Пример 13. Рассчитаем сопряженные значения температуры и давления, при которых Mg-кордиерит, пироп, силлиманит и кварц находятся в равновесии друг с другом.

1. По уравнению (13) рассчитываем значения изобарных потенциалов минералов при разных температурах и давлении 1 бар (ΔZ_T , кал/моль). Эти данные можно заимствовать из прил. 1.

2. Определяем изобарный потенциал реакции при разных температурах и давлении 1 бар ($\Delta Z_{T \text{ реакц}}$, кал) по уравнению

$$\Delta Z_{T \text{ реакц}} = 2\Delta Z_T^{\text{Пир}} + 4\Delta Z_T^{\text{Сил}} + 5\Delta Z_T^{\text{Кв}} - 3\Delta Z_T^{\text{Корд}}.$$

Так, для 600 °С (873 К) имеем

$$\Delta Z_{873 \text{ реакц}} = (-2 \cdot 1485780 - 4 \cdot 609890 - 5 \cdot 215180) - (-3 \cdot 2172510) = 30510 \text{ кал.}$$

Рассчитанные значения $\Delta Z_{T \text{ реакц}}$ для разных температур приведены в табл. 7.

3. Оцениваем изменение объема твердых фаз в ходе реакции:

$$\Delta V_{\text{ТВ}} = (2 \cdot 2,7074 + 4 \cdot 1,1929 + 5 \cdot 0,5423) - (3 \cdot 5,5743) = -3,8250 \text{ кал/бар.}$$

4. Определяем значения равновесных температур и давлений по уравнению (26). Для 600 °С равновесное давление

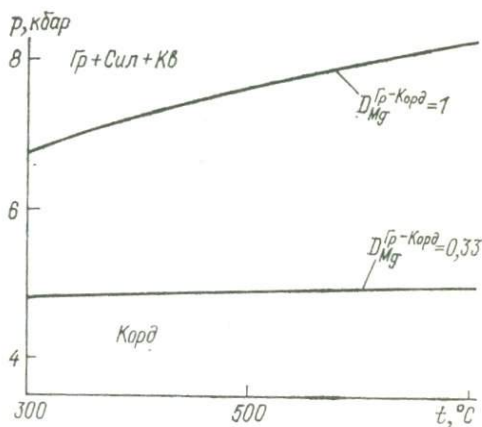
$$p = -30\,510 : (-3,8250) = 7980 \text{ бар.}$$

7. Расчет равновесных температур и давлений для ассоциации минералов Mg-кордиерит+пироп+силлиманит+кварц ($\Delta V_{\text{ТВ}} = -3,8250$ кал/бар)

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\Delta Z T_{\text{реакц.}}$ кал	$p, \text{бар}$
300	573	25 870	6760
400	673	27 540	7200
500	773	28 890	7550
600	873	30 510	7980
700	973	31 720	8290

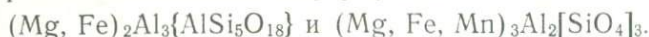
Ход расчетов и их окончательные результаты отражены в табл. 7. По полученным данным строим диаграмму в координатах температура — давление (рис. 2), верхняя линия на которой отвечает монвариантному равновесию четырех минералов: Mg-кордиерита, пироба, силлиманита и кварца. Для разметки полей, располагающихся над и под монвариантной кривой, используем эффект изменения объема системы в ходе реакции: при разложении кордиерита объем системы уменьшается ($\Delta V_{\text{ТВ}} = -3,825$ кал/бар). Следовательно (согласно принципу Ле Шателье), увеличение давления способствует протеканию реакции. Иначе говоря, при повышении давления будут устойчивы пироп, силлиманит и кварц.

В природных условиях, однако, только химические составы силлиманита и кварца близки к их кристаллохимическим формулам $\text{Al}\{\text{AlSiO}_5\}$ и SiO_2 со-



2. Поля устойчивости кордиерита и ассоциации минералов гранат+силлиманит+кварц при разных температурах, давлениях и составах сосуществующих кордиерита и граната.

ответственно). Кордиерит же и гранат представлены твердыми растворами (изоморфными смесями), которые с известной степенью упрощения описываются формулами



Полагая, что твердые растворы кордиерита и граната являются идеальными, получим активности компонентов $\text{Mg}_2\text{Al}_3\{\text{AlSi}_5\text{O}_{18}\}$ и $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$:

$$a_{\text{Mg}_2\text{Al}_3\{\text{AlSi}_5\text{O}_{18}\}}^{\text{Корд}} = \left(\frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe}} \right)^2 = (x_{\text{Mg}}^{\text{Корд}})^2; \quad (28)$$

$$a_{\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3}^{\text{Гр}} = \left(\frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn}} \right)^3 = (x_{\text{Mg}}^{\text{Гр}})^3. \quad (29)$$

Подставив эти выражения в уравнение (27), получим:

$$\Delta Z_T \text{ реакц} + \Delta V_{\text{ТВ}} p + RT \ln [(x_{\text{Mg}}^{\text{Гр}})^6 / (x_{\text{Mg}}^{\text{Корд}})^6] = 0 \quad (30)$$

или

$$\Delta Z_T \text{ реакц} + \Delta V_{\text{ТВ}} p + 6RT \ln (x_{\text{Mg}}^{\text{Гр}} / x_{\text{Mg}}^{\text{Корд}}) = 0,$$

где отношение $X_{\text{Mg}}^{\text{Гр}} / X_{\text{Mg}}^{\text{Корд}}$ является коэффициентом распределения магния между гранатом и кордиеритом ($D_{\text{Mg}}^{\text{Гр}-\text{Корд}}$).

Теперь можно рассчитать температуры и давления, при которых в ассоциации с силлиманитом и кварцем будут равновесно сосуществовать гранат и кордиерит определенного состава.

Пример 14. Рассчитать равновесные температуры и давления для той же реакции при условии, что магnezиальности кордиерита и граната равны 0,6 и 0,2 соответственно.

1. По табулированным значениям изобарных потенциалов участвующих в реакции минералов (прил. 1) оцениваем изменение изобарного потенциала реакции при разных температурах и давлениях 1 бар. Рассчитанные значения $\Delta Z_T \text{ реакц}$ приведены в табл. 8.

8. Расчет равновесных температур и давлений для ассоциации минералов кордиерит ($x_{\text{Mg}}^{\text{Корд}} = 0,6$) + гранат ($x_{\text{Mg}}^{\text{Гр}} = 0,2$) + силлиманит + кварц

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\Delta Z_T \text{ реакц}$	RT	$6RT \ln D_{\text{Mg}}$	$\Delta Z_T \text{ реакц} - 6RT \ln D_{\text{Mg}}$	$p, \text{бар}$
300	573	25 870	1138,96	-7 510	-18 360	4800
400	673	27 540	1337,68	-8 830	-18 710	4890
500	773	28 890	1536,40	-10 140	-18 740	4900
600	873	30 510	1735,12	-11 450	-19 060	4980
700	973	31 720	1933,84	-12 760	-18 960	4960

Примечание. $6 \ln D_{\text{Mg}} = 6 \ln 0,333 = 6,5977$; $\Delta V_{\text{ТВ}} = -3,8250$ кал/бар.

Для этой реакции константа равновесия равна

$$K = \frac{a_{\text{Анн}}^{\text{Бт}} a_{\text{Пир}}^{\text{Гр}}}{a_{\text{Фл}}^{\text{Бт}} a_{\text{Альм}}^{\text{Гр}}}, \quad (31)$$

где $a_{\text{Анн}}^{\text{Бт}}$ и $a_{\text{Фл}}^{\text{Бт}}$ — активности аннита и флогопита в биотите; $a_{\text{Пир}}^{\text{Гр}}$ и $a_{\text{Альм}}^{\text{Гр}}$ — активности пиропы и альмандина в гранате соответственно.

Для идеальных растворов, если принять за стандартное состояние чистые конечные члены, химические формулы которых приведены в уравнении реакции, активности соответствующих компонентов в растворах биотита и граната будут:

$$\begin{aligned} a_{\text{Фл}}^{\text{Бт}} &= \left(\frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe}} \right)^3 = (x_{\text{Mg}}^{\text{Бт}})^3; \\ a_{\text{Пир}}^{\text{Гр}} &= \left(\frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe}} \right)^3 = (x_{\text{Пир}}^{\text{Гр}})^3; \\ a_{\text{Анн}}^{\text{Бт}} &= \left(\frac{\text{Fe}}{\text{Mg} + \text{Fe}} \right)^3 = (x_{\text{Fe}}^{\text{Бт}})^3 = (1 - x_{\text{Mg}}^{\text{Бт}})^3; \\ a_{\text{Альм}}^{\text{Гр}} &= \left(\frac{\text{Fe}}{\text{Mg} + \text{Fe}} \right)^3 = (x_{\text{Fe}}^{\text{Гр}})^3 = (1 - x_{\text{Mg}}^{\text{Гр}})^3. \end{aligned} \quad (32)$$

Подставляя эти величины в выражение константы равновесия обменной реакции, получаем

$$K = \frac{(1 - x_{\text{Mg}}^{\text{Бт}})^3 (x_{\text{Mg}}^{\text{Гр}})^3}{(x_{\text{Mg}}^{\text{Бт}})^3 (1 - x_{\text{Mg}}^{\text{Гр}})^3}. \quad (33)$$

Преобразуем последнее уравнение следующим образом:

$$\lg \frac{(1 - x_{\text{Mg}}^{\text{Бт}})}{x_{\text{Mg}}^{\text{Бт}}} = (1/3) \lg K + \lg \frac{(1 - x_{\text{Mg}}^{\text{Гр}})}{x_{\text{Mg}}^{\text{Гр}}}. \quad (34)$$

Это уравнение представляет собой зависимость магнезиальности биотита от магнезиальности равновесного с ним граната.

В основе последующих расчетов лежит уравнение (34).

Пример 15. Определить зависимость составов сосуществующих биотита и граната от температуры при давлении 2000 бар. Построить диаграмму фазового соответствия.

1. Рассчитываем значения изобарных потенциалов флогопита, аннита, пиропы и альмандина для различных температур и давления 1 бар по уравнению (9). Полученные значения приведены в табл. 9.

2. Определяем по уравнению (17) изменение изобарного потенциала системы в ходе рассматриваемой реакции для различных температур и давления 1 бар. Так, для 600 °С (873 К)

$$\Delta Z_{873 \text{ реакт}} = (-1\,243\,940 - 1\,485\,780) - (-1\,480\,150 - 1\,267\,160) = 17\,590 \text{ кал.}$$

Результаты расчетов приведены в табл. 9.

3. Оцениваем объемный эффект реакции:

$$\Delta V_{\text{Тн}} = 3,688 + 2,7074 - (3,583 + 2,7551) = 0,0573 \text{ кал/бар.}$$

9. Расчет значений $\lg K$ для обменной реакции Фл+Альм=Лин+Пир

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	ΔZ_T реакц., кал	$-\Delta Z_T$ реакц.- $-\Delta V_{\text{ТВ}} p$	$2,3026 RT,$ кал	$\lg K$
400	673	18 530	-18 645	3080,15	-6,021
500	773	18 130	-18 245	3537,72	-5,157
600	873	17 590	-17 705	3995,30	-4,431
700	973	16 870	-16 985	4452,87	-3,814
800	1073	15 910	-16 025	4910,44	-3,263

Примечание. $p=2000$ бар; $\Delta V_{\text{ТВ}}=0,0573$ кал/бар; $\Delta V_{\text{ТВ}} p=115$ кал.

4. Рассчитываем значение логарифма константы равновесия обменной реакции по уравнению (20). Для 600°C (873 K)

$$\lg K = \frac{-17\,590 - 0,0573 \cdot 2000}{3995,30} = -4,431.$$

Расчет $\lg K$ для других температур приведен в табл. 9.

5. Определяем значения $\lg [(1-x_{\text{Mg}})/x_{\text{Mg}}]$ для разных x_{Mg} . Так, например, для $x_{\text{Mg}}=0,1$

$$\lg [(1-x_{\text{Mg}})/x_{\text{Mg}}] = \lg [(1-0,1) : 0,1] = \lg 9 = 0,954.$$

Для других x_{Mg} соответствующие значения $\lg [(1-x_{\text{Mg}})/x_{\text{Mg}}]$ приведены в табл. 10 и на рис. 3.

6. По уравнению (34) вычисляем значения $\lg [(1-x_{\text{Mg}}^{\text{Бт}})/x_{\text{Mg}}^{\text{Бт}}]$ для биотита, находящегося с гранатом различной магнезиальности.

В качестве примера рассчитаем значение $\lg [(1-x_{\text{Mg}}^{\text{Бт}})/x_{\text{Mg}}^{\text{Бт}}]$ для условий $x_{\text{Mg}}^{\text{Гр}}=0,01$, $t=600^\circ\text{C}$ и $p=2000$ бар:

$$\begin{aligned} \lg [(1-x_{\text{Mg}}^{\text{Бт}})/x_{\text{Mg}}^{\text{Бт}}] &= (1/3)(-3,263) + \lg [(1-0,01) : 0,01] = \\ &= -1,088 + 1,995 = 0,908. \end{aligned}$$

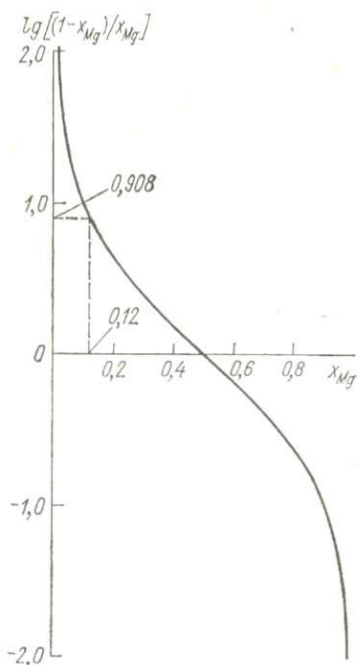
Результаты расчетов для других $x_{\text{Mg}}^{\text{Гр}}$ сведены в табл. 11.

7. Определяем теперь магнезиальности сосуществующих (равновесных) биотита и граната. Для этого по полученным значениям $\lg [(1-x_{\text{Mg}}^{\text{Бт}})/x_{\text{Mg}}^{\text{Бт}}]$ на рис. 3 находим соответствующие значения $x_{\text{Mg}}^{\text{Бт}}$. Так, для температуры 600°C и $p=2000$ бар $\lg [(1-x_{\text{Mg}}^{\text{Бт}})/x_{\text{Mg}}^{\text{Бт}}]=0,908$, откуда $x_{\text{Mg}}^{\text{Бт}}=0,16$ (см. штриховую линию на рис. 3). Полученные данные заносим в последний столбец табл. 11. Аналогичным образом определяем значения $x_{\text{Mg}}^{\text{Бт}}$ и $x_{\text{Mg}}^{\text{Гр}}$ для различных температур и давлений. Графически результаты расчетов представлены в виде диаграммы фазового соответствия (рис. 4).

Из расчетов можно сделать выводы о том, что давление не оказывает существенного влияния на перераспределение Mg и Fe между биотитом и гранатом, поскольку объемный эффект рассматриваемой реакции невелик ($\Delta V=0,0573$ кал/бар). Влияние же тем-

10. Расчет значений $\lg[(1-x_{Mg}/x_{Mg})]$ при различных значениях x_{Mg}

x_{Mg}	$1-x_{Mg}$	$\frac{1-x_{Mg}}{x_{Mg}}$	$\lg \frac{1-x_{Mg}}{x_{Mg}}$
0,01	0,99	99,0	1,996
0,05	0,95	19,0	1,279
0,10	0,90	9,0	0,954
0,20	0,80	4,0	0,602
0,30	0,70	2,333	0,368
0,40	0,60	1,5	0,176
0,50	0,50	1,0	0,000
0,60	0,40	0,667	-0,176
0,70	0,30	0,428	-0,368
0,80	0,20	0,25	-0,602
0,90	0,10	0,111	-0,954
0,95	0,05	0,053	-1,279
0,99	0,01	0,0101	-1,996

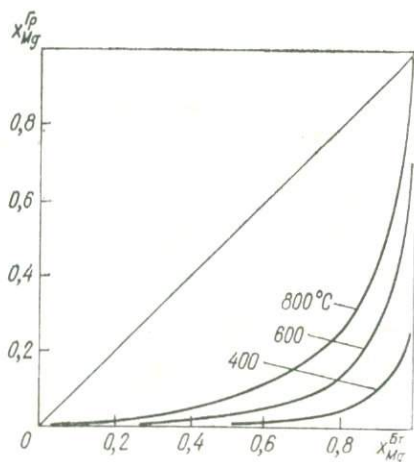


11. Расчет $x_{Mg}^{Bт}$ для различных значений $x_{Mg}^{Гр}$ при температуре 600 °С и давлении 2000 бар

$x_{Mg}^{Гр}$	$\lg \frac{1-x_{Mg}^{Гр}}{x_{Mg}^{Гр}}$	$\lg \frac{1-x_{Mg}^{Bт}}{x_{Mg}^{Bт}}$	$x_{Mg}^{Bт}$
0,01	1,996	0,908	0,12
0,05	1,279	0,191	0,40
0,10	0,954	-0,134	0,57
0,20	0,602	-0,486	0,74
0,30	0,368	-0,720	0,84
0,40	0,176	-0,912	0,89
0,50	0,0	-1,088	0,91
0,60	-0,176	-1,264	0,94
0,70	-0,368	-1,456	0,97
0,80	-0,602	-1,690	0,98
0,90	-0,954	-2,042	0,99

Примечание. Значения $x_{Mg}^{Bт}$ найдены графическим путем по рис. 4. $\lg K = -3,263$; $(1/3) \lg K = -1,088$.

3. Вспомогательный график для определения магnezиальности биотита и граната.



4. Магnezиальности сосуществующих граната и биотита при разных температурах (расчетные данные).

пературы на перераспределение компонентов между гранатом и биотитом является значительным (рис. 4), что позволяет использовать это равновесие в качестве геотермометра. Кроме того, из полученных данных следует, что в равновесии с гранатом должны находиться (при всех температурах) более магнезиальные биотиты и с повышением температуры закономерно возрастает магнезиальность граната, находящегося в равновесии с биотитом.

Все отмеченные закономерности соответствуют наблюдаемым в природе особенностям перераспределения Mg и Fe между биотитом и гранатом. Однако приведенная диаграмма не может быть непосредственно использована для количественной оценки температурных условий формирования горных пород. Последнее обусловлено главным образом относительно низкой точностью используемых при расчетах термодинамических констант минералов, наличием изоморфных примесей других химических элементов в кристаллических решетках природных биотита и граната, а также отклонением реальных твердых растворов от принятой при расчетах модели идеального распределения Mg и Fe между сосуществующими минералами.

На основании термодинамического анализа рассматриваемой обменной реакции с привлечением обширного фактического материала по составам сосуществующих биотитов и гранатов Л. Л. Перчук [55] вывел диаграмму для количественной оценки температурных условий формирования метаморфических пород.

V. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГАЗОВЫХ И БУФЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

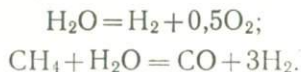
Главными компонентами природных флюидов являются вода, углекислый газ, окись углерода, водород, кислород, метан и другие газы. Парциальные давления и мольные доли отдельных газов в их смеси определяются несколькими факторами. Прежде всего, они зависят от исходного состава флюида, образующегося при тех или иных геологических процессах. Вариации температуры и давления также приводят к изменению состава газовой смеси вследствие смещения химических равновесий между отдельными газами.

В ряде случаев в геологических процессах фугитивность газа, находящегося в равновесии с твердыми фазами, имеет фиксированное значение. Подобные ассоциации минералов называются буферами, а их реакции с флюидом — буферными реакциями.

Среди реакций, протекающих с участием газовой фазы, можно выделить две большие группы: гомогенные реакции, которые осуществляются во всем объеме однородной газовой фазы, и гетерогенные реакции, которые идут на границе раздела двух фаз (твердой и газообразной).

Основные принципы анализа газовых реакций рассматриваются ниже на следующих примерах.

1. Расчет константы равновесия газовых реакций на примере реакций:



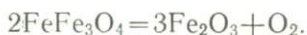
2. Оценка вариаций состава равновесной газовой смеси в зависимости от исходного состава системы, температуры и давления на примере двух реакций:



3. Определение условий равновесия графита, метана и H_2 в зависимости от температуры, давления и состава флюида на примере реакции



4. Определение фугитивности O_2 на примере гематит-магнетитового буфера:



13. Гомогенные реакции между газами

Расчет константы равновесия реакции. Идеальные газы. Константа равновесия гомогенной газовой реакции



имеет вид

$$K_f = \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b}, \quad (35)$$

где f_A, f_B, f_C, f_D — фугитивности газов A, B, C, D; a, b, c, d — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

В момент равновесия значение K_f реакции связано с изменением изобарного потенциала реакции равенством (19), откуда

$$\lg K_f = -\Delta Z_{T \text{ реакц}} / (2,3026RT). \quad (36)$$

Пользуясь последним равенством, легко вычислить значения $\lg K_f$ для любых химических реакций, протекающих в газовых смесях, по изменению изобарного потенциала реакции.

Из уравнения (36) следует, что значение K_f реакции определяется температурой и не зависит от давления.

Пример 16. Рассчитать константы равновесия (K_f) реакции диссоциации воды $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 0,5\text{O}_2$ для температур от 300 до 900 °С с шагом 100 °С.

1. По уравнению (5) определяем значения изобарных потенциалов H_2O , H_2 и O_2 для разных температур или берем их из прил. 2.

2. Рассчитываем изобарные потенциалы реакции для разных температур по уравнению (16). Так, для 300 °С получим

$$\Delta Z_{573 \text{ реакц}} = -9270 - 0,5 \cdot 14 \cdot 300 - (-67 \cdot 800) = 51 \cdot 380 \text{ кал.}$$

3. По уравнению (36) определяем значения $\lg K_f$ для разных температур. Для 300 °С

$$\lg K_f = -51 \cdot 380 : 2622,58 = -19,59,$$

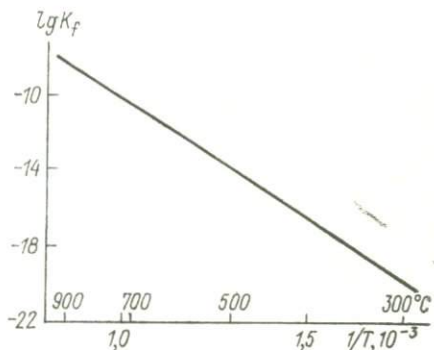
отсюда $K_f = 10^{-19,59}$.

Промежуточные цифры и результаты расчетов сведены в табл. 12.

12. Расчет значений $\lg K_f$ для реакции $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 0,5\text{O}_2$ при давлении 1 бар

$t, \text{ }^\circ\text{C}$	$T, \text{ K}$	$\Delta Z_{T \text{ реакц}}$	$2,3026 RT$	$\lg K_f$
300	573	51 380	2622,58	-19,59
400	673	50 200	3080,15	-16,30
500	773	48 930	3537,72	-13,83
600	873	47 660	3995,30	-11,93
700	973	46 345	4452,87	-10,41
800	1073	44 950	4910,44	-9,15
900	1173	43 655	5368,01	-8,13

Примечание. Значения $2,3026 RT$ берем из прил. 16.



5. Зависимость константы равновесия реакции $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 0,5\text{O}_2$ от температуры.

Полученные данные показывают, что с повышением температуры фугитивности O_2 и H_2 в газовой смеси закономерно возрастают (рис. 5).

Пример 17. Определить зависимость константы равновесия реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ от температуры.

1. Используя табулированные значения изобарных потенциалов для участвующих в реакции веществ (прил. 2), по уравнению (5) рассчитываем значения изобарного потенциала реакции для разных температур. Так, для 600 °С получим

$$\Delta Z_{873 \text{ реакц}} = (-62 \cdot 620 - 3 \cdot 20 \cdot 460) - (-41 \cdot 600 - 83 \cdot 550) = 1150 \text{ кал.}$$

Рассчитанные аналогичным образом значения $\Delta Z_{T \text{ реакц}}$ для интервала температур 200—900 °С приведены в табл. 13.

2. По уравнению (19) находим логарифмы константы равновесия, а по последним — значения K_f . Для 600 °С получаем

$$\lg K_f = -1150 : 3995,30 = -0,29.$$

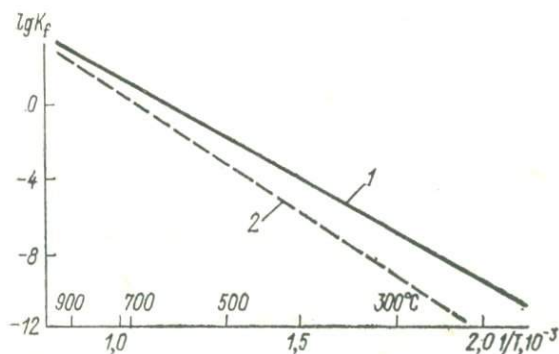
Отсюда $K_f = 0,51$.

Вычисленные значения $\lg K_f$ приведены в табл. 13.

3. По полученным данным строим график в координатах $\lg K_f - 1/T$ (рис. 6), из которого следует, что с понижением температуры константа равновесия реакции закономерно уменьшается, т. е. реакция сдвигается в сторону образования метана и H_2O .

13. Расчет значений $\lg K_f$ для реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ при давлении 1 бар

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\Delta Z_{T \text{ реакц}}$	$2,3026 RT$	$\lg K_f$
200	473	24 600	2165,00	-11,36
300	573	18 720	2622,58	-7,14
400	673	13 030	3080,15	-4,23
500	773	7 110	3537,72	-2,01
600	873	1 150	3995,30	-0,29
700	973	-4 890	4452,87	1,10
800	1073	-10 930	4910,44	2,23
900	1173	-16 670	5368,01	3,10
1000	1273	-23 130	5825,59	3,97



6. Зависимость константы равновесия реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ от температуры при давлениях 1 (1) и 2000 (2) бар.

Реальные газы. Константу равновесия реакции можно выразить также и через парциальные давления участвующих в реакции веществ:

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}, \quad (37)$$

где p_A, p_B, p_C, p_D — парциальные давления газов А, В, С, D в равновесной смеси газов.

В реальных системах фугитивности газов связаны с их парциальными давлениями равенством

$$f_i = \gamma_i p_i, \quad (38)$$

где γ_i — коэффициент фугитивности, являющийся функцией температуры и давления.

Подставляя выражение (38) в уравнение (35), получаем

$$K_f = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b}, \quad (39)$$

или

$$K_f = K_p K_\gamma; \quad (40)$$

отсюда

$$K_p = K_f / K_\gamma. \quad (41)$$

Связь K_p с изменением изобарного потенциала в ходе реакции находим из уравнений (36) и (41):

$$\lg K_p = -\Delta Z_{T \text{ реакц}} / (2,3026 RT) - \lg K_\gamma. \quad (42)$$

При расчете значения K_p необходимо учитывать не только температуру, но и давление, так как коэффициенты фугитивностей газов являются функцией этих параметров.

Пример 18. При 600 °С для реакции $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 0,5 \text{O}_2$ константа равновесия (K_f) равна $10^{-11,93}$. Вычислить для 600 °С и 2000 бар значение K_p .

1. Используя табличные значения коэффициентов фугитивностей H_2O , H_2 и O_2 (прил. 7, 11 и 12), находим

$$\lg K_\gamma = \lg [1,55 \cdot (1,84)^{0,5} : 0,52] = 0,60.$$

2. По уравнению (42) определяем

$$\lg K_p = -11,93 - 0,60 = -12,53;$$

отсюда $K_p = 10^{-12,53}$.

Следовательно, по сравнению с идеальными газами увеличение давления приводит к повышению парциального давления воды в газовой смеси, что соответствует принципу Ле Шателье: повышение давления сдвигает реакцию в сторону уменьшения общего объема системы.

Пример 19. Определить зависимость K_p реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ от температуры при давлении 2000 бар.

1. Рассчитываем константу равновесия реакции K_p (пример 18).

2. Для разных температур и давления 2000 бар находим значения K_γ , используя коэффициенты фугитивностей газов из прил. 7, 9—11. Так, для 600 °С и 2000 бар $\gamma_{\text{CH}_4} = 2,12$, $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52$, $\gamma_{\text{CO}} = 2,21$ и $\gamma_{\text{H}_2} = 1,55$. Отсюда

$$K_\gamma = \frac{2,21 \cdot (1,55)^3}{2,12 \cdot 0,52} = 7,46.$$

3. По уравнению (41) определяем значения K_p для разных температур и давления 2000 бар. Для 600 °С имеем

$$\lg K_p = -0,29 - \lg 7,46 = -1,16,$$

откуда $K_p = 0,069$.

14. Расчет значений $\lg K_p$ для реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ при давлении 2000 бар

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\lg K_f$	Коэффициенты фугитивности газов				K_f	$\lg K_f$	$\lg K_p$
			γ_{CH_4}	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	γ_{CO_2}	γ_{H_2}			
200	473	-11,36	2,68	0,02	3,52	2,25	748,04	2,87	-14,23
300	573	-7,14	2,55	0,08	3,02	1,96	111,46	2,05	-9,19
400	673	-4,23	2,41	0,20	2,67	1,77	30,71	1,49	-5,72
500	773	-2,01	2,26	0,36	2,40	1,65	13,25	1,12	-3,13
600	873	-0,29	2,12	0,52	2,21	1,55	7,46	0,87	-1,16
700	973	1,10	2,01	0,67	2,06	1,48	4,96	0,69	0,41
800	1073	2,23	1,92	0,79	1,95	1,42	3,47	0,54	1,69
900	1173	3,10	1,83	0,88	1,83	1,39	3,05	0,48	2,62
1000	1273	3,97	1,76	0,93	1,77	1,34	2,60	0,41	3,56

Вычисленные значения $\lg K_p$ для температур 200—800 °C и 2000 бар приведены в табл. 14.

По полученным данным строим график зависимости $\lg K_p$ от температуры (штриховая линия на рис. 6). Как и следовало ожидать, повышение давления (согласно принципу Ле Шателье) приводит к повышению парциальных давлений метана и H_2O в равновесной газовой смеси.

Расчет состава равновесной газовой смеси. Константу равновесия можно выразить через концентрации участвующих в реакции веществ. Так, парциальные давления газов (p_i) связаны с их мольной долей в смеси (x_i) и общим давлением ($p_{\text{общ}}$) равенством

$$p_i = x_i p_{\text{общ}} = (n_i / \sum n_i) p_{\text{общ}}, \quad (43)$$

где n_i — число молей вещества в смеси; $\sum n_i$ — общее число молей всех веществ в смеси газов.

Подставляя выражение (43) в уравнение (37) при $K_f = K_p$, получим

$$K_f = K_p = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} (p_{\text{общ}})^{c+d-a-b}, \quad (44)$$

или

$$K_f = K_p = K_x (p_{\text{общ}})^{\Delta n}, \quad (45)$$

где $\Delta n = c + d - (a + b)$ — изменение числа молей в ходе реакции.

Сочетая равенство (43) с выражением (45), получаем

$$K_f = \frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} \left(\frac{p_{\text{общ}}}{\sum n} \right)^{\Delta n}, \quad (46)$$

или

$$K_f = K_n (p_{\text{общ}} / \sum n)^{\Delta n}. \quad (47)$$

Идеальные газы ($\Delta n=0$). Если реакция не сопровождается изменением суммарного числа молей участвующих в ней веществ ($\Delta n=0$), то для идеальных газов справедливо равенство

$$K_f = K_p = K_n = K_x, \quad (48)$$

и, следовательно, численные значения всех видов констант равновесия совпадают.

Рассмотрим в общем случае расчет состава равновесной газовой смеси на примере реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Предположим, что исходная смесь газов содержит n_{CO} моль CO и $n_{\text{H}_2\text{O}}$ моль H_2O . Обозначив количества CO_2 (n_{CO_2}) и H_2 (n_{H_2}) через y (их будет поровну), для CO и H_2O получим соответственно $n_{\text{CO}} - y$ и $n_{\text{H}_2\text{O}} - y$. Общее количество вещества в смеси будет, моль,

$$\sum n = n_{\text{CO}} - y + n_{\text{H}_2\text{O}} - y + y + y = n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}},$$

т. е. остается постоянным в ходе реакции.

Подставляя теперь в формулу константы равновесия (46) равновесные концентрации газов, получаем

$$K_n = \frac{n_{\text{CO}_2} n_{\text{H}_2}}{n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{y^2}{(n_{\text{CO}} - y)(n_{\text{H}_2\text{O}} - y)}. \quad (49)$$

Отсюда

$$y^2 - \frac{K_n (n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}})}{K_n - 1} y + \frac{K_n n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2\text{O}}}{K_n - 1} = 0. \quad (50)$$

Решая это уравнение относительно y , находим*

$$y = \frac{K_n (n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}})}{2(K_n - 1)} \pm \sqrt{\left[\frac{K_n (n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}})}{2(K_n - 1)} \right]^2 - \frac{K_n n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2\text{O}}}{K_n - 1}}. \quad (51)$$

При известных значениях K_n , n_{CO} и $n_{\text{H}_2\text{O}}$ это уравнение можно использовать для оценки равновесных концентраций газов.

Здесь необходимо отметить, что при $\Delta n=0$ давление не оказывает влияния на состав равновесной смеси идеальных газов.

Пример 20. Для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ определить составы равновесной смеси газов при разных температурах при условии, что исходная смесь содержит по 1 моль каждого из веществ ($n_{\text{CO}} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ моль).

1. Взяв значения изобарных потенциалов веществ из прил. 2, по уравнению (17) рассчитываем изменение изобарного потенциала реакции для разных температур. Так, для 300 °C находим

$$\Delta Z_{373 \text{ реакц}} = -109\,280 - 9270 - (-46\,570 - 67\,800) = -4180 \text{ кал.}$$

Вычисленные значения $\Delta Z_T \text{ реакц}$ для других температур приведены в табл. 15.

* Для решения уравнения типа $y^2 - by + a = 0$ необходимы следующие преобразования: $y^2 - (b/2)y + (b/2)^2 = (b/2)^2 - a$, отсюда $(y - b/2)^2 = (b/2)^2 - a$ и $y = b/2 \pm \sqrt{(b/2)^2 - a}$.

15. Расчет значений константы равновесия реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\Delta Z_T \text{ реакц}$	$2,3026RT$	$\lg K_f$	K_f
300	573	-4180	2622,58	1,594	39,26
400	673	-3320	3080,15	1,078	11,96
500	773	-2480	3537,72	0,701	5,02
600	873	-1670	3995,30	0,418	2,62
700	973	-900	4452,87	0,202	1,59
800	1073	40	4910,44	-0,008	0,98

2. Вычисляем значения константы равновесия по формуле (36). Для 300°C

$$\lg K_f = -(-4180) : 2622,58 = 1,594 \text{ и } K_f = 39,26.$$

Найденные аналогичным образом значения K_f приведены в табл. 15.

3. Подставляя в уравнение (51) значения n_{CO} , $n_{\text{H}_2\text{O}}$ и $K_n = K_f$, вычисляем значения y для разных температур. Для 300°C находим

$$y = \frac{39,26 \cdot (1 + 1)}{2 \cdot (39,26 - 1)} \pm \sqrt{\left[\frac{39,26 \cdot (1 + 1)}{2 \cdot (39,26 - 1)} \right]^2 - \frac{39,26 \cdot 1 \cdot 1}{39,26 - 1}}.$$

Отсюда $y_1 = 0,862$; $y_2 = 1,190$.

Второй корень физического смысла не имеет, так как в исходной смеси содержится по 1 моль CO и H_2O .

4. Определим теперь состав равновесной газовой смеси в мольных и объемных долях (%). Так, согласно уравнению (43), при 300°C имеем:

$$x_{\text{CO}_2} = y/2 = 0,862 : 2 = 0,431 \text{ (или объемная доля } 43,1\%);$$

$$x_{\text{H}_2} = 0,431 \text{ (или } 43,1\%);$$

$$x_{\text{CO}} = (1 - y)/2 = (1 - 0,862) : 2 = 0,069 \text{ (или } 6,9\%);$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,069 \text{ (или } 6,9\%).$$

16. Равновесные объемные доли CO , H_2O , CO_2 и H_2 при разных температурах, %

$t, ^\circ\text{C}$	CO	H_2O	CO_2	H_2
300	6,9	6,9	43,1	43,1
400	11,3	11,3	38,7	38,7
500	15,4	15,4	34,5	34,5
600	19,1	19,1	30,9	30,9
700	22,1	22,1	27,9	27,9
800	24,9	24,9	25,1	25,1

Объемные доли газов в равновесной смеси для других температур приведены в табл. 16, из которой видно, что с повышением температуры доли CO_2 и H_2 закономерно уменьшаются.

Пример 21. При 500°C для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ константа равновесия равна 5,024. Вычислить состав равновесной газовой смеси в объемных долях при условии, что в исходной смеси содержатся 1 моль CO (n_{CO}) и 3 моль H_2O ($n_{\text{H}_2\text{O}}$).

1. Подставляя в уравнение (50) значения $n_{\text{H}_2\text{O}}$, n_{CO} и K , получаем квадратное уравнение

$$y^2 - \frac{4 \cdot 5,024}{5,024 - 1} y + \frac{3 \cdot 5,024}{5,024 - 1} = 0$$

или $y^2 - 4,994 y + 3,745 = 0$. Отсюда (см. сноску на с. 45), $y_1 = 0,918$ и $y_2 = 4,075$. Второй корень физического смысла не имеет, так как содержание CO в системе равно $1 - y$.

2. Находим состав равновесной газовой смеси в объемных долях (M_i) по формуле, %,

$$M_i = x_i \cdot 1000 = (n_i / \sum n_i) \cdot 100. \quad (52)$$

В нашем случае общее число молей газов в системе ($\sum n_i$) равно

$$\sum n_i = n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2} = 1 - y + 3 - y + y + y = 4,$$

и, следовательно, %:

$$M_{\text{CO}} = \frac{1 - y}{4} \cdot 100 = \frac{1 - 0,918}{4} \cdot 100 = 2,05;$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{3 - y}{4} \cdot 100 = \frac{3 - 0,918}{4} \cdot 100 = 52,05;$$

$$M_{\text{CO}_2} = \frac{y}{4} \cdot 100 = \frac{0,918}{4} \cdot 100 = 22,95;$$

$$M_{\text{H}_2} = \frac{y}{4} \cdot 100 = \frac{0,918}{4} \cdot 100 = 22,95.$$

Идеальные газы ($\Delta n \neq 0$). Для реакций, которые сопровождаются изменением числа молей участвующих в них веществ ($\Delta n \neq 0$), расчет состава равновесной газовой смеси проводится по уравнению (46).

В качестве примера рассмотрим в общем виде реакцию образования CO и H_2 из смеси метана и H_2O : $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$.

Пусть исходная смесь содержит n_{CH_4} моль метана и $n_{\text{H}_2\text{O}}$ моль H_2O , количество образовавшейся CO (n_{CO}) обозначим через y . Тогда если количество CO равно y моль, то количество H_2 в равновесной смеси должно быть $3y$ моль, а на исходные газы (CH_4 и H_2O) приходится $n_{\text{CH}_4} - y$ и $n_{\text{H}_2\text{O}} - y$ моль соответственно. Отсюда состав равновесной смеси таков, моль:

CH_4	H_2O	CO	H_2
$n_{\text{CH}_4} - y$	$n_{\text{H}_2\text{O}} - y$	y	$3y$

Общее количество вещества в равновесной газовой смеси будет

$$\sum n = n_{\text{CH}_4} - y + n_{\text{H}_2\text{O}} - y + y + 3y = n_{\text{CH}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}} + 2y.$$

Подставляя доли участвующих в реакции веществ в момент равновесия в уравнение (48), получаем

$$K_f = \frac{y(3y)^3}{(n_{\text{H}_2\text{O}} - y)(n_{\text{CH}_4} - y) \left(\frac{p_{\text{общ}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CH}_4} + 2y} \right)^2}. \quad (53)$$

По этому уравнению можно вычислить состав равновесной газовой смеси для разных температур, давлений и долей исходных веществ.

Пример 22. Для реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ определить состав равновесной смеси при 700 °С и давлении 1 бар при следующем составе исходной смеси: $n_{\text{CH}_4} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ моль.

1. Используя табулированные значения изобарных потенциалов для участвующих в реакции газов (прил. 2), рассчитываем изменение изобарного потенциала в ходе реакции по уравнению (17), кал,

$$\Delta Z_{973 \text{ реакц}} = -68\,150 - 3 \cdot 24\,370 - (-47\,350 - 89\,020) = -4890.$$

2. По уравнению (36) находим значение константы равновесия реакции:

$$\lg K_f = -(-4890) : 4452,87 = 1,098.$$

Отсюда $K_f = 12,53$.

3. Вычисляем значение y , подставляя в уравнение (53) значения K_f , $n_{\text{H}_2\text{O}}$, n_{CH_4} и $p_{\text{общ}}$:

$$12,53 = \frac{y(3y)^3}{(1-y)(1-y) \left(\frac{1}{2+2y} \right)^2}$$

или

$$12,53 = \frac{27y^4}{4(1-y)^2(1+y)^2}.$$

Извлекая квадратный корень из обеих частей последнего уравнения, получаем

$$3,54 = \frac{5,20y^2}{2(1+y)(1-y)}.$$

Отсюда $y^2 = \pm \sqrt{0,576}$ и $y = 0,76$.

4. Число молей газов в равновесной смеси равно:

CH ₄	H ₂ O	CO	H ₂
1 - 0,76 = 0,24	1 - 0,76 = 0,24	0,76	3 · 0,76 = 2,28

и

$$\Sigma n = 0,24 + 0,24 + 0,76 + 2,28 = 3,52 \text{ моль.}$$

5. Находим состав равновесной газовой смеси по уравнению (43). Так, для воды получаем

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,24 : 3,52 = 0,068.$$

Аналогично для других газов находим: $x_{\text{CH}_4} = 0,068$; $x_{\text{CO}} = 0,216$; $x_{\text{H}_2} = 0,648$. Или в объемных долях, %: $M_{\text{H}_2\text{O}} = 6,8$; $M_{\text{CH}_4} = 6,8$; $M_{\text{CO}} = 21,6$; $M_{\text{H}_2} = 64,8$.

Пример 23. Константа равновесия реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ при 700 °С равна 12,53. Определить состав равновесной смеси при давлении 2000 бар, если в исходной смеси содержится по 1 моль метана и H₂O.

1. Подставляя в уравнение (53) значения n_{CH_4} , $n_{\text{H}_2\text{O}}$, K_f и $p_{\text{общ}}$, получаем

$$12,53 = \frac{y(3y)^3}{(1-y)(1-y)} \left(\frac{2000}{2+2y} \right)^2$$

или

$$12,53 = \frac{27y^4(2000)^2}{4(1-y)^2(1+y)^2}$$

Извлекая квадратный корень из обеих частей уравнения, находим $3,54 = 5200y^2/(1-y^2)$, откуда $y=0,026$.

2. Рассчитываем состав равновесной смеси газов, моль:

$$\begin{array}{cccc} \text{CH}_4 & \text{H}_2\text{O} & \text{CO} & \text{H}_2 \\ 1-0,026=0,974 & 0,974 & 0,026 & 3 \cdot 0,026=0,078 \end{array}$$

и

$$\Sigma n = 0,974 + 0,974 + 0,026 + 0,078 = 2,052$$

3. По формуле (43) определяем мольные доли газов в равновесной смеси:

$$x_{\text{CH}_4} = 0,974 : 2,052 = 0,476$$

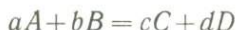
и аналогично для других газов $x_{\text{H}_2\text{O}}=0,476$; $x_{\text{CO}}=0,012$; $x_{\text{H}_2}=0,036$. Или объемные доли, %: $M_{\text{CH}_4}=47,6$; $M_{\text{H}_2\text{O}}=47,6$; $M_{\text{CO}}=1,2$; $M_{\text{H}_2}=3,6$.

Полученные данные и дополнительные расчеты (табл 17) показывают, что повышение давления приводит (согласно принципу Ле Шателье) к резкому снижению долей CO и H₂ в равновесной газовой смеси.

17. Объемные доли газов, %, в равновесной смеси при температуре 700 °C

Газ	Давление, бар					
	1	100	500	1000	2000	3000
CH ₄	6,8	39,6	45,0	46,4	47,6	47,9
H ₂ O	6,8	39,6	45,0	46,4	47,6	47,9
CO	21,6	5,2	2,5	1,8	1,2	1,1
H ₂	64,8	15,6	7,5	5,4	3,6	3,3

Реальные газы. Согласно уравнениям (39), (43) для реакции



справедливо соотношение

$$K_f = \frac{n_C^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \left(\frac{p_{\text{общ}}}{\Sigma n} \right)^{\Delta n} \quad (54)$$

или

$$K_f = K_n K_\gamma (p_{\text{общ}} / \Sigma n)^{\Delta n} \quad (55)$$

Отсюда при $\Delta n = 0$

$$K_f/K_\gamma = K_n, \quad (56)$$

и уравнение (49) принимает вид:

$$\frac{K_f}{K_\gamma} = \frac{y^2}{(n_{\text{CO}} - y)(n_{\text{H}_2\text{O}} - y)}. \quad (57)$$

Таким образом, при расчете равновесного состава смеси реальных газов необходимо учитывать коэффициенты фугитивности газообразных веществ. В остальном последовательность расчетов такая же, как и для идеальных газов.

Пример 24. Константа равновесия реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при 600°C равна 2,62. Рассчитать состав равновесной газовой смеси при давлении 2000 бар, если в исходной смеси находятся 1 моль CO и 3 моль H_2O .

1. Находим значение K_γ по уравнению (39), взяв коэффициенты фугитивностей из прил. 8—11:

$$K_\gamma = \frac{1,80 \cdot 1,95}{2,21 \cdot 0,52} = 3,05.$$

2. Подставляя это значение в уравнение (57), получаем

$$\frac{2,62}{3,05} = \frac{y^2}{(1-y)(3-y)}$$

Отсюда $y^2 + 24,57y - 18,43 = 0$. Решая это уравнение, находим $y = 13,00 - 12,28 = 0,72$.

3. Рассчитываем состав равновесной газовой смеси (пример 20):

$$\begin{aligned} x_{\text{CO}} &= (1-y)/4 = 0,28 : 4 = 0,07; \\ x_{\text{H}_2\text{O}} &= (3-y)/4 = 2,28 : 4 = 0,57; \\ x_{\text{CO}_2} &= y/4 = 0,72 : 4 = 0,18; \\ x_{\text{H}_2} &= y/4 = 0,72 : 4 = 0,18. \end{aligned}$$

Или в объемных долях, %: $M_{\text{CO}} = 7$; $M_{\text{H}_2\text{O}} = 57$; $M_{\text{CO}_2} = 18$; $M_{\text{H}_2} = 18$.

Из уравнения (47) следует, что если реакция сопровождается изменением числа молей веществ ($\Delta n \neq 0$), то имеет место соотношение

$$\frac{K_f}{K_\gamma} = K_n \left(\frac{p_{\text{общ}}}{\Sigma n} \right)^{\Delta n}. \quad (58)$$

Как и в случае идеальных газов, расчет состава равновесной смеси рассмотрим на примере реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$, для которой уравнение (53) будет иметь вид:

$$\frac{K_f}{K_\gamma} = \frac{y(3y)^3}{(n_{\text{H}_2\text{O}} - y)(n_{\text{CH}_4} - y)} \left(\frac{p_{\text{общ}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CH}_4} + 2y} \right)^{\Delta n}. \quad (59)$$

Пример 25. При температуре 700 °С константа равновесия реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ равна 12,53. Определить состав равновесной газовой смеси при давлении 2000 бар при условии, что исходная смесь содержит по 1 моль метана и H_2O .

1. Используя коэффициенты фугитивностей участвующих в реакции веществ (прил. 7, 9—11), находим значение K_f при температуре 700 °С и давлении 2000 бар по уравнению (39):

$$K_f = \frac{2,06 \cdot (1,48)^3}{2,01 \cdot 0,67} = 4,96.$$

2. Подставляя значения K_f , K_f , n_{CH_4} , $n_{\text{H}_2\text{O}}$ и $p_{\text{общ}}$ в уравнение (59), получаем

$$\frac{12,53}{4,96} = \frac{27y^4}{(1-y)(1-y)} \cdot \left(\frac{2000}{2+2y} \right)^2.$$

Отсюда $y=0,017$.

3. По уравнению (43) находим мольные доли газов в равновесной смеси:

$$x_{\text{CO}} = \frac{y}{n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + 2y} = \frac{0,017}{2,034} = 0,0083;$$

$$x_{\text{CH}_4} = 0,983 : 2,034 = 0,4833; \quad x_{\text{H}_2} = 0,051 : 2,034 = 0,0251;$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,983 : 2,034 = 0,4833.$$

Или объемные доли, %: $M_{\text{CO}}=0,83$; $M_{\text{H}_2}=2,51$; $M_{\text{CH}_4}=48,33$; $M_{\text{H}_2\text{O}}=48,33$.

14. Гетерогенные реакции между твердыми и газообразными фазами

Расчет константы равновесия реакции. Для гетерогенных реакций, протекающих с участием чистых твердых фаз и газообразных веществ, константа равновесия выражается в виде отношения равновесных фугитивностей газообразных реагентов.

Следовательно, константа равновесия реакции $a\text{A}_{\text{тв}} + b\text{B}_{\text{газ}} = c\text{C}_{\text{газ}}$ равна

$$K_f = f_{\text{C}}^c / f_{\text{B}}^b. \quad (60)$$

Для идеальных газов $K_f = K_p$, а для реальных

$$K_f = \frac{p_{\text{C}}^c \gamma_{\text{C}}^c}{p_{\text{B}}^b \gamma_{\text{B}}^b} = K_p K_f. \quad (61)$$

Согласно уравнению (20), зависимость константы равновесия реакции от изменения ее изобарного потенциала и суммарного объема твердых фаз будет иметь вид:

$$\lg K_f = \frac{-\Delta Z_{\text{T реак}} - \Delta V_{\text{тв}} p_{\text{общ}}}{2,3026 RT}. \quad (62)$$

Пример 26. Для реакции $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$ вычислить константы равновесия для температур 300—900 °С и давления 1000 бар. Определить зависимость фугитивности H_2 от фугитивности метана в равновесных условиях при $p_{\text{общ}} = p_{\text{H}_2} + p_{\text{CH}_4}$.

1. По табулированным значениям ΔZ_T участвующих в реакции веществ (прил. 1, 2) рассчитываем по уравнению (17) изменение изобарного потенциала реакции для разных температур и давления 1 бар.

Например, для температуры 300 °С находим:

$$\Delta Z_{573 \text{ реакц}} = -25\,300 - (-670 - 2 \cdot 9270) = -6090 \text{ кал.}$$

Вычисленные значения изобарных потенциалов реакции для других температур приведены в табл. 18.

18. К расчету зависимости $\lg f_{\text{CH}_4}$ от $\lg f_{\text{H}_2}$ для реакции $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$ при давлении 1000 бар

$t, ^\circ\text{C}$	Э. К	$\Delta Z_T \text{ реакц}$	$-\frac{\Delta Z_T \text{ реакц}}{-\Delta V_{T,p}}$	$2,3026 RT$	$\lg K_f$	$\lg f_{\text{CH}_4} = 2 \lg f_{\text{H}_2} + \lg K_f$
300	573	-6090	6217	2622,58	2,371	$2 \lg f_{\text{H}_2} + 2,371$
400	673	-3770	3897	3080,15	1,265	$2 \lg f_{\text{H}_2} + 1,265$
500	773	-1340	1467	3537,72	0,415	$2 \lg f_{\text{H}_2} + 0,415$
600	873	1320	-1193	3995,30	-0,300	$2 \lg f_{\text{H}_2} - 0,300$
700	973	3950	-3823	4452,87	-0,858	$2 \lg f_{\text{H}_2} - 0,858$
800	1073	6540	-6413	4910,44	-1,306	$2 \lg f_{\text{H}_2} - 1,306$
900	1173	9260	-9073	5368,01	-1,690	$2 \lg f_{\text{H}_2} - 1,690$

Примечание. $\Delta V_{T,p} = -0,12668$ кал/бар; $\Delta V_{T,p} = -127$ кал.

2. По уравнению (26) оцениваем изменение суммарного объема твердых фаз в ходе реакции:

$$\Delta V_{T,p} = 0 - V_{T,p} = -0,12668 \text{ кал/бар.}$$

3. Находим значения логарифмов константы равновесия реакции для разных температур и давления 1000 бар, по уравнению (20). Так, для температуры 300 °С получаем:

$$\lg K_f = \frac{-(-6090) - (-0,12668) \cdot 1000}{2622,58} = 2,371.$$

Значения $\lg K_f$ для других температур приведены в табл. 18.

4. Определяем зависимость f_{CH_4} от f_{H_2} . Константа равновесия рассматриваемой реакции связана с фугитивностями метана и H_2 равенством

$$K_f = f_{\text{CH}_4} / f_{\text{H}_2}^2 \quad (63)$$

Отсюда

$$K_f f = f_{\text{CH}_4} / f_{\text{H}_2} \quad (64)$$

Для каждой температуры это уравнение имеет свой вид (табл. 18, последний столбец).

Используя составленные таким образом уравнения, построим в координатах $\lg f_{\text{CH}_4} - \lg f_{\text{H}_2}$ линии, связывающие логарифмы фугитивностей метана и H_2 при разных температурах и давлении 1000 бар (сплошные линии на рис. 7). С увеличением фугитивности метана реакция сдвигается в сторону образования графита.

Значит, поле устойчивости метана будет располагаться ниже линии моновариантного равновесия.

С повышением температуры расширяется поле устойчивости графита и H_2 . Последнее обусловлено тем, что с повышением температуры более устойчивыми становятся совокупности фаз, обладающие большей суммарной энтропией. Поскольку основной вклад в энтропийный эффект вносит газовая фаза, то естественно, что 2 моль H_2 вносят большую долю в суммарную энтропию, чем 1 моль метана.

Проведя аналогичные расчеты, получаем значения константы равновесия реакции для давлений 2000, 3000 и 4000 бар (табл. 19); используя их, на рис. 7 проводим зависимость $\lg f_{CH_4}$ от $\lg f_{H_2}$ для 4000 бар (штриховые линии). Как видно, влияние давления на ход реакции менее существенно, чем температуры. Это связано с тем, что с повышением давления (согласно принципу Ле Шателье) реакция будет идти в сторону уменьшения общего объема системы, т. е. поле устойчивости графита несколько сокращается.

Приведенные данные показывают, что при $p_{общ} = p_{фл}$ фугитивности (и парциальные давления) метана и H_2 могут варьировать в широких пределах. Критерием равновесия рассмотренной реакции, согласно уравнению (64), является лишь постоянство отношения $f_{CH_4} / f_{H_2}^2$ при постоянных температуре и давлении.

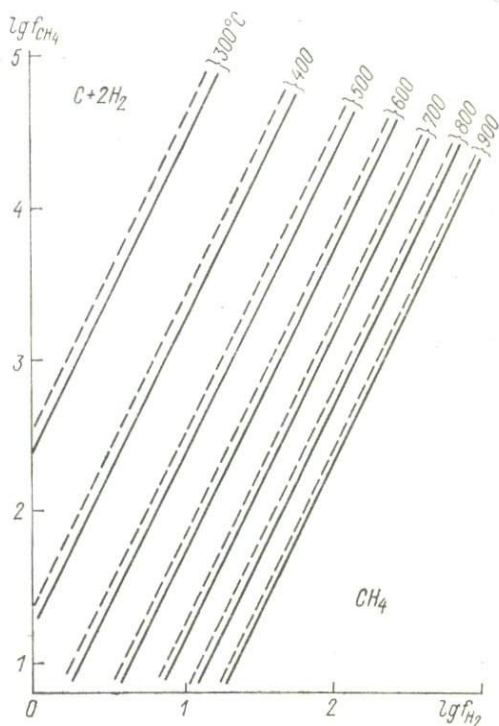
Расчет состава равновесной газовой фазы (при $p_{общ} = p_{фл}$).
Аналитический метод. Оценку состава равновесной газовой фазы проведем на примере реакции $C + 2H_2 = CH_4$.

Поскольку

$$p_{общ} = p_{фл} = p_{H_2} + p_{CH_4}, \quad (65)$$

то

$$p_{H_2} = p_{общ} - p_{CH_4}. \quad (66)$$



7. Границы равновесия графита, метана и H_2 при условии $p_{общ} = p_{фл}$.

19. Значения $\lg K_f$ для реакции $C+2H_2=CH_4$ при разных температурах и давлениях

Давление, бар	Температура, °C						
	300	400	500	600	700	800	900
1000	2,371	1,265	0,415	-0,300	-0,858	-1,306	-1,690
2000	2,430	1,282	0,408	-0,280	-0,864	-1,292	-1,678
3000	2,478	1,323	0,444	-0,248	-0,808	-1,267	-1,654
4000	2,527	1,364	0,480	-0,216	-0,780	-1,241	-1,631

Для идеальных газов, согласно уравнению (48), имеем

$$K_f = K_p = p_{CH_4} / (p_{общ} - p_{CH_4})^2 \quad (67)$$

или

$$p^2_{CH_4} - (2p_{общ} + 1/K_f)p_{CH_4} + p^2_{общ} = 0. \quad (68)$$

Отсюда (см. сноску на с. 45)

$$p_{CH_4} = [p_{общ} + 1/(2K_f)] \pm \sqrt{[p_{общ} + 1/(2K_f)]^2 - p^2_{общ}}. \quad (69)$$

Пример 27. Для реакции $C+2H_2=CH_4$ при температуре 800 °C константа равновесия равна 0,05 ($\lg K_f = -1,306$). Определить доли водорода и метана в равновесной газовой смеси при давлении 1000 бар.

1. Подставляя значения $p_{общ}$ и K_f в уравнение (69), получаем

$$p_{CH_4} = 1000 + \frac{1}{2 \cdot 0,05} \pm \sqrt{\left(1000 + \frac{1}{2 \cdot 0,05}\right)^2 - (1000)^2} = 1010 \pm 142.$$

Отсюда $p_{CH_4} = 868$ и $p_{H_2} = 1000 - 868 = 132$.

2. Находим молярные и объемные (%) доли метана и H_2 во флюиде, равновесном с графитом:

$$x_{CH_4} = 868 : 1000 = 0,868 \text{ (или } 86,8\%);$$

$$x_{H_2} = 132 : 1000 = 0,132 \text{ (или } 13,2\%).$$

Таким образом, при температуре 800 °C и давлении 1000 бар в равновесной с графитом газовой фазе содержится 86,8 % метана и 13,2 % H_2 .

Для реальных газов уравнение (65) принимает вид:

$$f_{CH_4} / \gamma_{CH_4} = p_{общ} - f_{H_2} / \gamma_{H_2}. \quad (70)$$

Отсюда

$$f_{CH_4} = \gamma_{CH_4} p_{общ} - (\gamma_{CH_4} / \gamma_{H_2}) f_{H_2}. \quad (71)$$

Кроме того, из уравнения (35) следует

$$f_{CH_4} = K_f f_{H_2}^2. \quad (72)$$

Решая два последних уравнения относительно f_{H_2} , получаем

$$f_{H_2} = -\frac{\gamma_{CH_4}}{2K_f \gamma_{H_2}} \pm \sqrt{\left(\frac{\gamma_{CH_4}}{2K_f \gamma_{H_2}}\right)^2 + \frac{\gamma_{CH_4} p_{общ}}{K_f}}. \quad (73)$$

Пример 28. При температуре 800 °С константа равновесия реакции $C + 2H_2 = CH_4$ равна 0,05 ($\lg K_f = -1,301$). Найти доли метана и H_2 в равновесной с графитом газовой фазе при давлении 1000 бар.

1. Подставляя в уравнение (73) значения K_f , $p_{\text{общ}}$, γ_{CH_4} и γ_{H_2} (коэффициенты фугитивностей газов берем из прил. 10, 11), получаем

$$f_{H_2} = \frac{1,38}{2 \cdot 0,05 \cdot 1,20} \pm \sqrt{\left(\frac{1,38}{2 \cdot 0,05 \cdot 1,20}\right)^2 + \frac{1,38 \cdot 1000}{0,05}} =$$

$$= -11,50 \pm 166,53 \approx 155,0.$$

2. По уравнению (72) находим фугитивность метана: $f_{CH_4} = 0,05 \cdot (155,0)^2 = 1202$.

3. Определяем парциальные давления метана и H_2 :

$$p_{CH_4} = f_{CH_4} / \gamma_{CH_4} = 1202 : 1,38 = 871 \text{ и } p_{H_2} = 155,0 : 1,20 = 129.$$

4. Находим молярные и объемные (%) доли газов в равновесной смеси:

$$x_{CH_4} = \frac{p_{CH_4}}{p_{CH_4} + p_{H_2}} = \frac{871}{871 + 129} = 0,871 \text{ (или 87,1 \%);}$$

$$x_{H_2} = 129 : 1000 = 0,129 \text{ (или 12,9 \%)}.$$

Таким образом, равновесная с графитом газовая фаза содержит 87,1 % метана и 12,9 % H_2 .

Графический метод. Для реакции $C + 2H_2 = CH_4$ равновесные значения фугитивностей метана и H_2 можно получить и графическим методом. Для этого сначала необходимо выполнить дополнительные расчеты и построения. Так, например, для температуры 800 °С и давления 1000 бар преобразуем уравнение (71), взяв значения фугитивностей метана и H_2 из прил. 10 и 11. Получим

$$f_{H_2} = 1210 - 0,8768 f_{CH_4}. \quad (74)$$

Теперь, придавая разные значения фугитивности метана, определяем фугитивность H_2 и вычисляем логарифмы фугитивностей метана и H_2 (табл. 20) для построения линии этого равновесия в координатах $\lg f_{H_2} - \lg f_{CH_4}$ (рис. 8). Для каждой точки полученной кривой соблюдается условие $p_{\text{общ}} = p_{H_2} + p_{CH_4} = 1000$ бар.

Пример 29. Определить графическим методом молярную и объемную доли метана и H_2 в равновесии с графитом при температуре 800 °С и при условии $p_{\text{общ}} = p_{H_2} + p_{CH_4} = 1000$ бар.

1. Переносим с рис. 7 (или строим по данным табл. 18) на рис. 8 прямую $\lg f_{CH_4} = 2 \lg f_{H_2} + \lg K_f$ для 800 °С и давления 1000 бар и по точке пересечения определяем логарифмы фугитивностей H_2 и метана (рис. 8): $\lg f_{CH_4} = 3,08$ и $\lg f_{H_2} = 2,19$. Отсюда $f_{CH_4} = 1202$ и $f_{H_2} = 155$.

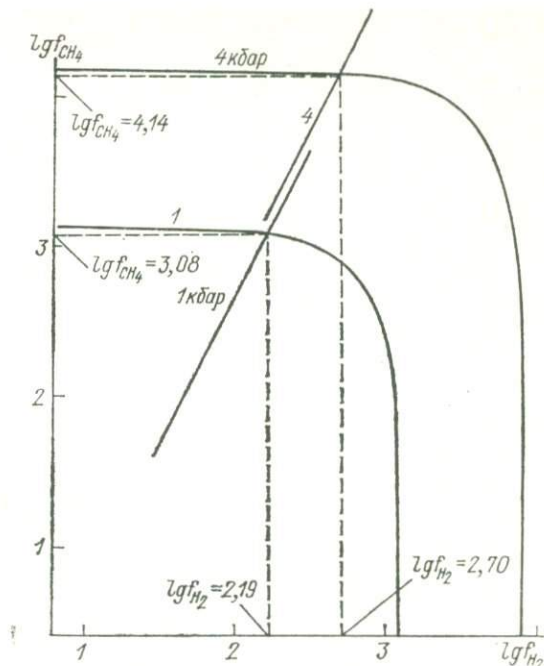
2. Определяем парциальные давления водорода и метана:

$$p_{CH_4} = f_{CH_4} / \gamma_{CH_4} = 1202 : 1,38 = 871;$$

$$p_{H_2} = 155 : 1,20 = 129.$$

20. Расчет координат точек на линии по уравнению
 $f_{H_2} = 1210 - 0,8768 f_{CH_4}$ (800 °C, 1000 бар)

$\lg f_{CH_4}$	f_{CH_4}	$0,8768 f_{CH_4}$	$f_{H_2} = 1210 -$ $-0,8768 f_{CH_4}$	$\lg f_{H_2}$
0	1	0,8768	1209,12	3,082
1	10	8,768	1201,23	3,080
2	100	87,68	1122,32	3,050
2,5	316,2	277,24	932,76	2,970
2,6	398,1	349,05	860,95	2,935
2,7	501,19	439,44	770,56	2,887
2,8	630,96	553,22	656,78	2,817
2,9	794,3	696,44	513,56	2,711
3	1000	876,80	333,2	2,523
3,1	1258,9	1103,8	106,2	2,026
3,13	1348,96	1182,77	27,23	1,435
3,14	1380	1210	0	1,0



8. Вспомогательные графики для оценки фугитивностей метана и H_2 ($\rho_{общ} = \rho_{ф.л}$) при $t = 800$ °C.

3. Находим молярные и объемные (%) доли метана и H_2 в равновесной смеси:

$$x_{CH_4} = \frac{p_{CH_4}}{p_{CH_4} + p_{H_2}} = \frac{871}{871 + 129} = 0,871 \text{ (или } 87,1\%);$$

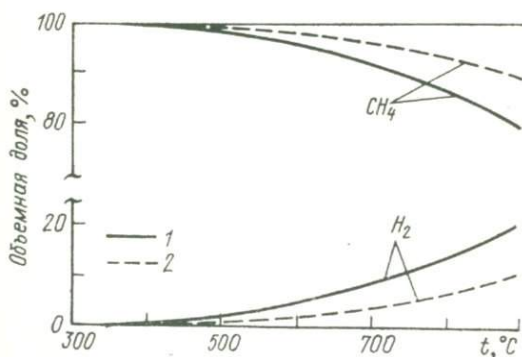
$$x_{H_2} = 129 : 1000 = 0,129 \text{ (или } 12,9\%).$$

Рассчитанные значения фугитивностей H_2 и метана и их объемные доли в равновесной газовой смеси для разных температур и давлений 1000 и 4000 бар приведены в табл. 21.

Полученные данные показывают (рис. 9), что в целом газовая фаза обогащена метаном. С повышением температуры доля H_2 в

21. Фугитивность и объемные доли (%) H_2 и метана в их смеси

Газ	Температура, °C						
	300	400	500	600	700	800	900
1000 бар							
H_2	2,5 (0,2%)	9 (0,7%)	23 (1,8)	55 (4,4%)	98 (8%)	155 (12,9%)	240 (20%)
CH_4	1457 (99,8%)	1470 (99,3%)	1445 (98,2%)	1380 (95,6%)	1288 (92,0%)	1202 (87,1%)	1096 (80,0%)
4000 бар							
H_2	10 (0,05%)	36 (0,3%)	87 (0,8%)	180 (1,9%)	316 (3,7%)	500 (6,0%)	724 (9,9%)
CH_4	30457 (99,95%)	27233 (99,7%)	22380 (99,2%)	18630 (98,1%)	16982 (96,3%)	13960 (94,0%)	12020 (90,1%)



9. Объемные доли метана и H_2 в газовой фазе, находящейся в равновесии с графитом, $p_{общ} = p_{фл} = 1000$ (1) и 4000 (2) бар.

этой смеси возрастает. Влияние давления обратно по сравнению с температурой. Так, в изотермических условиях понижение давления приводит к повышению доли H_2 в газовой смеси. Особенно значителен этот эффект при повышенных температурах.

Рассмотренная реакция имеет большое значение при анализе процессов, протекающих в природе. Широкое применение она находит также и в экспериментальных исследованиях при изучении реакций, в которых происходят окислительно-восстановительные процессы. Так, в последнее время предложен графито-метановый буфер, использование которого позволяет в ходе экспериментов поддерживать постоянной фугитивность O_2 .

Расчет буферных реакций. Константа равновесия реакции $A_{ТВ} = B_{ТВ} + C_{газ}$ определяется выражением

$$K_f = f_c; \quad (75)$$

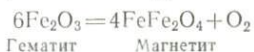
отсюда

$$\lg K_f = \lg f_c. \quad (76)$$

В равновесных условиях при постоянных температуре и давлении фугитивность газа (константа равновесия реакции) имеет строго фиксированное значение.

Реакции, в ходе которых фугитивность газовой фазы поддерживается на постоянном уровне, называются «буферными».

Пример 30. Рассчитать равновесные фугитивности O_2 для реакции



при разных температурах и давлении 1000 бар.

1. По табулированным значениям изобарных потенциалов гематита, магнетита и O_2 (прил. 1, 2) рассчитываем по уравнению (16) значения ΔZ_T реакц

22. К расчету равновесных значений $\lg f_{O_2}$ для реакции $6Гем = 4Магн + O_2$ при различных температурах и $p = 1000$ бар

$t, ^\circ C$	T, K	ΔZ_T реакц	$-\Delta Z_T$ реакц $-\Delta V_{ТВ} p$	$2,3026 RT$	$\lg f_{O_2}$
300	573	75 680	-75 595	2622,58	-28,825
400	673	69 750	-69 665	3080,15	-22,617
500	773	63 010	-62 925	3537,72	-17,787
600	873	55 980	-55 895	3995,30	-13,990
700	973	48 060	-47 975	4452,87	-10,774
800	1073	39 960	-39 875	4910,44	-8,120
900	1173	32 860	-32 775	5367,93	-6,106

Примечание. $\Delta V_{ТВ} = -0,085$ кал/бар; $\Delta V_{ТВ} p = -85$ кал.

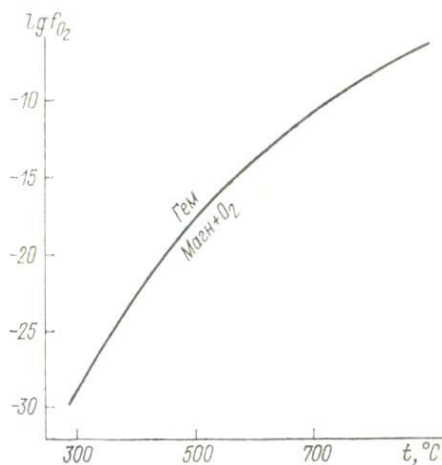
при разных температурах и давлении 1 бар. Найденные значения $\Delta Z_{T \text{ реакц}}$ для разных температур приведены в табл. 22.

2. Вычисляем изменение объема твердых фаз для рассматриваемой реакции по уравнению (26):

$$\Delta V_{T \text{ в}} = 4 \cdot 1,0641 - 6 \cdot 0,72357 = -0,085 \text{ кал/бар.}$$

3. Поскольку для этой реакции $K_f = f_{O_2}$, то $\lg K_f = \lg f_{O_2}$. Отсюда по уравнению (36) определяем логарифмы фугитивностей O_2 для реакции при разных температурах и давлении 1000 бар. Ход расчетов ясен из табл. 22.

4. По данным табл. 22 строим диаграмму в координатах $\lg f_{O_2}$ — (рис. 10), линия на которой отвечает моновариантному равновесию гематита и магнетита при заданном значении общего давления. С увеличением фугитивности O_2 (выше кривой) будет устойчива более окисленная фаза (гематит), а ниже — более восстановленная (магнетит).



10. Зависимость фугитивности O_2 , находящегося в равновесии с ассоциацией минералов магнетит+гематит, от температуры.

Основное влияние на фугитивность O_2 , находящегося в равновесии с гематитом и магнетитом, оказывает температура. Давление же практически не влияет на это равновесие (табл. 23). Последнее обусловлено малым объемным эффектом рассматриваемой реакции.

Следует отметить, что в подобных буферных реакциях фугитивность равновесной газовой фазы не зависит от количественного соотношения твердых фаз.

23. Равновесные значения $\lg f_{O_2}$ для реакции $6\text{Гем} = 4\text{Магн} + O_2$ при различных температурах и давлениях (знак минус опущен)

p, бар	Температура t, °C						
	300	400	500	600	700	800	900
1	28,858	22,644	17,810	14,012	10,793	8,137	6,121
1 000	28,825	22,617	17,787	13,990	10,774	8,120	6,106
2 000	28,793	22,588	17,762	13,968	10,755	8,102	6,090
3 000	28,760	22,561	17,738	13,947	10,736	8,085	6,074
10 000	28,533	22,368	17,569	17,798	10,603	7,964	5,963

VI. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ С УЧАСТИЕМ H_2O И CO_2

Как известно, H_2O и CO_2 играют весьма существенную роль в процессах природного минералообразования. Во-первых, они входят в состав многих породообразующих минералов (например, слюд, амфиболов, хлоритов, карбонатов и др.). Заполняя поры и микротрещины в породах, флюиды являются средой, через которую вещество диффундирует от одного минерала к другому. Кроме того, не следует забывать и каталитическое воздействие флюидов на протекание многих химических реакций природного минералообразования.

Расчет реакций, протекающих с участием H_2O и CO_2 , рассмотрим на примере метаморфических процессов. В настоящее время принято, что метаморфизм представляет собой в основном изохимический процесс, при котором все компоненты (за исключением H_2O и CO_2) испытывают лишь локальные перемещения. Как правило, неоднородности химизма исходных пород (например, слоистость, обусловленная условиями осадконакопления) наследуются метаморфическими породами. Газовая же фаза, которая в ходе реакций находится в равновесии с минералами, может покидать систему, перемещаясь по порам и микротрещинам в области пониженного давления.

К основным факторам, регулирующим протекание химических реакций при метаморфизме и образование тех или иных парагенетических ассоциаций минералов, относятся физические (температура и давление) и химические (состав исходных пород и состав газовой фазы, находящейся в равновесии с минералами). Существует ряд методов количественной оценки этих параметров. Так, температуру и давление можно оценить по диаграммам фазового соответствия [55; Минералогическая термо- и барометрия..., 1977, и др.), изучая газовой-жидкие включения в минералах, сопоставляя экспериментальные данные и результаты геолого-петрографического анализа природного материала. Наконец, определенные сведения об условиях протекания химических реакций можно получить путем анализа минеральных равновесий с использованием термодинамических данных. Однако прежде чем переходить к конкретным методам расчета, рассмотрим соотношение общего давления при метаморфизме ($p_{\text{общ}}$) и давления флюида ($p_{\text{фл}}$).

Давление $p_{\text{общ}}$ при метаморфизме определяется давлением вышележащих пород, которое на каждый километр погружения возрастает на 250—300 бар (в зависимости от плотности перекрывающих пород). Это давление во всех направлениях распределяется равномерно (или гидростатически). Флюид, заполняющий поры породы, будет находиться под тем же давлением (т. е. $p_{\text{фл}} = p_{\text{общ}}$). В некоторых случаях, когда высвобождающийся в ходе реакции

флюид не удаляется из системы, давление флюида может быть выше литостатического давления (создается «избыточное давление флюида»). Однако и в этом случае давление флюида будет равно давлению на твердые фазы. Если флюид состоит только из H_2O и CO_2 , то $p_{фл} = p_{общ} = p_{H_2O} + p_{CO_2}$ (где p_{H_2O} и p_{CO_2} — парциальные давления H_2O и CO_2 в газовой смеси). В случае же, когда в газовой смеси присутствуют и другие компоненты (например, метан, CO и др.), то давление флюида будет складываться из суммы парциальных давлений всех газов. Поэтому при анализе метаморфических реакций необходимо учитывать и состав газовой смеси, находящейся в равновесии с минералами.

Ниже изложены основные приемы термодинамического анализа всех типов реакций, в которых участвуют H_2O и CO_2 .

1. Реакции дегидратации типа $A=B+H_2O$ — на примере дегидратации мусковита (+кварц) с образованием силлиманита и калиевого полевого шпата: $Mu + Kв = КПШ + Сил + H_2O$.

2. Реакции декарбонатизации типа $A=B+CO_2$ — на примере образования волластонита из ассоциации минералов кальцит + кварц: $Кал + Кв = Вол + CO_2$.

3. Реакции типа $A + n_{H_2O} H_2O = B + n_{CO_2} CO_2$ (при $n_{H_2O} < n_{CO_2}$) — на примере образования талька из магнезита и кварца: $3Магн + 4Кв + H_2O = Тал + 3CO_2$.

4. Реакции типа $A + n_{H_2O} H_2O = B + n_{CO_2} CO_2$ (при $n_{H_2O} \geq n_{CO_2}$) — на примере образования цоизита из анортита и кальцита: $3Ан + Кал + H_2O = 2Цо + CO_2$.

5. Реакции типа $A = B + n_{CO_2} CO_2 + n_{H_2O} H_2O$ — на примере образования диопсида и форстерита из ассоциации минералов тремолит + кальцит: $3Тр + 5Кал = 11Ди + 2Фо + 5CO_2 + 3H_2O$.

Основное внимание при анализе этих реакций уделялось выявлению условий их равновесия в зависимости от температуры, давления, фугитивностей H_2O и CO_2 в минералообразующей среде и мольной доли CO_2 во флюиде состава $H_2O + CO_2$.

15. Реакции дегидратации типа $A=B+H_2O$

Оценка равновесных давлений и температур при $p_{общ} = p_{H_2O}$. Согласно уравнению (13), в условиях равновесия для реакций типа $A=B+H_2O$ справедливо соотношение

$$RT \ln f_{H_2O} = -\Delta Z_{T, \text{реак}} - \Delta V_{Тв} p_{общ}, \quad (77)$$

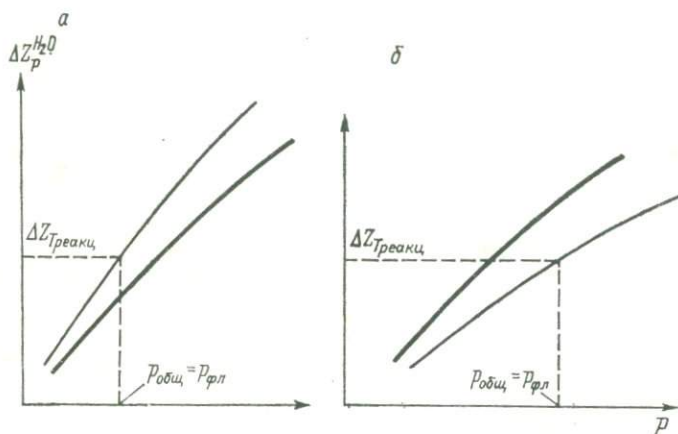
где $RT \ln f_{H_2O} = \Delta Z_p^{H_2O} = Z_p^{H_2O} - Z_{p-1}^{H_2O}$ — изменение изобарного потенциала H_2O в изотермических условиях при повышении давления от 1 бар до $p_{общ}$.

Вычисленные значения $\Delta Z_p^{H_2O}$ для широкого интервала температур и давлений приведены в прил. 3 и представлены в виде изотерм на графике в координатах $\Delta Z_p^{H_2O} - p$ (прил. 5).

Перепишем теперь уравнение (77) следующим образом:

$$\Delta Z_p^{\text{H}_2\text{O}} + \Delta V_{\text{ТВ}} p_{\text{общ}} = -\Delta Z_{T \text{ реакц}}. \quad (78)$$

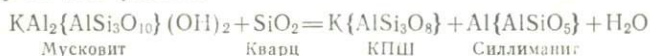
Оценку давления, при котором справедливо это равенство, можно проводить как графическим, так и аналитическим методами. Оба метода основаны на том, что при постоянной температуре изменение изобарного потенциала H_2O является функцией давления.



11. Графическое решение уравнения (78) при положительном (а) и отрицательном (б) значении $\Delta V_{\text{ТВ}}$.

Графический метод. Для решения уравнения (78) графическим методом сначала перенесем на кальку с прил. 5 координатные оси и изотерму зависимости $\Delta Z_p^{\text{H}_2\text{O}}$ от давления (жирная линия на рис. 11). Затем на том же графике построим вспомогательную линию, ординаты которой при каждом давлении отличаются от ординат основной изотермы на значения $\Delta V_{\text{ТВ}} p$. Таким образом, вспомогательная линия представляет собой зависимость суммы $\Delta Z_p^{\text{H}_2\text{O}} + \Delta V_{\text{ТВ}} p$ от давления. Поскольку при всех давлениях значения $\Delta Z_p^{\text{H}_2\text{O}}$ больше нуля, то при $\Delta V_{\text{ТВ}} > 0$ вспомогательная линия располагается выше основной изотермы (рис. 11, а, тонкая линия) и соответственно при $\Delta V_{\text{ТВ}} < 0$ лежит под ней (рис. 11, б). Теперь легко определить значение давления, при котором справедливо уравнение (78). Для этого при значении $-\Delta Z_{T \text{ реакц}}$ параллельно горизонтальной оси проводим линию до пересечения ее со вспомогательной изотермой. Затем, опуская из точки пересечения перпендикуляр на горизонтальную ось, получаем искомое значение $p = p_{\text{общ}} = p_{\text{H}_2\text{O}}$ (штриховые линии на рис. 11).

Пример 31. Для реакции



найти графическим методом равновесное давление воды при температуре 600 °С.

1. Используя табулированные значения ΔZ_T веществ из прил. 1, определяем по уравнению (17)' изменение изобарного потенциала реакции при температуре 600 °С:

$$\Delta Z_{873 \text{ реакц}} = -944\,780 - 609\,890 - 83\,550 - (-1\,411\,310 - 215\,180) = -11\,730 \text{ кал.}$$

2. По прил. 1' находим изменение суммарного объема твердых фаз в ходе реакции по уравнению (26):

$$\Delta V_{\text{ТВ}} = 2,6064 + 1,1929 - 3,363 - 0,54597 = -0,1097 \approx -0,110 \text{ кал/бар.}$$

3. Определяем приблизительный интервал давлений, в пределах которого будет находиться искомое значение давления. Для этого сначала перенесем на кальку с прил. 5 линию для температуры 600 °С. Затем на этой линии найдем абсциссу, которая отвечает значению изобарного потенциала реакции. По этой абсциссе определяем примерный интервал давлений. Поскольку в нашем случае $\Delta Z_{873 \text{ реакц}} = -11\,730$ кал, то значение равновесного давления будет находиться примерно в интервале 1800—2400 бар.

4. Рассчитываем значения $\Delta V_{\text{ТВ}p}$ для давлений в интервале 1800—2400 бар. Они равны, кал:

для 1800 бар	$\Delta V_{\text{ТВ}p} = -0,110 \cdot 1800 = -198$
2000	$-0,110 \cdot 2000 = -220$
2200	$-0,110 \cdot 2200 = -242$
2400	$-0,110 \cdot 2400 = -264$

По этим данным строим вспомогательную линию, ординаты которой определяются из уравнения (78). Так, для давления 2000 бар получаем:

$$\Delta Z_p^{H_2O} + \Delta V_{\text{ТВ}p} = 11\,970 + (-220) = 11\,750 \text{ кал.}$$

Аналогичным путем для давлений 1800, 2200 и 2400 бар находим: 11 620, 11 880 и 11 980 кал соответственно.

5. По полученному графику определяем искомое значение давления. Оно равно 1950 бар (рис. 12).

Рассчитанные графическим методом равновесные давления для разных температур приведены в табл. 24 и показаны сплошной линией на рис. 13.

Аналитический метод. Для вывода расчетной формулы проведем дополнительные построения, суть которых понята из рис. 14. Поскольку в узком интервале давлений зависимость $\Delta Z_p^{H_2O} - \lg p$ является практически прямо пропорциональной, то треугольники acb и aed будут прямоугольными. Из их подобия следует, что

$$\frac{cb}{ed} = \frac{ac}{ae},$$

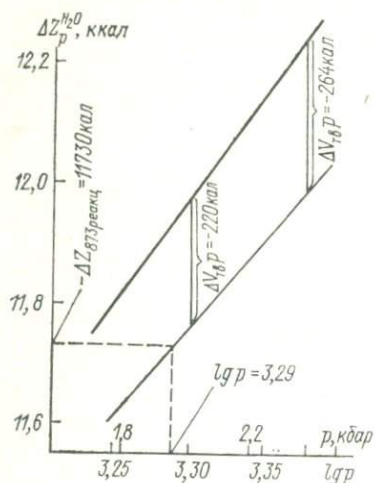
а поскольку

$$cb = \lg p - \lg p_1;$$

$$ed = \lg p_2 - \lg p_1;$$

$$ac = -\Delta Z_T \text{ реакц} - (\Delta Z_p^{H_2O} + \Delta V_{\text{ТВ}p_1});$$

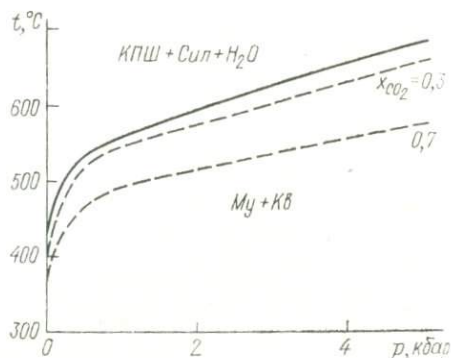
$$ae = \Delta Z_p^{H_2O} + \Delta V_{\text{ТВ}p_2} - (\Delta Z_p^{H_2O} + \Delta V_{\text{ТВ}p_1}),$$



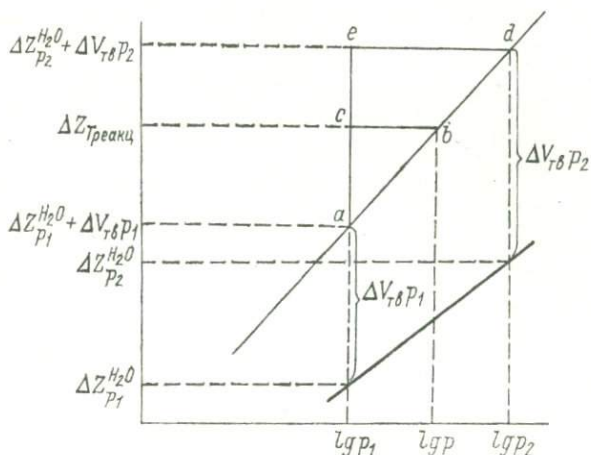
12. Графический метод оценки равновесного давления для реакции $Mu + Kв = КПШ + Сил + H_2O$ при $p_{общ} = p_{H_2O}$ и $t = 600^\circ C$.

24. Равновесные давления и температуры для реакций $Mu + Kв = КПШ + Сил + H_2O$ ($p_{общ} = p_{H_2O}$):

$t, ^\circ C$	300	400	500	600	700	800
$p, \text{бар}$	~ 1	20	200	1950	5520	9690



13. Линии моновариантного равновесия мусковита, кварца, калиевого полевого шпата и силлиманита при разных условиях ($p_{общ} = p_{фл}$).



14. Вспомогательный график для вывода формулы, используемой при аналитическом решении уравнения (79).

ТО

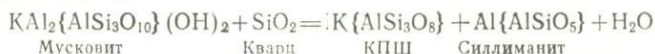
$$\frac{\lg p - \lg p_1}{\lg p_2 - \lg p_1} = \frac{-\Delta Z_{тв} p_{реакц} - (\Delta Z_{p_1}^{H_2O} + \Delta V_{тв} p_1)}{\Delta Z_{p_2}^{H_2O} + \Delta V_{тв} p_2 - (\Delta Z_{p_1}^{H_2O} + \Delta V_{тв} p_1)}$$

Отсюда

$$\lg p = \lg p_1 + (\lg p_2 - \lg p_1) \times \frac{-\Delta Z_{T \text{ реакц}} - (\Delta Z_{p_1}^{H_2O} + \Delta V_{T \text{ в } p_1})}{\Delta Z_{p_2}^{H_2O} + \Delta V_{T \text{ в } p_2} - (\Delta Z_{p_1}^{H_2O} + \Delta V_{T \text{ в } p_1})} \quad (79)$$

Решая последнее уравнение, находим значение равновесного давления при данной температуре.

Пример 32. Для реакции



найти значение равновесного давления аналитическим методом при температуре 500 °С.

1. По уравнению (17) рассчитываем изменение изобарного потенциала в ходе реакции. Значения ΔZ_T берем из прил. 1.

$$\Delta Z_{773 \text{ реакц}} = -933\,130 - 603\,590 - 78\,160 - (-1\,394\,370 - 212\,750) = -7760 \text{ кал.}$$

2. Находим изменение суммарного объема твердых фаз в ходе реакции по уравнению (26):

$$\Delta V_{T \text{ в}} = 2,6064 + 1,1929 - 3,363 - 0,54229 = 0,1060 \text{ кал/бар.}$$

3. Оцениваем интервал давлений, в пределах которого будет находиться искомое давление. Для этого в прил. 1 в столбце для температуры 500 °С по значению $-\Delta Z_{773 \text{ реакц}}$ (7760 кал) находим близкие значения $\Delta Z_f^{H_2O}$. Они равны: 7400 кал (для 150 бар) и 8050 кал (для 250 бар).

4. Рассчитываем значения $\Delta V_{T \text{ в } p}$ для давлений 150 и 250 бар:

$$\begin{array}{ll} \text{для 150 бар } \Delta V_{T \text{ в } p} = -0,106 \cdot 150 = 16 \text{ кал} \\ \text{250} & -0,106 \cdot 250 = 26 \end{array}$$

5. По уравнению (79) находим искомое значение давления:

$$\begin{aligned} \lg p &= \lg 150 + (\lg 250 - \lg 150) \frac{-(-7760) - (7400 - 16)}{8050 - 26 - (7400 - 16)} = \\ &= 2,1761 + (2,3979 - 2,1761) \cdot 0,587 = 2,3063. \end{aligned}$$

Отсюда $p_{\text{общ}} = p_{H_2O} = 202 \text{ бар.}$

Оценка состава флюида, температуры и давления в условиях равновесия при $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}} = p_{H_2O} + p_{CO_2}$. Рассмотрим случай, когда реакции гидратации — дегидратации протекают при участии флюида состава $H_2O + CO_2$, причем давление флюидное и общее равны.

Согласно уравнению (20), для рассматриваемого типа реакций справедливо уравнение

$$\lg f_{H_2O} = \frac{-\Delta Z_{T \text{ реакц}} - \Delta V_{T \text{ в } p_{\text{общ}}}}{2,3026 RT} \quad (80)$$

для принятых условий $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}} = p_{H_2O} + p_{CO_2}$, учитывая, что

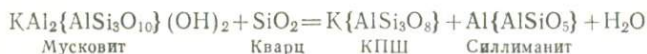
$$f_{H_2O} = \gamma_{H_2O} p_{H_2O} = \gamma_{H_2O} x_{H_2O} p_{\text{общ}}, \quad (81)$$

где x — мольная доля H_2O во флюиде состава $H_2O + CO_2$, из уравнения (80) получаем

$$\lg x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{-\Delta Z_{T \text{ реакц}} - \Delta V_{\text{тв}} P_{\text{общ}}}{2,3026 RT} - \lg \gamma_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{общ}}. \quad (82)$$

По последнему уравнению можно рассчитывать значения мольной доли H_2O во флюиде для любых давлений и температур.

Пример 33. Для реакции



найти мольную долю H_2O и CO_2 во флюиде, равновесном с твердыми фазами, при температуре 400°C и давлении 2000 бар.

1. По уравнению (17) определяем изменение изобарного потенциала реакции при температуре 400°C . Необходимые для расчетов значения ΔZ_T веществ берем из прил. 1 и 2.

$$\Delta Z_{T \text{ реакц}} = -922\,400 - 598\,060 - 72\,920 - (\llcorner 1\,378\,900 - 210\,550) = -3930 \text{ кал.}$$

2. По уравнению (26) оцениваем изменение объема твердых фаз в ходе реакции:

$$\Delta V_{\text{тв}} = 2,6064 + 1,1929 - 3,363 - 0,54229 \approx -0,106 \text{ кал/бар.}$$

3. Подставляя значения $\Delta Z_{673 \text{ реакц}}$ и $\Delta V_{\text{тв}}$ в уравнение (82) и беря значение $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ для температуры 400°C и 2000 бар из прил. 7, находим мольную долю H_2O во флюиде:

$$\lg x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{-(-3930) - (-0,106 \cdot 2000)}{2,3026 RT} - \lg 0,20 \cdot 2000 = -1,2577.$$

Отсюда $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,055$, а поскольку $x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{CO}_2} = 1$, то

$$x_{\text{CO}_2} = 1 - 0,055 = 0,945.$$

Результаты аналогичных оценок мольной доли H_2O во флюиде для рассмотренной выше реакции при 2000 бар и разных температурах сведены в табл. 25.

Зависимости устойчивости ассоциации калиевый полевоый шпат + силлиманит + мусковит + кварц от температуры и мольной доли CO_2 во флюиде для разных температур и давлений показаны на рис. 15, а в пространственном изображении эти же зависимости даны на рис. 16.

При определении полей устойчивости минералов нужно учитывать, что с повышением температуры более устойчивой будет та ассоциация веществ, суммарная энтропия которых больше. Поскольку энтропия газовой фазы намного выше энтропии твердых фаз, то выше кривой моновариантного равновесия будет устойчива ассоциация калиевого полевого шпата и силлиманита в присутствии H_2O , а ниже — ассоциация кварца с мусковитом. Можно использовать еще одно правило: справа налево на диаграмме $t-x_{\text{CO}_2}$ повышается парциальное давление H_2O , следовательно, в этом направлении будет расширяться поле устойчивости гидроксилсодержащих минералов (в нашем случае мусковита).

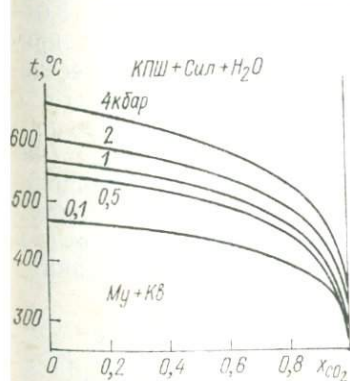
25. Расчет x_{CO_2} во флюиде состава H_2O+CO_2 при $p_{общ} = p_{H_2O} + p_{CO_2}$ при различных температурах и давлении 2000 бар для реакции $My+Kв = КПШ+Сил+H_2O$

$t, ^\circ C$	T, K	$-\Delta Z T_{реакц}$	$-\Delta Z T_{реакц} - \Delta V_{ТВ} p$	$3,3026 RT$	$\lg K$
300	573	-340	128	2622,58	0,0488
400	673	3 930	4 142	3080,15	1,3447
500	773	7 760	7 972	3537,72	2,2534
550	823	9 780	9 992	3766,51	2,6528
600	873	11 730	11 942	3995,30	2,9890

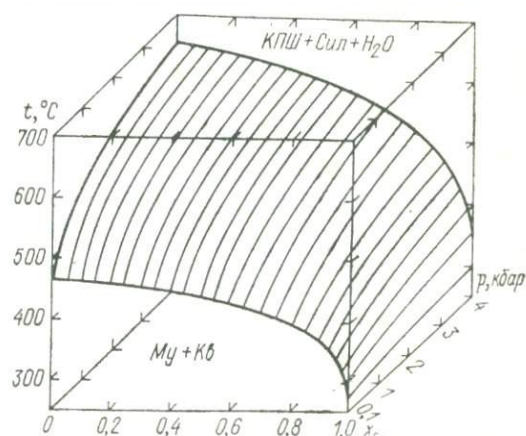
Продолжение табл.

$t, ^\circ C$	γ_{H_2O}	$p \gamma_{H_2O}$	$\lg p \gamma_{H_2O}$	$\lg x_{H_2O}$	x_{H_2O}	x_{CO_2}
300	0,08	160	2,2041	-2,1553	0,007	0,993
400	0,20	400	2,6024	-1,2577	0,055	0,945
500	0,36	720	2,8573	-0,6039	0,249	0,751
550	0,44	880	2,9444	-0,2917	0,511	0,489
600	0,52	1040	3,0170	-0,0280	0,943	0,057

Примечание. $\Delta V_{ТВ} = -0,106$ кал/бар; $\Delta V_{ТВ} p = -212$ кал.



15. Кривые равновесия для реакции $My+Kв = КПШ+Сил+H_2O$ при разных значениях мольной доли CO_2 во флюиде ($p_{общ} = p_{фл}$).



16. Пространственная диаграмма для реакции $My+Kв = КПШ+Сил+H_2O$.

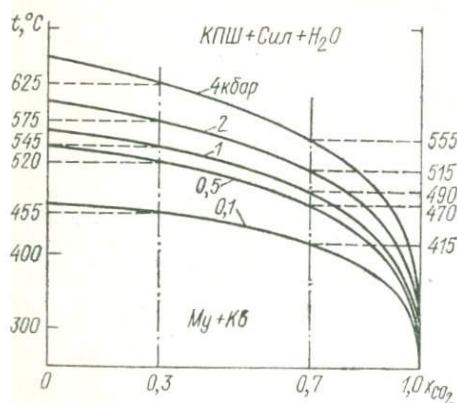
Используя данные, приведенные на рис. 15, можно оценить условия протекания реакции в зависимости от температуры и давления при постоянной мольной доле CO_2 во флюиде и $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}}$. Для этого проведем линию перпендикулярно к горизонтальной оси при требуемом значении x_{CO_2} . Точки пересечения этой линии с изобарами будут указывать равновесные значения температур при данной мольной доле CO_2 во флюиде и определенном давлении (рис. 17).

Графически зависимость давление—температура для мольной доли CO_2 во флюиде, равной 0,3 и 0,7, приведена на рис. 15.

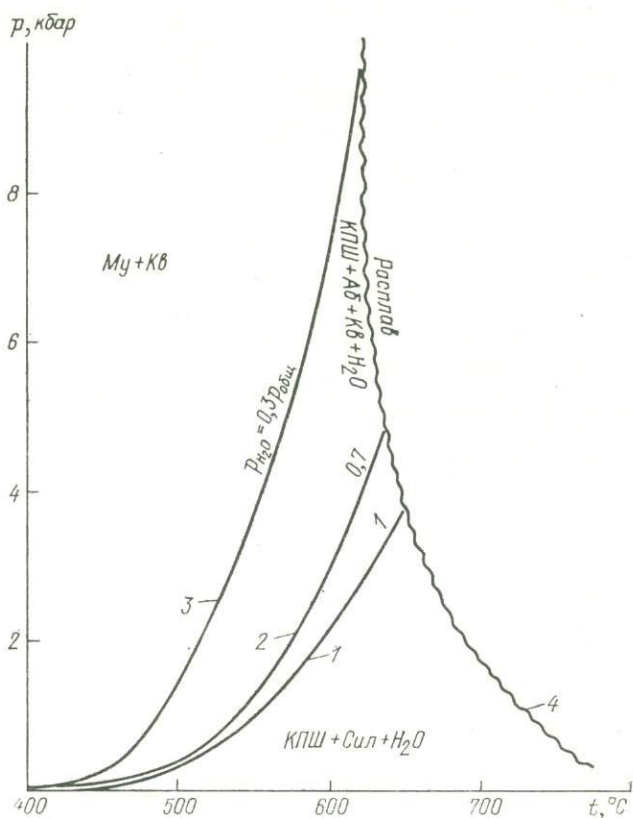
Реакция разложения мусковита в присутствии кварца на калиевый полевой шпат и силлиманит является очень важной при обсуждении условий образования большой группы метаморфических пород, образовавшихся за счет глин. Эта реакция определяет границу между средней и высокой степенями метаморфизма. Распад мусковита определяется общим давлением и парциальным давлением H_2O . На рис. 18 приведены кривые равновесия ассоциации мусковит+кварц+калиевый полевой шпат+силлиманит, построенные для условий: $p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{общ}}$ (1); $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,7 p_{\text{общ}}$ (2) и $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3 p_{\text{общ}}$ (3). Кривая 4 показывает значения давлений и температуры, при которых появляется анатектический расплав, когда в ассоциации с указанными минералами имеется плагиоклаз. Кривые 1—3 определяют начало метаморфизма высокой степени. Точки пересечения этих кривых с линией анатексиса показывают, что плавление пород начинается при следующих давлениях, кбар: 3,7 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{общ}}$), 5 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,7 p_{\text{общ}}$) и ~ 10 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3 p_{\text{общ}}$). Из этих данных

следует, что анатектический расплав образуется при парциальном давлении H_2O 3,0—3,7 кбар. По положению кривых 1—3 и их точек пересечения с линией 4 видно, что с уменьшением парциального давления H_2O во флюиде (например, вследствие разбавления его другими флюидами или обезвоживания системы в целом) температура реакции понижается.

Более подробно петрологическое значение реакции между мусковитом и кварцем с образованием калиевого полевого шпата и силлиманита обсуждается в специальных работах.



17. Оценка равновесных давлений графическим методом для реакции $\text{Му} + \text{Кв} = \text{КПШ} + \text{Сил} + \text{H}_2\text{O}$ при разных мольных долях CO_2 во флюиде.



18. Петрогенетическая диаграмма для ассоциации минералов мусковит + кварц + калиевый полевой шпат + силлиманит.

16. Реакции декарбонизации типа $A=B+CO_2$

Оценка равновесных давлений и температур при $p_{\text{общ}} = p_{CO_2}$. Согласно уравнению (13), для рассматриваемого типа реакций в условиях равновесия справедливо следующее равенство:

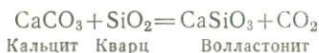
$$RT \ln f_{CO_2} = -\Delta Z_{T \text{ реакц}} - \Delta V_{\text{ТВ}} p_{\text{общ}}, \quad (83)$$

где $RT \ln f_{CO_2} = \Delta Z_p^{CO_2} = Z_p^{CO_2} - Z_{p=1}^{CO_2}$ — изменение изобарного потенциала CO_2 в изотермических условиях при повышении давления от 1 бар до $p_{\text{общ}}$.

В прил. 4 приведены значения $\Delta Z_p^{CO_2}$ для широкого интервала температур и давлений. Графически эти данные представлены в виде изотерм в прил. 6.

Анализ термодинамических условий протекания реакций декарбонатизации проводится теми же приемами и в той же последовательности, что и реакций дегидратации (§ 15).

Пример 34. Для реакции образования волластонита из кальцита и кварца



определить графическим методом равновесное давление CO_2 при температуре 500°C .

1. По уравнению (17) находим изменение изобарного потенциала в ходе реакции: $\Delta Z_{773 \text{ реакц}} = -8140$ кал.

2. Вычисляем изменение суммарного объема твердых фаз в ходе реакции по уравнению (26):

$$\Delta V_{\text{тв}} = 0,9544 - 0,8827 - 0,54229 = -0,4706 \text{ кал/бар.}$$

3. Определяем по значению $\Delta Z_{773 \text{ реакц}}$ интервал давлений, в пределах которого находится искомое значение давления. Для этого на изотерме 500°C (прил. 6) по значению изобарного потенциала находим, что равновесное давление лежит в интервале 100—200 бар.

4. Рассчитываем значения $\Delta V_{\text{тв}} p$ для давлений 100 и 200 бар:

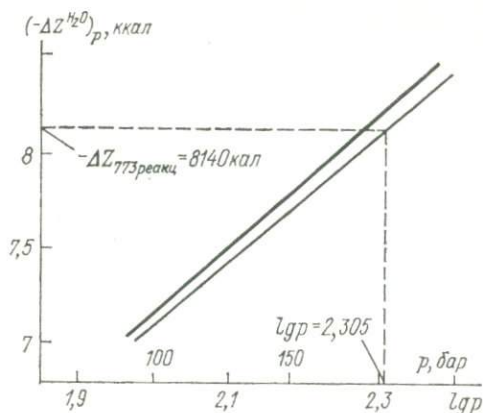
$$\begin{array}{l} \text{для } 100 \text{ бар } \Delta V_{\text{тв}} p = -0,4706 \cdot 100 = -47 \text{ кал} \\ \text{200} \qquad \qquad \qquad -0,4706 \cdot 200 = -94 \end{array}$$

По этим данным строим вспомогательную линию (§ 15), которая будет располагаться выше основной изотермы (рис. 19).

5. По полученному графику определяем искомое значение давления. Оно равно ~ 200 бар.

При вычислении аналитическим методом воспользуемся уравнением (79), которое для реакций декарбонатизации имеет вид

$$\begin{aligned} \lg p &= \lg p_1 + (\lg p_2 - \lg p_1) \times \\ &\times \frac{-\Delta Z_{T \text{ реакц}} - (\Delta Z_{p_1}^{\text{CO}_2} + \Delta V_{\text{тв}} p_1)}{\Delta Z_{p_2}^{\text{CO}_2} + \Delta V_{\text{тв}} p_2 - (\Delta Z_{p_1}^{\text{CO}_2} + \Delta V_{\text{тв}} p_1)}, \end{aligned} \quad (84)$$



19. Графический метод оценки равновесного давления для реакции $\text{Кал} + \text{Кв} = \text{Вол} + \text{CO}_2$ ($p_{\text{общ}} = p_{\text{CO}_2}$).

где p_1 и p_2 — давления, в интервале которых находится искомое значение давления.

Пример 35. Для реакции



найти аналитическим методом для температуры $600^\circ C$ равновесное давление при условии, что флюид состоит только из CO_2 ($p_{общ} = p_{CO_2}$).

1. По уравнению (17) рассчитываем изменение изобарного потенциала в ходе реакции: $\Delta Z_{873 \text{ реакц}} = -12\,120$ кал.

2. Определяем изменение суммарного объема твердых фаз по уравнению (26):

$$\Delta V_{Тв} = 0,9544 - 0,8827 - 0,54597 = -0,4743 \text{ кал/бар.}$$

3. Находим интервал давлений, в пределах которого располагается искомое давление. Для этого в прил. 4 находим столбец для температуры $600^\circ C$ и по значению $\Delta Z_{873 \text{ реакц}}$ определяем, что оно располагается между значениями $\Delta Z_p^{CO_2}$ для давлений 800 и 1100 бар.

4. По полученным данным вычисляем поправку на давление ($\Delta V_{Тв} p$):

$$\begin{array}{l} \text{для } 800 \text{ бар } \Delta V_{Тв} p = -0,4743 \cdot 800 = -377 \text{ кал} \\ 1100 \qquad \qquad \qquad -0,4743 \cdot 1100 = -518 \end{array}$$

5. По уравнению (84) находим значение давления, при котором равновесны кварц, кальцит и воластонит:

$$\begin{aligned} \lg p &= \lg 800 + (\lg 1100 - \lg 800) \times \frac{-(-12\,120) - (12\,020 - 377)}{12\,740 - 518 - (12\,020 - 377)} = \\ &= 2,9031 + (3,0414 - 2,9031) \cdot \frac{477}{579} = 3,0170. \end{aligned}$$

Отсюда $p = 1040$ бар.

Рассчитанные для других температур равновесные давления CO_2 для реакции образования воластонита из кальцита и кварца приведены в табл. 26 и на рис. 20 (сплошная линия).

Оценка состава флюида, температуры и давления в условиях равновесия при $p_{общ} = p_{фл.}$ По аналогии с уравнением (80) для реакций декарбонизации имеем:

$$\lg f_{CO_2} = \frac{-\Delta Z_{Т \text{ реакц}} - \Delta V_{Тв} p_{общ}}{2,3026 RT}, \quad (85)$$

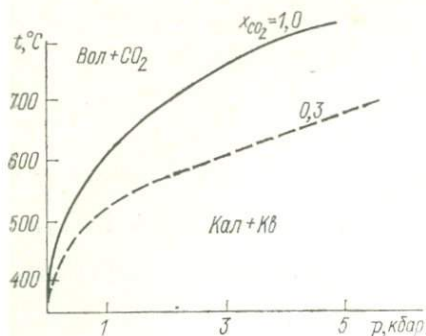
а так как

$$f_{CO_2} = p_{общ} \gamma_{CO_2} x_{CO_2}, \quad (86)$$

то

$$\lg x_{CO_2} = \frac{-\Delta Z_{Т \text{ реакц}} - \Delta V_{Тв} p_{общ}}{2,3026 RT} - \lg p_{общ} \gamma_{CO_2}, \quad (87)$$

где x_{CO_2} — мольная доля CO_2 во флюиде.



26. Равновесные значения температур и давлений для реакции $\text{Kal} + \text{Kb} = \text{Vol} + \text{CO}_2$ при $p_{\text{общ}} = p_{\text{CO}_2}$

°C	300	400	500	600	700	800
p , бар	~2	28	200	1040	2300	4320

20. Линии моновариантного равновесия кальцита, кварца и волластонита ($p_{\text{общ}} = p_{\text{Фл}}$).

27. Пример расчета x_{CO} во флюиде состава $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ при $p_{\text{общ}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2} = 2000$ бар и различных температурах для реакции $\text{Kal} + \text{Kb} = \text{Vol} + \text{CO}_2$

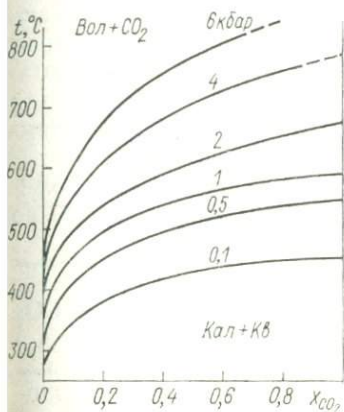
t , °C	T	$-\Delta Z_{T \text{ реакц}}$	$\Delta V_{\text{ТВ}}$	$\Delta V_{\text{ТВ}^p}$	$-\frac{\Delta Z_{T \text{ реакц}}}{-\Delta V_{\text{ТВ}^p}}$	2,3026 RT
300	573	760	-0,4706	941	1 701	2622,58
400	673	4 490	-0,4706	941	5 431	3080,15
500	773	8 140	-0,4706	941	9 081	3537,72
525	798	9 140	-0,4706	941	10 081	3651,64
550	823	10 130	-0,4706	941	11 071	3766,51
575	848	11 120	-0,4743	949	12 069	3880,30
600	873	12 120	-0,4743	949	13 069	3995,30
625	898	12 920	-0,4743	949	13 869	4109,69
650	923	13 730	-0,4743	949	14 679	4224,08
675	948	14 540	-0,4743	949	15 489	4338,47

Продолжение табл.

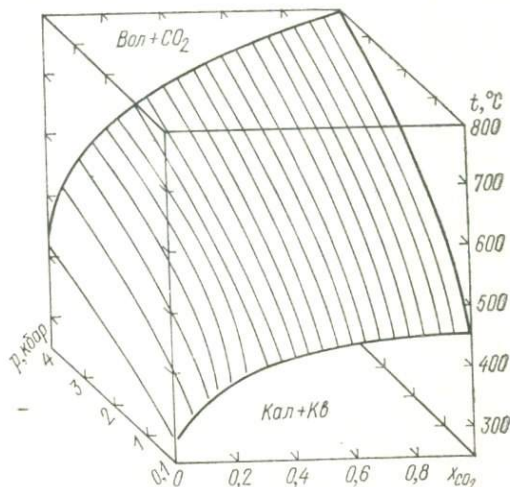
t , °C	$\lg K$	γ_{CO_2}	$p \gamma_{\text{CO}_2}$	$\lg p \gamma_{\text{CO}_2}$	$\lg x_{\text{CO}_2}$	x_{CO_2}
300	0,6486	1,64	3280	3,5159	-2,8672	0,001
400	1,7632	1,86	3720	3,5705	-1,8073	0,016
500	2,5669	1,92	3840	3,5843	-1,0174	0,096
525	2,7607	1,92	3840	3,5843	-0,8283	0,150
550	2,9393	1,925	3850	3,5855	-0,6462	0,226
575	3,1103	1,93	3860	3,5866	-0,4763	0,334
600	3,2711	1,93	3860	3,5866	-0,3155	0,484
625	3,3747	1,93	3860	3,5866	-0,2119	0,614
650	3,4751	1,925	3850	3,5855	-0,1104	0,775
675	3,5701	1,92	3840	3,5843	-0,0142	0,968

Последовательность расчетов по этому уравнению ясна из табл. 27.

На графике в координатах $x_{CO_2}-t$ (рис. 21) показаны моновариантные кривые, которые отвечают условиям равновесия кальцита, кварца и волластонита. В пространственном изображении эти



21. Фазовая диаграмма для кальцита, кварца и волластонита при разных значениях мольной доли CO_2 во флюиде.



22. Пространственная диаграмма условий равновесия для реакции $Кал+Кв=Вол+CO_2$ ($P_{общ}=P_{фл}$).

же зависимости представлены на рис. 22. Для разметки полей устойчивости минералов воспользуемся приведенным в § 15 правилом, согласно которому с повышением мольной доли CO_2 во флюиде (увеличение парциального давления CO_2) расширяется поле устойчивости карбонатов (в нашем случае кальцита). Следовательно, ниже кривой располагаются кальцит и кварц, а выше — волластонит.

Используя этот график, можно оценить условия рассмотренной реакции при постоянной мольной доле CO_2 во флюиде в зависимости от температуры и давления. Для решения этой задачи при требуемом значении мольной доли CO_2 проводим линию параллельно горизонтальной оси. Точки пересечения этой линии с изобарами будут указывать равновесные значения температур и давлений (ср. рис. 17).

Графически зависимость равновесных температур и давлений для мольной доли CO_2 во флюиде, равной 0,3, показана на рис. 20.

Обсудим на основании полученных данных условия образования волластонита при метаморфизме кварцсодержащих известняков. Как следует из рис. 22, с возрастанием общего давления (увеличение глубины погружения породы) температура, при которой может образовываться волластонит, закономерно возрастает. Этим и объясняется тот факт, что даже при очень высоких температурах ассоциация кальцита с волластонитом является устойчивой. Вместе с тем в тех редких случаях, когда флюид разбавляется другими летучими компонентами (например, водой, проникающей из окружающих глинистых пород в тонкие прослои и линзы кварцсодержащих известняков), волластонит может образовываться и при более низких температурах. Так, судя по рис. 21, для 2000 бар уменьшение мольной доли CO_2 с 1,0 до 0,05 снижает температуру образования волластонита с 680 до 450 °С.

Таким образом, условия протекания реакции $\text{Кал} + \text{Кв} = \text{Вол} + \text{CO}_2$ определяются давлением, температурой и мольной CO_2 во флюиде.

17. Реакции типа $\text{A} + n_{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{O} = \text{B} + n_{\text{CO}_2} \text{CO}_2$ (при $n_{\text{H}_2\text{O}} < n_{\text{CO}_2}$)

Оценка равновесных условий при $p_{\text{общ}} \neq p_{\text{фл}}$. Константа равновесия реакций рассматриваемого типа равна

$$K = f_{\text{CO}_2}^{n_{\text{CO}_2}} / f_{\text{H}_2\text{O}}^{n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (88)$$

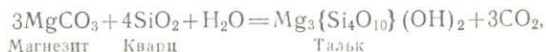
Отсюда

$$\lg f_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CO}_2}} \lg f_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{n_{\text{CO}_2}} \lg K \quad (89)$$

Это уравнение при постоянных давлении и температуре является уравнением прямой линии с одним и тем же углом наклона относительно координат ($\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\lg f_{\text{CO}_2}$).

Таким образом, условия равновесия реакции определяются четырьмя переменными (температурой, давлением, фугитивностями H_2O и CO_2), из которых две являются независимыми.

Пример 36. Оценить условия равновесия для ассоциации минералов магнетит + кварц + тальк, связанных реакцией



в зависимости от фугитивностей H_2O и CO_2 при разных температурах и давлениях.

1. Используя значения ΔZ_T веществ из прил. 1 и 2, рассчитываем изменение изобарного потенциала реакции для разных температур по уравнению (8). Полученные значения приведены в табл. 28.

2. Определяем суммарное изменение объема твердых фаз в ходе реакции по уравнению (26). Исходные данные берем из прил. 1. Расчеты выполняем раздельно для температур выше и ниже 573 °С:

28. Пример расчета уравнения зависимости $\lg f_{CO_2}$ от $\lg f_{H_2O}$ для реакции $3MgH+4Kv+H_2O=Tal+3CO_2$ при различных температурах и давлениях

$t, ^\circ C$	T, K	$-\Delta Z_{T_{реакц}}$	$\Delta V_{ТВ}$	p	$\Delta V_{ТВ}^p$
200	473	10 900	-0,922	4000	-3688
300	573	17 410	-0,922	4000	-3688
350	623	21 940	-0,922	4000	-3688
400	673	26 470	-0,922	4000	-3688
450	723	30 385	-0,922	4000	-3688
500	773	34 420	-0,922	4000	-3688
600	873	41 730	-0,936	4000	-3744
600	873	41 730	-0,936	1000	-936
600	873	41 730	-0,936	2000	-1872
600	873	41 730	-0,936	3000	-2808

Продолжение табл.

$t, ^\circ C$	$-\frac{\Delta Z_{T_{реакц}}}{-\Delta V_{ТВ}^p}$	$2,3026 RT$	$\lg K$	$\lg f_{CO_2} = 0,33 \lg K + 0,33 \lg f_{H_2O}$
200	14 588	2165,00	6,738	$2,246 + 0,33 \lg f_{H_2O}$
300	21 098	2622,58	8,045	$2,682 + 0,33 \lg f_{H_2O}$
350	25 628	2851,36	8,988	$2,996 + 0,33 \lg f_{H_2O}$
400	30 158	3080,15	9,791	$3,263 + 0,33 \lg f_{H_2O}$
450	34 073	3308,94	10,297	$3,432 + 0,33 \lg f_{H_2O}$
500	38 008	3537,72	10,744	$3,581 + 0,33 \lg f_{H_2O}$
600	45 418	3995,30	11,368	$3,790 + 0,33 \lg f_{H_2O}$
600	42 666	3995,30	10,679	$3,560 + 0,33 \lg f_{H_2O}$
600	43 602	3995,30	10,913	$3,638 + 0,33 \lg f_{H_2O}$
600	44 538	3995,30	11,147	$3,716 + 0,33 \lg f_{H_2O}$

а) для $t < 573 ^\circ C$ (в реакции участвует α -кварц) $\Delta V_{ТВ} = 3,2565 - 3 \cdot 0,66965 - 4 \cdot 0,54229 \approx -0,92261$ кал/бар;

б) для $t > 573 ^\circ C$ (в реакции участвует β -кварц) $\Delta V_{ТВ} = 3,2565 - 3 \cdot 0,66965 - 4 \cdot 0,54597 \approx -0,93633$ кал/бар.

3. Находим значения $\lg K$ для требуемых температур и давлений по уравнению (20). Например, для температуры $400 ^\circ C$ и давления 4000 бар имеем:

$$\lg K = \frac{-(-26470) - (-0,922) \cdot 4000}{3080,15} = 9,791.$$

4. Определяем уравнение (89) для каждой температуры и давления. В этой реакции $K = f_{CO_2}^3 / f_{H_2O}$; отсюда

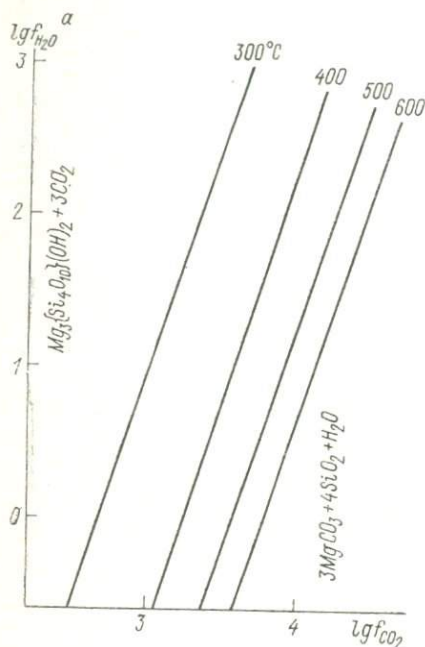
$$\lg f_{CO_2} = 0,33 \lg f_{H_2O} + 0,33 \lg K.$$

Для температуры $400 ^\circ C$ и давления 4000 бар получаем:

$$\lg f_{CO_2} = 0,33 \lg f_{H_2O} + 3,263.$$

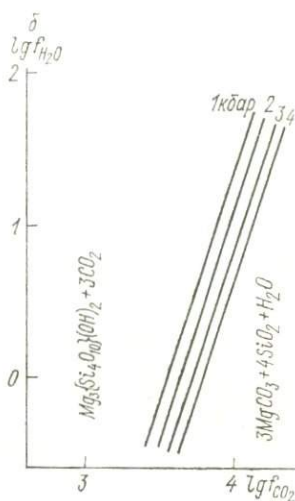
Промежуточные вычисления для разных температур и давлений располагаем в виде табл. 28.

5. По данным табл. 28 строим графики в координатах $\lg f_{\text{CO}_2} - \lg f_{\text{H}_2\text{O}}$. Как видно из рис. 23, при постоянном давлении с увеличением температуры поле устойчивости талька расширяется, а поле устойчивости магнетита и кварца сокращается. Такое влияние температуры на ход реакции обусловлено тем, что с повышением температуры более устойчивой становится фаза (или совокупность фаз), энтропия которой больше (в нашем случае тальк + 3CO_2).



23. Поля равновесия талька и ассоциации минералов магнетит + кварц в разных условиях ($p_{\text{общ}} \neq p_{\text{фл}}$).

$a - p_{\text{общ}} = 4000$ бар; $b - t = 600$ °C.



При постоянной температуре с повышением давления (рис. 23, б) также расширяется поле устойчивости талька, а поле устойчивости магнетита и кварца уменьшается. Последнее обусловлено тем, что, согласно принципу Ле Шателье, с повышением давления устойчивой будет фаза (или ассоциация фаз), мольный объем которой меньше (в нашем случае это тальк).

Оценка равновесных условий при $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}$. Решая эту задачу, во-первых, отметим, что уравнения (89) являются уравнениями прямой линии. Во-вторых, каждая точка этой линии отвечает одному из трех возможных случаев: $p_{\text{фл}} < p_{\text{общ}}$, $p_{\text{фл}} = p_{\text{общ}}$ и $p_{\text{фл}} > p_{\text{общ}}$.

Наша задача заключается в нахождении на этой прямой точки, для которой соблюдается условие $p_{\text{фл}} = p_{\text{общ}}$.

Поскольку для заданных условий

$$p_{\text{общ}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2} = f_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} + f_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{CO}_2}, \quad (90)$$

то

$$f_{\text{CO}_2} = \gamma_{\text{CO}_2} p_{\text{общ}} - (\gamma_{\text{CO}_2} / \gamma_{\text{H}_2\text{O}}) f_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (91)$$

29. Пример расчета равновесных фугитивностей H_2O и CO_2 для флюида состава H_2O+CO_2 при $t=400^\circ C$ и $p=4000$ бар (для условия $p_{общ} = p_{ф.л.}$)

f_{H_2O}	$\lg f_{H_2O}$	$22,591 f_{H_2O}$	$f_{CO_2} = 19\ 880 - 22,591 f_{H_2O}$	$\lg f_{CO_2}$
1	0	22,591	19 857,4	4,298
10	1	225,91	19 654,1	4,293
100	2	2 259,1	17 620,1	4,246
316,23	2,5	7 143,9	12 736,1	4,105
398,10	2,6	8 993,5	10 886,5	4,037
501,19	2,7	11 322,4	8 558,0	3,932
630,96	2,8	14 254,0	5 626,2	3,756
794,33	2,9	17 944,7	1 935,3	3,286
831,76	2,92	18 790,3	1 089,7	3,037
870,96	2,94	19 675,8	204,4	2,310
874,98	2,942	19 766,7	113,3	2,050
879,02	2,944	19 858,0	22,0	1,342

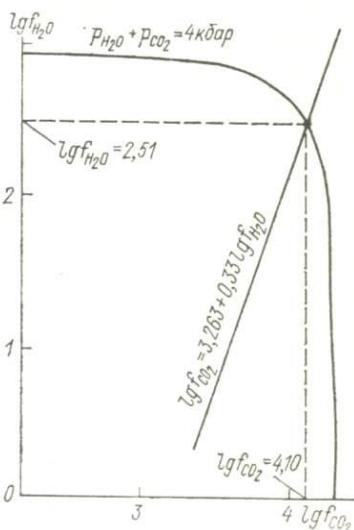
Примечание. В прил. 7 и 8 находим коэффициенты фугитивности H_2O и CO_2 для $t=400^\circ C$ и $p=4000$ бар: $\gamma_{H_2O} = 0,22$; $\gamma_{CO_2} = 4,97$. Подставив эти значения в уравнение (91), получим

$$f_{CO_2} \approx 4,97 \cdot 4000 - (4,97 : 0,22) f_{H_2O} = 19\ 880 - 22,591 f_{H_2O}.$$

Последнее уравнение и использовалось при расчетах.

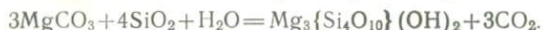
Таким образом, при постоянных температуре и давлении получаем систему из двух уравнений (89) и (91) с двумя неизвестными (f_{CO_2} и f_{H_2O}).

Решим эти уравнения сначала графическим методом. Для этого необходимо выполнить дополнительные расчеты и построения. Используя уравнение (91), построим (для постоянных температуры и давления) график в координатах $\lg f_{CO_2} - \lg f_{H_2O}$. Последовательность расчета координатных точек для температуры $400^\circ C$ и давления 4000 бар приведена в табл. 29. Графически эта зависимость показана на рис. 24 изогнутой линией. Для каждой точки полученной кривой соблюдается условие $p_{общ} = p_{H_2O} + p_{CO_2} = 4000$ бар.



24. Вспомогательный график для оценки равновесных фугитивностей H_2O и CO_2 для реакции $Tал + 3CO_2 = 3Магн + 4Кв + H_2O$ при $t=400^\circ C$.

Пример 37. Найти графическим методом мольную долю CO_2 во флюиде при температуре 400°C и давлении 4000 бар для условия равновесия реакции



1. Наносим на рис. 24 прямую линию для температуры 400°C и давления 4000 бар из табл. 28 (последний столбец, четвертая строка). Координаты точки пересечения линий дают графическое решение задачи.

Так, из рис. 24 имеем: $\lg f_{\text{H}_2\text{O}} = 2,51$. Отсюда $f_{\text{H}_2\text{O}} = 323$, и $p_{\text{H}_2\text{O}} = f_{\text{H}_2\text{O}}/\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 323 : 0,22 = 1470$; соответственно $\lg f_{\text{CO}_2} = 4,10$ и $f_{\text{CO}_2} = 12589$, а $p_{\text{CO}_2} = 12589 : 4,97 = 2533$.

2. Рассчитываем теперь мольную долю CO_2 в равновесном флюиде:

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}} = \frac{2533}{1470 + 2533} = 0,634.$$

Если нет заранее построенных аналогичных диаграмм, то можно решить задачу другим путем.

Поскольку

$$f_i = \gamma_i p_i \text{ и } p_i = x_i p_{\text{общ}}, \quad (92)$$

то, учитывая, что $x_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - x_{\text{CO}_2}$, получаем:

$$f_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2} p_{\text{общ}} \gamma_{\text{CO}_2}; \quad (93)$$

$$f_{\text{H}_2\text{O}} = (1 - x_{\text{CO}_2}) p_{\text{общ}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \quad (94)$$

Подставляя эти выражения в уравнение (89) и проводя соответствующие перегруппировки, получаем уравнение с одним неизвестным — мольной долей CO_2 во флюиде:

$$\begin{aligned} \lg x_{\text{CO}_2} - \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CO}_2}} \lg(1 - x_{\text{CO}_2}) + \lg p_{\text{общ}} \gamma_{\text{CO}_2} - \\ - \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CO}_2}} \lg p_{\text{общ}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} K = 0. \end{aligned} \quad (95)$$

Обозначив:

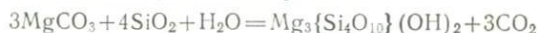
$$\alpha = \lg x_{\text{CO}_2} - \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CO}_2}} \lg(1 - x_{\text{CO}_2}); \quad (96)$$

$$\beta = - \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CO}_2}} \lg K + \lg p_{\text{общ}} \gamma_{\text{CO}_2} - \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CO}_2}} \lg p_{\text{общ}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (97)$$

получаем равенство

$$\alpha + \beta = 0. \quad (98)$$

Пример 38. Для условий равновесия реакции



определить мольную долю CO_2 во флюиде при разных температурах и давлении 4000 бар. Значения константы равновесия реакции K взять из табл. 28.

1. Определяем значения α для рассматриваемой реакции, подставляя в уравнение (96) разные значения x_{CO_2} . Так, например, для $x_{\text{CO}_2} = 0,01$, получаем:

$$\alpha = \lg 0,1 - 0,33 \lg(1-0,1) = -0,985.$$

Расчет значений α для других x_{CO_2} приведен в табл. 30.

2. Находим значения β по уравнению (97) при разных температурах и давлении 4000 бар. Значения γ_{CO_2} и $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ заимствуем из прил. 7 и 8.

Для температуры 300 °С

$$\begin{aligned} \beta &= -0,33 \lg K + \lg p_{\text{общ}} \gamma_{\text{CO}_2} - 0,33 \lg p_{\text{общ}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = \\ &= -2,682 + \lg 5,20 \cdot 4000 - 0,33 \lg 0,09 \cdot 4000 = 0,792. \end{aligned}$$

Вычисленные значения β для других температур приведены в табл. 31.

30. Расчет значений $\alpha = \lg x_{\text{CO}_2} - 0,33 \lg(1-x_{\text{CO}_2})$ для реакции $3\text{Магн}+4\text{Кв}+\text{H}_2\text{O}=\text{Тал}+3\text{CO}_2$

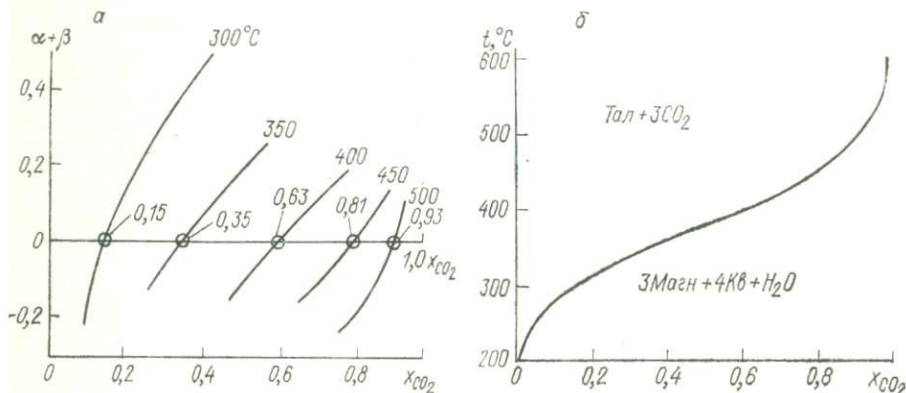
x_{CO_2}	$\lg x_{\text{CO}_2}$	$\lg(1-x_{\text{CO}_2})$	$0,33 \lg(1-x_{\text{CO}_2})$	α
0,001	-3,00	-0,0004	-0,0001	-2,9999
0,01	-2,00	-0,004	-0,001	-1,999
0,1	-1,00	-0,046	-0,015	-0,985
0,2	-0,699	-0,097	-0,032	-0,667
0,3	-0,523	-0,155	-0,051	-0,472
0,4	-0,398	-0,222	-0,073	-0,325
0,5	-0,301	-0,301	-0,099	-0,202
0,6	-0,222	-0,398	-0,131	-0,091
0,7	-0,155	-0,523	-0,173	0,018
0,8	-0,097	-0,699	-0,231	0,134
0,9	-0,046	-1,00	-0,330	0,284
0,95	-0,022	-1,301	-0,429	0,407
0,99	-0,004	-2,00	-0,660	0,656
0,999	-0,0004	-3,00	-0,999	0,999

31. Пример расчета суммы $\alpha+\beta$ для реакции $3\text{Магн}+4\text{Кв}+\text{H}_2\text{O}=\text{Тал}+3\text{CO}_2$

x_{CO_2}	α	Температура, °С (β)						
		200 (1,426)	300 (0,792)	350 (0,390)	400 (0,067)	450 (-0,158)	500 (-0,361)	600 (-0,654)
0,001	-2,999	-1,573	—	—	—	—	—	—
0,01	-1,999	-0,533	-1,207	—	—	—	—	—
0,1	-0,985	0,441	-0,193	—	—	—	—	—
0,2	-0,667	—	0,125	-0,277	—	—	—	—
0,3	-0,472	—	0,320	-0,082	—	—	—	—
0,4	-0,325	—	0,467	0,065	—	—	—	—
0,5	-0,202	—	—	0,188	-0,135	—	—	—
0,6	-0,091	—	—	0,299	-0,024	—	—	—
0,7	0,018	—	—	—	0,085	-0,140	—	—
0,8	0,134	—	—	—	0,201	-0,024	-0,227	—
0,9	0,284	—	—	—	—	0,126	-0,077	—
0,95	0,407	—	—	—	—	0,249	0,046	-0,247
0,99	0,656	—	—	—	—	—	0,295	0,002

3. Определяем алгебраическую сумму $\alpha + \beta$ при разных значениях x_{CO_2} для рассматриваемых температур. В целях удобства сводим вычисления в табл. 31.

4. Находим, при каких значениях x_{CO_2} сумма $\alpha + \beta = 0$. Эту задачу лучше решить графически. Для этого сначала отложим на миллиметровой бумаге по горизонтальной оси значения от 0 до 1, а по вертикальной — значения суммы $\alpha + \beta$ (рис. 25, а). Затем на этом графике по данным табл. 31 проводим для



25. Оценка условий равновесия реакции $\text{Тал} + 3\text{CO}_2 = 3\text{Магн} + 4\text{Кв} + \text{H}_2\text{O}$. а — определение равновесных значений x_{CO_2} ; б — поля равновесия талька и ассоциации минералов магнетит+кварц в разных условиях ($p_{\text{общ}} = p_{\text{Фл}} = 4000$ бар).

каждой температуры линии зависимости $\alpha + \beta$ от x_{CO_2} . Пересечение каждой линии с горизонтальной осью дает искомое значение x_{CO_2} . По ним строим кривую в координатах $t - x_{\text{CO}_2}$ (рис. 25, б).

При разметке полей устойчивости минералов, как обычно, руководствуемся правилом Ле Шателье: чем больше мольная доля CO_2 во флюиде, тем сильнее реакция сдвигается в сторону образования магнетита и кварца. Значит, поле магнетита и кварца располагается правее от линии моновариантного равновесия, а поле талька — левее.

18. Реакции типа $\text{A} + n_{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{O} = \text{B} + n_{\text{CO}_2} \text{CO}_2$ (при $n_{\text{H}_2\text{O}} \geq n_{\text{CO}_2}$)

Методы расчета условий равновесия реакций этого типа аналогичны приведенным в § 17. Разница же между этими реакциями заключается во влиянии температуры на условия их протекания. Так, при $n_{\text{H}_2\text{O}} < n_{\text{CO}_2}$ с повышением температуры реакция сдвигается вправо, а при $n_{\text{H}_2\text{O}} \geq n_{\text{CO}_2}$ — влево.

Оценка равновесных условий при $p_{\text{общ}} \neq p_{\text{Фл}}$.

Пример 39. Определить поля устойчивости на диаграмме $\lg f_{\text{CO}_2} - \lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ цоизита и ассоциации минералов кальцит+анортит, связанных реакцией



Расчеты провести для разных температур и давлений.

32. Расчет уравнений зависимости $\lg f_{CO_2}$ от $\lg f_{H_2O}$ для реакции $Kал+3An+H_2O=2Цо+CO_2$ для различных температур и давлений

$t, ^\circ C$	T, K	$\Delta Z_{T \text{ реакц}}$	p	$\Delta V_{Tb, p}$	$-\frac{\Delta Z_{T \text{ реакц}}}{\Delta V_{Tb, p}}$	$2,303 RT$	$\lg K$	$\lg f_{CO_2} = \lg K - \lg f_{H_2O}$
100	373	-2300	2000	-3168	5468	1707,43	3,202	$3,202 + \lg f_{H_2O}$
150	323	-1550	2000	-3168	4718	1936,22	2,437	$2,437 + \lg f_{H_2O}$
200	473	-1090	2000	-3168	4258	2165,00	1,967	$1,967 + \lg f_{H_2O}$
250	523	-440	2000	-3168	3608	2393,79	1,507	$1,507 + \lg f_{H_2O}$
300	573	20	2000	-3168	3148	2622,58	1,200	$1,200 + \lg f_{H_2O}$
400	673	1110	2000	-3168	2058	3080,15	0,668	$0,668 + \lg f_{H_2O}$
500	773	2180	2000	-3168	988	3537,72	0,279	$0,279 + \lg f_{H_2O}$
600	873	3870	2000	-3168	-702	3995,30	-0,175	$-0,175 + \lg f_{H_2O}$
700	973	4500	2000	-3168	-1332	4452,87	-0,259	$-0,259 + \lg f_{H_2O}$
400	673	1110	1000	-1584	474	3080,15	0,154	$0,154 + \lg f_{H_2O}$
400	673	1110	3000	-4752	3642	3079,15	1,182	$1,182 + \lg f_{H_2O}$
400	673	1110	4000	-6336	5226	3079,15	1,697	$1,697 + \lg f_{H_2O}$

Примечание. $\Delta V_{Tb} = -1,5837$ кал/бар.

1. По уравнению (17) определяем изменение изобарного потенциала в ходе реакции при разных температурах и давлении 1 бар. Исходные данные берем из прил. 1 и 2. Вычисленные значения $\Delta Z_{T \text{ реакц}}$ приведены в табл. 32.

2. Находим изменение суммарного объема твердых фаз в ходе реакции по уравнению (26):

$$\Delta V_{Tb} = 2 \cdot 3,263 - 0,8827 - 3 \cdot 2,409 = -1,584 \text{ кал/бар.}$$

3. Рассчитываем уравнения зависимости $\lg f_{CO_2}$ от $\lg f_{H_2O}$ для разных температур и давлений. Для этой реакции $K = f_{CO_2} / f_{H_2O}$; отсюда

$$\lg f_{CO_2} = \lg K + \lg f_{H_2O}.$$

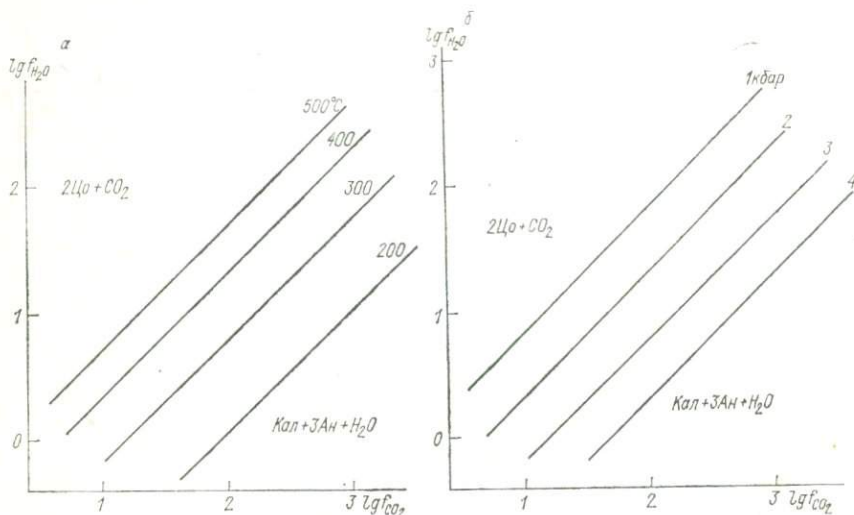
Значения $\lg K$ находим по уравнению (80). Пример расчета этих уравнений приведен в табл. 32.

4. Строим график в координатах $\lg f_{CO_2} - \lg f_{H_2O}$ (рис. 26). Наклон каждой линии определяется по соотношению стехиометрических коэффициентов при H_2O и CO_2 : тангенс угла наклона линии равен n_{H_2O} / n_{CO_2} . Каждая точка на линии отвечает равновесному сосуществованию кальцита, анортита и цоизита при строго фиксированных фугитивностях H_2O и CO_2 (при постоянных температуре и давлении).

5. Определяем теперь поля устойчивости минералов на диаграмме. Так, при повышении фугитивности H_2O в системе равновесие сместится (согласно принципу Ле Шателье) в сторону образования цоизита, а при относительном увеличении фугитивности CO_2 — в сторону образования кальцита. Следовательно, поле устойчивости цоизита будет располагаться выше равновесной прямой и соответственно кальцита и анортита — ниже прямой.

Полученные данные показывают (рис. 26, а), что с повышением температуры поле устойчивости кальцита и анортита расширяется, а цоизита — уменьшается.

Влияние давления на ход реакции противоположно воздействию температуры (рис. 26, б). Так, с повышением давления более устойчивыми становятся твердые фазы, суммарный объем которых меньше (в нашем случае объем 2 моль дозита меньше 1 моль кальцита и 3 моль анортита).



26. Линии моновариантного равновесия дозита, кальцита и анортита при разных условиях.

а — $p=2000$ бар; б — $t=400$ °С.

Оценка равновесных условий при $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}$.

Пример 40. Для реакции $\text{Кал} + 3\text{Ан} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Цо} + \text{CO}_2$ определить равновесные мольные доли CO_2 во флюиде и температуры при давлении 2000 бар. Исходные данные берем из табл. 32.

1. Подставляя в уравнение (96) значения стехиометрических коэффициентов, получаем $\alpha = \lg x_{\text{CO}_2} - \lg(1 - x_{\text{CO}_2})$. Рассчитаем теперь значения α при разных мольных долях CO_2 во флюиде. Так, для $x_{\text{CO}_2} = 0,1$ получаем

$$\alpha = \lg 0,1 - \lg(1 - 0,1) = 0,954.$$

Вычисленные значения α для разных x_{CO_2} приведены в табл. 33.

2. Найдём значения β при разных температурах и давлении 2000 бар по уравнению (97). Так, для температуры 100 °С получаем

$$\beta = \lg p_{\text{общ}} \gamma_{\text{CO}_2} - \lg p_{\text{общ}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} - \lg K = \lg 2000 \cdot 0,649 - \lg 2000 \cdot 0,002 - 3,202 = -0,691.$$

Значения β для других температур приведены в табл. 34.

3. Определяем алгебраическую сумму $\alpha + \beta$ для разных температур. Вычисления сведены в табл. 34.

4. Находим, при каких значениях x_{CO_2} сумма $\alpha + \beta = 0$. Как и в примере 39, решим эту задачу графически. Для этого построим график в координатах $x_{\text{CO}_2} - (\alpha + \beta)$ для каждой температуры по данным табл. 34. Пересечение линий

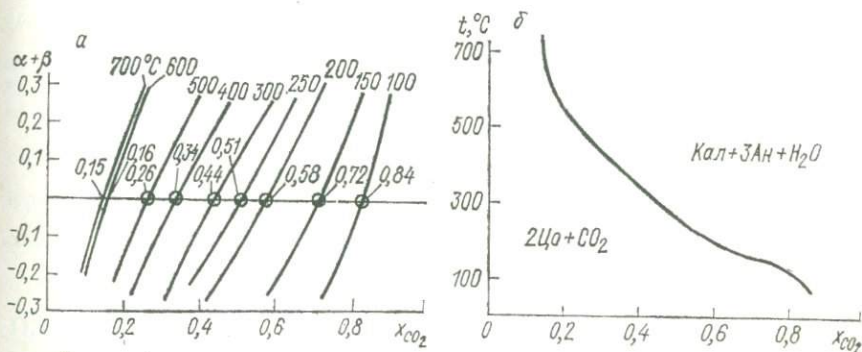
33. Расчет α для реакции $CaCO_3 + 3CaHCO_3 + H_2O = 2CaO + CO_2$

x_{CO_2}	$\lg x_{CO_2}$	$\lg (1-x_{CO_2})$	$\alpha = \lg x_{CO_2} - \lg (1-x_{CO_2})$
0,01	-2,00	-0,004	-1,996
0,1	-1,00	-0,046	-0,954
0,2	-0,699	-0,097	-0,602
0,3	-0,523	-0,155	-0,368
0,4	-0,398	-0,222	-0,176
0,5	-0,301	-0,301	0
0,6	-0,222	-0,398	0,176
0,7	-0,155	-0,523	0,368
0,8	-0,097	-0,699	0,602
0,9	-0,046	-1,00	0,954
0,95	-0,022	-1,301	1,279
0,99	-0,004	-2,00	1,996

с горизонтальной осью даст искомые значения мольной доли CO_2 во флюиде (рис. 27, а).

На основании полученных данных строим диаграмму в координатах $t-x_{CO_2}$, на которой изображена линия моновариантного равновесия кальцита, анортита и цоизита при давлении 2000 бар (рис. 27, б).

Для разметки полей воспользуемся принципом Ле Шателье. Согласно ему, правее линии моновариантного равновесия будет располагаться поле устойчивости минералов, содержащих CO_2 , а левее — гидроксилсодержащих минералов (рис. 27, б).



27. Оценка условий равновесия реакции $2CaO + CO_2 = CaCO_3 + 3CaHCO_3 + H_2O$.

а — определение равновесных значений x_{CO_2} ; б — поля устойчивости цоизита и ассоциации кальцит+анортит в разных условиях ($p_{общ} = p_{фл} = 2000$ бар).

34. Расчет суммы $\alpha + \beta$ для оценки равновесных мольных долей CO_2 во флюиде для реакции $\text{Кал} + 3\text{Ан} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Цо} + \text{CO}_2$ для различных температур и $p = 2000$ бар

x_{CO_2}	α	Температура, °C (β)			
		100 (-0,691)	150 (-0,410)	200 (-0,122)	250 (0,021)
0,01	-1,996	—	—	—	—
0,1	-0,954	—	—	—	—
0,2	-0,602	—	—	—	—
0,3	-0,368	—	—	—	-0,347
0,4	-0,176	—	—	-0,298	-0,155
0,5	0	—	-0,410	-0,122	0,021
0,6	0,176	-0,515	-0,234	0,054	0,197
0,7	0,368	-0,323	-0,042	0,246	0,389
0,8	0,602	-0,089	0,192	0,480	—
0,9	0,954	0,263	0,544	—	—
0,95	1,279	0,588	0,869	—	—
0,99	1,996	1,305	1,586	—	—

Продолжение табл.

x_{CO_2}	Температура, °C (β)				
	300 (0,101)	400 (0,294)	500 (0,449)	600 (0,743)	700 (0,756)
0,01	—	—	-1,547	-1,253	-1,240
0,1	—	-0,660	-0,505	-0,211	-0,198
0,2	-0,501	-0,308	-0,154	0,141	0,154
0,3	-0,267	-0,074	0,081	0,375	0,388
0,4	-0,073	0,118	0,273	0,567	0,580
0,5	0,101	0,294	0,449	—	—
0,6	0,277	—	—	—	—
0,7	—	—	—	—	—
0,8	—	—	—	—	—
0,9	—	—	—	—	—
0,95	—	—	—	—	—
0,99	—	—	—	—	—

19. Реакции типа $\text{A} = \text{B} + n_{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{O} + n_{\text{CO}_2} \text{CO}_2$

Оценка равновесных условий при $p_{\text{общ}} \neq p_{\text{фл}}$. Для рассматриваемого типа реакций константа равновесия равна

$$K = f_{\text{H}_2\text{O}}^{n_{\text{H}_2\text{O}}} f_{\text{CO}_2}^{n_{\text{CO}_2}} \quad (99)$$

Отсюда

$$\lg f_{CO_2} = \frac{1}{n_{CO_2}} \lg K - \frac{n_{H_2O}}{n_{CO_2}} \lg f_{H_2O}. \quad (100)$$

Как и в предыдущих случаях (§ 17, 18), это уравнение при постоянных давлении и температуре представляет прямую линию, однако зависимость между фугитивностями H_2O и CO_2 обратно пропорциональная.

Пример 41. Для реакции



определить зависимость константы равновесия от температуры и давления.

1. Рассчитываем значения изобарного потенциала реакции по уравнению (17). Исходные данные заимствуем из прил. 1, 2. Результаты расчетов приведены в табл. 35.

2. Определяем изменение суммарного объема твердых фаз в ходе реакции по уравнению (26):

$$\begin{aligned} \Delta V_{T,P} &= 11 \cdot 1,58 + 2 \cdot 1,0465 - (3 \cdot 6,523 + 5 \cdot 0,8827) = -4,5097 \text{ кал/бар} \approx \\ &\approx -4,510 \text{ кал/бар.} \end{aligned}$$

3. Находим значения $\lg K$ по уравнению (80). Так, для температуры $600^\circ C$ и давления 2000 бар

$$\lg K = \frac{-(-98970) - (-4,510) \cdot 2000}{3995,30} = 27,029.$$

Ход и результаты расчетов сведены в табл. 35. Графически зависимость $\lg K$ реакции от температуры при разных давлениях показана на рис. 28. Этот график можно использовать для оценки значений константы равновесия реакции при разных температурах.

Пример 42. Оценить устойчивость ассоциации минералов тремолит+кальцит+диопсид+форстерит от фугитивностей H_2O и CO_2 , температуры и давления при условии, что реакция между этими минералами протекает по схеме $3Tr + 5Kal = 11Di + 2Fo + 5CO_2 + 3H_2O$.

1. Проводим предварительные вычисления (см. пример 36), результаты которых сведены в табл. 35.

2. Определяем уравнения зависимости фугитивности CO_2 от фугитивности H_2O при постоянных температуре и давлении по уравнению (100):

$$\lg f_{CO_2} = 0,2 \lg K - 0,6 \lg f_{H_2O}.$$

Рассчитанные уравнения приведены в табл. 35.

3. Наносим полученные уравнения на график в координатах $\lg f_{CO_2} - \lg f_{H_2O}$ (рис. 29). Из этого графика видно, что с увеличением фугитивностей обеих составляющих газовой смеси более устойчивой становится ассоциация тремолит+кальцит. С повышением температуры расширяется поле устойчивости диопсида и форстерита, в равновесии с которыми находится газовая фаза (см. примеры 36, 39).

Влияние давления на ход реакции иллюстрирует рис. 29, б, из которого следует, что с повышением давления более устойчивой становится также ассоциация диопсида и форстерита, что объясняется принципом Ле Шателье.

35. Расчет уравнения зависимости $\lg f_{\text{CO}_2}$ от $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ для реакции
 $3\text{Тр}+5\text{Кал}=11\text{Ди}+2\text{Фо}+5\text{CO}_2+3\text{H}_2\text{O}$ при различных t и p

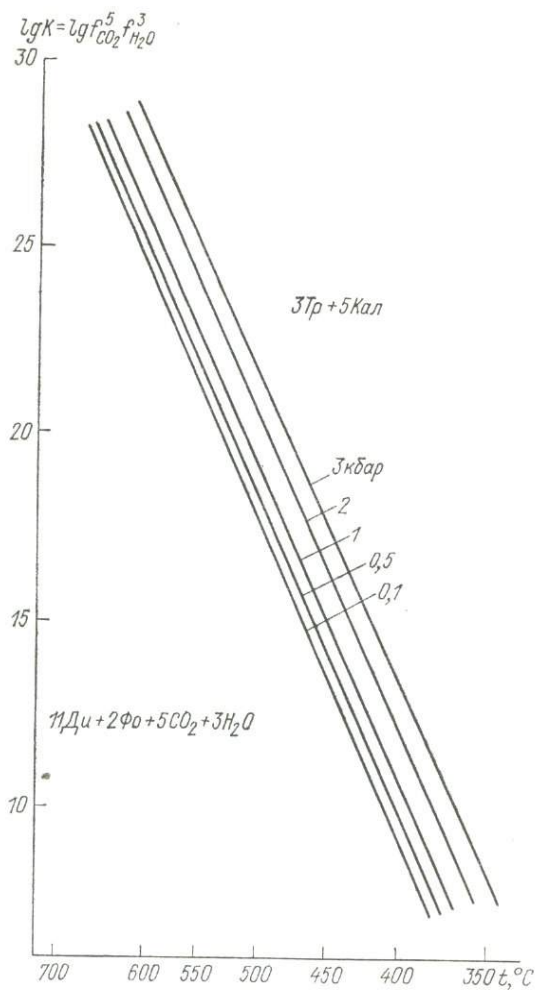
$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\Delta Z_{T \text{ реакц}}$	p	$\Delta V_{\text{ТВ}} p$	$-\Delta Z_{T \text{ реакц}} - \Delta V_{\text{ТВ}} p$
400	673	-27 870	1000	-4 510	32 380
500	773	-63 580	1000	-4 510	68 095
525	798	-72 430	1000	-4 510	76 945
550	823	-81 280	1000	-4 510	85 795
400	673	-27 890	2000	-9 020	36 910
500	773	-63 580	2000	-9 020	72 600
550	823	-81 280	2000	-9 020	90 300
575	848	-90 130	2000	-9 020	99 150
600	873	-98 970	2000	-9 020	107 990
400	673	-27 870	3000	-13 530	41 400
500	773	-63 580	3000	-13 530	77 110
525	798	-72 430	3000	-13 530	85 960
550	823	-81 280	3000	-13 530	94 810
575	848	-90 130	3000	-13 530	103 660
600	873	-98 970	3000	-13 530	112 510

Продолжение табл.

$t, ^\circ\text{C}$	$2,3026 RT$	$\lg K$	$\lg f_{\text{CO}_2} = 0,201 \lg K - 0,6 \lg f_{\text{H}_2\text{O}}$
400	3080,15	10,503	2,100-0,6 lg $f_{\text{H}_2\text{O}}$
500	3537,72	19,247	3,849-0,6 lg $f_{\text{H}_2\text{O}}$
525	3651,64	21,070	4,214-0,6 lg $f_{\text{H}_2\text{O}}$
550	3766,51	22,777	4,555-0,6 lg $f_{\text{H}_2\text{O}}$
400	3080,15	11,983	2,397-0,6 lg $f_{\text{H}_2\text{O}}$
500	3537,72	20,522	4,104-0,6 lg $f_{\text{H}_2\text{O}}$
550	3766,51	23,974	4,795-0,6 lg $f_{\text{H}_2\text{O}}$
575	3880,90	25,548	5,110-0,6 lg $f_{\text{H}_2\text{O}}$
600	3995,30	27,029	5,406-0,6 lg $f_{\text{H}_2\text{O}}$
400	3080,15	13,441	2,688-0,6 lg $f_{\text{H}_2\text{O}}$
500	3537,72	21,796	4,359-0,6 lg $f_{\text{H}_2\text{O}}$
525	3651,64	23,540	4,708-0,6 lg $f_{\text{H}_2\text{O}}$
550	3766,51	25,172	5,034-0,6 lg $f_{\text{H}_2\text{O}}$
575	3880,90	26,710	5,342-0,6 lg $f_{\text{H}_2\text{O}}$
600	3995,30	28,161	5,632-0,6 lg $f_{\text{H}_2\text{O}}$

Примечание. $\Delta V_{\text{ТВ}} = -4,510$ кал/бар.

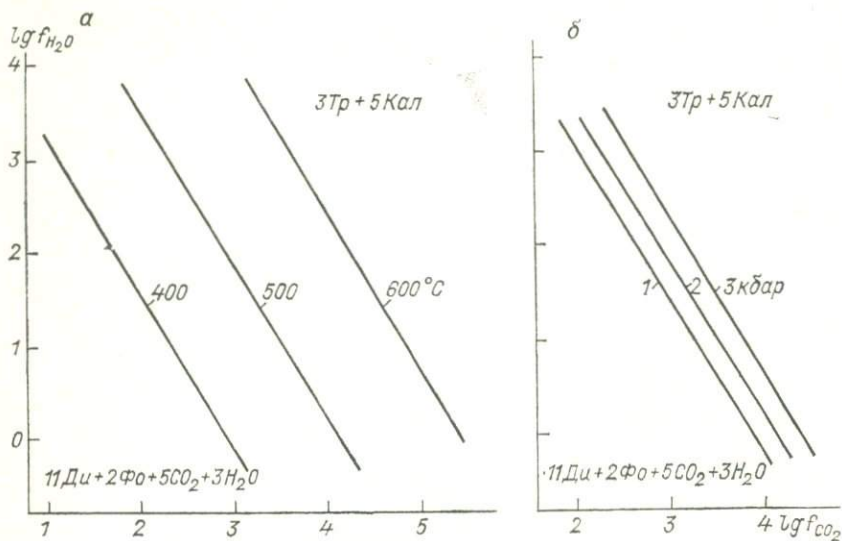
Оценка равновесных условий при $p_{\text{общ}} = p_{\text{Фл}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}$. Приведенные в последнем столбце табл. 35 уравнения показывают, что для реакции образования диопсида и форстерита из тремолита и



28. Зависимость константы равновесия реакции $3\text{Tr} + 5\text{Кал} = 11\text{Ди} + 2\text{Фо} + 5\text{СО}_2 + 3\text{Н}_2\text{О}$ от температуры при разных давлениях.

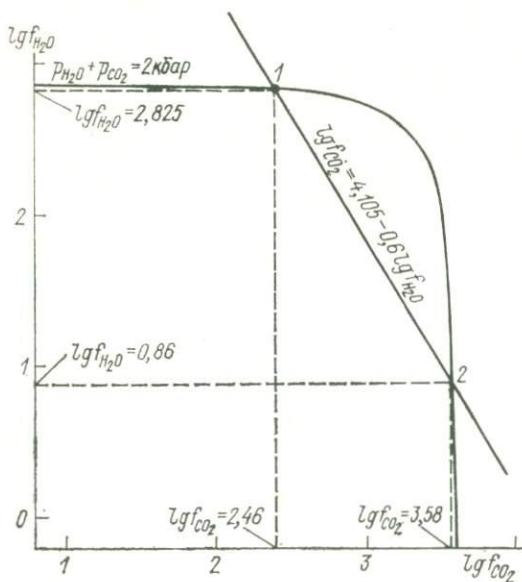
кальцита логарифмы фугитивностей H_2O и CO_2 связаны между собой обратной линейной зависимостью. Как и в предыдущих случаях (§ 17), наша задача заключается в том, чтобы найти на прямых (рис. 30) точку, для которой $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}}$.

Пример 43. Определить мольную долю CO_2 во флюиде для условий равновесия ассоциации минералов тремолит + кальцит + диопсид + форстерит, связанных реакцией $3\text{Tr} + 5\text{Кал} = 11\text{Ди} + 2\text{Фо} + 5\text{СО}_2 + 3\text{Н}_2\text{О}$ при температуре 500°C и давлении 2000 бар.



29. Линии моновариантного равновесия тремолита, кальцита, диопсида и форстерита при разных температурах (а) и давлениях (б).

$a - p = 2000$ бар; $b - t = 500^\circ C$.



30. Вспомогательный график для оценки равновесных фугитивностей H_2O и CO_2 для реакции $3Tr + 5Cal = 11Di + 2Fo + 5CO_2 + 3H_2O$ при $t = 500^\circ C$.

1. Рассчитываем зависимость f_{CO_2} от f_{H_2O} по уравнению (91) для температуры 500 °С и давления 2000 бар и наносим ее на график в координатах $\lg f_{CO_2} - \lg f_{H_2O}$ (кривая на рис. 30). Пример подобных расчетов приведен в табл. 29.

2. Оцениваем равновесные фугитивности CO_2 и H_2O , при которых равновесны тремолит, кальцит, диопсид и форстерит. Для этого наносим на рис. 30 уравнение, связывающее логарифмы равновесных фугитивностей CO_2 и H_2O для рассматриваемых значений температуры и давления ($\lg f_{CO_2} = 4,105 - 0,6 \lg f_{H_2O}$, см. пример 39 и табл. 29). Точки пересечения двух линий 1, 2 дают графическое решение уравнений (91) и (100).

Для рассматриваемых условий логарифмы равновесных фугитивностей равны (рис. 30):

для точки 1

$$\lg f_{CO_2} = 2,46 \text{ и } f_{CO_2} = 288; \lg f_{H_2O} = 2,825 \text{ и } f_{H_2O} = 668,3;$$

для точки 2

$$\lg f_{CO_2} = 3,58 \text{ и } f_{CO_2} = 3802 \lg f_{H_2O} = 0,86 \text{ и } f_{H_2O} = 7.$$

3. Используя табличные значения γ_{CO_2} и γ_{H_2O} при температуре 500 °С и давлении 2000 бар из прил. 7, 8, находим парциальные давления газов в равновесной газовой смеси: для точки 1

$$p_{CO_2} = 288 : 1,92 = 150; \quad p_{H_2O} = 668,3 : 0,36 = 1851;$$

для точки 2

$$p_{CO_2} = 3802 : 1,92 = 1980; \quad p_{H_2O} = 7 : 0,36 = 20.$$

4. Рассчитываем мольную долю CO_2 (x_{CO_2}) во флюиде состава $H_2O + CO_2$, который находится в равновесии с тремолитом, кальцитом, диопсидом и форстеритом: для точки 1

$$x_{CO_2} = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO_2} + p_{H_2O}} = \frac{150}{150 + 1851} = 0,075;$$

для точки 2

$$x_{CO_2} = \frac{1980}{1980 + 20} = 0,99.$$

Полученные цифры показывают, что при температуре 500 °С и давлении 2000 бар ассоциация минералов тремолит+кальцит+диопсид+форстерит устойчива в равновесии с флюидом, либо сильно обогащенным водой, либо состоящим практически из чистой CO_2 .

Аналогичные результаты можно получить и аналитическим путем, используя приемы, которые были изложены в § 17.

Пример 44. Для реакции образования диопсида и форстерита из ассоциации минералов тремолит+кальцит $3Tr + 5Cal = 11Di + 2Fo + 5CO_2 + 3H_2O$ рассчитать равновесные значения мольной доли CO_2 во флюиде при температурах 400, 500, 525, 550 и 575 °С и давлении 2000 бар. При расчете использовать значения $\lg K$ из табл. 35.

1. Рассчитываем значения α при разных x_{CO_2} . Согласно уравнению (96), для рассматриваемой реакции $\alpha = \lg x_{CO_2} + 0,6 \lg (1 - x_{CO_2})$. Вычисления располагаем в виде табл. 36.

36. Расчет значений $\alpha = \lg x_{\text{CO}_2} + \lg (1 - x_{\text{CO}_2})$ для реакции
 $3\text{Tr} + 5\text{Кал} = 11\text{Ди} + 2\text{Фo} + 5\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

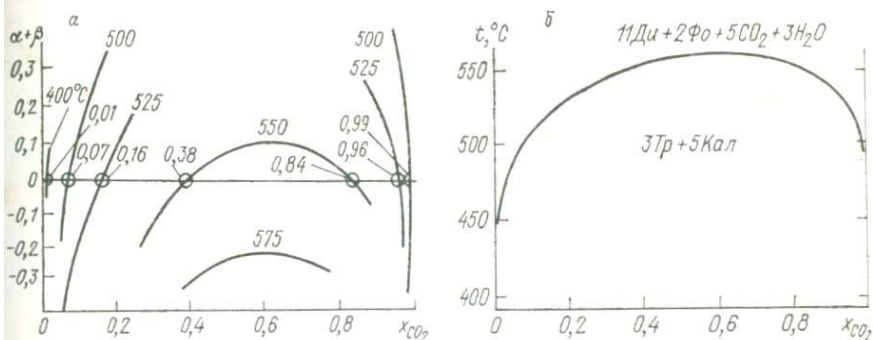
x_{CO_2}	$\lg x_{\text{CO}_2}$	$\lg (1 - x_{\text{CO}_2})$	$0,6 \lg (1 - x_{\text{CO}_2})$	
0,001	-3,00	-0,0004	-0,0002	-3,0002
0,01	-2,00	-0,004	-0,002	-2,002
0,1	-1,00	-0,046	-0,028	-1,028
0,2	-0,699	-0,097	-0,058	-0,757
0,3	-0,523	-0,155	-0,093	-0,678
0,4	-0,398	-0,222	-0,133	-0,531
0,5	-0,301	-0,301	-0,181	-0,482
0,6	-0,222	-0,398	-0,239	-0,461
0,7	-0,155	-0,523	-0,314	-0,469
0,8	-0,097	-0,699	-0,419	-0,516
0,9	-0,046	-1,00	-0,6	-0,646
0,95	-0,022	-1,301	-0,781	-0,803
0,99	-0,004	-2,00	-1,20	-1,204
0,999	-0,0004	-3,00	-1,80	-1,8004

2. Оцениваем значения β при разных температурах и давлении 2000 бар по уравнению (97). Значения $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ и γ_{CO_2} берем из прил. 7, 8. Так, для температуры 400 °C получаем:

$$\begin{aligned} \beta &= -0,20 \lg K + \lg p_{\text{общ}} \gamma_{\text{CO}_2} + 0,6 \lg p_{\text{общ}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = \\ &= -2,397 + \lg 2000 \cdot 1,86 + 0,6 \lg 2000 \cdot 0,20 = 2,737. \end{aligned}$$

37. Расчет суммы $\alpha + \beta$ для реакции $3\text{Tr} + 5\text{Кал} = 11\text{Ди} + 2\text{Фo} + 5\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах и x_{CO_2} ($p_{\text{общ}} = 2000$ бар)

x_{CO_2}	α	Температура, °C (β)				
		400 (2,737)	500 (1,195)	525 (0,867)	550 (0,559)	575 (0,263)
0,001	-3,00	-0,263	—	—	—	—
0,01	-2,002	0,735	-0,807	—	—	—
0,05	-1,314	1,423	-0,119	-0,447	—	—
0,1	-1,028	—	0,167	-0,161	—	—
0,2	-0,757	—	0,438	0,110	—	—
0,3	-0,678	—	0,517	0,189	-0,119	-0,410
0,4	-0,531	—	—	0,336	0,028	-0,263
0,5	-0,482	—	—	0,385	0,077	-0,214
0,6	-0,461	—	—	0,406	0,098	-0,193
0,7	-0,469	—	—	0,398	0,090	-0,201
0,8	-0,516	—	0,679	0,351	0,043	-0,248
0,9	-0,646	—	0,549	0,221	-0,087	-0,378
0,95	-0,803	—	0,392	0,064	—	—
0,99	-1,204	1,533	-0,009	-0,337	—	—
0,999	-1,800	0,937	-0,605	—	—	—

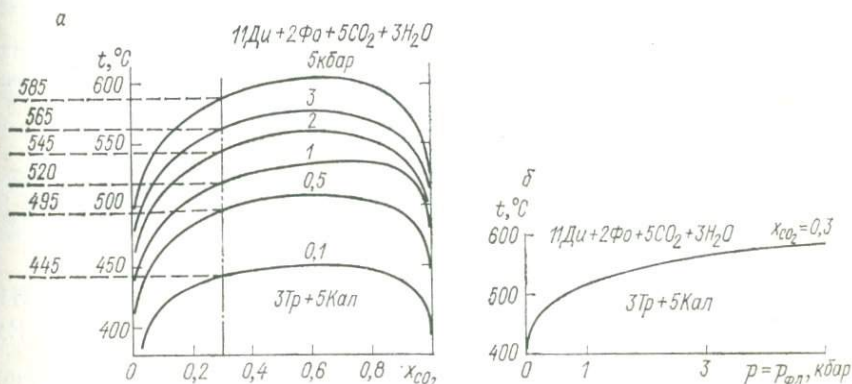


31. Оценка условий равновесия реакции $3Tr + 5Cal = 11Di + 2Ph + 5CO_2 + 3H_2O$.
 а — определение равновесных значений x_{CO_2} ; б — поля устойчивости тремолита, кальцита, диопсида и форстерита в разных условиях ($p_{общ} = p_{фл} = 2000$ бар).

Расчитанные аналогичным образом значения β для других температур приведены в табл. 37.

3. Вычисляем алгебраическую сумму $\alpha + \beta$ для разных значений мольной доли CO_2 во флюиде. Вычисления удобно свести в табл. 37.

Находим значения x_{CO_2} , при которых справедливо равенство $\alpha + \beta = 0$. Для этого на миллиметровой бумаге строим график в координатах $x_{CO_2} - (\alpha + \beta)$ (§ 17). Пересечение линии зависимости $\alpha + \beta$ от x_{CO_2} с горизонтальной осью дает значения мольной доли CO_2 во флюиде, при которых $\alpha + \beta = 0$. Оценка равновесных значений x_{CO_2} этим методом для разных температур и давления 2000 бар приведена на рис. 31. Аналогичным способом были рассчитаны равновесные значения x_{CO_2} и для других давлений. Линии моновариантного равновесия тремолита, кальцита, диопсида и форстерита приведены на диаграмме в координатах $t - x$; 0 (рис. 32, а, сплошные линии). Эти же данные можно пред-

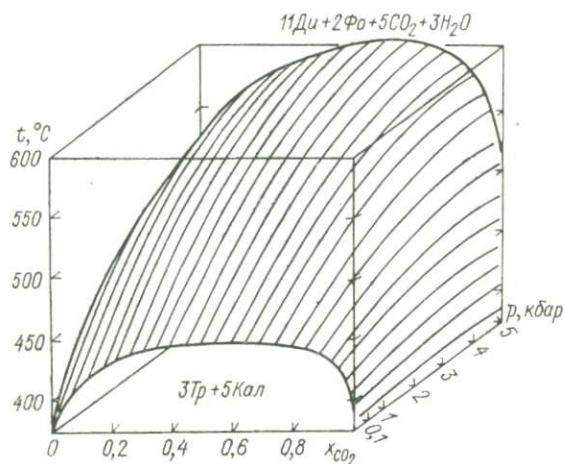


32. Определение равновесных температур и давлений для реакции $3Tr + 5Cal = 11Di + 2Ph + 5CO_2 + 3H_2O$ при $x_{CO_2} = 0,3$ ($p_{общ} = p_{фл}$).

а — оценка равновесных температур и давлений графическим методом; б — кривая равновесия тремолита, кальцита, диопсида и форстерита при $x_{CO_2} = 0,3$.

ставить в виде пространственной диаграммы, координатными осями которой являются температура, давление и мольная доля CO_2 во флюиде (рис. 33).

Разметим теперь поля устойчивости минералов на полученных диаграммах. Поскольку в реакциях, протекающих с участием флюидов, основной вклад в суммарную энтропию вносит газовая фаза, то с повышением температуры (верхнее поле диаграммы) устойчивой будет ассоциация диопсида с форстеритом, при образовании которой выделяется 5 моль CO_2 и 3 моль H_2O . Ниже кривой располагается поле устойчивости тремолита и кальцита.



33. Пространственная диаграмма условий равновесия для реакции $3\text{Tr} + 5\text{Cal} = 11\text{Ди} + 2\text{Фо} + 5\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ при $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}}$.

Используя полученные данные, можно оценить также зависимость устойчивости ассоциации минералов тремолит+кальцит+диопсид+форстерит от температуры и давления при постоянной мольной доле CO_2 во флюиде.

Для решения этой задачи воспользуемся диаграммой $t-x_{\text{CO}_2}$, приведенной на рис. 32, а. При выбранном значении x_{CO_2} (например, 0,3) проведем линию, параллельную вертикальной оси. Из точек пересечения этой прямой с изобарами опустим перпендикуляры на вертикальную ось. Точки пересечения с вертикальной осью дают искомые значения равновесных температур (рис. 32, а). По полученным равновесным значениям температуры и давления строим кривую, отражающую устойчивость рассматриваемых минералов в зависимости от температуры и давления при мольной доле CO_2 во флюиде, равной 0,3 (рис. 32, б).

VII. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

В ходе реакций гидротермального минералообразования степени окисления элементов,* входящих в состав исходных и конечных

* Под степенью окисления элемента понимают условную величину, которая показывает заряд атома в соединении при условии, что заряд атома водорода равен $1+$, а атома кислорода $2-$, т. е. что все связи в соединении ионные.

веществ, могут либо оставаться постоянными, либо изменяться. В зависимости от этого химические реакции можно разделить на две группы: обменные и электрохимические. Последние осуществляются за счет перераспределения электронов между атомами реагентов, что проявляется в изменении степени окисления элементов.

По механизму образования можно выделить два типа реакций гидротермального минералообразования: секреторные, когда отложение вещества происходит непосредственно из раствора в открытых полостях, и конкреционные (метасоматические), когда при воздействии химически активного раствора происходит замещение одних минералов другими.

20. Обменные реакции гидротермального минералообразования

Реакции секреторного минералообразования. В общем виде реакции выделения минералов из гидротермальных растворов в открытых полостях можно представить уравнением



Константа равновесия этой реакции имеет вид

$$K = 1 / (a_A^{n+} a_B^{m-}), \quad (101)$$

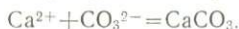
где a_A^{n+} и a_B^{m-} — активности ионов в растворе.

Константа равновесия связана с изменением изобарного потенциала реакции равенством

$$\Delta Z_{T \text{ реакц}} = -RT \ln K, \quad (102)$$

используя которое можно рассчитать значения константы равновесия реакции по изменению ее изобарного потенциала.

Пример 45. Рассчитать равновесные активности ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} для реакции выделения кальцита из гидротермального раствора



Расчеты провести для разных температур.

1. Определяем изобарный потенциал реакции по уравнению (17), используя прил. 1 (для кальцита) и 13 (для ионов). Так, для температуры 300 °C получаем

$$\Delta Z_{473 \text{ реакц}} = -277\,930 - (-135\,720 - 105\,450) = -36\,760 \text{ кал.}$$

Результаты вычислений приведены в табл. 38.

2. По уравнению (19) рассчитываем константы равновесия реакции. Для температуры 300 °C

$$\lg K = -(-36\,760) : 2622,58 = 14,02.$$

Отсюда уравнение зависимости активности CO_3^{2-} от активности Ca^{2+} в растворе, находящемся в равновесии с кальцитом при температуре 300 °C, имеет вид

$$\lg a_{\text{CO}_3^{2-}} = -14,02 - \lg a_{\text{Ca}^{2+}}. \quad (103)$$

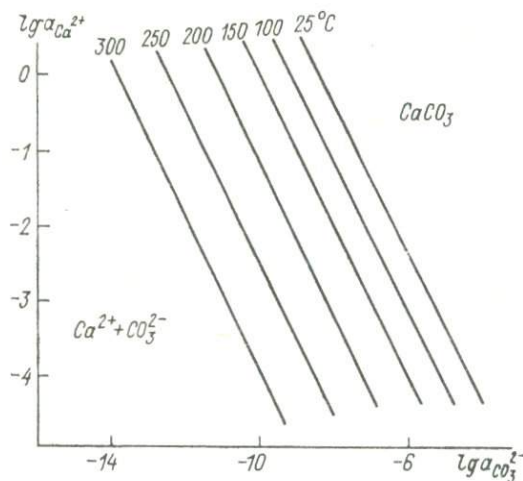
38. Расчет уравнений зависимости $\lg a_{\text{CO}_3^{2-}}$ от $\lg a_{\text{Ca}^{2+}}$ при различных температурах и давлении 1 бар

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$-\Delta Z T_{\text{реакц}}$	$2,3026 \cdot RT$	$\lg K$	$\lg a_{\text{CO}_3^{2-}} = -\lg K -$ $-\lg a_{\text{Ca}^{2+}}$
25	298	11 580	1364,25	8,49	$-8,49 - \lg a_{\text{Ca}^{2+}}$
100	373	15 870	1707,43	9,30	$-9,30 - \lg a_{\text{Ca}^{2+}}$
150	423	19 670	1936,22	10,16	$-10,16 - \lg a_{\text{Ca}^{2+}}$
200	473	24 450	2165,00	11,30	$-11,30 - \lg a_{\text{Ca}^{2+}}$
250	523	30 160	2393,79	12,60	$-12,60 - \lg a_{\text{Ca}^{2+}}$
300	573	36 760	2622,58	14,02	$-14,02 - \lg a_{\text{Ca}^{2+}}$

Расчет значений $\lg K$ и уравнений типа (103) для разных температур приведен в табл. 38.

3. Наносим полученные уравнения на график в координатах $\lg a_{\text{CO}_3^{2-}}$ — $\lg a_{\text{Ca}^{2+}}$ (рис. 34), из которого следует, что с повышением температуры поле устойчивости кальцита расширяется.

Поскольку концентрация аниона CO_3^{2-} в системе зависит от валовой концентрации угольной кислоты и продуктов ее диссоциации, а также определяется концентрацией протонов в системе (рН



34. Линии моновариантного равновесия кальцита и раствора для разных температур и давления 1 бар.

раствора), то рассмотрим, какова зависимость $a_{\text{CO}_3^{2-}}$ от этих параметров минералообразующей среды.

Валовая концентрация CO_2 в растворе (A_{CO_2}) равна

$$A_{\text{CO}_2} = m_{\text{H}_2\text{CO}_3} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{CO}_3^{2-}}, \quad (104)$$

где $m_{\text{H}_2\text{CO}_3}$, $m_{\text{HCO}_3^-}$, $m_{\text{CO}_3^{2-}}$ — концентрации ионов, моль/дм³.

Активность компонента связана с его концентрацией уравнением

$$a_i = \gamma_i m_i, \quad (105)$$

где γ_i — коэффициент активности иона в растворе.

Подставляя равенство (105) в уравнение (104), получаем

$$A_{\text{CO}_2} = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3}} + \frac{a_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{HCO}_3^-}} + \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}}}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}. \quad (106)$$

Константы диссоциации угольной кислоты в растворе равны:

$$K_I = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \text{ и } K_{II} = \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HCO}_3^-}}. \quad (107)$$

Решая совместно уравнения (106) и (107), получаем

$$A_{\text{CO}_2} = \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}} a_{\text{H}^+}^2}{K_I K_{II} \gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3}} + \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}} a_{\text{H}^+}}{K_{II} \gamma_{\text{HCO}_3^-}} + \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}}}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} = \\ = a_{\text{CO}_3^{2-}} \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} a_{\text{H}^+}^2 + \gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} K_I a_{\text{H}^+} + \gamma_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3} K_I K_{II}}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \gamma_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3} K_I K_{II}}. \quad (108)$$

Заменяв дробь на $1/N$, имеем

$$a_{\text{CO}_3^{2-}} = A_{\text{CO}_2} N \quad (109)$$

или

$$\lg a_{\text{CO}_3^{2-}} = \lg A_{\text{CO}_2} + \lg N, \quad (110)$$

где N зависит только от концентрации протонов в системе, ионной силы раствора и температуры и ее можно рассчитать заранее.

Пример 46. Рассчитать зависимость активности аниона CO_3^{2-} от pH раствора при температуре 200 °C и ионной силе раствора (I), равной 3,0.

1. По оценке С. А. Коренбаума [42] коэффициенты активности ионов при $I=3,0$ и температуре 200 °C равны: $\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3}=1,64$; $\gamma_{\text{HCO}_3^-}=0,51$; $\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}=0,05$. Константы диссоциации угольной кислоты для температуры 200 °C равны [14]: $K_I=10^{-7,13}$; $K_{II}=10^{-10,7}$.

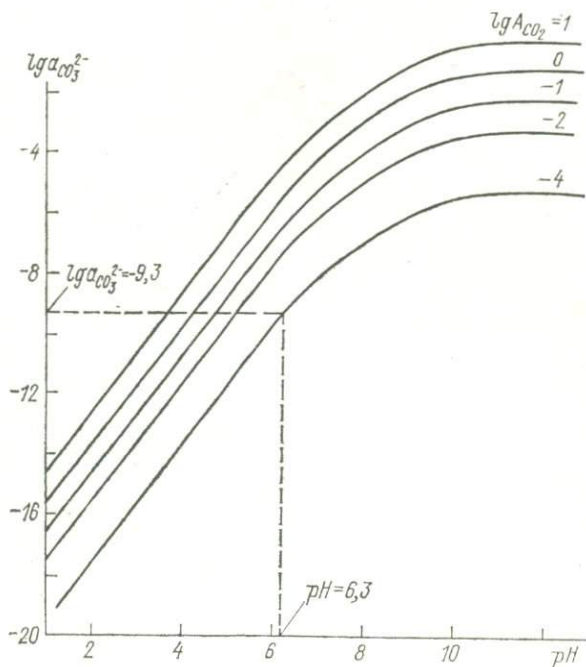
Подставляя эти значения в уравнение (108), получаем

$$N = \frac{0,51 \cdot 0,05 a_{\text{H}^+}^2 + 1,64 \cdot 0,05 \cdot 10^{-7,13} a_{\text{H}^+} + 1,64 \cdot 0,51 \cdot 10^{-10,71} \cdot 10^{-7,13}}{0,05 \cdot 0,51 \cdot 1,64 \cdot 10^{-7,13} \cdot 10^{-10,71}} = \\ = \frac{a_{\text{H}^+}^2 + 10^{-6,63} a_{\text{H}^+} + 10^{-17,92}}{10^{-17,63}}.$$

Вычисленные значения $\lg N$ и $\lg a_{\text{CO}_3^{2-}}$ при разных pH и A_{CO_2} приведены в табл. 39. Графически эта зависимость показана на рис. 35. По кривым на этом

39. Значения $\lg a_{\text{CO}_3^{2-}}$ (знак минус опущен) при различных значениях pH и A_{CO_2} , для $t=200^\circ\text{C}$ и $l=3,0$

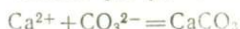
pH	$\lg N$	$\lg A_{\text{CO}_2}$			
		-4	-2	0	1
1	15,6	19,6	17,6	15,6	14,6
2	13,6	17,6	15,6	13,6	12,6
3	11,6	15,6	13,6	11,6	10,6
4	9,6	13,6	11,6	9,6	8,6
5	7,6	11,6	9,6	7,6	6,6
6	5,7	9,7	7,7	5,7	4,7
7	4,2	8,2	6,2	4,2	3,2
8	3,0	7,0	5,0	3,0	2,0
9	2,1	6,1	4,1	2,1	1,1
10	1,5	5,5	3,5	1,5	0,5
11	1,3	5,3	3,3	1,3	0,3
12	1,3	5,3	3,3	1,3	0,3
13	1,3	5,3	3,3	1,3	0,3



35. Зависимость активности аниона CO_3^{2-} от pH раствора при $t=200^\circ\text{C}$ и разных значения A_{CO_2} .

рисунке можно графическим методом определить значения рН раствора, который находится в равновесии с карбонатами.

Пример 47. Определить значение рН равновесного раствора для реакции



при температуре 200 °С, $A_{\text{CO}_3} = 10^{-4}$ и $a_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-2}$.

1. Вычисляем (см. пример 45) или заимствуем из табл. 38 значение $\lg K$ реакции для температуры 200 °С. Оно равно 11,30.

2. Находим логарифм активности аниона $\text{a}_{\text{CO}_3^{2-}}$ по уравнению (101):

$$a_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 : (10^{11,30} \cdot 10^{-2,0}) = 10^{-9,30},$$

отсюда $\lg a_{\text{CO}_3^{2-}} = -9,30$.

3. Определяем значение рН для рассматриваемых условий по рис. 35. Оно равно ~6,3.

С увеличением валовой концентрации угольной кислоты в растворе поле устойчивости кальцита расширяется в область все более кислых растворов (рис. 36).

Конкреционные (метасоматические) реакции.

Этот тип реакций рассмотрим на примере барита и витерита, встречающихся во многих баритовых и барито-витеритовых месторождениях совместно. При детальном изучении барито-витеритовых ассоциаций установлены следующие закономерности: из этих минералов первичным является только барит; в барито-витеритовых рудах часто встречаются псевдоморфозы витерита по бариту; витерит никогда не встречается отдельно от барита. Эти соотношения показывают, что витерит является вторичным минералом и чаще всего образуется в результате метасоматического замещения барита.

Пример 48. Рассчитать равновесные активности анионов SO_4^{2-} и CO_3^{2-} в растворе для реакции



Барит

Витерит

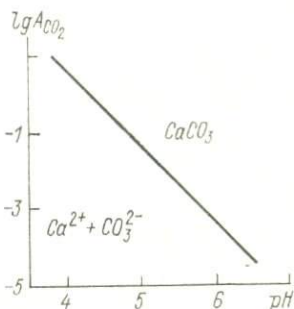
при температурах 25—300 °С.

1. Определяем значения ΔZ_T реакц по уравнению (17). Исходные данные для расчетов берем из прил. 1 (для барита и витерита) и 13 (для ионов). Полученные значения приведены в табл. 40.

2. Оцениваем значения $\lg K$ по уравнению (101). Для этой реакции $K = = a_{\text{SO}_4^{2-}} / a_{\text{CO}_3^{2-}}$. Отсюда $\lg a_{\text{CO}_3^{2-}} = -\lg K + \lg a_{\text{SO}_4^{2-}}$.

Расчет этого уравнения для разных температур приведен в табл. 40.

При условии постоянства основных физико-химических параметров минералообразующей среды (температуры, валовой концентрации угольной кислоты в растворе и его ионной силы, а также содержания аниона SO_4^{2-} в системе) активность аниона CO_3^{2-} в минералообразующей среде будет определяться значением рН



36. Линия монвариантного равновесия кальцита и раствора при $t=200$ °С.

40. Расчет $\lg K$ и уравнений зависимости $\lg a_{\text{CO}_3^{2-}}$ от $\lg a_{\text{SO}_4^{2-}}$ для реакции $\text{BaSO}_4 + \text{CO}_3^{2-} = \text{BaCO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$ при различных температурах

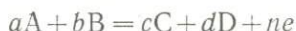
$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\Delta Z_T \text{ реакц}$	$2,3026 RT$	$\lg K$	$\lg a_{\text{CO}_3^{2-}} = -\lg K + \lg a_{\text{SO}_4^{2-}}$
25	298	1980	1364,25	-1,451	$1,451 + \lg a_{\text{SO}_4^{2-}}$
100	373	1048	1707,43	-0,614	$0,614 + \lg a_{\text{SO}_4^{2-}}$
150	423	6	1936,22	-0,003	$0,003 + \lg a_{\text{SO}_4^{2-}}$
200	473	-1400	2165,00	0,647	$-0,647 + \lg a_{\text{SO}_4^{2-}}$
250	523	-3280	2393,79	1,370	$-1,370 + \lg a_{\text{SO}_4^{2-}}$
300	573	-5400	2622,58	2,059	$-2,059 + \lg a_{\text{SO}_4^{2-}}$

раствора. Значение рН, при котором барит и витерит находятся в равновесии, можно найти описанным выше методом (с. 93) по кривой зависимости $\lg a_{\text{CO}_3^{2-}}$ —рН (рис. 35).

21. Электрохимические реакции гидротермального минералообразования

Электрохимические реакции происходят в результате перераспределения электронов между атомами, вследствие чего одни вещества окисляются (отдают электроны), а другие восстанавливаются (присоединяют электроны).

Для электрохимической реакции



величина окислительно-восстановительного потенциала определяется уравнением (22):

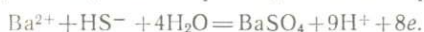
$$Eh = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}. \quad (111)$$

Значение E_0 определяется из уравнения (21):

$$E_0 = \Delta Z_T \text{ реакц} / (nF). \quad (112)$$

Реакции секрционного минералообразования. С повышением окислительно-восстановительного потенциала системы (например, при подъеме гидротермальных растворов по ослабленным зонам к поверхности) в растворе возрастает концентрация (и активность) окисленных форм, которые могут образовывать малорастворимые соединения с находящимися в растворе катионами.

Пример 49. Определить физико-химические параметры (Eh , рН, t), регулирующие выделение барита из гидротермальных растворов, содержащих ионы Ba^{2+} и HS^- , полагая, что выделение барита идет согласно реакции



1. Рассчитываем изменение изобарного потенциала реакции по уравнению (17). Так, для температуры 100 °С получаем

$$\Delta Z_T \text{ реакц} = -324\,210 - 9 \cdot 270 - (-134\,660 + 2390 - 4 \cdot 58\,100) = 38\,030 \text{ кал.}$$

Значения $\Delta Z_T \text{ реакц}$ для других температур приведены в табл. 41.

2. Находим значения стандартного электродного потенциала для разных температур по уравнению (112). Например, для температуры 100 °С

$$E_0 = 38\,030 : (8 \cdot 23\,060) = 0,206.$$

41. Расчет уравнений зависимости Eh от рН и активностей ионов Ba^{2+} и HS^- в растворе для реакции $\text{Ba}^{2+} + \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{BaSO}_4 + 9\text{H}^+ + 8e$

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\Delta Z_T \text{ реакц}$	$\frac{\Delta Z_T, p=1}{nF}$	$\frac{2,3026 RT}{nF}$	$\frac{2,3026 RT}{nF}$	$Eh = E_0 + \frac{2,3026 RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^9}{a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{HS}^-}}$
25	298	35 820	0,194	1364,25	0,0074	$0,194 - 0,0074 \lg a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{HS}^-} - 0,067 \text{pH}$
100	373	38 030	0,206	1707,43	0,0092	$0,206 - 0,0092 \lg a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{HS}^-} - 0,083 \text{pH}$
150	423	36 620	0,198	1936,22	0,0105	$0,198 - 0,0105 \lg a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{HS}^-} - 0,094 \text{pH}$
200	473	33 215	0,180	2165,00	0,0117	$0,180 - 0,0117 \lg a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{HS}^-} - 0,105 \text{pH}$
250	523	27 380	0,148	2393,79	0,0130	$0,148 - 0,0130 \lg a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{HS}^-} - 0,117 \text{pH}$
300	573	18 770	0,102	2622,58	0,0142	$0,102 - 0,0142 \lg a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{HS}^-} - 0,129 \text{pH}$

Примечание. $n=8$; $F=23\,060 \text{ кал/(В·эkv)}$; $nF=184\,480 \text{ кал/(В·эkv)}$.

3. Определяем зависимость окислительно-восстановительного потенциала реакции от рН раствора и активности в нем ионов Ba^{2+} и HS^- . Для температуры 100 °С выражение (111) примет вид

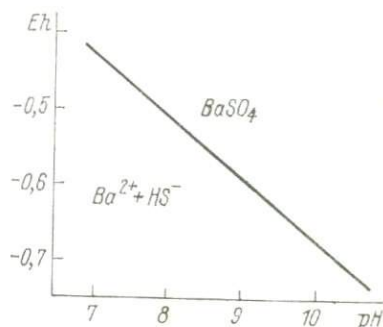
$$Eh = 0,206 - 0,0092 \lg a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{HS}^-} - 0,083 \text{pH}.$$

Результаты расчетов сведены в табл. 41.

4. Вычисляем зависимость окислительно-восстановительного потенциала от рН минералообразующей среды при следующих активностях ионов в растворе: $a_{\text{Ba}^{2+}} = 10^{-4}$, $a_{\text{HS}^-} = 10^{-1}$. Тогда для температуры 100 °С получаем

$$Eh = 0,160 - 0,083 \text{pH}.$$

Зависимость условий кристаллизации барита от Eh и рН минералообразующей среды показана на рис. 37, из которого следует, что при повышении кислотности растворов для выделения барита необходимы более окислительные условия.



37. Условия равновесия барита и раствора при $t=100 \text{ }^\circ\text{C}$ и разных значениях Eh и рН минералообразующей среды.

Реакции конкреционного (метасоматического) минералообразования. В метасоматических реакциях рассматриваемого типа электрохимические процессы идут одновременно с растворением минералов и отложением на их месте новых минералов. При этом часто образуются псевдоморфозы, сложные элементы в более высокой степени окисления, чем атомы исходных веществ.

Пример 50. Определить условия равновесия барита и виверита, связанных реакцией



в зависимости от Eh и pH минералообразующей среды при температуре 100°C и активностях ионов в растворе: $a_{\text{HS}^-} = 10^{-1}$; $a_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-1}$.

1. Определим изменение изобарного потенциала в ходе реакции. Значения ΔZ_{373} для участвующих в реакции веществ берем из прил. I и II.

$$\begin{aligned} \Delta Z_{373 \text{ реакц}} &= -328\,330 - 141\,920 - 8 \cdot 1520 - (-273\,780 + 3260 - 4 \cdot 60\,400) = \\ &= -29\,710 \text{ кал.} \end{aligned}$$

3. Рассчитываем значение E_0 :

$$E_0 = \frac{-29\,710}{7 \cdot 23\,060} = -0,184.$$

3. Подставляя значения E_0 , a_{HS^-} и $a_{\text{HCO}_3^-}$ в уравнение (111), получаем

$$Eh = -0,184 - 0,846 \text{ pH.}$$

VIII. СХЕМЫ (АЛГОРИТМЫ) РАСЧЕТОВ

Настоящая глава имеет целью упорядочить, уточнить и упростить технику расчетов, необходимых при термодинамическом анализе природных и моделируемых в лаборатории химических реакций. Приводимые здесь схемы (алгоритмы) расчетов представляют собой целенаправленную последовательность вычислительных операций, которые следует использовать для решения поставленной задачи. Предлагаемые схемы расчетов, естественно, не охватывают все возможные варианты задач, которые могут возникнуть при анализе природного материала. Однако авторы надеются, что при определенном навыке и овладении материалами предыдущих глав читатель сможет подобрать необходимые ему схемы (алгоритмы) расчетов и использовать их в определенной последовательности.

При отборе схем расчетов учитывались основные типы химических реакций, последовательное описание которых приведено в предыдущих главах. Излагаемый ниже материал предназначен в первую очередь для лиц, впервые приступающих к термодинамическому анализу химических реакций. Вместе с тем эта глава будет полезна и более опытным исследователям, поскольку знание четкой последовательности расчетов дает возможность составлять рациональные программы для термодинамического анализа природных процессов на ЭВМ.

22. Последовательность использования схем (алгоритмов) расчетов при термодинамическом анализе различных типов реакций

I. Предварительная подготовка исходных данных.

Первой и необходимой процедурой при анализе любых типов реакций является подготовка исходных для расчета данных.

1. Вычисление $\Delta Z_{T, p=1}$ для всех участвующих в реакции веществ при требуемых температурах. В зависимости от наличия данных по теплосмкости веществ или требуемой точности расчетов используются: **сх. 1** (более точно) или **сх. 2**.

Табулированные значения $\Delta Z_{T, p=1}$ для многих минералов, газов и ионов в растворе приведены в прил. 1, 2 и 13 и соответственно.

2. Расчет изобарного потенциала реакции $\Delta Z_{T \text{ реакц}}$ — **сх. 3**.

3. Расчет изменения суммарного объема твердых фаз в реакции $\Delta V_{\text{тв}}$ — **сх. 4**.

II. Термодинамический анализ твердофазовых реакций.

1. Оценка равновесных давлений и температур — **сх. 5**.

2. Оценка активностей компонентов в минералах переменного состава (для модели идеальных твердых растворов) — **сх. 6**.

3. Оценка равновесных давлений и температур для твердофазовых реакций с минералами переменного состава — **сх. 7**.

III. Термодинамический анализ газовых реакций.

1. Расчет константы равновесия газовых реакций — **сх. 8**.

2. Вычисление состава газовой смеси ($\Delta n = 0$) — **сх. 9**.

3. Вычисление состава равновесной газовой смеси ($\Delta n \neq 0$) — **сх. 10**.

IV. Термодинамический анализ реакций с участием одной твердой фазы и смеси газов.

1. Расчет константы равновесия реакции — **сх. 11**.

2. Оценка состава газовой смеси, находящейся в равновесии с твердой фазой — **сх. 12**.

V. Термодинамический анализ реакций гидратации (дегидратации).

1. Оценка равновесных давлений и температур (при $p_{\text{общ}} = p_{\text{H}_2\text{O}}$):

а) $\Delta V_{\text{тв}} < 0$ — **сх. 13 (или 14, 15, 16), 19, 20**;

б) $\Delta V_{\text{тв}} > 0$ — **сх. 17 (или 18), 19, 20**.

2. Оценка устойчивости минералов в зависимости от температуры и мольной доли H_2O во флюиде состава $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (при $p = \text{const}$).

2.1. Графический метод — **сх. 21**:

а) определение зависимости $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ от $\lg f_{\text{CO}_2}$ для интересующего диапазона T и p — сх. 22;

б) определение мольной доли CO_2 (H_2O) во флюиде при данных T и p — сх. 23.

2.2. Аналитический метод — сх. 24.

3. Оценка равновесных значений фугитивностей H_2O при $p_{\text{общ}} = p_{\text{H}_2\text{O}}$ — сх. 25.

VI. Термодинамический анализ реакций карбонатизации (декарбонатизации).

1. Оценка равновесных давлений и температур (при $p_{\text{общ}} = p_{\text{H}_2\text{O}}$):

а) $\Delta V_{\text{ТВ}} < 0$ — сх. 13 (или 14, 15, 16, 19, 20);

б) $\Delta V_{\text{ТВ}} > 0$ — сх. 17 (или 18, 19, 20).

2. Оценка устойчивости минералов в зависимости от температуры и мольной доли CO_2 во флюиде состава $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (при $p = \text{const}$).

2.1. Графический метод — сх. 26:

а) определение зависимости $\lg f_{\text{CO}_2}$ от $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ для интересующего диапазона T и p — сх. 22.

б) определение мольной доли CO_2 во флюиде при данных T и p — сх. 23.

2.2. Аналитический метод — сх. 27.

3. Оценка равновесных значений фугитивностей CO_2 (при $p_{\text{общ}} = p_{\text{CO}_2}$) — сх. 25.

VII. Термодинамический анализ реакций, протекающих с участием флюидов смешанного состава $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

1. Оценка равновесных фугитивностей H_2O и CO_2 в их смеси при $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}}$ — сх. 22.

2. Определение равновесных значений T и x_{CO_2} для реакций типа:

а) $A + n_{\text{H}_2\text{O}}\text{H}_2\text{O} = B + n_{\text{CO}_2}\text{CO}_2$ ($n_{\text{H}_2\text{O}} < n_{\text{CO}_2}$) — сх. 28;

б) $A + n_{\text{H}_2\text{O}}\text{H}_2\text{O} = B + n_{\text{CO}_2}\text{CO}_2$ ($n_{\text{H}_2\text{O}} \geq n_{\text{CO}_2}$) — сх. 29;

в) $A = B + n_{\text{H}_2\text{O}}\text{H}_2\text{O} + n_{\text{CO}_2}\text{CO}_2$ — сх. 30.

3. Оценка условий равновесия минералов в зависимости от фугитивностей H_2O и CO_2 при $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}}$ для реакций типа:

а) $A + n_{\text{H}_2\text{O}}\text{H}_2\text{O} = B + n_{\text{CO}_2}\text{CO}_2$ ($n_{\text{H}_2\text{O}} < n_{\text{CO}_2}$) — сх. 28;

б) $A + n_{\text{H}_2\text{O}}\text{H}_2\text{O} = B + n_{\text{CO}_2}\text{CO}_2$ ($n_{\text{H}_2\text{O}} \geq n_{\text{CO}_2}$) — сх. 29;

в) $A = B + n_{\text{H}_2\text{O}}\text{H}_2\text{O} + n_{\text{CO}_2}\text{CO}_2$ — сх. 30.

VIII. Термодинамический анализ реакций гидротермального минералообразования.

1. Реакции секреторного минералообразования — сх. 31.

2. Реакции конкреционного (метасоматического) минералообразования — сх. 32.

3. Электрохимические реакции — сх. 33.

23. Схемы расчетов

1. Вычисление изобарного потенциала Гиббса минерала для различных температур и давления 1 бар ($\Delta Z_{T, p=1}$) с использованием уравнения $c_p = a + bT + cT^{-2}$

Основное уравнение:

$$\Delta Z_{T, p=1} = \Delta Z^{\circ}_{298, p=1} - \Delta',$$

где

$$\Delta' = S^{\circ}_{298}(T-298) + aA_Z + bB_Z - cC_Z;$$

S°_{298} , $\Delta Z^{\circ}_{298, T, p=1}$ — энтропия и потенциал Гиббса минерала при $T=298\text{K}$ и $p=1$ бар соответственно; a , b и c — коэффициенты в уравнении зависимости теплоемкости от температуры;

$$A_Z = T \ln T - T - T \ln 298 + 298;$$

$$B_Z = \frac{(T-298)^2}{2};$$

$$C_Z = \frac{T}{2 \cdot 298^2} + \frac{1}{2T} - \frac{1}{298}.$$

Расчитанные для различных температур значения A_Z , B_Z , C_Z приведены в прил. 15.

Пример. Рассчитаем значение изобарного потенциала Гиббса силлиманита для $T=673\text{K}$ ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$) и $p=1$ бар ($\Delta Z^{\text{Сил}}_{673, p=1}$). Исходные данные: $\Delta Z^{\text{Сил}}_{98, p=1} = -583\,300$ кал/моль; $S^{\text{Сил}}_{298} = 23,07$ кал/моль; $a=39,4$; $b=8,14$; $c=-10,92$; $A_Z = 173,19$; $B_Z = 70,31$; $C_Z = 117,49$.

Последовательность расчета.

1. Рассчитываем значение Δ' :

$$\begin{aligned} \Delta' &= 23,07 \cdot (673-298) + 39,4 \cdot 173,19 + 8,14 \cdot 70,31 - 10,92 \cdot 117,49 = \\ &= 8650 + 6820 + 570 - 1280 = 14\,760 \text{ кал/моль.} \end{aligned}$$

2. Определяем значение ΔZ :

$$\Delta Z^{\text{Сил}}_{673, p=1} = -583\,300 - 14\,760 = -598\,060 \text{ кал/моль.}$$

2. Вычисление изобарного потенциала Гиббса минерала при различных температурах и давлении 1 бар ($\Delta Z_{T, p=1}$) с использованием мольной теплоемкости минерала при $T=298\text{K}$ ($c_{p\,298}$)

Основное уравнение:

$$\Delta Z_{T, p=1} = \Delta Z^{\circ}_{298, p=1} - \Delta',$$

где

$$\Delta' = S^{\circ}_{298}(T-298) + c_{p\,298}A_Z;$$

S°_{298} , ΔZ°_{298} — энтропия и потенциал Гиббса минерала при $T=298\text{K}$ и $p=1$ бар; $c_{p\,298}$ — мольная теплоемкость минерала при

$T = 298 \text{ К}$; $A_Z = T \ln T - T - T \ln 298 + 298$ (значения A_Z для различных температур приведены в прил. 15).

Пример. Рассчитаем для силлиманита значения изобарного потенциала Гиббса при $T = 673 \text{ К}$ ($400 \text{ }^\circ\text{C}$) и 873 К ($600 \text{ }^\circ\text{C}$) и $p = 1 \text{ бар}$.

Исходные данные: $\Delta Z_{298}^{\text{Сил}} = -583\,300 \text{ кал/моль}$; $S_{298}^{\text{Сил}} = 23,07 \text{ кал/моль}$; $c_p 298 = 29,30$; $(A_Z)_{673} = 173,19$; $(A_Z)_{873} = 363,20$.

1. Рассчитываем значения Δ' :

$$\Delta'_{673} = 23,07 \cdot (673 - 298) + 29,30 \cdot 173,19 = 8650 + 5070 = 13\,720 \text{ кал/моль};$$

$$\Delta'_{873} = 23,07 \cdot (873 - 298) + 29,30 \cdot 363,20 = 13\,260 + 10\,640 = 23\,900 \text{ кал/моль}.$$

2. Вычисляем значения ΔZ :

$$\Delta Z_{673, p=1}^{\text{Сил}} = -583\,300 - 13\,720 = -597\,020 \text{ кал/моль};$$

$$\Delta Z_{873, p=1}^{\text{Сил}} = -583\,300 - 23\,900 = -607\,200 \text{ кал/моль}.$$

3. Расчет изобарного потенциала Гиббса реакции при различных температурах и давлении 1 бар ($\Delta Z_T \text{ реакц}$)

Основное уравнение для расчета $\Delta Z_{T, p=1}$ реакции

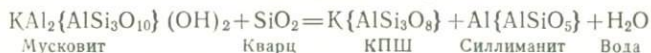


имеет вид:

$$\Delta Z_T \text{ реакц} = c\Delta Z_{T, p=1}^C + d\Delta Z_{T, p=1}^D - a\Delta Z_{T, p=1}^A - b\Delta Z_{T, p=1}^B,$$

где $\Delta Z_{T, p=1}^A, \dots, \Delta Z_{T, p=1}^D$ — величины изобарных потенциалов минералов при T и $p = 1 \text{ бар}$ (рассчитаны по сх. 1 или 2); a, b, c и d — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Пример. Рассчитаем значение $\Delta Z_T \text{ реакц}$ для реакции



при $T = 873 \text{ К}$ ($600 \text{ }^\circ\text{C}$) и $p = 1 \text{ бар}$.

Исходные данные, кал/моль: $\Delta Z_{873, p=1}^{\text{Му}} = -1\,411\,310$; $\Delta Z_{873, p=1}^{\text{Кв}} = -215\,180$;
 $\Delta Z_{873, p=1}^{\text{КПШ}} = -944\,780$; $\Delta Z_{873, p=1}^{\text{Сил}} = -609\,890$; $\Delta Z_{873, p=1}^{\text{H}_2\text{O}} = -83\,640$.

Расчет значения $\Delta Z_{873, p=1}$:

$$\begin{aligned} \Delta Z_{873 \text{ реакц}} &= \Delta Z_{873, p=1}^{\text{КПШ}} + \Delta Z_{873, p=1}^{\text{Сил}} + \Delta Z_{873, p=1}^{\text{H}_2\text{O}} - \Delta Z_{873, p=1}^{\text{Му}} - \Delta Z_{873, p=1}^{\text{Кв}} = \\ &= -944\,780 - 609\,890 - 83\,640 + 1\,411\,310 + 215\,180 = -11\,820 \text{ кал/моль}. \end{aligned}$$

4. Вычисление изменения объема твердых фаз реакции ($\Delta V_{\text{ТВ}}$)

Основное уравнение для расчета ΔV_S реакции



имеет вид:

$$\Delta V_{\text{ТВ}} = cV^C + dV^D - aV^A - bV^B,$$

где V^A, V^B, V^C и V^D — мольные объемы минералов А, В, С и D; a, b, c и d — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

6. Оценка активностей компонентов в минералах переменного состава (для модели идеальных растворов)

1. В качестве компонентов в минералах сложного состава выбираем конечные члены твердых растворов.

Пример. Для граната состава $(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe})_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ в качестве компонентов выбираем: $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$; $\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$; $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$.

Активность компонента K_nA в твердом растворе $(K, D)_nA$ (если принять за стандартное состояние K_nA чистый K_nA при данных температуре и давлении) будет равна

$$a_{K_nA} = \left(\frac{K}{K + D} \right)^n = (x_K)^n.$$

Пример. Для граната состава $(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe})_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ имеем:

$$a_{\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3} = \left(\frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Mn} + \text{Fe}} \right)^3 = (x_{\text{Mg}}^p)^3.$$

3. При смешении по двум различным типам позиций в твердом растворе $(K, D)_n(\text{H}, \text{M})_mA$ активность компонента $K_n\text{H}_mA$ будет равна

$$a_{K_n\text{H}_mA} = \left(\frac{K}{K + D} \right)^n \left(\frac{\text{H}}{\text{H} + \text{M}} \right)^m.$$

Пример. Для граната состава $(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe})_3(\text{Al}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]_3$ имеем:

$$a_{\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3}^p = \left(\frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Mn} + \text{Fe}} \right)^3 \left(\frac{\text{Al}}{\text{Al} + \text{Fe}} \right)^2 = (x_{\text{Mg}}^p)^3 (x_{\text{Al}}^p)^2.$$

Детальнее с многокомпонентной смесимостью в минералах и с моделями неидеальных растворов можно познакомиться в работе [39].

7. Оценка равновесных давлений и температур для твердофазовых реакций с минералами переменного состава

Основное уравнение:

$$\Delta Z_T^{\text{реакц}} + \Delta V_{\text{ТВ}} p + RT \ln K = 0.$$

Пример. Рассмотрим зависимость равновесных температур и давлений от содержания Са в альбите для реакции



полагая, что жадент и кварц являются чистыми фазами. Тогда для идеального раствора $a_{\text{Na}\{\text{AlSi}_3\text{O}_8\}} = [\text{Na}/(\text{Na} + \text{Ca})]^{11}$

и

$$K = \frac{1}{a_{\text{Na}\{\text{AlSi}_3\text{O}_8\}}^{11\lambda}} = \frac{1}{a_{\text{Al}_6}^{11\lambda}}.$$

Отсюда

$$p = \frac{-\Delta Z_{T \text{ реакц}} + RT \ln a_{\text{А6}}^{\text{Пл}}}{\Delta V_{\text{ТВ}}}$$

Расчеты для значения $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca})=0,8$ приведены в таблице:

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\Delta Z_{T \text{ реакц}}$	RT	$RT \ln a_{\text{А6}}^{\text{Пл}}$	$-\Delta Z_{T \text{ реакц}} + RT \ln a_{\text{А6}}^{\text{Пл}}$	p
200	473	3320	940,24	-210	-3530	8 426
300	573	4510	1138,96	-254	-4404	10 638
400	673	4950	1337,68	-298	-5248	12 676
500	773	5140	1536,40	-343	-5483	13 245
600	873	6490	1735,12	-387	-6877	16 611

Примечание. $\Delta V_{\text{ТВ}} = -0,414$ кал/бар; $\ln 0,8 = -0,223$.

8. Расчет константы равновесия газовых реакций

Основное уравнение:

$$\Delta Z_{T \text{ реакц}} + RT \ln K + \Delta n RT \ln p = 0.$$

Пример. Рассчитаем константу равновесия реакции



при различных температурах и давлении 1000 бар.

Уравнение для расчета:

$$\ln K = \frac{-\Delta Z_{T \text{ реакц}}}{RT} - \Delta n \ln p.$$

1. Определяем изобарный потенциал реакции (сх. 3).

2. Оцениваем значение $\Delta \ln p$, которое равно $\Delta \ln 1000 = (1-1-0,5) \times 6,9077 = -3,45$.

Последовательность последующих расчетов ясна из таблицы:

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\Delta Z_{T \text{ реакц}}$	RT	$\frac{-\Delta Z_{T \text{ реакц}}}{RT}$	$\ln K$	K
300	573	-55 560	1138,96	48,78	52,53	$4,82 \cdot 10^{22}$
400	673	-53 460	1337,68	39,96	43,41	$7,12 \cdot 10^{18}$
500	773	-51 050	1536,40	33,23	36,68	$8,51 \cdot 10^{15}$
600	873	-49 300	1735,12	28,41	31,86	$6,86 \cdot 10^{13}$
700	973	-47 200	1933,84	24,41	27,86	$1,25 \cdot 10^{12}$
800	1073	-45 110	2132,56	21,15	24,60	$4,83 \cdot 10^{10}$
900	1173	-43 370	2331,28	18,60	22,05	$3,77 \cdot 10^9$

Примечание. $\Delta \ln p = -3,45$.

9. Вычисление состава равновесной газовой смеси
(число молекул в ходе реакции не изменяется:
 $[\Sigma n]_к - [\Sigma n]_н = 0$)

Расчет равновесного состава газовой смеси рассмотрим на примере реакции



Число молей:

в исходной смеси	1	1	0
в равновесной смеси	$(1-x)$	$(1-x)$	$2x$

Общее число молей в равновесной смеси

$$\Sigma n = n_{\text{H}_2} + n_{\text{Cl}_2} + n_{\text{HCl}} = (1-x) + (1-x) + 2x = 2 \text{ моль.}$$

т. е. остается постоянным в ходе реакции.

Подставляя в выражение константы равновесия вместо парциальных давлений газов их количества, получим, моль,

$$K = \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2} P_{\text{Cl}_2}} = \frac{(2x)^2}{(1-x)(1-x)}$$

Извлечем квадратный корень из обеих частей уравнения:

$$\frac{2x}{1-x} = \sqrt{K}$$

Рассчитаем значение x при $t=800^\circ\text{C}$ ($K=8,67 \cdot 10^4$):

$$\frac{2x}{1-x} = \sqrt{8,67 \cdot 10^4} = 294; \quad 293x = 294; \quad x = 0,993.$$

Определим теперь состав равновесной смеси в мольных (объемных) долях, %:

H_2	Cl_2	HCl
$\frac{1-x}{2} \cdot 100 = 0,35$	$\frac{1-x}{2} \cdot 100 = 0,35$	$\frac{2x}{2} \cdot 100 = 99,3$

10. Вычисление состава равновесной газовой смеси
(число молекул в ходе реакции изменяется:
 $[\Sigma n]_к - [\Sigma n]_н \neq 0$)

Рассмотрим на примере реакции



Число молей:

в исходной смеси	1	3	0
в равновесной смеси	$(1-x)$	$3(1-x)$	x

Общее число молей в равновесной смеси

$$\Sigma n = n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{NH}_3} = (1-x) + 3(1-x) + x = 4 - 3x.$$

Парциальные давления в смеси равны:

$$p_{N_2} = \frac{(1-x)}{(4-3x)} p_{\text{общ}}; p_{H_2} = \frac{3(1-x)}{4-3x} p_{\text{общ}}; p_{NH_3} = \frac{x}{4-3x} p_{\text{общ}}$$

Подставив эти значения в выражение константы равновесия, получим:

$$K = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3 p_{N_2}} = \frac{x^2 p_{\text{общ}}^2 (4-3x)^3 (4-3x)}{(4-3x)^2 27 (1-x)^3 (1-x) p_{\text{общ}}^4} = \frac{x^2 (4-3x)^2}{27 (1-x)^4 p_{\text{общ}}^2}$$

или

$$\frac{x^2 (4-3x)^2}{(1-x)^4} = K \cdot 27 p_{\text{общ}}^2$$

Извлечем корень квадратный из обеих частей последнего уравнения:

$$\frac{x(4-3x)}{(1-x)^2} = p_{\text{общ}} \sqrt{27K}$$

Рассчитаем состав равновесной газовой смеси при $t=700^\circ\text{C}$ и $p=100$ бар ($K=42,1 \cdot 10^{-6}$):

$$\frac{x(4-3x)}{(1-x)^2} = 100 \sqrt{27 \cdot 42,1 \cdot 10^{-6}} = 3,37; x^2 - 1,7x + 0,53 = 0.$$

Решая это уравнение относительно x , получаем $x=0,41$ моль.

Отсюда состав равновесной смеси равен:

	N ₂	H ₂	NH ₃
в молях	0,59	1,77	0,41 ($\Sigma n=2,77$)
в мольных долях, %	$\frac{0,59}{2,77} \cdot 100=21,3$	$\frac{1,77}{2,77} \cdot 100=63,9$	$\frac{0,41}{2,77} \cdot 100=14,8$

11. Расчет константы равновесия реакции с участием одной твердой фазы и смеси газов

Основное уравнение

$$\Delta Z_T \text{ реакц} + \Delta V_{\text{тв}} p + RT \ln K = 0.$$

Отсюда

$$\lg K = \frac{-\Delta Z_T \text{ реакц} - \Delta V_{\text{тв}} p}{2,303 RT}.$$

Пример. Рассчитаем константу равновесия для реакции



для различных температур и 5000 бар.

1. Определяем изобарный потенциал реакции (сх. 3).
2. Определяем изменение объема твердых фаз (сх. 4).
3. Рассчитываем константу равновесия:

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\Delta Z_T \text{ реакц}$	$-\Delta Z_T \text{ реакц} - \Delta V_{\text{ТВ}} p$	2,3026 RT	lg K
300	573	-38 800	39 435	2622,58	15,03
400	673	-40 945	41 580	3080,15	13,50
500	773	-43 070	43 705	3537,72	12,35
600	873	-45 190	45 825	3995,30	11,47
700	973	-42 275	47 910	4452,87	10,76
800	1073	-48 875	49 510	4910,44	10,08

Примечание. $\Delta V_{\text{ТВ}} = -0,12668$ кал/бар; $\Delta V_{\text{ТВ}} p = -635$ кал.

12. Оценка состава газовой фазы в равновесии с твердой фазой

Рассмотрим равновесие метана и H_2 с графитом:



Константа равновесия этой реакции (для идеальных газов) равна $K = p_{\text{CH}_4} / p_{\text{H}_2}^2$, а так как $p_{\text{общ}} = p_{\text{H}_2} + p_{\text{CH}_4}$, то

$$K = \frac{p_{\text{CH}_4}}{(p - p_{\text{CH}_4})^2};$$

$$p^2 p_{\text{CH}_4} - p_{\text{CH}_4} \left(2p_{\text{общ}} + \frac{1}{K} \right) + p^2 p_{\text{общ}} = 0.$$

Решая последнее уравнение относительно p_{CH_4} , получаем

$$p_{\text{CH}_4} = p_{\text{общ}} + \frac{1}{2K} \pm \sqrt{\left(p_{\text{общ}} + \frac{1}{2K} \right)^2 - p^2 p_{\text{общ}}}.$$

При $t = 700$ °C и $p = 1000$ бар $K = 0,136$. Подставив это значение в последнее уравнение, получим

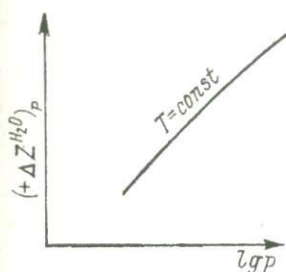
$$\begin{aligned} p_{\text{CH}_4} &= 1000 + \frac{1}{2 \cdot 0,136} \pm \sqrt{\left(1000 + \frac{1}{2 \cdot 0,136} \right)^2 - p^2 p_{\text{общ}}} = \\ &= 1003,68 \pm \sqrt{7366,30} = (1003,68 \pm 85,83) \text{ бар}. \end{aligned}$$

Поскольку p_{CH_4} не может быть больше 1000 бар (по условию), то парциальное давление метана равно 918 бар и, следовательно, его объемная доля в газовой смеси будет равна 91,8%. Соответственно доля H_2 в смеси 8,2%.

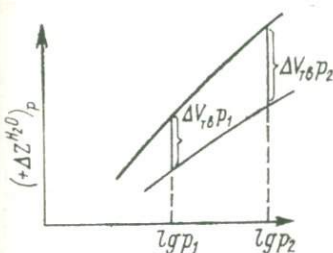
13. Графическое решение уравнения

$$\Delta Z_{T \text{ реакц}} = RT \ln f_{\text{газ}} - \Delta V_{\text{тв}} p$$

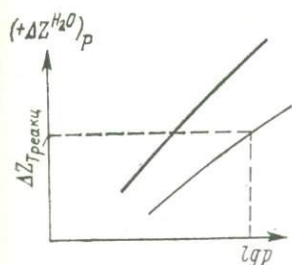
(оценка равновесных значений давления при $p_{\text{общ}} = p_{\text{газ}}$ и $\Delta V_{\text{тв}} < 0$)



1. С диаграмм, приведенных в прил. 5, 6, наносим на кальку (для требуемой T) изотерму зависимости $(-\Delta Z_{\text{H}_2\text{O}})_p = Z_{T, p}^{\text{H}_2\text{O}} - Z_{T, p=1}$ от давления.



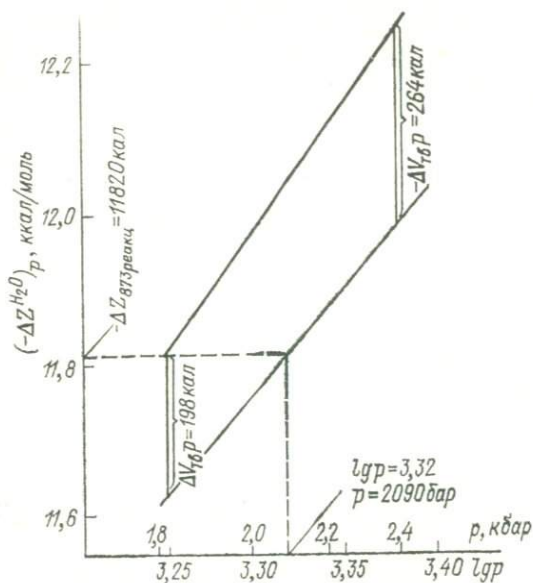
2. Ниже изотермы строим вспомогательную кривую так, чтобы при каждом давлении ее точки отличались от соответствующих точек изотермы на $\Delta V_{\text{тв}} p$.



3. По значению $\Delta Z_{T \text{ реакц}}$ определяем равновесное давление для данной температуры.

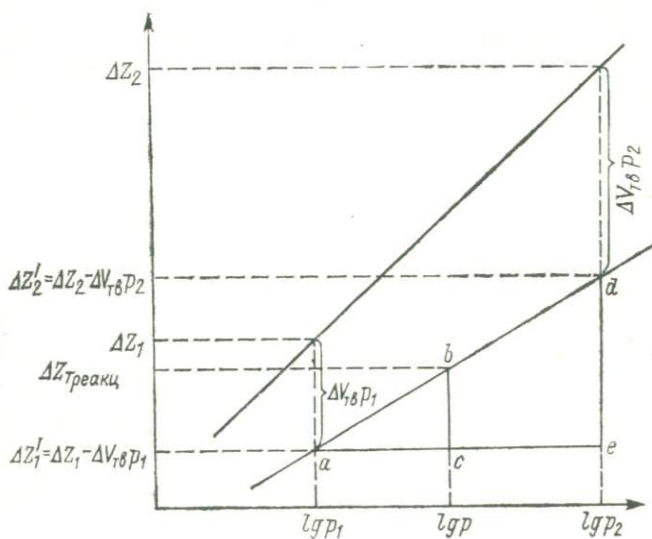
14. Оценка равновесных значений давления графическим способом на примере реакции $\text{Му} + \text{Кв} = \text{КПШ} + \text{Сил} + \text{H}_2\text{O}$ (при $p_{\text{общ}} = p_{\text{H}_2\text{O}}$)

Исходные данные приведены в сх. 1, 4: для $T=873 \text{ К}$ (600°C) потенциал $\Delta Z_{873 \text{ реакц}} = -11820 \text{ кал/моль}$; $\Delta V_{\text{тв}} \approx -0,110 \text{ кал/бар}$.



Оценка проводится согласно сх. 13.

15. Вывод уравнения для оценки равновесного давления при данной температуре для $p_{\text{общ}} = p_{\text{газ}}$ и $\Delta V_{\text{тв}} < 0$ (аналитический способ решения уравнения $\Delta Z_{\text{T реакц}} = -RT \ln f_{\text{газ}} - \Delta V_{\text{тв}} p$)



$$ac = \lg p - \lg p_1; \quad bc = \Delta Z_{T \text{ реакц}} - \Delta Z_1' = \Delta Z_{T \text{ реакц}} - \Delta Z_1 + \Delta V_{\text{ТВ}} p_1;$$

$$ae = \lg p_2 - \lg p_1; \quad de = \Delta Z_2' - \Delta Z_1' = \Delta Z_2 - \Delta V_{\text{ТВ}} p_2 - \Delta Z_1' + \Delta V_{\text{ТВ}} p_1.$$

Из подобия треугольников abc и ade имеем $ac/ae = de/bc$, откуда

$$\lg p = \lg p_1 + (\lg p_2 - \lg p_1) \frac{\Delta Z_{T \text{ реакц}} - \Delta Z_1'}{\Delta Z_2' - \Delta Z_1'}.$$

**16. Оценка равновесных значений давлений
для данной температуры при $p_{\text{общ}} = p_{\text{газ}}$
на примере реакции $\text{Му} + \text{Кв} = \text{КПШ} + \text{Сил} + \text{Н}_2\text{О}$
(аналитическое решение уравнения
 $\Delta Z_{T \text{ реакц}} = -RT \ln f_{\text{газ}} - \Delta V_{\text{ТВ}} p$)**

Исходные данные (расчет см. в сх. 1 и 4): для $T = 873 \text{ К}$ потенциал $\Delta Z_{873 \text{ реакц}} = -11\,820 \text{ кал/моль}$; $\Delta V_{\text{ТВ}} = -0,110 \text{ кал/бар}$. Поскольку

$$-RT \ln f_{\text{Н}_2\text{О}} = \Delta Z_{T, p}^{\text{Н}_2\text{О}} - \Delta Z_{T, p=1}^{\text{Н}_2\text{О}} = \Delta Z_{T \text{ реакц}} + \Delta V_{\text{ТВ}} p,$$

то, используя прил. 3, оцениваем диапазон возможных значений $p_{\text{Н}_2\text{О}} = p_{\text{общ}}$ (знак минус опущен)

$p_{\text{общ}}$	$\Delta Z_{T, p}^{\text{Н}_2\text{О}} - \Delta Z_{T, p=1}^{\text{Н}_2\text{О}}$	$\Delta V_{\text{ТВ}} p$	$\Delta Z_{T, p}^{\text{Н}_2\text{О}} - \Delta Z_{T \text{ реакц}} - \Delta V_{\text{ТВ}} p$	$\Delta Z_{873 \text{ реакц}}$
1800	11 820	198	11 622	-11 820
2000	11 970	220	11 750	
2200	12 120	242	11 878	

Таким образом, искомое давление $\text{Н}_2\text{О}$ (равное $p_{\text{общ}}$) лежит между $p = 2000$ и 2200 бар.

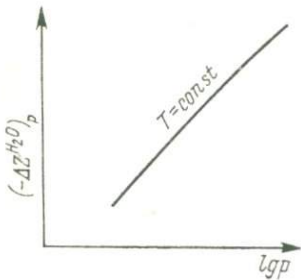
Вычисляем значение $p_{\text{общ}} = p_{\text{Н}_2\text{О}}$ по уравнению, приведенному в сх. 15:

$$\begin{aligned} \lg p &= \lg 2000 + (\lg 2200 - \lg 2000) \frac{-11\,820 + 11\,750}{-11\,878 + 11\,750} = 3,3010 + \\ &+ (3,3424 - 3,3010) \frac{-70}{-128} = 3,3010 + 0,0264 = 3,3274, \end{aligned}$$

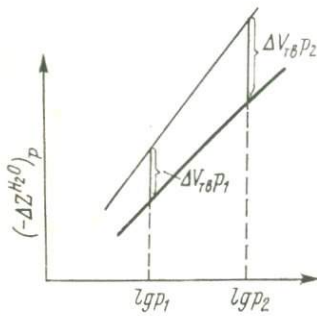
откуда $p_{\text{Н}_2\text{О}} = p_{\text{общ}} = 2107 \text{ бар}$.

17. Графическое решение уравнения

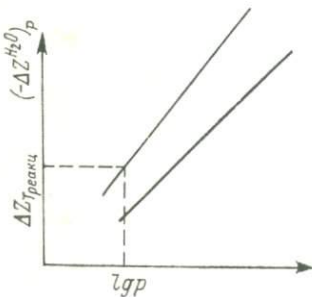
$$\Delta Z_{T \text{ реакц}} = -RT \ln f_{\text{газ}} - \Delta V_{\text{ТВ}} p$$
 (оценка равновесных значений давления при $p_{\text{общ}} = p_{\text{газ}}$ и $\Delta V_{\text{ТВ}} > 0$)



1. С диаграмм, приведенных в прил. 5, 6, наносим на кальку (для требуемой температуры) изотерму зависимости $(-\Delta Z_{H_2O})_p$ от давления.

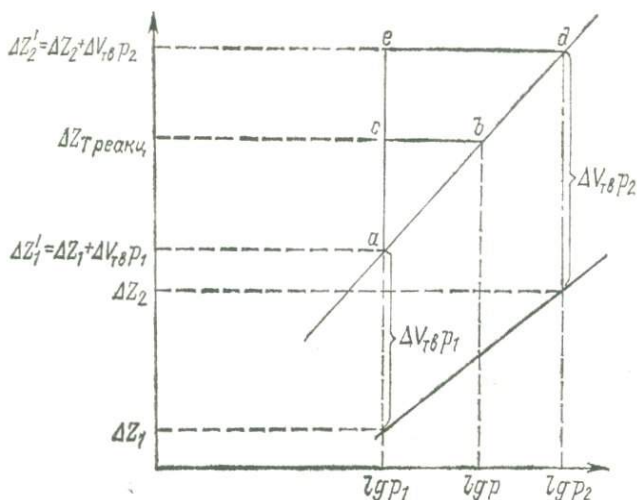


2. Выше изотермы строим вспомогательную кривую, так чтобы ее точки отличались от соответствующих точек изотермы на $\Delta V_{\text{ТВ}} p$.



3. По значению $\Delta Z_{T \text{ реакц}}$ определяем равновесное давление для данной температуры.

18. Вывод уравнения для оценки равновесного давления при данной температуре для $p_{\text{общ}} = p_{\text{газ}}$ и $\Delta V_{\text{тв}} > 0$
(аналитический способ решения уравнения $\Delta Z_{T \text{ реакц}} = -RT \ln f_{\text{газ}} - \Delta V_{\text{тв}} p$)



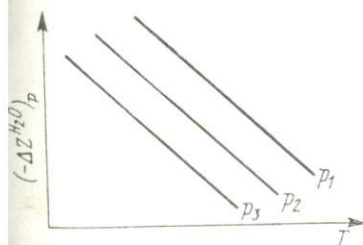
$$cb = \lg p - \lg p_1; \quad ac = \Delta Z_{T \text{ реакц}} - \Delta Z_1' = \Delta Z_{T \text{ реакц}} - \Delta Z_1 - \Delta V_{\text{тв}} p_1;$$

$$ed = \lg p_2 - \lg p_1; \quad ae = \Delta Z_2' - \Delta Z_1' = \Delta Z_2 + \Delta V_{\text{тв}} p_2 - \Delta Z_1 - \Delta V_{\text{тв}} p_1.$$

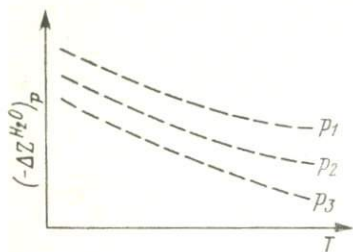
Из подобия треугольников acb и aed имеем $cb/ed = ac/ae$, откуда

$$\lg p = \lg p_1 + (\lg p_2 - \lg p_1) \frac{\Delta Z_{T \text{ реакц}} - \Delta Z_1'}{\Delta Z_2' - \Delta Z_1'}.$$

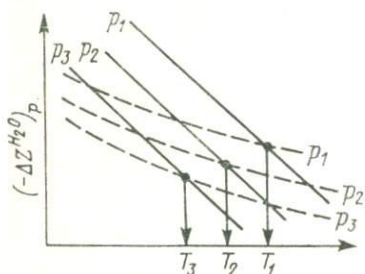
19. Определение равновесных температур при $p_{\text{общ}} = p_{\text{газ}}$
(графическое решение уравнения $\Delta Z_{T \text{ реакц}} = -RT \ln f_{\text{газ}} - \Delta V_{\text{тв}} p$
или $RT \ln f_{\text{газ}} = -\Delta Z_{T, p=1} - \Delta V_{\text{тв}} p$)



1. При $p = \text{const}$ вычисляем для различных температур значения $-\Delta Z_{T \text{ реакц}} - \Delta V_{\text{тв}} p$. На кальке строим график зависимости $-\Delta Z_{T, p}$ от T . Аналогично строим изобары для других значений p .



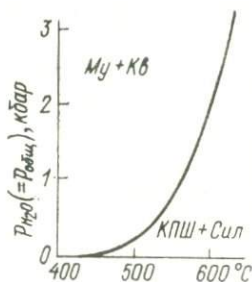
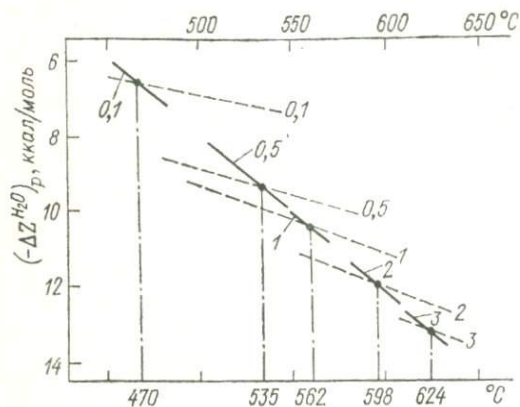
2. На тот же график для рассматриваемых значений давлений (p_1 , p_2 и p_3) наносим изобары для H_2O .



3. По точкам пересечения однозначных изобар определяем равновесные температуры.

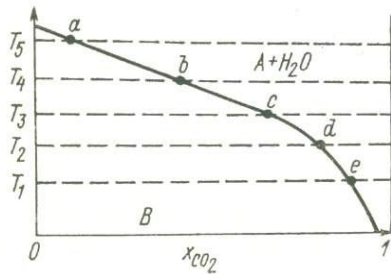
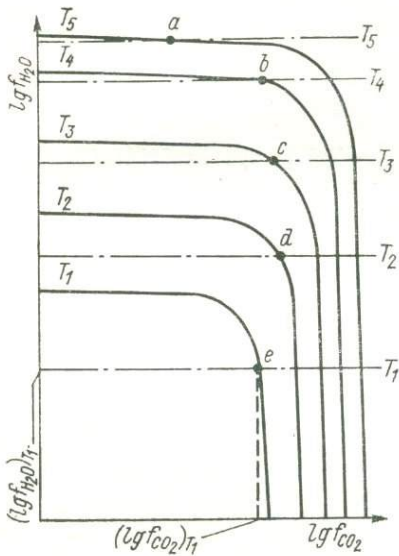
20. Определение равновесных значений t и $p_{\text{газ}}$ на примере реакции $\text{Mg} + \text{Kв} = \text{КПШ} + \text{Сил} + \text{H}_2\text{O}$ (при $p_{\text{общ}} = p_{\text{газ}}$)

Расчет проводим согласно сх. 19:



Штриховыми линиями обозначены изобары для H_2O , сплошными — зависимость $\Delta Z_{\text{Т реакц}} + \Delta V_{\text{тв}p}$ от температуры при различных значениях p .

21. Графический способ определения x_{CO_2} и $x_{\text{H}_2\text{O}}$ во флюиде состава $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ для реакций типа $\text{A} + \text{H}_2\text{O} = \text{B}$ (при $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}} = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$)



1. Для различных температур (T_1, \dots, T_5, \dots) при $p_{\text{общ}} = \text{const}$ строим зависимость $\lg f_{\text{H}_2\text{O}} - \lg f_{\text{CO}_2}$ (сх. 22 и 23).

2. На тот же график наносим равновесные значения $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ для реакции $\text{A} + \text{H}_2\text{O} = \text{B}$:

$$\lg f_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Delta Z_{T_{\text{реак}}} + \Delta V_{\text{тв}} p}{2,303 RT}$$

3. По точкам пересечения соответствующих изотерм определяем значения $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\lg f_{\text{CO}_2}$, а затем $f_{\text{H}_2\text{O}}$ и f_{CO_2} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и p_{CO_2} (сх. 23).

4. Определяем x_{CO_2} .

5. Полученные для различных температур значения x_{CO_2} наносим на график в координатах $x_{\text{CO}_2} - T$.

22. Оценка равновесных фугитивностей H_2O и CO_2 в их смеси при $p_{\text{общ}} = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$ и $T = \text{const}$

$$p_{\text{общ}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2} = \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{f_{\text{CO}_2}}{\gamma_{\text{CO}_2}},$$

откуда

$$f_{\text{CO}_2} = \gamma_{\text{CO}_2} p_{\text{общ}} - \frac{\gamma_{\text{CO}_2}}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}} f_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Пример. Рассчитаем зависимость $\lg f_{\text{H}_2\text{O}} - \lg f_{\text{CO}_2}$ при $T = 673 \text{ K}$ (400°C) и $p = 2000$ бар; в прил. 7, 8 находим значения коэффициентов фугитивности H_2O и CO_2 : $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,202$; $\gamma_{\text{CO}_2} = 1,850$. Подставив эти значения, получим:

$$f_{\text{CO}_2} = 1,859 \cdot 2000 - \frac{1,859}{0,202} f_{\text{H}_2\text{O}} = 3718 - 9,203 f_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Последовательность расчетов ясна из таблицы:

$f_{\text{H}_2\text{O}}$	$f_{\text{H}_2\text{O}}$	$9,203 f_{\text{H}_2\text{O}}$	$f_{\text{CO}_2} = 3718 - 9,203 f_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg f_{\text{CO}_2}$
0	1	9,203	3708,8	3,569
1	10	92,03	3626,0	3,559
1,2	25,85	237,89	3480,0	3,541
1,5	31,6	290,81	3427,0	3,535
1,6	39,81	366,4	3351,6	3,520
1,8	63	579,8	3138,2	3,50
2,0	100	920,3	2797,7	3,447
2,1	125,89	1158,6	2559,4	3,408
2,2	158,48	1458,5	2259,5	3,354
2,3	199,5	1836	1882,0	3,275
2,4	251,19	2311,7	1406,3	3,148
2,5	316,23	2910,2	807,8	2,907
2,54	346,74	3991,05	526,9	2,720
2,56	363,08	3341,4	376,6	2,576
2,58	380,19	3498,9	219,12	2,341
2,60	398,11	3663	54,22	1,734

Графически зависимость $\lg f_{\text{H}_2\text{O}} - \lg f_{\text{CO}_2}$ представлена в сх. 23 сплошной кривой.

23. Оценка мольных долей CO_2 и H_2O в их смеси с помощью диаграммы $\lg f_{\text{CO}_2}$ — $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ (при $p_{\text{общ}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}$)

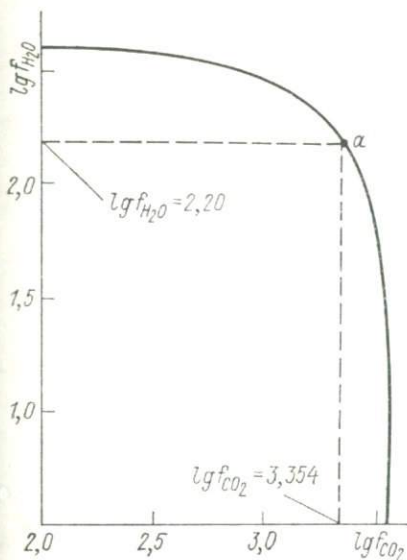


Диаграмма $\lg f_{\text{H}_2\text{O}} - \lg f_{\text{CO}_2}$ построена для условий: $t = 400^\circ\text{C}$; $p = 2000$ бар (исходные данные, методика их расчета приведены в сх. 22). Полагая смесь H_2O и CO_2 идеальной, согласно закону Рауля, получим:

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}};$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}};$$

$$x_{\text{CO}_2} + x_{\text{H}_2\text{O}} = 1.$$

Определим x_{CO_2} для точки a .

1. Опустив перпендикуляры на оси, определим $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\lg f_{\text{CO}_2}$, а затем $f_{\text{H}_2\text{O}}$ и f_{CO_2} ($f_{\text{H}_2\text{O}} = 158,5$; $f_{\text{CO}_2} = 2259,4$).

2. Вычисляем p_{CO_2} и $p_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{f_{\text{CO}_2}}{\gamma_{\text{CO}_2}} = \frac{2259,4}{1,859} = 1215,4 \text{ бар};$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{158,5}{0,202} = 784,6.$$

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{1215,4}{1215,4 + 784,6} = 0,608;$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,392.$$

24. Аналитический способ оценки $x_{\text{H}_2\text{O}}$ (x_{CO_2}) во флюиде состава $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ для реакций типа $\text{A} + \text{H}_2\text{O} = \text{B}$ (при $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}$)

Вывод уравнения для расчета:

$$\Delta Z_{T \text{ реакци}} + \Delta V_{\text{тв}} p + RT \ln K = 0;$$

$$\lg f_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Delta Z_{T \text{ реакци}} - \Delta V_{\text{тв}} p}{2,3026 RT},$$

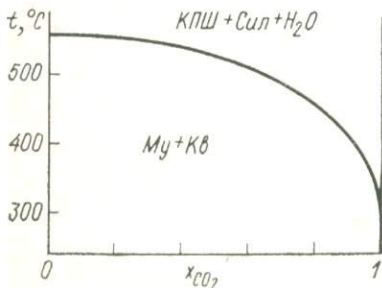
а так как $f_{\text{H}_2\text{O}} = p \gamma_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}}$, то

$$\lg x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Delta Z_{T \text{ реакци}} + \Delta V_{\text{тв}} p}{2,3026 RT} - \lg p \gamma_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Пример. Определим $x_{\text{H}_2\text{O}}$ (x_{CO_2}) для реакции $\text{Му} + \text{Кв} = \text{КПШ} + \text{Сил} + \text{H}_2\text{O}$ при $p_{\text{общ}} = 1000$ бар и различных температурах (сх. 3).

Последовательность расчетов приведена в таблице:

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\frac{-\Delta Z_{T \text{ реакци}} - \Delta V_{\text{тв}} p}{2,3026 RT}$	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	$p \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg p \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg x_{\text{H}_2\text{O}}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}$
300	573	-0,091	0,105	105	-2,021	-2,112	0,008
400	673	1,312	0,263	263	-2,420	-1,108	0,078
500	773	2,222	0,459	459	-2,662	-0,440	0,363
550	823	2,626	0,545	545	-2,736	-0,110	0,775



$$x_{\text{CO}_2} + x_{\text{H}_2\text{O}} = 1; \quad x_{\text{CO}_2} = 1 - x_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Полученные данные наносим на график в координатах $x_{\text{CO}_2} - t$.

25. Оценка равновесных значений фугитивностей газа при $p_{\text{общ}} \neq p_{\text{газ}}$ ($p_{\text{общ}} = \text{const}$) на примере реакции
- $$\text{My} + \text{Kв} = \text{КПШ} + \text{Сил} + \text{H}_2\text{O}$$

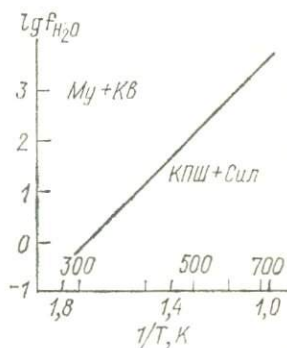
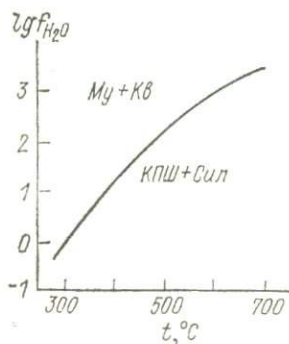
Основное уравнение для расчетов:

$$\lg f_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{-\Delta Z_{T \text{ реакц}} - \Delta V_{\text{тв}} P}{2,3026 RT}$$

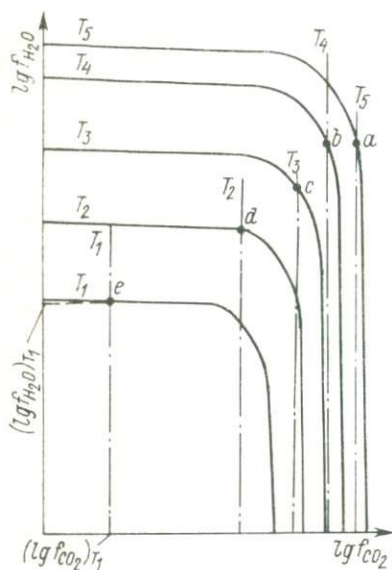
Исходные данные: $p_{\text{общ}} = 1000$ бар; $\Delta V_{\text{тв}} = -0,106$ (при $t < 573$ °C) и $-0,110$ кал/бар (при $t > 573$ °C) (сх. 4).

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\Delta Z_{T \text{ реакц}},$ кал	$\Delta V_{\text{тв}} \cdot 1000,$ кал	$-\Delta Z_{T \text{ реакц}} -$ $-\Delta V_{\text{тв}} \cdot 1000$	$2,3026 RT$	$\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$
300	573	344	-106	-238	2622,58	-0,091
400	673	-3 934	-106	4 040	3080,15	+1,312
500	773	-7 754	-106	7 860	3537,72	2,222
600	873	-11 814	-110	11 924	3995,30	2,984
700	973	-15 505	-110	15 615	4452,87	3,507

Графическое представление данных:



26. Графический способ определения x_{CO_2} и $x_{\text{H}_2\text{O}}$ во флюиде состава $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ для реакций типа $\text{A} + \text{CO}_2 = \text{B}$ (при $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}} = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$)



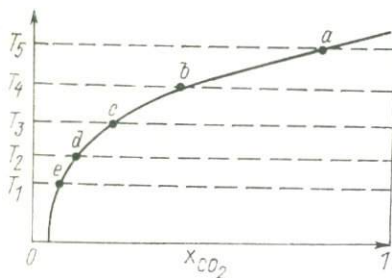
1. Для различных температур (T_1, \dots, T_5, \dots) при $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}}$ строим зависимость $\lg f_{\text{H}_2\text{O}} - \lg f_{\text{CO}_2}$ (сх. 22 и 23).

2. На тот же график наносим равновесные значения $\lg f_{\text{CO}_2}$ для реакции $\text{A} + \text{CO}_2 = \text{B}$:

$$\lg f_{\text{CO}_2} = \frac{\Delta Z_{T_{\text{реак}}} + \Delta V_{\text{тв}} p}{2,3026 RT}$$

3. По точкам пересечения соответствующих изотерм определяем значения $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\lg f_{\text{CO}_2}$, а затем $f_{\text{H}_2\text{O}}$ и f_{CO_2} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и p_{CO_2} (сх. 23).

4. Определяем x_{CO_2} (сх. 23).



5. Полученные для различных T значения x_{CO_2} наносим на график в координатах $x_{\text{CO}_2} - T$.

27. Аналитический способ оценки x_{CO_2} ($x_{\text{H}_2\text{O}}$) во флюиде состава $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ для реакций типа $\text{A} + \text{CO}_2 = \text{B}$ (при $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}$)

Вывод основного уравнения:

$$\Delta Z_{T, p=1} + \Delta V_{\text{ТВ}} p + RT \ln K = 0;$$

$$\lg f_{\text{CO}_2} = \frac{\Delta Z_{T, p=1} + \Delta V_{\text{ТВ}} p}{2,303 RT},$$

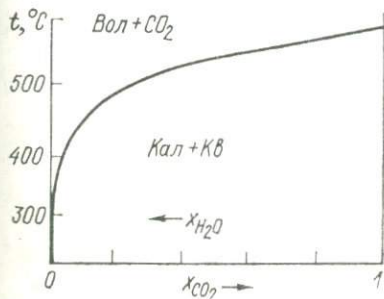
а так как $f_{\text{CO}_2} = p_{\text{общ}} \gamma_{\text{CO}_2} x_{\text{CO}_2}$, то

$$\lg x_{\text{CO}_2} = \frac{\Delta Z_{T, p=1} + \Delta V_{\text{ТВ}} p}{2,3026 RT} - \lg p_{\text{общ}} \gamma_{\text{CO}_2}.$$

Пример. Определим x_{CO_2} ($x_{\text{H}_2\text{O}}$) для реакции $\text{Кал} + \text{Кв} = \text{Вол} + \text{CO}_2$ при $p = 1000$ бар и различных температурах.

Последовательность расчетов приведена в таблице:

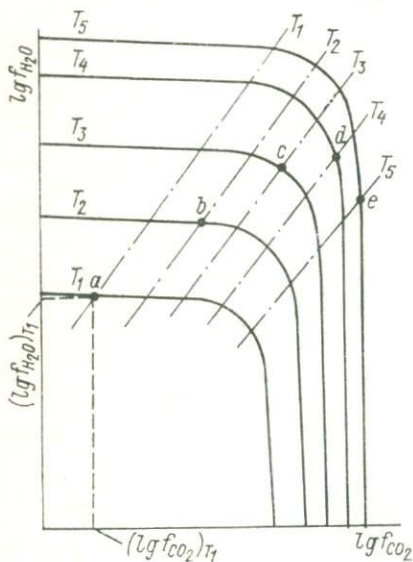
$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\frac{-\Delta Z_{T, p=1} - \Delta V_{\text{ТВ}} p}{2,3026 RT}$	γ_{CO_2}	$p \gamma_{\text{CO}_2}$	$\lg p \gamma_{\text{CO}_2}$	$\lg x_{\text{CO}_2}$	x_{CO_2}
300	573	0,468	1,103	1103	3,042	-2,474	0,003
400	673	1,610	1,244	1244	3,0948	-1,4848	0,033
500	773	2,435	1,319	1319	3,1202	-0,685	0,206
525	798	2,631	1,328	1328	3,123	-0,492	0,322
550	823	2,814	1,337	1337	3,126	-0,312	0,487
575	848	2,988	1,347	1347	3,129	-0,141	0,722



$$x_{\text{CO}_2} + x_{\text{H}_2\text{O}} = 1; x_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - x_{\text{CO}_2}.$$

Полученные данные наносим на график в координатах $x_{\text{CO}_2} - t$.

28. Графический способ определения x_{CO_2} и $x_{\text{H}_2\text{O}}$ во флюиде состава $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ для реакций типа $\text{A} + n_{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{O} = \text{B} + n_{\text{CO}_2} \text{CO}_2$ (при $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}} = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$ и $n_{\text{H}_2\text{O}} < n_{\text{CO}_2}$)



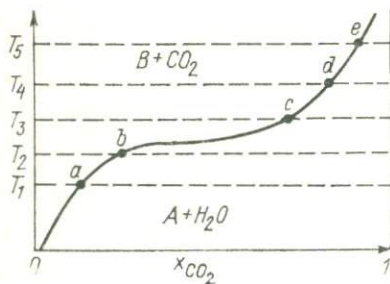
1. Для различных температур (T_1, \dots, T_5, \dots) при $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}}$ строим зависимость $\lg f_{\text{CO}_2} - \lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ (сх. 22 и 23).

2. На тот же график наносим равновесные значения $\lg f_{\text{CO}_2}$ и $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ для реакции $\text{A} + n_{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{O} = \text{B} + n_{\text{CO}_2} \text{CO}_2$:

$$\lg f_{\text{CO}_2} = \frac{-\Delta Z_{T, p=1} - \Delta V_{\text{ТВ}} p}{2,3026 RT} + \lg f_{\text{H}_2\text{O}}$$

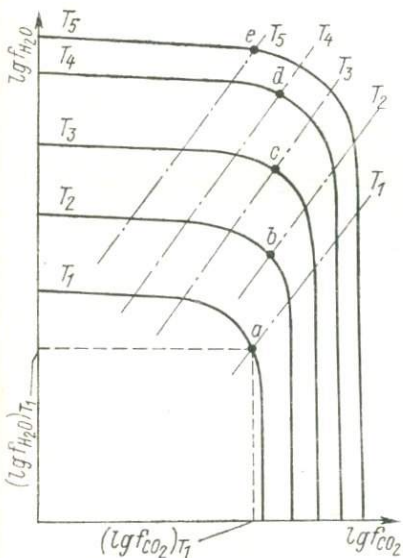
3. По точкам пересечения соответствующих изотерм определяем значения $f_{\text{H}_2\text{O}}$ и f_{CO_2} , а затем $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и p_{CO_2} (сх. 23).

4. Определяем значения x_{CO} (сх. 23).



5. Полученные для различных температур значения x_{CO_2} наносим на график в координатах $x_{\text{CO}_2} - T$.

29. Графический способ определения x_{CO_2} и $x_{\text{H}_2\text{O}}$ во флюиде состава $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ для реакций типа $\text{A} + n_{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{O} = \text{B} + n_{\text{CO}_2} \text{CO}_2$ (при $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}} = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$ и $n_{\text{H}_2\text{O}} \geq n_{\text{CO}_2}$)



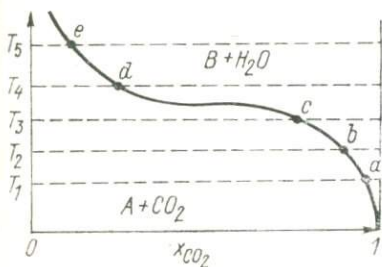
1. Для различных температур (T_1, \dots, T_5, \dots) при $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}}$ строим зависимость $\lg f_{\text{CO}_2} - \lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ (сх. 22 и 23).

2. На тот же график наносим равновесные значения $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\lg f_{\text{CO}_2}$ для реакции $\text{A} + n_{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{O} = \text{B} + n_{\text{CO}_2} \text{CO}_2$:

$$\lg f_{\text{CO}_2} = \frac{-\Delta Z_{T, p=1} + \Delta V_{Tn} P}{2,3026 RT} + \lg f_{\text{H}_2\text{O}}$$

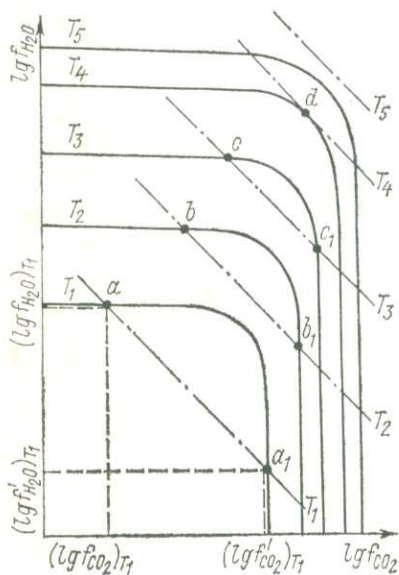
3. По точкам пересечения соответствующих изотерм определяем значения f_{CO_2} и $f_{\text{H}_2\text{O}}$, а затем p_{CO_2} и $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (сх. 23).

4. Определяем x_{CO_2} (сх. 23).



5. Полученные для различных T значения x_{CO_2} наносим на график в координатах $x_{\text{CO}_2} - T$.

30. Графический способ определения x_{CO_2} и $x_{\text{H}_2\text{O}}$ во флюиде состава $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ для реакций типа $A = B + n_{\text{CO}_2} \text{CO}_2 + n_{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{O}$ (при $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}$)



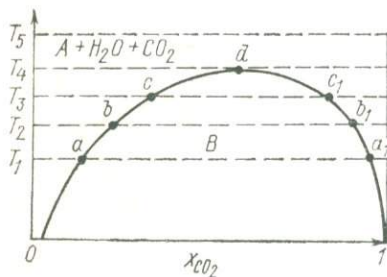
1. Для различных температур (T_1, \dots, T_5, \dots) при $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}}$ рассчитываем и наносим на график зависимость $\lg f_{\text{H}_2\text{O}} - \lg f_{\text{CO}_2}$ (сх. 22 и 23).

2. На тот же график наносим равновесные значения $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\lg f_{\text{CO}_2}$ для реакции $A = B + n_{\text{CO}_2} \text{CO}_2 + n_{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{O}$

$$\lg f_{\text{CO}_2} = \frac{-\Delta Z_{T, p=1} - \Delta V_{\text{тв}} p}{2,3026 RT} - \lg f_{\text{H}_2\text{O}}$$

3. По точкам пересечения соответствующих изотерм определяем значения логарифмов $f_{\text{H}_2\text{O}}$ и f_{CO_2} , а затем $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и p_{CO_2} (сх. 23).

4. Определяем x_{CO_2} (сх. 23).



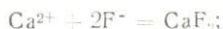
5. Полученные для различных T значения x_{CO_2} наносим на график в координатах $x_{\text{CO}_2} - T$.

31. Расчет реакций гидротермального (секреционного) минералообразования

Уравнение для расчета:

$$\Delta Z_{T \text{ реакц}} + RT \ln K = 0.$$

Пример. Определим равновесные активности ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} в растворе при различных температурах и давлении 1 бар для реакции



$$K = 1 / (a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{F}^-}^2).$$

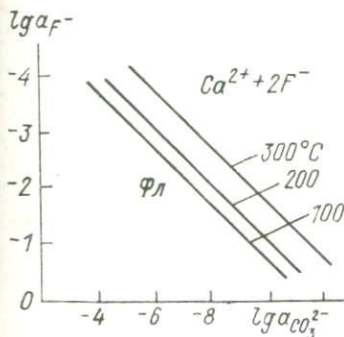
1. Рассчитываем (или заимствуем из справочника) значения $\Delta Z_{T, p=1}$ флюорита и ионов.

2. Определяем значение изобарного потенциала реакции $\Delta Z_{T, p=1}$.

3. Вычисляем константу равновесия реакции и уравнение, связывающее равновесные активности ионов.

Последовательность расчетов приведена в таблице:

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\Delta Z_{T \text{ реакц}}$	$2,3026 RT$	$\lg K = \frac{-\Delta Z_{T \text{ реакц}}}{2,3026 RT}$	$\lg a_{\text{Ca}^{2+}} = -\lg K - 2 \lg a_{\text{F}^-}$
100	373	-19 820	1707,43	11,61	-11,61 - 2 lg a_{F^-}
150	423	-22 800	1936,22	11,77	-11,77 - 2 lg a_{F^-}
200	473	-26 310	2165,00	12,15	-12,15 - 2 lg a_{F^-}
250	523	-30 590	2393,79	12,78	-12,78 - 2 lg a_{F^-}
300	573	-35 860	2622,58	13,67	-13,67 - 2 lg a_{F^-}



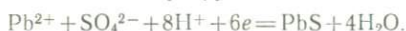
4. Полученные данные наносим на график в координатах $\lg a_{\text{Ca}^{2+}}$ — $\lg a_{\text{F}^-}$.

32. Расчет электрохимических реакций гидротермального минералообразования

Уравнение для расчета:

$$Eh = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{-\Delta Z_{T \text{ реакц}}}{nF} + \frac{2,3026 RT}{nF} \lg K.$$

Пример. Определим уравнение зависимости окислительно-восстановительного потенциала (Eh) от активностей компонентов в растворе и рН минералообразующей среды при различных температурах и давлении 1 бар для реакции



1. Рассчитываем (или заимствуем из справочника) значения $\Delta Z_{T, p=1}$ для участвующих в реакции веществ.

2. Определяем значение изобарного потенциала реакции $\Delta Z_{T \text{ реакц}}$.

3. Вычисляем значения E_0 и $2,3026 RT/(nF)$:

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\Delta Z_{T \text{ реакц}}$	$E_0 = \frac{-\Delta Z_{T \text{ реакц}}}{nF}$	$\frac{2,3026 RT}{F}$	$\frac{2,3026 RT}{nF}$	Eh
25	298	-67 210	0,364	0,052	0,0087	$0,364 - \lg a_{\text{SO}_4^{2-}} - a_{\text{Pb}^{2+}} - 0,070 \text{pH}$
100	373	-72 370	0,392	0,0740	0,0123	$0,392 - \lg a_{\text{SO}_4^{2-}} - a_{\text{Pb}^{2+}} - 0,098 \text{pH}$
150	423	-74 490	0,404	0,084	0,0140	$0,404 - \lg a_{\text{SO}_4^{2-}} - a_{\text{Pb}^{2+}} - 0,112 \text{pH}$
200	473	-82 330	0,441	0,094	0,0157	$0,441 - \lg a_{\text{SO}_4^{2-}} - a_{\text{Pb}^{2+}} - 0,156 \text{pH}$

Примечание. $n=6$ (число электронов, участвующих в реакции); $F=23\,060$ кал/(В·эв) (постоянная Фарадея).

33. Расчет реакций гидротермального (конкреционного) минералообразования

Уравнение для расчета:

$$\Delta Z_{T, p=1} + RT \ln K = 0.$$

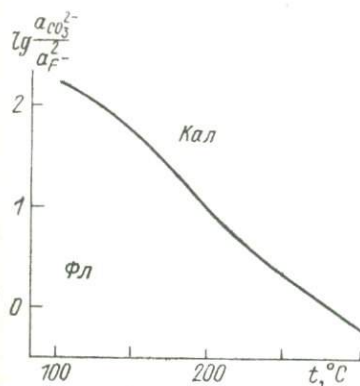
Пример. Определим условия замещения кальцита флюоритом при различных температурах и давлении 1 бар:



$$K = a_{\text{CO}_3^{2-}} / a_{\text{F}^-}^2.$$

1. Рассчитываем (или заимствуем из справочника) значения $\Delta Z_{T \text{ реакц}}$ для участвующих в реакции веществ.
2. Определяем значение изобарного потенциала реакции $\Delta Z_{T, p=1}$.
3. Вычисляем константу равновесия реакции:

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\Delta Z_{T, p=1}$	$2,3026 RT$	$\lg K = \frac{-\Delta Z_{T, p=1}}{2,3026 RT}$
100	373	-4205	1707,43	2,46
150	423	-3405	1936,22	1,76
200	473	-2130	2165,00	0,98
250	523	-600	2393,79	0,25
300	573	630	2622,58	-0,24



4. Наносим линию устойчивости кальцита и флюорита на график в координатах $\lg (a_{\text{CO}_3^{2-}} / a_{\text{F}^{2-}}) - t$.

В настоящей книге авторами была сделана попытка разработать единую систему расчетных методов, которую можно было бы использовать для термодинамического анализа различных типов природных реакций. Авторы стремились четко определить и унифицировать методику расчетов и пытались сделать более доступным анализ условий равновесия реакций при повышенных температурах на основе впервые составленной сводки значений изобарных потенциалов для широкого круга природных соединений.

По ходу изложения материала в ряде случаев авторы старались показать, к каким выводам могут привести те или иные расчеты. Однако для настоящего понимания физико-химической сущности природных процессов этого, естественно, недостаточно. Поэтому необходимо тщательно изучить какое-нибудь из общих руководств по методам термодинамики в геологии (см. список литературы). И следует помнить, что термодинамика дает инструмент для количественного анализа того, что уже видно в штуфах и под микроскопом. Она дает также методы, позволяющие объяснить наблюдаемые в природе закономерности. Но прежде чем применять эти методы, нужно четко и корректно сформулировать задачу исследований, т. е. сначала необходимо добросовестно изучить каменный материал, а затем уже использовать термодинамические расчеты.

В заключение нам хотелось бы пожелать читателям успеха в овладении этим интересным и бурно развивающимся в последние годы разделом физической геохимии.

СПРАВОЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ

1. Булах А. Г., Булах К. Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. Л., Недра, 1978. 156 с.
2. Дорогокупец П. И., Карпов И. К. Термодинамические свойства некоторых породообразующих минералов.— В кн.: Физико-химия эндогенных процессов. Новосибирск, Наука, 1979, с. 77—128.
3. Дорогокупец П. И., Карпов И. К. Термодинамические свойства полиморфных модификаций Al_2SiO_5 .— Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1981, ч. III, вып. 3, с. 291—303.
4. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., Наука, 1980. 580 с.
5. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., Химия, 1968. 471 с.
6. Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М., Наука, 1968. 143 с.
7. Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М., Недра, 1976. 256 с.
8. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., Химия, 1970. 519 с.; 2-е изд., испр. и доп. 1975. 535 с.
9. Ландия Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ и стандартной энтропии. Тбилиси, Изд-во АН ГрузССР, 1962. 222 с.
10. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954. 400 с.
11. Литвинович А. Н. Физико-химические параметры элементов и их значение в геохимии. Алма-Ата, Наука, 1972. 116 с.
12. Мельник Ю. П. Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. Справочник. Киев, Наукова думка, 1972. 193 с.
13. Мельник Ю. П. Термодинамические свойства газов в условиях глубокого петрогенезиса. Киев, Наукова думка, 1978. 151 с.
14. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М., Атомиздат, 1971. 231 с.
15. Справочник химика/Гл. ред. Б. П. Никольский. 3-е изд., испр. М., Химия, 1967, т. 1. 1071 с.; 1971, т. 2. 1168 с.; 2-е изд. 1965, т. 3. 1005 с.
16. Справочник физических констант горных пород/Под ред. С. Кларка (мл.). М., Мир, 1969. 543 с.
17. Термические константы веществ. Справочник в 10 вып./Науч. ред. акад. В. П. Глушко. М., Наука, 1965, вып. 1. 145 с.; 1966, вып. 2. 95 с.; 1968, вып. 3. 221 с.; 1970, вып. 4. 509 с.; 1971, вып. 5. 530 с.; 1972, вып. 6₁. 369 с.; 1973, вып. 6₂. 466 с.; 1974, вып. 7₁. 343 с.; 1974, вып. 7₂. 428 с.; 1978, вып. 8₁. 527 с.; 1978, вып. 8₂. 535 с.; 1979, вып. 9. 574 с.; 1981, вып. 10. 299 с.
18. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник/Отв. ред. В. П. Глушко. 3-е изд. М., Наука, 1978, т. 1, кн. 1. 495 с.; кн. 2. 327 с.; 1979, т. 2, кн. 1. 439 с.; кн. 2. 340 с.; 1981, т. 3, кн. 1. 471 с.; кн. 2. 396 с.
19. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., Metallургия, 1965. 240 с.

20. Шмулович К. И., Шмонов В. М., Мазур В. А. Соотношения $P-V-T$ и активность—концентрация в системе H_2O-CO_2 (гомогенные растворы).— Геохимия, 1980, № 12, с. 1807—1824.
21. Mills K. C. Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides.— Butterworths Sci. Publ., 1974, 845 p.
22. Robie R. A., Hemingway B. S., Fisher J. B. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 °K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and higher temperatures.— U. S. Geol. Survey Bull., 1978, vol. 1452, N 111, 456 p.
23. Selected values of chemical thermodynamic properties. P. 1. Tables for the first twenty-three elements in the standard order of arrangement/D. D. Wagman et al.— Nat. Bureau of Standards (U. S.). Techn. Note, 1966, N 270-1. 62 p.
24. Selected values of chemical thermodynamic properties. Pt. 2. Tables for the elements twenty-three through thirty-two in the standard order of arrangement/D. D. Wagman et al.— Nat. Bureau of Standards (U. S.). Techn. Note, 1966, N 270-2. 130 p.
25. Selected values of chemical thermodynamic properties. Tables for the first thirty-four elements in the standard order of arrangement/D. D. Wagman et al.— Nat. Bureau of Standards (U. S.). Techn. Note, 1968, N 270-3. 267 p.
26. Selected values of chemical thermodynamic properties. Tables for elements 35 through 53 in the standard order of arrangement/D. D. Wagman et al.— Nat. Bureau of Standards (U. S.). Techn. Note, 1969, N 270-4. 152 p.
27. Selected values of chemical thermodynamic properties. Tables for elements 54 through 61 in the standard order of arrangement/D. D. Wagman et al.— Nat. Bureau of Standards (U. S.). Techn. Note, 1971, N 270-5. 49 p.
28. Selected values of chemical thermodynamic properties. Tables for the alkaline earth elements (elements 92 through 97) in the standard order of arrangement/V. B. Parker et al.— Nat. Bureau of Standards (U. S.). Techn. Note, 1971, N 270-6. 119 p.

ТЕОРИЯ И МЕТОДЫ ТЕРМОДИНАМИКИ В МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОГРАФИИ И ГЕОХИМИИ

29. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. 3-е изд., перераб. и доп. М., Стройиздат, 1972. 351 с.
30. Булах А. Г. Методы термодинамики в минералогии. Л., Недра, 1968. 175 с.; 2-е изд., перераб. и доп. Л., Недра, 1974. 184 с.; Methoden der Thermodynamik in Mineralogie. Bergakademie Freiberg, 1977. 264 S.
31. Вуд Б., Фрейзер Д. Основы термодинамики для геологов. М., Мир, 1981. 184 с.
32. Гаррелс Р. М. Минеральные равновесия при низких температурах и давлениях. М., ИЛ, 1962. 306 с.
33. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы равновесия. М., Мир, 1968. 367 с.
34. Говоров И. Н. Термодинамика ионно-минеральных равновесий и минералогия гидротермальных месторождений. М., Наука, 1979. 239 с.
35. Доливо-Добровольский В. В. Термодинамический расчет реакций метаморфизма с участием воды и углекислоты.— В кн.: Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1960, с. 3—20.
36. Древинг В. П., Калашников Я. А. Правило фаз с изложением основ термодинамики. 2-е изд., перераб. и доп. М., Изд-во МГУ, 1964. 455 с.
37. Жариков В. А. Основы физико-химической петрологии. Изд-во МГУ, 1976. 419 с.
38. Казицын Ю. В., Рудник В. А. Руководство к расчету баланса вещества и внутренней энергии метасоматических горных пород. М., Недра, 1967. 364 с.
39. Керн Р., Вайсборд А. Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. М., Мир, 1966. 278 с.

40. Кобзарь П. Н. Изучение взаимозависимостей состава, строения и свойств твердых неорганических веществ (методические рекомендации). Алма-Ата, ОНТИ КазИМС, 1974. 74 с.
41. Колонин Г. Р., Птицын А. Т. Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1974. 103 с.
42. Коренбаум С. А. Физико-химические условия кристаллизации минералов вольфрама и молибдена в гидротермальных средах. М., Наука, 1970. 211 с.
43. Кривовичев В. Г. Методические указания по физико-химическому анализу закономерностей распределения элементов-примесей в минералах и горных породах. Л., Изд-во ЛГУ, 1982. 58 с.
44. Кривовичев В. Г. Методические указания по термодинамическому анализу реакций, протекающих с участием H_2O и CO_2 . Л., Изд-во ЛГУ, 1985. 60 с.
45. Куршакова Л. Д. Физико-химические условия образования скарново-босилитовых месторождений. М., Наука, 1976. 274 с.
46. Малинин С. Д. Физическая химия гидротермальных систем с углекислотой. М., Наука, 1979. 112 с.
47. Маракушев А. А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М., Наука, 1968. 200 с.
48. Маракушев А. А., Безмен Н. Н. Термодинамика сульфидов и окислов в связи с проблемами рудообразования. М., Наука, 1972. 229 с.
49. Маракушев А. А. Петрогенезис и рудообразование. М., Наука, 1979. 263 с.
50. Марк Р., Юнг Г. Физическая химия и ее применение к проблемам минералогии, петрографии и геологии. Л., Госхимтехиздат, 1933. 170 с.
51. Мельник Ю. П. К методике термодинамических расчетов метаморфических реакций.— Геол. журн., Киев, 1969, т. 29, вып. 4, с. 13—28.
52. Мельник Ю. П. Физико-химические условия образования докембрийских железистых кварцитов. Киев, Наукова думка, 1973. 345 с.
53. Мюллер Р., Саксена С. Химическая петрология. М., Мир, 1980. 517 с.
54. Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М., Госгеолтехиздат, 1961. 338 с.
55. Перчук Л. Л., Рябчиков И. Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. М., Недра, 1976. 287 с.
56. Рафальский Р. П. Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. М., Атомиздат, 1973. 176 с.
57. Рыженко Б. Н. Термодинамика равновесий в гидротермальных растворах. М., Наука, 1981. 191 с.
58. Рябчиков И. Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М., Наука, 1975. 232 с.
59. Саксена С. Термодинамика твердых растворов породообразующих силикатов. М., Мир, 1975. 205 с.
60. Смит Ф. Г. Физическая геохимия. М., Недра, 1968. 476 с.
61. Таланцев А. С. Геотермобарометрия по доломит-кальцитовым равновесиям. М., Наука, 1981. 136 с.
62. Учайишвили Н. Е., Малинин С. Д., Хитаров Н. И. Геохимические данные к процессам формирования баритовых месторождений. М., Наука, 1980. 124 с.
63. Хелгесон Г. Комплексообразование в гидротермальных растворах. М., Мир, 1967. 184 с.
64. Щербань И. П. Условия образования низкотемпературных окологрудных метасоматитов. Новосибирск, Наука, 1982. 166 с.
65. Эйтель В. Термохимия силикатов. М., Промстройиздат, 1957. 150 с.
66. Эйтель В. Физическая химия силикатов. М., ИЛ, 1962. 1055 с.
67. *Thermodynamics in Geology*/Ed. by F. G. Fraser. Dordrecht—Boston, 1977.

ПРИЛОЖЕНИЯ

I. Значения ΔZ_T минералов, ккал/моль

$t, ^\circ\text{C}$	Серебро Ag 10,27; 0,2456	Бромаргирит AgBr 28,99; 0,6929	Хлораргирит AgCl 25,73; 0,6150	Иодаргирит AgI 41,31; 0,9873	Акантит Ag ₂ S 34,2; 0,8174
25	0,0	23,26	26,24	15,82	9,72
50	0,26	23,90	26,81	16,51	10,60
100	0,81	25,27	28,05	17,99	12,49
150	1,40	26,74	29,39	19,57	14,51
200	2,02	28,30	30,80	—	16,66
300	3,36	31,65	33,85	—	—
400	4,80	35,26	37,16	—	—
500	6,34	39,20	40,69	—	—
600	7,97	—	—	—	—
700	9,67	—	—	—	—
800	11,45	—	—	—	—
900	13,29	—	—	—	—

$t, ^\circ\text{C}$	Аргентит Ag ₂ S 34,80; 0,8317	Науманнит Ag ₂ Se 37,5; 0,8963	Гессит Ag ₂ Te 40,86; 0,9766	Бемит AlO(OH) 10,54; 0,4670	Ги драгиллит Al(OH) ₃ 31,96; 0,7639
25	9,45	12,20	10,00	218,26	276,50
50	—	12,30	10,94	218,35	276,67
100	—	12,64	12,96	219,05	277,69
150	—	13,12	15,15	219,86	278,88
200	16,68	13,72	—	220,76	280,23
300	21,48	—	—	222,82	—
400	26,67	—	—	—	—
500	32,18	—	—	—	—
600	37,37	—	—	—	—
700	44,01	—	—	—	—

Примечания. 1. В головке таблицы мольный объем в единицах: первое число — см³/моль, второе — ккал/бар. 2. Значения ΔZ_T отрицательные, знак минус опущен.

Продолжение прил. I

$t, ^\circ\text{C}$	Корунд Al ₂ O ₃ 25,57; 0,6111	Андалузит AlOAl [SiO ₂] 51,44; 1,2295	Силлиманит Al [AlSiO ₃] 49,91; 1,1929	Дистен Al ₂ [SiO ₄]O 41,08; 1,0536	Муллит Al ₂ Si ₂ O ₁₃ 134,55; 3,2159
25	378,20	583,78	583,30	584,17	1538,30
50	378,35	584,43	583,91	584,76	1538,39
100	378,91	585,73	585,45	585,94	1542,07
150	379,83	587,31	587,18	587,52	1546,37
200	380,89	589,13	588,77	589,10	1551,25
300	383,39	593,33	593,06	593,08	1562,60
400	386,36	598,27	598,06	597,74	1575,85
500	389,73	603,75	603,59	603,05	1590,78
600	393,48	610,01	609,89	609,07	1607,21
700	397,55	616,68	616,81	615,53	1624,99
800	401,93	623,82	623,79	622,45	1644,00
900	406,59	631,36	631,34	629,75	1664,16
1000	411,51	639,33	639,37	637,52	1685,38
1100	416,67	647,68	647,78	645,68	1707,59
1200	422,05	656,40	656,56	654,20	1730,73
1300	427,66	—	—	663,06	1754,74

$t, ^\circ\text{C}$	Арсенолит As ₂ O ₃ 51,12; 1,2218	Золото Au 10,215; 0,2442	Витерит BaCO ₃ 45,51; 1,0949	Нитробарит Ba(NO ₃) ₂ 80,93; 1,9343	Барит BaSO ₄ 52,11; 1,2455
25	140,60	0,0	268,40	187,31	321,93
50	141,18	0,29	268,83	188,44	322,43
100	142,76	0,90	270,33	191,31	324,21
150	144,52	1,56	271,98	194,40	326,17
200	146,44	2,25	273,78	197,77	328,33
300	150,79	3,73	277,77	205,21	333,03
400	—	5,33	282,21	213,51	338,31
500	—	7,02	287,08	222,60	344,06
600	—	8,79	292,33	232,43	350,24
700	—	10,64	297,93	—	356,78
800	—	12,56	303,85	—	363,67
900	—	14,55	—	—	370,86
1000	—	16,93	—	—	378,34

$t, ^\circ\text{C}$	Бромеллит BeO 8,315; 0,1987	Висмут Bi 21,309; 0,5093	Бисмит Bi ₂ O ₃ 49,51; 1,1833	Висмутин Bi ₂ S ₃ 75,53; 1,8052	Теллуровисмут Bi ₂ Te ₃ 101,86; 2,4345
25	138,17	0,0	118,00	36,60	18,00
50	138,23	0,35	118,82	37,77	19,51
100	138,35	1,07	120,84	40,36	22,75
150	138,62	1,84	123,04	43,13	26,18
200	138,94	2,65	125,41	46,06	29,82
300	139,72	4,39	130,59	52,35	37,57
400	140,67	—	136,29	59,15	45,91
500	141,78	—	142,43	66,41	54,76
600	143,03	—	—	74,72	—
700	144,42	—	—	82,12	—
800	—	—	—	90,51	—

Продолжение прил. 1

$t, ^\circ\text{C}$	Алмаз C 3,4166; 0,08170	Графит C 5,298; 0,12668	Олигоклаз (Ca _{0,2} Na _{0,3}) × {Al _{1,2} Si _{2,8} O ₈ }	Анлезин (Ca _{0,4} Na _{0,6}) × {Al _{1,4} Si _{2,6} O ₈ }	Лабрадор (Ca _{0,3} Na _{0,2}) × {Al _{1,3} Si _{2,5} O ₈ }
25	-0,69	0,0	897,30	912,60	919,90
50	-0,68	0,03	897,72	912,99	920,28
100	-0,64	0,12	900,60	915,87	923,14
150	-0,60	0,23	903,87	919,12	926,39
200	-0,55	0,35	907,49	922,72	929,99
300	-0,41	0,67	915,69	930,90	938,16
400	-0,25	1,05	925,03	940,23	947,48
500	-0,05	1,50	935,38	950,58	957,83
600	0,18	2,00	946,65	961,84	969,10
700	0,43	2,56	958,74	—	981,21
800	0,71	3,17	971,59	—	994,08
900	1,01	3,83	985,15	—	1007,67
1000	—	4,53	999,73	—	1021,93
1100	—	5,28	1014,21	—	1036,81
1200	—	6,06	—	—	—
1300	—	6,88	—	—	—
1400	—	7,59	—	—	—
1500	—	9,90	—	—	—

$t, ^\circ\text{C}$	Битовнит (Ca _{0,2} Na _{0,2}) × {Al _{1,2} Si _{2,2} O ₈ }	Анортит Ca {Al ₂ Si ₂ O ₈ }	Кальциоборит Ca (BO ₃) ₂	Гидрофиллит CaCl ₂	Арагонит CaCO ₃
	100,79; 2,409	100,79; 2,409	46,55; 1,1126	51,04; 1,2199	34,16; 0,8164
25	946,34	955,70	459,76	179,05	269,45
50	946,74	956,92	459,96	179,57	269,73
100	949,58	959,75	461,42	181,07	270,94
150	952,80	962,96	463,07	182,68	272,29
200	956,38	966,53	464,90	184,40	273,77
300	964,52	974,65	469,06	188,13	277,10
400	973,82	983,95	473,82	192,18	280,87
500	984,15	994,28	479,11	196,52	—
600	995,42	1005,55	484,88	201,11	—
700	1007,25	1017,68	491,09	205,92	—
800	1020,40	1030,58	497,71	210,94	—
900	1034,00	1045,50	506,06	—	—
1000	1048,28	1058,52	512,06	—	—
1100	1063,18	1073,46	519,76	—	—
1200	—	1089,00	527,77	—	—
1300	—	1105,11	—	—	—
1400	—	1121,76	—	—	—

Продолжение прил. 1

$t, ^\circ\text{C}$	Кальцит CaCO ₃ 35,94; 0,8827	Флюорит CaF ₂ 24,54; 0,5865	Окись кальция (иск.) CaO 16,76; 0,4006	Портландит Ca(OH) ₂ 33,06; 0,7901	Доломит CaMg (CO ₃) ₂ 64,34; 1,5378
25	269,68	281,07	144,34	214,39	518,64
50	269,98	281,22	144,45	214,70	519,60
100	271,50	282,18	145,00	215,87	521,76
150	272,91	283,23	145,63	217,22	524,22
200	274,46	284,39	146,33	218,66	526,95
300	277,93	286,98	147,89	221,96	533,14
400	281,86	289,89	149,67	225,70	540,23
500	286,20	293,09	151,62	229,84	548,12
600	290,90	296,54	153,74	—	556,72
700	295,93	300,23	155,99	—	565,99
800	301,26	304,13	158,37	—	—
900	306,87	308,25	161,35	—	—
1000	—	312,56	163,49	—	—
1100	—	317,05	166,20	—	—
1200	—	—	164,01	—	—
1300	—	—	171,91	—	—
1400	—	—	174,89	—	—
1500	—	—	177,95	—	—

$t, ^\circ\text{C}$	Волластонит CaSiO ₃ 39,93; 0,9544	Псевдоволластонит CaSiO ₃ 40,08; 0,9579	Ангидрит CaSO ₄ 45,94; 1,0980	Бассанит CaSO ₄ ·0,5H ₂ O 50,69; 1,2116	Гидросульфат кальцита (иск.) CaSO ₄ ·0,5H ₂ O
25	370,37	369,96	315,92	349,26	349,03
50	370,88	370,14	316,27	349,72	349,52
100	372,03	371,35	317,73	351,41	351,36
150	373,33	372,71	319,37	353,23	353,44
200	374,78	374,22	321,16	355,16	355,73
300	378,00	377,64	325,18	—	—
400	381,75	381,51	329,72	—	—
500	385,91	385,79	334,76	—	—
600	390,82	390,43	340,24	—	—
700	395,39	395,40	346,16	—	—
800	400,56	400,66	351,78	—	—
900	406,03	406,20	359,20	—	—
1000	411,71	412,00	366,29	—	—
1100	417,66	418,04	373,75	—	—
1200	—	424,30	381,57	—	—
1300	—	430,78	—	—	—
1400	—	437,45	—	—	—

Продолжение прил. 1

$t, ^\circ\text{C}$	Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 74,31; 1,7760	Перовскит CaTiO_3 33,63; 0,8038	Сфен $\text{CaTi}[\text{SiO}_4] \text{O}$ 55,70; 1,3313	Шеелит CaWO_4 47,05; 1,1245	Геленит $\text{Ca}_2\text{Al} (\text{AlSiO}_4)$ 90,25; 2,1570
25	429,54	376,80	588,31	366,70	904,57
50	430,32	377,02	588,54	367,13	904,92
100	433,00	378,33	590,35	368,86	907,68
150	436,01	379,81	592,41	370,81	910,82
200	—	381,49	594,71	372,94	914,31
300	—	385,19	599,93	377,69	922,23
400	—	389,43	605,89	383,01	931,25
500	—	394,12	612,51	388,83	941,26
600	—	399,20	619,72	395,11	952,14
700	—	404,63	627,45	401,80	963,81
800	—	410,38	635,65	408,86	976,19
900	—	416,43	644,30	—	989,24
1000	—	422,74	653,37	—	1002,90
1100	—	429,30	662,81	—	1017,13
1200	—	436,10	672,62	—	1031,91
1300	—	443,11	682,77	—	1047,19
1400	—	—	693,24	—	1062,95

$t, ^\circ\text{C}$	Поизит $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4] \times$ $\times [\text{Si}_2\text{O}_7] \text{O}(\text{OH})$ 136,52; 3,263	Диопсид $\text{CaMg} (\text{Si}_2\text{O}_6)$ 66,10; 1,589	Тремолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5 [\text{Si}_4\text{O}_{11}]_3 (\text{OH})_2$ 272,92; 6,523	Акерманит $\text{Ca}_2\text{Mg} [\text{Si}_2\text{O}_7]$ 92,82; 2,2184	Ларнит $\text{Ca}_2 [\text{SiO}_4]$ 51,60; 1,2333
25	1550,17	724,13	2779,14	879,50	524,08
50	1552,10	725,02	2782,57	879,94	524,36
100	1556,47	727,07	2790,27	882,84	526,13
150	1561,52	729,43	2799,03	886,12	528,13
200	1567,18	732,09	2808,78	889,75	530,33
300	1580,18	738,23	2831,03	902,24	535,32
400	1595,17	745,34	2856,72	907,23	540,97
500	1611,90	753,30	2885,62	917,49	547,23
600	1630,18	762,02	2917,56	928,62	554,01
700	1649,86	771,46	2952,40	940,54	561,29
800	1670,81	781,52	2990,07	953,16	—
900	—	792,18	3030,32	966,46	—
1000	—	803,37	—	980,38	—
1100	—	815,08	—	994,88	—
1200	—	827,27	—	1009,92	—
1300	—	839,91	—	1025,49	—
1400	—	—	—	1041,54	—

Продолжение прил. 1

$t, ^\circ\text{C}$	Бредлигит $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$ 58,63; 1,4013	Мервинит $\text{Ca}_2\text{Mg} [\text{SiO}_4]_2$ 48,85; 1,1675	Ранкинит $\text{Ca}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 95,82; 2,2901	Фторапатит $\text{Ca}_5 (\text{PO}_4)_3 \text{F}$ 157,50; 3,7643	Гидроксилapatит $\text{Ca}_5 (\text{PO}_4)_3 (\text{OH})$ 159,86; 3,8160
25	526,10	1037,34	897,87	1555,30	1515,80
50	526,36	1037,90	898,30	1556,18	1516,74
100	528,02	1041,40	901,21	1561,54	1522,14
150	529,92	1045,36	904,49	1567,57	1528,23
200	532,02	1049,73	908,12	1574,23	1534,97
300	536,79	1059,59	916,31	1589,22	1550,17
400	542,21	1070,76	925,63	1606,21	1567,43
500	548,21	1083,09	935,94	1624,94	1586,51
600	554,74	1096,46	947,13	1645,23	1607,21
700	561,74	1110,75	959,11	1666,92	1629,38
800	569,20	1125,90	—	1689,87	1652,89
900	577,07	1141,84	—	1714,02	1677,64
1000	—	1158,51	—	1739,26	1703,55
1100	—	1175,87	—	1765,52	1730,55
1200	—	1193,88	—	1792,73	1758,56
1300	—	1212,49	—	1820,86	1787,54
1400	—	1231,68	—	—	—
1500	—	1251,43	—	—	—

$t, ^\circ\text{C}$	Отавит CdCO_3 34,30; 0,8198	Гриноцит CdS 29,94; 0,7156	Флюоцерит CeF_3 33,02; 0,7892	Церианит CeO_2 23,86; 0,5703	Джайпурит CoS 22,916; 0,5477
25	161,15	35,20	382,70	245,06	20,20
50	161,60	35,59	383,03	245,21	20,57
100	162,92	36,57	384,57	246,07	21,40
150	164,39	37,51	386,24	247,03	22,30
200	166,00	38,59	388,03	248,10	23,29
300	—	40,96	391,97	250,49	25,42
400	—	43,57	396,32	253,18	27,77
500	—	46,38	401,04	256,13	30,31
600	—	49,36	406,08	259,32	33,00
700	—	52,50	411,43	262,72	35,84
800	—	55,78	417,06	266,32	38,39
900	—	59,19	422,96	270,08	41,92
1000	—	62,72	429,11	274,63	45,13
1100	—	—	435,51	278,08	48,45
1200	—	—	442,14	282,33	—
1300	—	—	448,99	286,69	—
1400	—	—	456,05	291,18	—
1500	—	—	463,32	295,79	—

Продолжение прил. 1

$t, ^\circ\text{C}$	Биберит $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 148,04; 3,5382	Эсколаит Cr_2O_3 28,48; 0,6807	Медь Cu 7,113; 0,1709	Нантоцит CuCl 23,78; 0,5684	Меланоталлит CuCl_2 27,98; 0,6688
25	591,18	253,20	0,0	28,50	41,07
50	593,12	253,46	0,21	29,00	41,69
100	598,71	254,63	0,65	30,16	43,03
150	604,95	255,97	1,13	31,35	44,70
200	—	257,48	1,65	32,66	46,41
300	—	260,93	2,78	35,50	50,11
400	—	264,87	4,03	38,63	54,22
500	—	269,25	5,36	—	58,67
600	—	274,02	—	—	—
700	—	279,12	—	—	—
800	—	284,54	—	—	—
900	—	290,24	—	—	—
1000	—	296,21	—	—	—
1100	—	302,42	—	—	—
1200	—	308,86	—	—	—
1300	—	315,51	—	—	—
1400	—	322,27	—	—	—
1500	—	329,41	—	—	—

$t, ^\circ\text{C}$	Делафосит CuFeO_2 82,65; 1,9610	Халькопирит CuFeS_2 42,84; 1,0239	Тенорит CuO 12,22; 0,2921	Ковеллин CuS 20,427; 0,4882	Диоптаз $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 48,25; 1,1532
25	114,30	42,70	30,59	12,80	288,60
50	114,74	43,39	30,71	13,19	288,86
100	115,95	44,99	31,29	14,08	290,11
150	117,13	46,75	31,96	15,04	291,55
200	118,78	—	32,69	16,07	—
300	122,09	—	34,33	18,31	—
400	125,80	—	36,18	20,76	—
500	129,86	—	38,21	23,40	—
600	134,23	—	40,60	26,20	—
700	138,14	—	42,76	29,15	—
800	143,79	—	45,24	32,23	—
900	—	—	48,33	35,45	—
1000	—	—	50,59	38,77	—
1100	—	—	53,41	42,21	—

Продолжение прил. 1

$t, ^\circ\text{C}$	Халькоцианит CuSO_4 40,83; 0,9759	Куприт Cu_2O 23,44; 0,5602	Халькозин Cu_2S 27,48; 0,6568	Вюстит Fe_3O_4 12,05; 0,2880	Железо Fe 7,092; 0,1695
25	158,15	35,36	20,60	58,59	0,0
50	158,69	35,89	21,32	58,89	0,17
100	160,22	37,11	22,92	59,66	0,53
150	161,91	38,44	24,64	60,52	0,93
200	163,76	39,86	—	61,45	1,36
300	167,88	42,96	—	63,50	2,32
400	172,49	46,36	—	65,76	3,42
500	177,56	50,02	—	68,22	4,63
600	183,64	53,93	—	70,84	5,96
700	—	58,05	—	73,62	7,39
800	—	62,37	—	76,54	—
900	—	66,89	—	79,59	—
1000	—	71,58	—	82,75	—
1100	—	76,44	—	86,03	—
1200	—	86,65	—	89,41	—
1300	—	86,65	—	92,89	—
1400	—	—	—	96,47	—

$t, ^\circ\text{C}$	Герцинит FeAl_2O_4 40,82; 0,9756	Леллингит FeAs_2 27,51; 0,6575	Арсенопирит FeAsS 26,42; 0,6314	Лавренсит FeCl_2 39,36; 0,9407	Молизит FeCl_2 52,87; 1,2636
25	444,40	12,45	26,20	72,43	79,31
50	444,67	13,21	26,84	73,08	80,06
100	446,17	14,87	28,27	74,63	81,85
150	447,88	—	29,82	76,31	83,81
200	449,79	—	31,49	77,86	85,92
300	454,14	—	35,13	81,98	90,56
400	459,13	—	39,12	86,20	—
500	464,70	—	43,43	90,73	—
600	470,83	—	48,04	95,52	—
700	477,47	—	52,91	100,54	—
800	484,59	—	—	105,78	—
900	492,18	—	—	—	—
1000	500,23	—	—	—	—

Продолжение прил. 1

$t, ^\circ\text{C}$	Сидерит FeCO_3 29,38; 0,7022	Хромит FeCr_2O_4 44,00; 1,0516	Магнетит Fe_3O_4 44,524; 1,0641	Троилит FeS 18,20; 0,4350	Пирит FeS_2 23,942; 0,5722
25	162,60	323,28	242,70	24,02	38,90
50	163,03	323,87	243,61	24,37	39,19
100	164,34	325,87	245,65	25,20	39,94
150	165,79	328,11	247,96	26,12	40,80
200	167,37	330,56	250,51	—	41,76
300	170,92	336,02	256,33	—	43,94
400	174,93	342,26	263,00	—	46,43
500	181,72	349,06	270,49	—	49,19
600	—	356,41	278,74	—	52,19
700	—	364,24	287,72	—	55,40
800	—	372,51	297,41	—	—
900	—	381,21	307,79	—	—
1000	—	390,28	—	—	—
1100	—	399,70	—	—	—
1200	—	409,46	—	—	—
1300	—	419,54	—	—	—
1400	—	429,91	—	—	—
1500	—	440,57	—	—	—
$t, ^\circ\text{C}$	Таурисцит $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Ильменит FeTiO_3 31,71; 0,7579	Ферберит FeWO_4 40,40; 0,9656	Гематит Fe_2O_3 30,274; 0,72357	Фаялит $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ 46,39; 1,1087
25	599,95	276,82	259,80	177,44	329,68
50	601,90	277,21	260,36	177,99	330,26
100	607,53	278,66	262,10	179,23	332,24
150	613,80	280,29	264,18	180,67	334,47
200	—	282,08	266,38	182,27	336,91
300	—	286,09	271,27	185,96	342,38
400	—	290,60	276,75	190,23	348,54
500	—	295,56	282,74	195,03	355,32
600	—	300,91	289,19	200,30	362,66
700	—	306,62	296,07	205,93	370,49
800	—	312,66	303,34	212,18	378,78
900	—	318,99	—	218,73	387,48
1000	—	325,61	—	—	396,63
1100	—	332,48	—	—	406,13
1200	—	339,61	—	—	415,99
1300	—	346,96	—	—	426,19
1400	—	354,54	—	—	—

Продолжение прил. 1

$t, ^\circ\text{C}$	Альмандин $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ 115,27; 2,7551	Когенит Fe_3C 23,23; 0,5552	Ртуть Hg 14,822; 0,35424	Монтроилит HgO 19,32; 0,4618	Киноварь HgS 28,72; 0,6792
25	1189,11	—4,32	0,0	13,96	12,10
50	1191,04	—3,64	0,46	14,38	12,59
100	1195,40	—2,16	1,42	15,30	13,67
150	1200,32	—0,50	2,42	16,29	14,83
200	1205,83	1,34	3,46	17,36	16,06
300	1218,61	—	5,65	19,67	18,72
400	1233,17	—	7,94	22,20	21,61
500	1249,42	—	—	24,93	24,70
600	1267,16	—	—	—	27,96
700	1286,26	—	—	—	—
800	1306,59	—	—	—	—
900	1328,02	—	—	—	—
1000	1350,57	—	—	—	—
1100	1379,47	—	—	—	—
1200	1404,43	—	—	—	—
1300	1430,21	—	—	—	—
1400	1456,77	—	—	—	—
$t, ^\circ\text{C}$	Каломель HgCl_2 66,14; 1,5808	Иридий Ir 8,519; 0,20326	Кальсилит $\text{K}\{\text{AlSiO}_4\}$ 60,49; 1,4443	Лейцит $\text{K}\{\text{AlSi}_2\text{O}_6\}$ 88,01; 2,1035	Микроклин $\text{K}\{\text{AlSi}_3\text{O}_8\}$ 108,69; 2,5977
25	50,38	0,0	476,33	681,77	892,83
50	51,50	0,22	476,69	682,24	893,32
100	53,99	0,69	478,51	684,76	896,34
150	56,64	1,20	480,54	687,56	899,73
200	59,44	1,75	482,77	689,92	903,48
300	65,44	2,94	487,79	697,54	911,95
400	71,90	4,24	493,46	705,37	921,57
500	78,75	5,64	499,73	714,02	932,21
600	—	7,12	—	723,45	943,78
700	—	8,69	—	733,60	956,17
800	—	10,32	—	—	969,33
900	—	12,02	—	—	983,20
1000	—	13,78	—	—	997,74
1100	—	15,60	—	—	1012,89
1200	—	17,48	—	—	—
1300	—	19,40	—	—	—
1400	—	21,38	—	—	—
1500	—	23,40	—	—	—

Продолжение прил. 1

$t, ^\circ\text{C}$	Санидин $\text{K}\{\text{AlSi}_3\text{O}_8\}$ 109,06; 2,6064	Полевшпатовое стекло $0,5\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$	Мусковит $\text{KAl}_2\text{X}\{\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\}(\text{OH})_2$ 149,70; 3,363	Алуит $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_3$ 46,83; 1,1193	Сильвин KCl 37,528; 0,8969
25	892,47	882,96	1337,32	1114,10	97,73
50	893,85	883,72	1339,12	1115,06	98,13
100	896,92	887,28	1343,19	1119,71	99,21
150	900,36	891,23	1347,85	1125,07	100,38
200	904,15	895,53	1353,07	1131,10	101,61
300	912,71	905,14	1365,06	1145,01	104,28
400	922,01	915,93	1378,90	1161,14	107,18
500	933,13	927,76	1394,37	—	110,28
600	944,78	940,53	1411,31	—	113,56
700	957,27	954,16	1429,58	—	117,00
800	970,51	968,58	1449,03	—	120,61
900	984,47	983,75	1469,62	—	—
1000	999,10	999,60	—	—	—
1100	1014,34	1016,11	—	—	—
1200	1028,18	—	—	—	—
$t, ^\circ\text{C}$	Аннит $\text{KFe}_3\{\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\}(\text{OH})_2$ 154,30; 3,688	Нитрокалит KNO_3 48,04; 1,1482	Лопецит $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Арканит K_2SO_4 65,51; 1,5657	Кароббитит KF 23,71; 0,5667
25	1159,75	94,37	451,17	315,50	128,81
50	1162,07	95,10	452,52	316,27	129,09
100	1167,15	96,87	456,42	318,61	129,98
150	1171,07	98,81	460,69	321,19	130,96
200	1178,89	—	465,33	323,99	131,99
300	1192,56	—	475,57	330,16	134,28
400	1208,02	—	486,99	337,06	136,78
500	1225,17	—	—	344,61	—
600	1243,94	—	—	352,76	—
700	1264,26	—	—	—	—
800	1286,09	—	—	—	—

Продолжение прил. 1

$t, ^\circ\text{C}$	Фторфлогопит $\text{KMg}_3\{\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\}\text{F}_2$ 146,38; 3,4986	Флогопит $\text{KMg}_3\{\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\}(\text{OH})_2$ 149,91; 3,5830	Эвкритит $\text{Li Al}(\text{SiO}_3)$ 47,96; 1,1463	Сподумен $\text{Li Al}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ 58,67; 1,4022	
25	1440,30	1404,23	478,00	686,43	
50	1440,87	1406,22	478,18	686,57	
100	1445,23	1410,59	479,64	688,42	
150	1450,39	1415,50	481,32	690,56	
200	1456,02	1420,94	483,19	692,97	
300	1468,83	1433,28	487,49	698,54	
400	1483,46	1447,36	492,45	704,99	
500	1499,69	1463,04	497,99	712,22	
600	1517,35	1480,15	504,04	720,18	
700	1536,31	1498,57	510,06	728,79	
800	1556,44	1518,22	517,54	738,01	
900	1577,68	1539,03	524,92	747,80	
1000	1599,93	1560,89	532,67	—	
1100	1623,14	1583,77	—	—	
1200	1647,24	1607,62	—	—	
1300	1672,19	1632,39	—	—	
1400	1697,95	1658,04	—	—	
$t, ^\circ\text{C}$	Шпинель $\text{Mg Al}_2\text{O}_4$ 39,72; 0,9493	Хлормagnesит MgCl_2 39,73; 0,9496	Бишофит $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 130,40; 3,1166	Магнезит MgCO_3 2,018; 0,66965	Селлаит MgF_2 19,61; 0,4687
25	523,46	141,44	505,50	246,05	256,00
50	524,65	141,85	507,27	246,45	256,11
100	526,05	143,06	512,24	247,39	256,91
150	527,65	144,38	517,75	248,47	257,82
200	529,45	145,81	523,75	249,68	258,83
300	533,55	148,96	—	252,98	261,12
400	538,26	152,45	—	255,86	263,72
500	543,52	156,20	—	259,48	266,59
600	549,28	160,25	—	263,54	269,70
700	555,48	164,50	—	—	273,02
800	562,10	—	—	—	276,34
900	569,10	—	—	—	280,24
1000	576,46	—	—	—	284,11
1100	584,16	—	—	—	288,14
1200	592,18	—	—	—	292,31
1300	600,51	—	—	—	296,63
1400	609,12	—	—	—	—

Продолжение прил. 1

$t, ^\circ\text{C}$	Магнезиоферрит MgFe_2O_4 44,36; 1,0602	Периклаз MgO 11,25; 0,2689	Брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 24,64; 0,5889	Гексагидрит $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 180,31; 3,1264	Эпсомит $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 146,85; 3,5098
25	314,87	136,10	199,23	628,90	686,00
50	315,34	136,14	199,43	630,45	687,63
100	317,09	136,53	200,32	635,26	691,18
150	319,09	136,99	201,34	640,65	—
200	321,33	137,51	202,48	—	—
300	326,47	138,71	205,07	—	—
400	332,43	140,09	—	—	—
500	—	141,64	—	—	—
600	—	143,34	—	—	—
700	—	145,17	—	—	—
800	—	147,11	—	—	—
900	—	149,17	—	—	—
1000	—	151,33	—	—	—
1100	—	153,59	—	—	—
1200	—	155,94	—	—	—
1300	—	158,38	—	—	—
1400	—	160,89	—	—	—
1500	—	163,49	—	—	—
$t, ^\circ\text{C}$	Гейклит MgTiO_3 30,86; 0,7376	Пироп $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ 113,27; 2,7074	Кордлерит $\text{Mg}_3\text{Al}_3\{\text{AlSi}_2\text{O}_{13}\}$ 233,23; 5,5743	Форстерит $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 43,786; 1,0465	Клиноэпстатит $\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$ 62,94; 1,5043
25	354,40	1413,25	2067,40	492,84	701,68
50	354,52	1415,00	2069,95	493,44	701,84
100	355,59	1418,96	2075,70	494,80	703,77
150	356,82	1423,53	2082,30	495,85	705,99
200	358,21	1428,66	2090,04	498,17	708,48
300	361,40	1440,42	2107,42	502,28	714,22
400	365,09	1453,98	2126,93	507,04	720,83
500	369,20	1469,16	2148,57	512,38	728,23
600	373,71	1485,78	2172,51	518,19	736,34
700	378,55	1503,70	2198,19	524,49	745,07
800	383,72	1522,81	2225,54	531,22	754,40
900	389,16	1543,03	2254,36	538,34	764,27
1000	394,90	1564,28	2284,73	545,82	774,65
1100	400,88	1586,42	2316,48	553,64	785,50
1200	407,10	1609,62	2348,71	561,79	796,79
1300	413,53	—	2382,99	570,25	808,52
1400	420,25	—	2418,41	578,99	—
1500	427,03	—	—	—	—

Продолжение прил. 1

$t, ^\circ\text{C}$	Шпинелид (иск.) Mg_2TiO_4	Тальк $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 136,25; 3,2565	Серпентин $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_2$ 106,6; 2,5477	Скаккит MnCl_2 41,17; 0,9840	Родохрозит MnCO_3 31,08; 0,7428
25	489,20	1324,90	1930,22	105,28	195,20
50	489,41	1326,53	1931,11	105,90	195,54
100	490,96	1330,26	1937,45	107,45	196,72
150	492,74	1334,58	1944,81	109,11	198,05
200	494,73	1339,44	1953,10	110,90	199,52
300	499,28	1350,67	1972,26	114,75	202,83
400	504,51	1363,72	1994,51	118,95	206,60
500	510,34	1378,38	2019,54	123,44	—
600	516,71	1394,48	2047,08	128,19	—
700	523,59	1411,90	2076,94	133,18	—
800	530,85	1430,53	—	—	—
900	538,57	—	—	—	—
1000	546,67	—	—	—	—
1100	555,14	—	—	—	—
1200	563,95	—	—	—	—
1300	573,09	—	—	—	—
1400	582,54	—	—	—	—
1500	592,29	—	—	—	—
$t, ^\circ\text{C}$	Гаусманнит MnMn_2O_4 46,96; 1,1224	Манганозит MnO 13,22; 0,3160	Пирролюзит MnO_2 16,61; 0,3970	Алабандин MnS 21,46; 0,5129	Родонит MnSiO_3 35,32; 0,8442
25	305,60	86,70	111,19	52,13	296,46
50	306,22	86,98	111,41	52,56	296,73
100	308,27	87,78	112,15	53,58	297,97
150	310,57	88,65	112,98	54,69	299,38
200	313,10	89,59	113,68	55,87	300,93
300	318,75	91,72	116,02	58,42	304,42
400	325,09	94,15	118,42	61,19	308,36
500	332,06	96,37	121,08	64,14	312,70
600	339,58	98,98	—	67,26	317,41
700	347,60	101,74	—	70,53	322,44
800	356,08	104,62	—	73,93	327,78
900	364,99	107,63	—	77,46	333,41
1000	374,31	110,76	—	81,10	339,30
1100	384,00	113,99	—	84,85	345,46
1200	394,05	117,32	—	88,70	351,85
1300	—	120,75	—	92,65	358,49
1400	—	124,26	—	96,68	—
1500	—	127,86	—	100,81	—

Продолжение прил. 1

$t, ^\circ\text{C}$	Гюбнерит MnWO_4 41,88; 1,0010	Курнакит Mn_2O_3 31,38; 0,7500	Тефроит $\text{Mn}_2[\text{SiO}_4]$ 48,62; 1,162	Молибдит MoO_3 30,56; 0,7304	Молибденит MoS_2 32,03; 0,7655
25	287,80	210,30	390,00	159,60	54,03
50	288,35	210,78	390,65	159,93	54,37
100	290,20	212,28	392,83	161,00	55,23
150	292,24	213,96	395,27	162,20	56,21
200	294,48	215,79	397,91	163,32	57,28
300	299,44	219,88	403,73	166,48	59,71
400	304,98	224,47	410,20	169,81	62,47
500	311,02	229,50	417,23	173,49	65,52
600	317,53	234,93	424,77	177,48	—
700	324,46	240,79	432,77	181,74	—
800	331,77	246,84	441,20	186,27	—
900	—	253,27	450,03	—	—
1000	—	260,00	459,23	—	—
1100	—	267,00	468,79	—	—
1200	—	—	478,93	—	—
1300	—	—	488,92	—	—
1400	—	—	499,46	—	—
$t, ^\circ\text{C}$	Нефелин (синт.) $\text{Na}\{\text{AlSiO}_4\}$ 54,17; 1,2947	Жадеит $\text{NaAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ 60,98; 1,4574	Альбит $\text{Na}\{\text{AlSi}_3\text{O}_8\}$ 100,21; 2,3951	Галит NaCl 27,018; 0,6457	Виллиомит NaF 14,99; 0,3583
25	468,62	677,42	883,98	91,90	130,62
50	468,93	677,59	884,42	92,25	130,81
100	470,64	679,50	887,33	93,20	131,51
150	472,57	681,69	890,61	94,24	132,39
200	474,72	684,17	894,24	95,36	133,13
300	—	689,86	902,46	97,78	135,02
400	—	696,45	911,81	100,44	137,12
500	—	703,82	922,17	103,30	139,41
600	—	711,91	933,44	105,34	141,88
700	—	720,65	945,53	109,54	144,50
800	—	729,98	958,38	112,90	147,27
900	—	739,87	971,92	—	150,18
1000	—	—	986,13	—	153,21
1100	—	—	1000,95	—	—
$t, ^\circ\text{C}$	Нахколит NaHCO_3 38,96; 0,9312	Нитронатрит NaNO_3 37,60; 0,8987	Тенардит Na_2SO_4 53,54; 1,2749	Криолит Na_3AlF_6 70,81; 1,6924	Нитраммит NH_4NO_3 47,08; 1,1252
25	195,00	87,85	303,58	753,50	43,95
50	195,44	88,48	304,20	754,24	44,84
100	196,83	90,06	306,24	757,49	46,90
150	198,37	91,80	308,50	761,11	49,19
200	—	93,72	310,98	765,07	—
300	—	98,06	—	773,90	—
400	—	—	—	783,81	—
500	—	—	—	794,69	—
600	—	—	—	806,45	—

Продолжение прил. 1

$t, ^\circ\text{C}$	Масканьит $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 74,41; 1,7784	Треворит NiFe_2O_4 45,106; 1,0780	Бунзениит NiO 10,97; 0,2622	Миллерит NiS 16,89; 0,4037	Ретгерсит $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 126,93; 3,0337
25	215,36	231,57	50,57	19,00	531,72
50	216,51	232,16	50,76	19,31	533,28
100	219,49	234,02	51,29	20,03	537,90
150	222,81	236,13	51,91	20,83	543,08
200	226,45	238,49	52,61	21,69	—
300	234,60	243,86	54,22	23,62	—
400	—	250,05	—	—	—
500	—	256,98	—	—	—
600	—	264,59	—	—	—
$t, ^\circ\text{C}$	Ортосиликат никеля (иск.) $\text{Ni}_2[\text{SiO}_4]$	Осмий Os 8,42; 0,2012	Свинец Pb 18,267; 0,43659	Котуннит PbCl_2 47,05; 1,1245	Церуссит PbCO_3 40,60; 0,9704
25	314,80	0,0	0,0	75,08	150,34
50	315,19	0,20	0,39	75,83	151,00
100	316,82	0,64	1,22	77,60	152,73
150	318,70	—	2,08	79,50	154,61
200	320,81	—	2,99	81,50	156,64
300	325,65	—	4,90	85,82	161,11
400	331,18	—	—	90,50	166,07
500	337,31	—	—	95,50	171,51
600	343,97	—	—	—	—
700	351,11	—	—	—	—
800	358,67	—	—	—	—
900	366,63	—	—	—	—
1000	374,96	—	—	—	—
1100	383,64	—	—	—	—
1200	392,63	—	—	—	—
1300	401,93	—	—	—	—
$t, ^\circ\text{C}$	Крокоит PbCrO_4 52,74; 1,2605	Матлокит PbFCl 35,56; 0,8738	Глёт (крас. молибд.) $\alpha\text{-PbO}$ 23,91; 0,5715	Массикот (желт. молибд.) PbO 23,15; 0,5532	Платтнерит PbO_2 24,77; 0,5920
25	195,24	115,87	45,16	44,91	52,00
50	196,09	116,46	45,52	—	52,39
100	198,34	117,94	46,40	—	53,36
150	200,77	119,53	47,36	—	54,43
200	—	121,23	48,39	—	55,59
300	—	124,92	50,64	—	58,15
400	—	128,95	53,11	—	61,00
500	—	133,30	—	55,72	64,10
600	—	137,93	—	58,58	67,44
700	—	—	—	61,60	71,00
800	—	—	—	64,76	—
900	—	—	—	68,04	—

Продолжение прил. 1

$t, ^\circ\text{C}$	Галенит PbS 31,495; 0,7527	Алмазид PbSiO ₃ 43,65; 1,0432	Англезит PbSO ₄ 47,96; 1,1463	Штольцит PbWO ₄ 54,11; 1,2933	Палладий Pb 8,865; 0,2119
25	23,60	253,86	194,20	243,90	0,0
50	24,13	254,29	194,91	244,70	0,23
100	25,31	255,81	196,78	246,95	0,73
150	26,58	257,55	198,73	249,41	1,25
200	27,91	259,49	200,76	252,07	1,81
300	30,77	263,93	205,01	257,90	3,01
400	33,86	269,06	209,51	264,31	4,30
500	37,15	274,80	214,27	271,25	5,66
600	40,62	281,11	219,08	278,65	7,08
700	—	287,93	224,12	286,40	8,55
800	—	—	229,33	294,68	10,07
900	—	—	—	—	11,63
1000	—	—	—	—	13,23
1100	—	—	—	—	14,85
1200	—	—	—	—	16,51
1300	—	—	—	—	18,19
1400	—	—	—	—	19,89
1500	—	—	—	—	21,62

$t, ^\circ\text{C}$	Платина Pt 9,096; 0,2174	Куперит PbS 22,15; 0,5294	Сера (ромб.), S 15,511; 0,3708	Сурьма Sb 18,18; 0,4345	Сенармонит Sb ₂ O ₃ 52,21; 1,2478
25	0,0	18,20	0,0	0,0	153,20
50	0,25	18,52	0,20	0,28	153,87
100	0,79	19,28	0,62	0,87	155,64
150	1,37	20,11	—	1,50	157,58
200	1,97	21,01	—	2,17	159,67
300	3,26	23,02	—	3,51	162,71
400	4,64	25,24	—	5,17	169,42
500	6,09	27,66	—	6,82	174,99
600	7,61	30,26	—	8,56	180,99
700	9,17	33,01	—	—	187,37
800	10,79	—	—	—	—
900	12,44	—	—	—	—
1000	14,14	—	—	—	—
1100	15,86	—	—	—	—
1200	17,62	—	—	—	—
1300	19,40	—	—	—	—
1400	21,20	—	—	—	—
1500	23,03	—	—	—	—

Продолжение прил. 1

$t, ^\circ\text{C}$	Антимонит Sb ₂ S ₃ 73,414; 1,7546	Селен Se 16,42; 0,3924	Муассанит SiC 12,46; 0,2978	α -кварц SiO ₂ 22,688; 0,54229	β -кварц SiO ₂ 22,844; 0,54597
25	37,30	0,0	14,40	204,64	204,58
50	38,45	0,26	14,49	204,90	—
100	40,84	0,81	14,74	205,48	—
150	43,42	1,40	15,05	206,13	—
200	46,18	2,04	15,40	206,88	—
300	52,16	—	16,26	208,59	—
400	58,70	—	17,28	210,55	—
500	65,74	—	18,47	212,75	—
600	—	—	19,79	—	215,18
700	—	—	21,24	—	217,81
800	—	—	22,81	—	220,60
900	—	—	24,48	—	223,55
1000	—	—	26,26	—	226,64
1100	—	—	28,13	—	229,87
1200	—	—	30,09	—	233,22
1300	—	—	32,14	—	—
1400	—	—	34,27	—	—
1500	—	—	36,48	—	—

$t, ^\circ\text{C}$	Кремнезем (аморф.) SiO ₂ 14,01; 0,3350	α -кристобалит SiO ₂ 25,74; 0,6152	α -тридимит SiO ₂ 26,53; 0,6341	Олово белое Sn 16,289; 0,38932	Касситерит SnO ₂ 21,55; 0,5150
25	202,91	204,17	204,42	0,0	124,26
50	203,00	204,24	204,49	0,31	124,46
100	203,65	204,84	205,10	0,98	125,19
150	204,38	205,53	205,79	1,69	126,02
200	205,18	206,29	—	2,44	126,94
300	207,00	208,04	—	—	129,04
400	209,07	—	—	—	131,44
500	211,37	—	—	—	134,11
600	213,83	—	—	—	137,03
700	216,56	—	—	—	140,16
800	219,41	—	—	—	143,49
900	222,43	—	—	—	147,00
1000	225,59	—	—	—	150,69
1100	228,89	—	—	—	154,54
1200	232,33	—	—	—	158,54
1300	235,89	—	—	—	162,68

Продолжение прил. 1

$t, ^\circ\text{C}$	Герценберит SnS 29,01; 0,6933	Стронцианит SrCO_3 39,01; 0,9324	Целестин SrSO_4 46,25; 1,1054	Тантал Ta 10,88; 0,2600	Теллур Te 20,476; 0,4894
25	23,55	275,41	323,46	0,0	0,0
50	24,00	275,74	323,83	0,25	0,30
100	25,01	277,06	325,36	0,80	0,94
150	26,01	278,52	327,06	1,38	1,62
200	27,26	280,13	328,93	2,00	2,35
300	29,78	283,71	333,09	3,34	3,90
400	32,53	287,75	337,78	4,80	5,59
500	35,48	292,18	342,91	6,35	—
600	38,62	296,96	348,47	7,98	—
700	—	302,07	354,41	9,70	—
800	—	307,48	360,70	11,48	—
900	—	313,17	367,33	13,32	—
1000	—	—	374,28	15,22	—
1100	—	—	381,53	17,17	—
1200	—	—	389,08	19,18	—
1300	—	—	396,91	21,25	—
1400	—	—	—	23,32	—
1500	—	—	—	25,46	—
$t, ^\circ\text{C}$	Теллуриг TeO_2 27,75; 0,6632	Торнианит ThO_2 26,38; 0,6304	Осборнит TiN 11,56; 0,2763	Анагас TiO_2 20,49; 0,4897	Рутил TiO_2 18,80; 0,4493
25	63,24	279,40	73,85	210,98	212,55
50	63,54	279,53	73,97	211,09	212,66
100	64,36	280,43	74,40	211,79	213,36
150	65,29	281,43	74,90	212,59	214,17
200	66,31	282,53	75,46	213,49	215,07
300	68,62	285,09	76,76	215,53	217,13
400	71,28	287,72	78,25	217,87	219,47
500	74,09	290,73	79,93	220,46	222,07
600	77,19	293,97	81,76	223,28	224,90
700	80,50	297,41	83,73	226,30	227,93
800	—	301,04	85,83	229,51	231,14
900	—	304,85	88,05	232,88	234,52
1000	—	308,82	90,38	236,41	238,05
1100	—	312,95	92,81	—	241,72
1200	—	317,22	95,33	—	245,57
1300	—	321,62	97,95	—	249,46
1400	—	326,15	100,65	—	253,50
1500	—	330,81	103,43	—	257,66

Продолжение прил. 1

$t, ^\circ\text{C}$	Уранинит UO_2 24,62; 0,5884	Карелианит V_2O_5 30,27; 0,7235	Парамон-тросзит V_2O_5 40,52; 0,9684	Ванадиевая охра V_2O_5 53,97; 1,2900	Цинк Zn 9,162; 0,21893
25	246,87	272,22	315,10	339,26	0,0
50	246,91	272,57	315,44	339,74	0,25
100	247,97	273,94	316,89	341,58	0,80
150	249,14	275,50	318,56	343,65	1,38
200	250,41	277,23	320,41	346,00	2,00
300	253,50	281,13	324,66	351,32	3,36
400	256,40	284,84	329,51	357,43	4,82
500	259,85	290,46	334,91	364,22	—
600	263,55	295,78	338,87	371,63	—
700	267,49	301,47	347,09	379,58	—
800	271,64	308,80	353,78	—	—
900	275,96	313,86	360,84	—	—
1000	280,49	320,51	368,24	—	—
1100	285,16	327,43	375,94	—	—
1200	289,99	334,61	383,93	—	—
1300	294,97	342,04	392,20	—	—
1400	—	349,70	400,73	—	—
1500	—	357,58	409,50	—	—
$t, ^\circ\text{C}$	Смитсонит ZnCO_3 28,28; 0,6759	Франклинит ZnFe_2O_4 44,95; 1,0743	Цинкит ZnO 14,34; 0,3427	Сфалерит ZnS 23,83; 0,5696	Вюртнит ZnS 23,85; 0,5400
25	175,40	254,75	76,66	48,70	46,20
50	175,74	255,43	76,86	49,01	46,57
100	176,88	257,51	77,45	49,78	47,47
150	178,16	259,80	78,12	50,63	48,44
200	179,58	262,31	78,87	51,55	49,48
300	182,81	267,88	80,50	53,58	51,74
400	186,53	274,84	82,35	55,81	54,23
500	190,73	280,94	84,38	58,23	56,89
600	195,37	288,30	86,56	60,81	59,72
700	—	296,16	88,89	63,54	62,69
800	—	304,47	91,35	66,40	65,80
900	—	313,22	93,93	69,38	69,02
1000	—	322,39	96,62	72,47	71,64
1100	—	—	99,42	—	—
1200	—	—	102,31	—	—
1300	—	—	105,29	—	—
1400	—	—	108,36	—	—
1500	—	—	111,51	—	—

Продолжение прил. 1

$t, ^\circ\text{C}$	Цинкозит ZnSO_4 41,58; 0,9938	Виллемит $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$ 52,42; 1,2529	Шпинелл (иск.) Zn_2TiO_4	Бадделейт ZrO_2 21,15; 0,5055	Циркон $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ 39,27; 0,9386
25	207,60	365,22	367,50	249,27	448,40
50	208,08	365,69	368,03	249,34	448,49
100	209,58	367,57	370,00	250,06	449,69
150	211,25	369,71	372,22	250,87	451,07
200	213,07	372,08	374,66	251,77	452,63
300	217,13	377,44	380,14	253,83	456,19
400	221,70	383,49	386,33	256,18	460,30
500	226,73	390,14	393,15	258,78	464,89
600	232,19	397,31	400,52	261,61	469,91
700	238,05	404,94	408,39	264,64	475,33
800	—	412,99	416,71	267,85	481,08
900	—	421,44	425,45	271,24	487,17
1000	—	430,25	434,59	274,79	493,56
1100	—	439,39	444,09	278,48	500,38
1200	—	448,84	453,93	282,31	507,18
1300	—	458,60	464,10	—	514,37
1400	—	—	471,57	—	521,79
1500	—	—	485,34	—	529,45

2. Значения $\Delta Z_{T, p=1}$ газов, ккал/моль
(знак минус опущен)

$t, ^\circ\text{C}$	H_2O	H_2	O_2	CO_2	CO	CH_4
25	56,69	0	0	94,25	32,78	12,13
50	57,08	0,79	1,23	95,57	33,97	13,21
100	58,06	2,40	3,74	98,17	36,38	15,55
150	60,43	4,13	6,03	100,86	38,95	17,48
200	62,84	5,84	8,98	103,62	41,46	20,34
250	65,30	7,58	11,62	106,42	43,99	22,89
300	67,80	9,27	14,30	109,28	46,57	25,30
350	70,34	11,15	17,00	112,19	49,18	27,90
400	72,92	12,90	19,64	115,15	51,81	30,62
450	75,53	14,90	22,50	118,14	54,48	33,30
500	78,16	16,63	25,20	121,18	57,17	36,10
550	80,85	18,60	28,06	124,26	59,88	38,90
600	83,55	20,46	30,86	127,38	62,62	41,60
650	86,26	22,50	33,80	130,52	65,37	44,40
700	89,02	24,37	36,61	133,70	68,15	47,35
750	91,78	26,40	39,60	136,91	70,96	50,36
800	94,58	28,36	42,54	140,16	73,78	53,35
850	97,41	30,40	45,49	143,43	76,62	56,40
900	100,24	32,41	48,35	146,73	79,13	59,45
950	103,16	34,50	51,45	150,26	82,01	62,60
1000	106,01	36,53	54,34	153,42	85,25	65,70

3. Значения $\Delta Z_{T,p}^{H_2O} - \Delta Z_{T,p=1}^{H_2O}$ при различных давлениях и температурах, кал/моль

Давление, бар	Температура, °C											Давление, бар										
	25	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500											
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
10	40	10	0	1280	2110	2340	2570	2810	3060	3300	3510	3750	3980	4210	4450	4640	4870	5100	5330	5610	5790	10
50	70	20	30	1290	2520	3660	4290	4710	5130	5520	5940	6350	6730	7110	7530	7900	8400	8700	9050	9500	9840	50
100	90	60	50	1330	2550	3680	4790	5440	5950	6440	6910	7400	7890	8330	8810	9270	9720	10200	10630	11160	11580	100
150	110	70	70	1350	2560	3710	4820	5790	6380	6950	7400	8020	8520	9040	9550	10070	10560	11070	11560	11930	12610	150
200	130	80	90	1370	2590	3740	4850	5880	6660	7300	7780	8440	8960	9510	10060	10610	11160	11680	12190	12810	13300	200
250	150	100	120	1390	2620	3760	4870	5930	6830	7540	8050	8730	9280	9870	10440	11020	11590	12150	12680	13330	13840	250
300	170	130	150	1410	2630	3790	4880	5960	6920	7790	8280	8960	9550	10150	10740	11350	11940	12530	13060	13730	14270	300
350	190	150	160	1440	2660	3830	4930	5990	6990	7830	8440	9150	9760	10380	10990	11620	12230	12850	13390	14090	14630	350
400	210	170	180	1460	2680	3850	4980	6030	7030	7910	8590	9300	9940	10580	11210	11850	12480	13120	13670	14390	14950	400
450	240	190	210	1490	2700	3880	4990	6070	7070	7990	8700	9430	10090	10750	11400	12040	12700	13350	13920	14650	15230	450
500	260	210	230	1510	2730	3900	5020	6100	7120	8050	8800	9550	10240	10880	11570	12210	12890	13560	14140	14890	15480	500
600	300	250	270	1540	2780	3950	5070	6150	7170	8120	8940	9740	10550	11150	11870	12540	13240	13850	14550	15310	15980	600
700	350	290	320	1570	2830	4000	5120	6200	7220	8190	9050	9900	10690	11370	12100	12810	13530	14140	14890	15620	16310	700
800	390	330	360	1610	2870	4050	5170	6250	7270	8260	9180	10020	10840	11560	12300	13040	13790	14420	15180	15930	16610	800
900	440	380	400	1670	2920	4090	5220	6300	7320	8330	9300	10110	10990	11720	12480	13240	14000	14690	15430	16180	16930	900
1000	490	420	440	1710	2960	4130	5270	6350	7370	8400	9350	10230	11160	11960	12660	13440	14210	14950	15660	16380	17180	1000
1100	530	460	480	1750	3000	4170	5310	6400	7430	8460	9400	10330	11210	12030	12830	13640	14410	15170	15860	16580	17370	1100
1200	570	500	520	1790	3040	4210	5350	6450	7490	8530	9470	10420	11310	12150	12990	13780	14570	15370	16050	16770	17560	1200
1300	610	540	550	1830	3080	4250	5390	6500	7550	8600	9540	10480	11400	12260	13110	13920	14720	15530	16220	16950	17740	1300
1400	650	580	600	1850	3120	4290	5440	6550	7610	8660	9610	10580	11500	12360	13230	14050	14860	15680	16380	17120	17910	1400
1500	690	620	640	1920	3160	4340	5490	6600	7570	8700	9680	10660	11580	12460	13340	14170	14990	15830	16540	17290	18090	1500
1600	730	660	670	1960	3200	4390	5540	6650	7730	8790	9750	10730	11670	12560	13440	14280	15120	15960	16680	17440	18250	1600
1700	770	700	710	2010	3240	4440	5590	6700	7780	8830	9810	10810	11750	12640	13540	14380	15230	16090	16810	17590	18410	1700
1800	810	740	750	2050	3290	4480	5640	6760	7840	8910	9880	10880	11820	12730	13630	14490	15340	16180	16940	17720	18550	1800
1900	850	780	800	2100	3330	4530	5690	6810	7890	8950	9940	10950	11900	12810	13720	14580	15450	16320	17060	17850	18690	1900
2000	890	820	840	2140	3380	4580	5740	6860	7940	9020	10010	11010	11970	12890	13810	14680	15550	16410	17180	17980	18820	2000
2200	930	890	920	2220	3460	4670	5830	6960	8050	9150	10130	11150	12120	13040	13970	14860	15740	16640	17410	18210	19070	2200
2400	1000	960	1000	2310	3860	4760	5930	7060	8160	9270	10250	11270	12250	13190	14140	15020	15930	16830	17610	18430	19310	2400
2600	1070	1040	1090	2390	3640	4850	6020	7160	8260	9390	10360	11390	12380	13330	14280	15200	16100	17010	17800	18640	19520	2600
2800	1150	1120	1170	2480	3730	4940	6120	7260	8370	9520	10480	11510	12520	13470	14430	15350	16270	17190	17990	18830	19730	2800
3000	1230	1200	1250	2560	3820	5030	6210	7340	8460	9620	10590	11640	12640	13700	14580	15500	16430	17360	18170	19020	19920	3000
3200	1340	1250	1300	2640	3900	5120	6300	7450	8560	9720	10700	11750	12760	13830	14710	15650	16580	17520	18340	19200	20110	3200
3400	1390	1360	1410	2720	3980	5210	6390	7540	8660	9820	10800	11870	12890	13960	14840	15780	16660	17680	18500	19370	20290	3400
3600	1470	1440	1490	2810	4070	5300	6480	7640	8760	9920	10900	11980	13000	13980	14970	15920	16870	17820	18660	19540	20460	3600
3800	1560	1520	1570	2890	4160	5380	6570	7730	8860	10020	11000	12030	13120	14100	15100	16060	17010	17930	18810	19700	20630	3800
4000	1640	1600	1650	2970	4240	5470	6660	7820	8950	10170	11150	12200	13230	14220	15220	16190	17150	18110	18960	19850	20790	4000
4200	1710	1670	1720	3050	4320	5550	6750	7910	9050	10220	11200	12300	13300	14340	15350	16320	17280	18260	19110	20000	20950	4200
4400	1790	1750	1800	3130	4400	5640	6840	8000	9140	10320	11300	12410	13410	14450	15470	16440	17410	18390	19250	20150	21100	4400

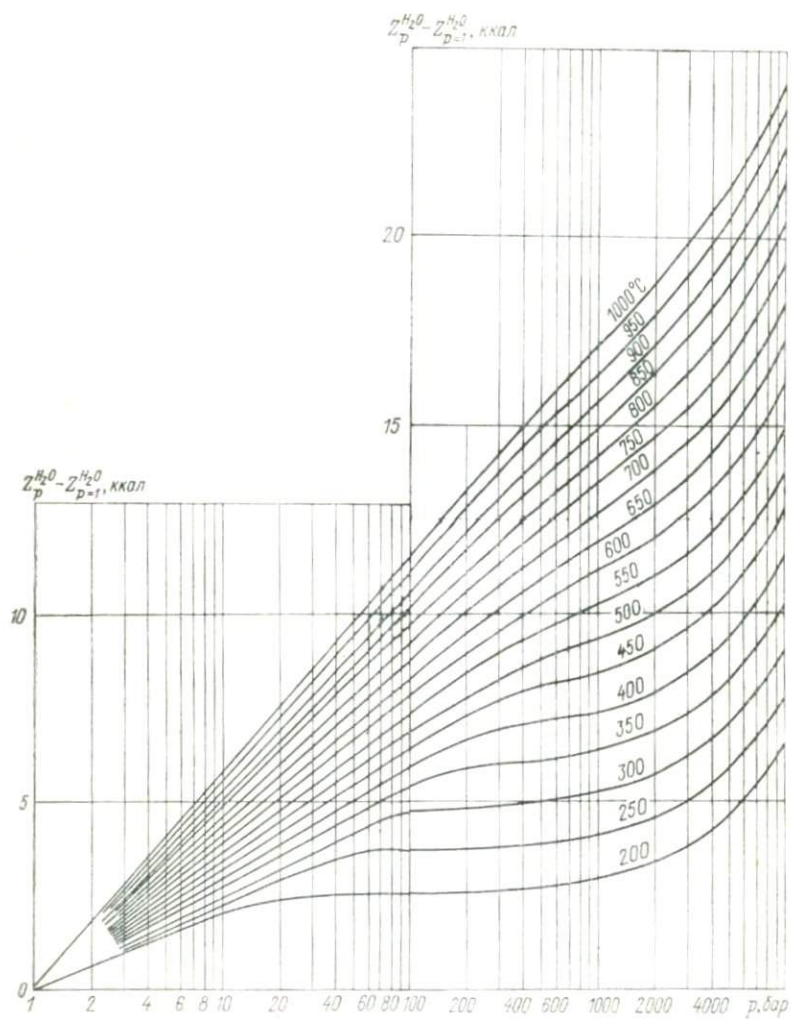
Продолжение прил. 3

Давление, бар	Температура, °C											Давление, бар										
	25	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500		550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000
4 600	1870	1830	1880	3 210	4 480	5 730	6 930	8 090	9 240	10 450	11 430	12 510	13 560	14 570	15 590	16 560	17 540	18 530	19 390	20 300	21 250	4 600
4 800	1950	1910	1960	3 290	4 570	5 810	7 010	8 180	9 330	10 520	11 530	12 620	13 670	14 680	15 700	16 680	17 660	18 660	19 520	20 440	21 400	4 800
5 000	2030	1990	2040	3 370	4 650	5 890	7 100	8 270	9 420	10 630	11 630	12 720	13 770	14 790	15 820	16 800	17 790	18 790	19 660	20 570	21 540	5 000
5 500	2220	2180	2230	3 570	4 840	6 100	7 310	8 490	9 650	10 850	11 870	12 970	13 990	15 060	16 100	17 100	18 090	19 100	19 980	20 910	21 890	5 500
6 000	2410	2370	2420	3 770	5 050	6 300	7 520	8 710	9 870	11 190	12 110	13 210	14 280	15 320	16 370	17 380	18 350	19 400	20 290	21 230	22 220	6 000
6 500	2600	2560	2610	3 960	5 250	6 510	7 730	8 920	10 090	11 290	12 340	13 450	14 530	15 580	16 630	17 650	18 670	19 680	20 590	21 340	22 540	6 500
7 000	2790	2750	2800	4 150	5 450	6 710	7 940	9 130	10 310	11 570	12 570	13 690	14 770	15 830	16 890	17 910	18 940	19 970	20 880	21 730	22 850	7 000
7 500	2970	2930	2980	4 340	5 640	6 910	8 140	9 340	10 520	11 750	12 790	13 920	15 020	16 070	17 140	18 170	19 200	20 250	21 160	22 130	23 140	7 500
8 000	3160	3120	3170	4 530	5 830	7 100	8 340	9 550	10 730	11 990	13 020	14 150	15 250	16 310	17 390	18 370	19 460	20 510	21 450	22 410	23 440	8 000
8 500	3340	3300	3350	4 710	6 020	7 300	8 540	9 750	10 940	12 170	13 230	14 320	15 480	16 540	17 630	18 670	19 720	20 770	21 710	22 700	23 700	8 500
9 000	3530	3490	3540	4 900	6 210	7 490	8 740	9 960	11 150	12 420	13 450	14 600	15 700	16 780	17 870	18 910	19 970	21 030	21 970	22 960	23 990	9 000
9 500	3710	3670	3720	5 090	6 400	7 680	8 940	10 150	11 350	12 590	13 660	14 810	15 930	17 010	18 100	19 160	20 220	21 280	22 230	23 220	24 260	9 500
10 000	—	3850	3890	5 270	6 590	7 870	9 130	10 350	11 550	12 820	13 880	15 030	16 130	17 240	18 340	19 400	20 460	21 530	22 480	23 480	24 530	10 000
12 000	—	4570	4610	5 990	7 320	8 620	9 880	11 300	12 340	13 620	14 700	15 870	17 010	18 110	19 230	20 300	21 390	22 490	23 460	24 480	25 540	12 000
14 000	—	5260	5300	6 700	8 040	9 350	10 630	11 880	13 110	14 420	15 490	16 680	17 830	18 950	20 080	21 180	22 290	23 380	24 380	25 420	26 440	14 000
16 000	—	—	5980	7 390	8 740	10 060	11 350	12 620	13 850	15 120	16 270	17 470	18 630	19 770	20 910	22 020	23 130	24 260	25 260	26 320	27 410	16 000
18 000	—	—	6650	8 060	9 430	10 760	12 060	13 300	14 590	15 820	16 950	18 230	19 400	20 550	21 710	22 830	23 960	25 110	26 120	27 190	28 290	18 000
20 000	—	—	7310	8 730	10 100	11 450	12 760	14 040	15 300	16 690	17 750	18 970	20 160	21 320	22 490	23 620	24 760	25 910	26 950	28 020	29 140	20 000
22 000	—	—	7960	9 390	10 770	12 120	13 440	14 730	16 010	17 270	18 470	19 700	20 900	22 070	23 250	24 390	25 540	26 700	27 740	28 830	29 970	22 000
24 000	—	—	8600	10 040	11 430	12 790	14 110	15 410	16 690	17 920	19 180	20 420	21 630	22 890	23 990	25 140	26 310	27 480	28 530	29 630	30 770	24 000
26 000	—	—	—	10 680	12 080	13 440	14 780	16 090	17 370	18 620	19 880	21 130	23 340	23 530	24 720	25 890	27 060	28 230	29 300	30 410	31 560	26 000
28 000	—	—	—	11 310	12 720	14 090	15 430	16 750	18 050	19 270	20 560	21 820	23 040	24 240	25 440	26 610	27 790	28 980	30 050	31 170	32 330	28 000
30 000	—	—	—	11 940	13 350	14 730	16 080	17 400	18 710	20 090	21 240	22 500	23 730	24 930	26 150	27 370	28 550	29 710	30 790	31 910	33 090	30 000
32 000	—	—	—	12 560	13 980	15 360	16 720	18 050	19 360	20 570	21 970	23 180	24 410	25 620	26 850	28 040	29 220	30 430	31 520	32 550	33 820	32 000
34 000	—	—	—	—	14 600	15 990	17 350	18 690	20 000	21 220	22 590	23 840	25 090	26 300	27 530	28 730	29 920	31 140	32 230	33 260	34 560	34 000
36 000	—	—	—	—	15 210	16 610	17 970	19 320	20 640	21 950	23 220	24 500	25 760	26 970	28 210	29 410	30 620	31 840	32 940	34 080	35 280	36 000
38 000	—	—	—	—	15 820	17 230	18 600	19 940	21 270	22 590	23 870	25 150	26 410	27 640	28 880	30 090	31 300	32 530	33 630	34 780	35 990	38 000
40 000	—	—	—	—	16 420	17 830	19 210	20 560	21 900	23 210	24 500	25 800	27 060	28 290	29 540	30 760	31 970	33 210	34 320	35 480	36 690	40 000
42 000	—	—	—	—	—	18 430	19 820	21 180	22 520	23 830	25 130	26 430	27 700	28 940	30 200	31 420	32 640	33 980	35 000	36 170	37 580	42 000
44 000	—	—	—	—	—	19 020	20 420	21 780	23 130	24 450	25 750	27 060	28 340	29 580	30 850	32 080	33 300	34 550	35 670	36 840	38 070	44 000
46 000	—	—	—	—	—	19 620	21 010	22 380	23 740	25 070	26 380	27 690	28 970	30 220	31 490	32 720	33 950	35 200	36 340	37 520	38 740	46 000
48 000	—	—	—	—	—	20 200	21 600	22 980	24 340	25 670	26 940	28 300	29 590	30 850	32 120	33 360	34 600	35 860	37 000	38 180	39 620	48 000
50 000	—	—	—	—	—	20 780	22 190	23 580	24 970	26 820	27 590	28 920	30 210	31 450	32 750	34 000	35 240	36 510	37 650	38 840	40 070	50 000
60 000	—	—	—	—	—	—	25 020	26 490	27 870	29 160	30 600	31 730	32 880	34 100	35 440	36 820	38 180	39 420	40 670	41 980	43 370	60 000
70 000	—	—	—	—	—	—	—	28 710	30 210	31 530	32 870	34 210	35 640	36 730	38 110	39 500	40 950	42 100	43 460	44 870	46 560	70 000
80 000	—	—	—	—	—	—	—	—	33 190	34 480	35 890	37 220	38 520	39 790	41 240	42 510	43 880	45 190	46 640	48 000	49 670	80 000
90 000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	37 430	38 650	39 100	41 440	42 750	44 110	45 470	46 840	48 350	49 660	51 210	52 690	90 000
100 000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	41 790	43 230	44 670	46 060	47 460	48 820	50 150	51 550	52 870	54 320	55 700	100 000

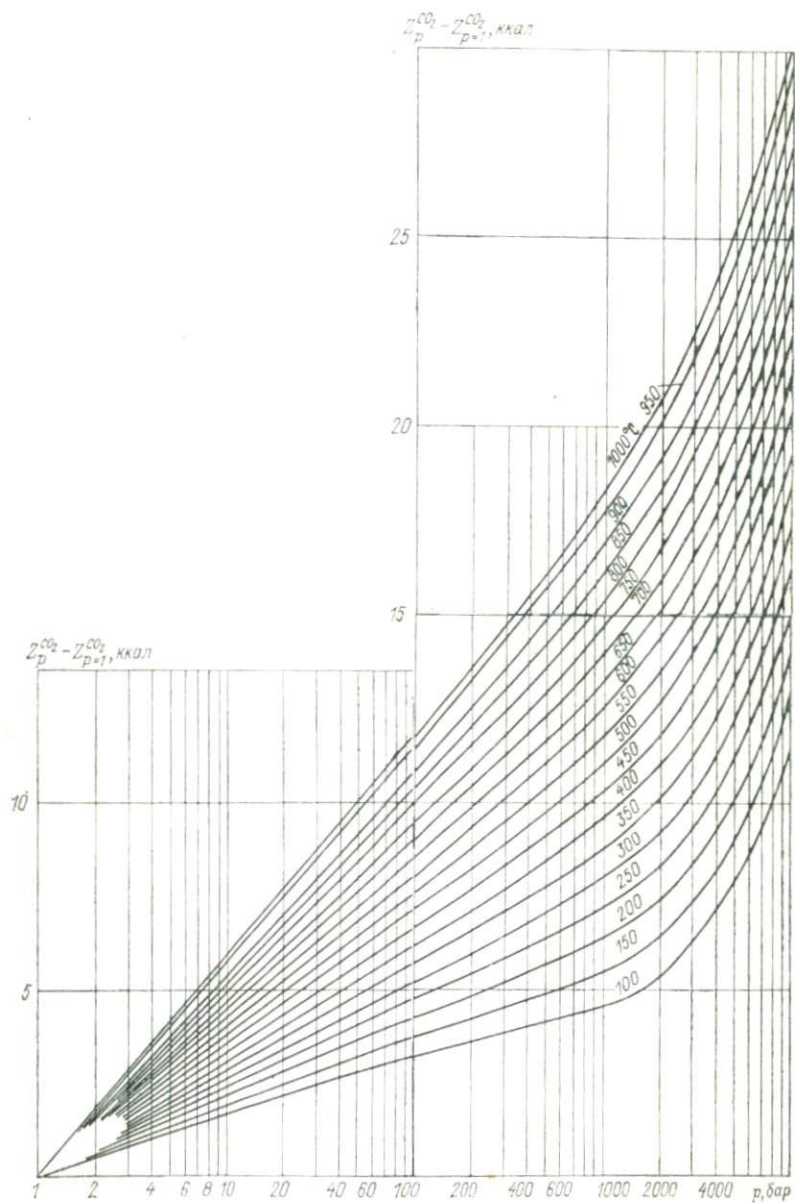
4. Значения $\Delta Z_{T,p}^{CO_2} - \Delta Z_{T,p=1}^{CO_2}$ при различных давлениях и температурах, кал/моль

Давле- ние, бар	Темпе- ратура, °C										
	25	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	1345	1500	1700	1940	2190	2430	2640	2880	3090	3320	3620
50	2155	2410	2830	3240	3670	4110	4470	4830	5290	5630	6090
100	2385	2690	3180	3700	4220	4720	5220	5710	6200	6680	7160
150	2515	2860	3410	3990	4560	5110	5650	6190	6720	7240	7760
200	2615	3000	3610	4220	4830	5420	6000	6570	7050	7690	8240
250	2665	3090	3740	4390	5020	5640	6250	6840	7440	8010	8560
300	2715	3160	3850	4530	5190	5830	6460	7080	7690	8290	8890
350	2745	3220	3950	4650	5390	6000	6650	7280	7930	8540	9170
400	2775	3270	4020	4740	5450	6130	6790	7450	8100	8730	9360
450	2795	3310	4090	4830	5560	6250	6940	7610	8280	8920	9570
500	2815	3350	4150	4910	5660	6360	7060	7750	8430	9080	9740
600	2835	3400	4250	5060	5830	6560	7290	8000	8700	9380	10060
700	2855	3450	4350	5180	5980	6740	7480	8210	8940	9640	10340
800	2865	3490	4430	5290	6120	6900	7660	8410	9150	9870	10590
900	2875	3530	4500	5390	6240	7040	7820	8590	9350	10090	10820
1000	2885	3550	4570	5480	6350	7170	7980	8760	9530	10280	11030
1100	2895	3560	4630	5570	6460	7300	8120	8920	9700	10480	11240
1200	2905	3580	4690	5660	6560	7420	8260	9070	9870	10650	11420
1300	2915	3600	4740	5740	6660	7540	8380	9210	10020	10820	11600
1400	2925	3630	4800	5810	6750	7640	8510	9350	10170	10980	11780
1500	2935	3670	4850	5880	6850	7750	8720	9480	10320	11130	11940
2000	3415	4190	5380	6430	7420	8350	9250	10130	11000	11840	12680
2500	3845	4620	5830	6910	7920	8880	9810	10710	11610	12480	13340
3000	4235	5030	6270	7410	8410	9380	10340	11270	12180	13070	13960
3500	4565	5430	6690	7820	8880	9870	10850	11800	12730	13640	14550
4000	5025	5830	7110	8250	9320	10340	11330	12290	13250	14170	15090
4500	5375	6190	7500	8660	9750	10780	11790	12770	13740	14690	15630
5000	—	6570	7900	9070	10170	11220	12240	13240	14220	15180	16140
5500	—	6950	8290	9480	10580	11650	12680	13690	14680	15660	16630
6000	—	7320	8680	9870	10990	12070	13110	14130	15130	16120	17100
6500	—	7690	9050	10260	11390	12470	13530	14560	15570	16570	17550
7000	—	8050	9430	10640	11780	12870	13940	14980	16000	17000	18000
7500	—	—	9800	11020	12160	13270	14340	15380	16410	17420	18530
8000	—	—	10160	11390	12540	13650	14730	15780	16820	17840	18850
8500	—	—	10520	11760	12920	14030	15120	16180	17220	18250	19260
9000	—	—	10880	12120	13290	14410	15500	16570	17620	18650	19670
9500	—	—	11230	12480	13650	14780	15880	16950	18010	19050	20080
10000	—	—	11580	12840	14020	15150	16260	17340	18400	19450	20480

Темпе- ратура, °C											Давле- ние, бар
550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
3800	4040	4330	4500	4740	4900	5160	5450	5790	5840	10	
6440	6850	7220	7650	7960	8460	8810	9150	9780	9990	50	
7630	8110	8580	9040	9510	9980	10450	10910	11580	11850	100	
8280	8800	9300	9810	10320	10830	11340	11840	12550	12860	150	
8800	9350	9880	10430	11160	11510	12050	12580	13320	13670	200	
9170	9750	10310	10870	11430	12000	12560	13120	13890	14260	250	
9490	10090	10670	11250	11830	12420	13000	13580	14370	14760	300	
9780	10400	11000	11600	12200	12810	13400	14000	14810	15210	350	
10000	10630	11240	11860	12470	13090	13700	14310	15130	15540	400	
10230	10860	11480	12120	12740	13380	14000	14620	15450	15880	450	
10400	11030	11690	12340	12970	13620	14260	14890	15730	16170	500	
10740	11420	12080	12740	13400	14070	14720	15380	16240	16700	600	
11040	11740	12410	13100	13770	14460	15130	15800	16680	17160	700	
11310	12020	12720	13410	14110	14800	15490	16180	17080	17570	800	
11550	12280	12990	13700	14410	15120	15820	16530	17430	17940	900	
11780	12520	13240	13970	14690	15410	16130	16850	17760	18280	1000	
11990	12740	13480	14240	14950	15700	16420	17140	17870	18600	1100	
12190	12950	13700	14450	15200	15940	16680	17420	18160	18900	1200	
12380	13150	13920	14680	15430	16190	16940	17690	18430	19180	1300	
12560	13340	14120	14890	15660	16420	17180	17940	18700	19450	1400	
12740	13540	14310	15090	15870	16640	17410	18180	18940	19720	1500	
13510	14340	15150	15960	16760	17570	18370	19160	20160	20760	2000	
14200	15050	15880	16720	17540	18380	19200	20020	21040	21670	2500	
14840	15710	16560	17420	18270	19120	19970	20810	21850	22500	3000	
15450	16340	17210	18090	18950	19830	20690	21550	22600	23270	3500	
16000	16910	17800	18690	19570	20450	21330	22200	23270	23940	4000	
16560	17480	18400	19290	20210	21120	22020	22910	23810	24700	4500	
17080	18020	18950	19730	20790	21710	22620	23530	24440	25350	5000	
17580	18530	19470	20410	21340	22270	23200	23920	25040	25960	5500	
18060	19020	19980	20920	21870	22810	23740	24680	25610	26540	6000	
18530	19500	20460	21420	22370	23320	24270	25210	26160	27100	6500	
18980	19960	20930	21900	22860	23820	24770	25740	26780	27620	7000	
19420	20400	21380	22360	23330	24290	25260	26220	27180	28030	7500	
19850	20840	21830	22810	23780	24760	25730	26700	27660	28630	8000	
20270	21270	22260	23250	24230	25210	26090	27060	28140	29110	8500	
20680	21690	22690	23680	24670	25660	26640	27620	28600	29580	9000	
21100	22110	23120	24080	25110	26100	27090	28080	29070	30050	9500	
21510	22530	23540	24550	25550	26550	27550	28540	29530	30530	10000	

5. Зависимость $Z_p^{H_2O} - Z_{p=1}^{H_2O}$ от давления

6. Зависимость $Z_p^{CO_2} - Z_{p=1}^{CO_2}$ от давления



7. Коэффициенты фугитивности H₂O

Давле- ние, бар	Температура, °С													
	25	50	100	150	200	250	300	400	500	600	700	800	900	1000
1	—	—	—	—	1,00	1,00	1,00	0,97	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
100	0,01	0,01	0,02	0,05	0,15	0,36	0,68	0,87	0,93	0,96	0,97	0,99	0,99	0,99
200	0,00	0,00	0,01	0,03	0,08	0,19	0,35	0,74	0,85	0,91	0,94	0,97	0,98	0,99
300	0,00	0,00	0,01	0,02	0,06	0,13	0,25	0,60	0,78	0,86	0,92	0,80	0,96	0,98
400	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,10	0,20	0,48	0,74	0,82	0,89	0,93	0,95	0,96
500	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04	0,09	0,17	0,41	0,65	0,78	0,86	0,91	0,94	0,96
600	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,08	0,15	0,36	0,59	0,74	0,84	0,90	0,93	0,95
700	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,07	0,13	0,33	0,55	0,71	0,82	0,89	0,93	0,95
800	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,06	0,12	0,30	0,51	0,68	0,80	0,87	0,92	0,95
900	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,06	0,11	0,28	0,48	0,66	0,78	0,86	0,91	0,94
1 000	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,06	0,11	0,26	0,46	0,63	0,76	0,85	0,91	0,94
1 100	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,05	0,10	0,25	0,44	0,61	0,75	0,84	0,90	0,94
1 200	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,05	0,10	0,24	0,42	0,60	0,73	0,83	0,90	0,94
1 300	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,05	0,09	0,23	0,41	0,58	0,72	0,82	0,89	0,93
1 400	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,05	0,09	0,22	0,40	0,57	0,71	0,81	0,89	0,93
1 500	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,05	0,09	0,22	0,39	0,56	0,70	0,81	0,88	0,93
1 600	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,05	0,09	0,21	0,38	0,55	0,69	0,80	0,88	0,93
1 700	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,05	0,09	0,21	0,38	0,54	0,69	0,80	0,88	0,93
1 800	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,08	0,21	0,37	0,53	0,68	0,79	0,88	0,93
1 900	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,08	0,20	0,36	0,53	0,68	0,79	0,88	0,93
2 000	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,08	0,20	0,36	0,52	0,67	0,79	0,88	0,93
2 200	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,08	0,20	0,36	0,52	0,66	0,79	0,88	0,94
2 400	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,08	0,20	0,35	0,51	0,66	0,79	0,88	0,94
2 600	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,08	0,20	0,35	0,51	0,65	0,79	0,88	0,95
2 800	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,08	0,20	0,35	0,51	0,66	0,79	0,89	0,96
3 000	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,05	0,08	0,20	0,35	0,51	0,66	0,80	0,90	0,96
3 200	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,05	0,08	0,20	0,36	0,52	0,67	0,80	0,90	0,97
3 400	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,05	0,09	0,20	0,36	0,52	0,68	0,81	0,91	0,98
3 600	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,05	0,09	0,21	0,36	0,53	0,68	0,82	0,92	1,00
3 800	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,05	0,09	0,21	0,37	0,53	0,69	0,83	0,93	1,01
4 000	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,05	0,09	0,22	0,38	0,54	0,70	0,84	0,95	1,02
4 200	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,05	0,10	0,22	0,38	0,55	0,71	0,85	0,96	1,03
4 400	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,06	0,10	0,23	0,39	0,56	0,72	0,87	0,98	1,05
4 600	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,06	0,10	0,23	0,40	0,57	0,73	0,88	0,99	1,06
4 800	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,06	0,10	0,24	0,41	0,58	0,75	0,89	1,01	1,08
5 000	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,06	0,11	0,25	0,42	0,60	0,76	0,91	1,02	1,10
5 500	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,07	0,12	0,27	0,45	0,63	0,80	0,95	1,07	1,14
6 000	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,08	0,13	0,29	0,48	0,67	0,85	1,00	1,12	1,19
6 500	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,09	0,15	0,31	0,52	0,71	0,90	1,06	1,18	1,25
7 000	0,00	0,00	0,01	0,02	0,05	0,10	0,16	0,34	0,56	0,76	0,96	1,12	1,25	1,32
7 500	0,00	0,00	0,01	0,03	0,06	0,11	0,18	0,38	0,60	0,82	1,02	1,19	1,32	1,38
8 000	0,00	0,00	0,01	0,03	0,07	0,13	0,21	0,41	0,65	0,88	1,09	1,26	1,39	1,46
8 500	0,00	0,00	0,01	0,03	0,08	0,14	0,23	0,46	0,71	0,95	1,16	1,34	1,47	1,54
9 000	0,00	0,00	0,01	0,04	0,09	0,16	0,26	0,50	0,78	1,02	1,25	1,43	1,56	1,63
9 500	0,00	0,00	0,02	0,05	0,10	0,19	0,29	0,56	0,85	1,11	1,34	1,52	1,65	1,73
10 000	0,00	0,01	0,02	0,05	0,12	0,21	0,33	0,52	0,93	1,20	1,43	1,62	1,76	1,83

8. Коэффициенты фугитивности CO₂

Давление, бар	Температура, °C											
	25	50	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
1	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
10	0,97	1,03	1,00	1,04	1,02	1,02	1,03	1,04	1,03	1,03	1,02	1,02
50	0,77	0,85	0,92	1,00	1,01	1,03	1,04	1,04	1,03	1,06	1,04	1,03
100	0,57	0,65	0,73	0,89	0,98	1,03	1,06	1,07	1,08	1,08	1,08	1,08
150	0,48	0,56	0,69	0,87	0,98	1,03	1,06	1,08	1,09	1,09	1,09	1,10
200	0,42	0,53	0,65	0,85	0,97	1,04	1,07	1,09	1,10	1,10	1,11	1,11
250	0,37	0,49	0,62	0,84	0,97	1,04	1,08	1,10	1,11	1,12	1,12	1,12
300	0,33	0,45	0,60	0,83	0,97	1,05	1,09	1,11	1,12	1,13	1,13	1,14
350	0,30	0,42	0,58	0,83	0,97	1,06	1,00	1,13	1,14	1,14	1,15	1,15
400	0,27	0,40	0,55	0,82	0,98	1,07	1,11	1,14	1,15	1,16	1,16	1,16
450	0,25	0,38	0,54	0,82	0,98	1,08	1,13	1,15	1,17	1,17	1,18	1,18
500	0,24	0,36	0,54	0,82	0,99	1,09	1,14	1,17	1,18	1,19	1,19	1,19
600	0,20	0,33	0,52	0,82	1,00	1,11	1,17	1,20	1,21	1,22	1,22	1,23
700	0,18	0,30	0,50	0,82	1,02	1,14	1,20	1,23	1,25	1,26	1,26	1,26
800	0,16	0,28	0,49	0,83	1,05	1,17	1,24	1,27	1,29	1,29	1,30	1,30
900	0,14	0,27	0,48	0,84	1,07	1,21	1,28	1,31	1,33	1,33	1,33	1,33
1 000	0,13	0,25	0,47	0,86	1,10	1,24	1,32	1,37	1,37	1,38	1,38	1,37
1 100	0,12	0,23	0,47	0,87	1,14	1,29	1,37	1,40	1,42	1,42	1,42	1,42
1 200	0,11	0,22	0,47	0,89	1,17	1,33	1,41	1,45	1,47	1,47	1,47	1,46
1 300	0,11	0,21	0,46	0,91	1,21	1,38	1,47	1,51	1,52	1,52	1,52	1,51
1 400	0,10	0,20	0,46	0,94	1,25	1,43	1,53	1,56	1,58	1,58	1,57	1,56
1 500	0,10	0,20	0,49	0,99	1,32	1,49	1,58	1,62	1,63	1,63	1,61	1,60
2 000	0,16	0,33	0,71	1,33	1,64	1,86	1,92	1,93	1,92	1,89	1,86	1,83
2 500	0,27	0,52	1,05	1,82	2,21	2,35	2,37	2,33	2,27	2,21	2,15	2,10
3 000	0,42	0,81	1,57	2,54	2,93	3,00	2,95	2,84	2,73	2,61	2,51	2,42
3 500	0,75	1,30	2,37	3,55	3,89	3,86	3,69	3,49	3,29	3,12	2,96	2,83
4 000	1,25	2,11	3,61	4,99	5,20	4,97	4,63	4,29	3,98	3,72	3,50	3,31
4 500	1,97	3,25	5,53	7,05	6,97	6,42	5,82	5,28	4,82	4,44	4,12	3,87
5 000	—	5,28	8,49	9,97	9,33	8,28	7,29	6,47	5,81	5,27	4,84	4,49
5 500	—	8,63	13,07	14,10	12,48	10,65	9,12	7,91	6,97	6,24	5,67	5,21
6 000	—	14,60	20,11	19,90	16,65	13,66	11,36	9,63	8,34	7,36	6,60	6,01
6 500	—	23,10	30,93	28,04	22,17	17,47	14,10	11,69	9,94	8,64	7,66	6,90
7 000	—	39,90	47,52	39,45	29,44	22,29	17,46	14,15	11,81	10,12	8,85	7,89
7 500	—	—	72,91	55,40	39,03	28,38	21,57	17,08	14,00	11,81	10,21	9,00
8 000	—	—	111,71	77,69	51,67	36,07	26,60	20,58	16,56	13,77	11,65	10,25
8 500	—	—	170,93	108,81	68,32	45,81	32,79	24,78	19,58	16,03	13,52	11,67
9 000	—	—	261,22	152,31	90,31	58,17	40,41	29,85	23,16	18,68	15,56	13,30
9 500	—	—	398,79	213,15	119,44	73,93	49,86	36,01	27,43	21,81	17,94	15,18
10 000	—	—	608,31	298,43	158,14	94,12	61,66	43,54	32,59	25,54	20,76	17,38

9. Коэффициенты фугитивности CO

Давле- ние, бар	Темпе- ратура, °C								
	100	150	200	250	300	350	400	450	500
500	1,30	1,29	1,29	1,28	1,28	1,26	1,25	1,24	1,22
1 000	1,88	1,82	1,77	1,72	1,68	1,64	1,59	1,56	1,53
1 500	2,82	2,63	2,50	2,35	2,24	2,13	2,07	1,99	1,92
2 000	4,37	3,88	3,52	3,24	3,02	2,81	2,67	2,52	2,40
2 500	6,66	5,76	5,02	4,48	4,05	3,70	3,44	3,25	3,03
3 000	10,05	8,53	7,19	6,14	5,23	4,89	4,44	4,10	3,80
3 500	16,00	12,50	10,01	8,48	7,33	6,44	5,73	5,15	4,70
4 000	25,50	18,42	14,33	11,33	9,79	8,35	7,39	6,54	5,85
4 500	38,28	27,10	20,08	15,77	12,99	10,94	9,40	8,24	7,30
5 000	57,67	49,50	28,13	21,69	17,26	14,09	11,83	10,21	8,93
5 500	85,30	56,77	39,50	28,53	23,00	18,50	15,12	12,92	11,12
6 000	131,1	82,49	54,36	39,48	30,18	23,92	19,24	16,20	13,77
6 500	198,7	117,3	75,99	53,70	39,92	30,63	24,12	19,97	16,75
7 000	299,2	170,0	106,1	71,50	52,13	39,50	30,99	25,00	20,67
7 500	444,9	243,1	144,6	95,00	67,78	50,63	38,92	31,04	25,42
8 000	665,0	342,5	200,0	129,1	88,37	64,56	49,17	38,33	30,99
8 500	985,0	479,1	272,3	168,4	112,8	81,20	61,09	47,34	37,99
9 000	1 462	700,0	367,8	226,1	148,3	102,8	75,35	58,00	46,17
9 500	2 083	980,0	501,3	299,9	193,3	131,9	96,00	71,10	56,08
10 000	3 083	1 357	679,7	396,4	252,0	168,4	119,2	88,98	67,99
10 500	4 636	1 942	946,8	525,0	324,2	214,1	147,3	109,4	82,66
11 000	6 775	2 713	1 275	694,8	416,3	268,7	185,8	134,4	100,0
11 500	9 850	3 742	1 700	890,0	530,1	338,3	231,0	163,9	121,7
12 000	14 320	5 128	2 300	1196	683,3	435,1	284,9	200,0	145,6
12 500	20 340	7 250	3 100	1571	889,9	531,7	349,1	246,3	177,5
13 000	29 250	9 849	4 200	2017	1121	672,5	435,0	249,8	212,0
13 500	41 870	13 680	5 509	2636	1437	849,9	537,5	366,1	256,7
14 000	57 990	18 880	7 301	3448	1842	1057	680,9	445,0	309,7
14 500	80 240	25 990	9 899	4475	2349	1336	815,9	540,0	371,9
15 000	123 600	36 480	13 150	5933	2960	1658	1008	649,9	447,9

9. Коэффициенты фугитивности CO

Давле- ние, бар	Темпе- ратура, °C									
	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000
500	1,21	1,21	1,20	1,19	1,18	1,17	1,17	1,16	1,15	1,15
1 000	1,50	1,46	1,45	1,42	1,41	1,39	1,37	1,36	1,34	1,33
1 500	1,86	1,81	1,76	1,71	1,69	1,65	1,61	1,59	1,56	1,54
2 000	2,30	2,21	2,13	2,06	2,00	1,95	1,88	1,83	1,80	1,77
2 500	2,84	2,71	2,60	2,48	2,37	2,30	2,23	2,18	2,11	2,05
3 000	3,53	3,32	3,11	2,96	2,83	2,71	2,60	2,50	2,43	2,36
3 500	4,31	4,00	3,78	3,53	3,35	3,20	3,05	2,92	2,81	2,71
4 000	5,37	4,91	4,54	4,25	3,99	3,71	3,52	3,37	3,25	3,11
4 500	6,52	5,90	5,44	5,02	4,69	4,45	4,18	3,92	3,76	3,57
5 000	7,97	7,10	6,50	5,99	5,54	5,20	4,87	4,52	4,30	4,04
5 500	9,73	8,70	7,91	7,23	6,63	6,14	5,67	5,22	4,94	4,66
6 000	11,84	10,51	9,40	8,45	7,75	7,04	6,49	6,02	5,67	5,35
6 500	14,50	12,55	11,09	9,94	8,92	8,25	7,59	6,98	6,50	6,10
7 000	17,53	15,26	13,43	11,78	10,64	9,60	8,69	7,95	7,38	6,88
7 500	21,24	18,38	17,88	13,00	12,40	11,08	10,05	9,17	8,45	7,83
8 000	25,67	21,93	18,78	16,27	14,42	13,01	11,67	10,56	9,68	9,87
8 500	31,18	26,17	22,17	19,26	16,97	15,00	13,48	12,04	11,06	12,08
9 000	37,24	31,08	26,48	22,49	19,67	17,21	15,38	13,77	12,42	11,44
9 500	44,78	36,99	30,91	26,25	22,83	20,00	17,79	15,92	14,26	12,92
10 000	53,78	44,00	36,70	31,18	26,50	23,05	20,38	18,23	16,23	14,67
10 500	65,20	52,14	43,10	36,56	31,00	26,67	23,26	20,45	18,47	16,51
11 000	78,11	62,16	50,35	42,00	35,98	30,65	26,68	23,56	20,76	18,75
11 500	93,47	73,34	59,32	49,25	41,45	35,33	30,58	27,00	23,92	21,12
12 000	111,3	87,64	70,00	56,89	47,99	40,75	35,00	30,47	26,08	23,98
12 500	133,5	102,8	82,58	66,60	55,67	47,09	40,18	34,83	30,37	26,82
13 000	158,8	122,2	97,00	78,06	64,67	53,99	45,97	39,38	34,42	30,19
13 500	189,2	145,6	114,8	91,50	74,20	62,00	52,18	44,50	38,87	34,00
14 000	225,6	170,8	132,0	105,9	85,67	71,24	60,07	51,00	43,99	38,16
14 500	266,4	199,9	153,5	121,8	98,75	81,30	68,50	57,34	49,35	42,78
15 000	320,0	236,7	180,0	142,5	114,2	93,98	77,15	65,12	55,98	48,00

10. Коэффициенты фугитивности метана

Давле- ние, бар	Темпе- ратура, °С									Давле- ние, бар										
	100	150	200	250	300	350	400	450	500		550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000
500	0,92	1,02	1,08	1,12	1,15	1,17	1,19	1,20	1,20	1,20	1,20	1,19	1,19	1,19	1,18	1,18	1,17	1,17	1,16	500
1 000	1,24	1,33	1,39	1,43	1,46	1,47	1,48	1,48	1,47	1,45	1,44	1,42	1,41	1,40	1,38	1,37	1,36	1,35	1,33	1 000
1 500	1,81	1,87	1,91	1,92	1,92	1,90	1,88	1,85	1,81	1,77	1,74	1,71	1,68	1,65	1,63	1,60	1,58	1,55	1,53	1 500
2 000	2,73	2,73	2,68	2,62	2,55	2,48	2,41	2,33	2,26	2,19	2,12	2,06	2,01	1,96	1,92	1,87	1,83	1,80	1,76	2 000
2 500	4,25	4,02	3,81	3,60	3,44	3,27	3,09	2,95	2,81	2,71	2,59	2,49	2,40	2,32	2,27	2,20	2,13	2,08	2,02	2 500
3 000	6,69	6,05	5,49	5,02	4,60	4,29	4,03	3,80	3,51	3,34	3,26	3,01	2,89	2,78	2,68	2,58	2,49	2,40	2,33	3 000
3 500	10,49	8,99	7,86	6,97	6,30	5,68	5,20	4,83	4,47	4,17	3,90	3,68	3,45	3,30	3,16	3,01	2,89	2,78	2,69	3 500
4 000	16,33	13,38	11,24	9,70	8,48	7,51	6,75	6,11	5,59	5,13	4,79	4,42	4,16	3,96	3,77	3,54	3,38	3,21	3,09	4 000
4 500	25,74	20,00	16,00	13,50	11,50	9,97	8,69	7,78	6,93	6,35	5,80	5,78	4,96	4,67	4,39	4,15	3,92	3,72	3,55	4 500
5 000	41,01	29,98	23,09	18,60	15,48	13,15	11,25	9,91	8,80	7,90	7,10	6,48	5,99	5,58	5,16	4,82	4,54	4,30	4,06	5 000
5 500	64,80	43,78	32,88	25,53	26,59	17,21	14,51	12,46	11,00	9,70	8,65	7,84	7,19	6,59	6,09	5,57	5,31	4,98	4,68	5 500
6 000	102,5	65,71	46,48	35,24	27,62	22,50	18,83	15,98	13,72	11,99	10,59	9,49	8,60	7,82	7,19	6,60	6,15	5,77	5,38	6 000
6 500	155,1	96,00	73,34	48,00	36,97	29,45	24,18	20,00	17,08	14,62	12,83	11,50	10,20	9,27	8,43	7,70	7,08	6,61	6,17	6 500
7 000	236,3	144,8	93,50	67,02	50,12	38,47	30,77	25,46	21,13	18,07	15,93	13,97	12,08	10,85	9,90	8,96	8,24	7,62	7,01	7 000
7 500	351,2	212,5	133,1	99,45	66,33	50,27	39,36	31,76	26,23	22,20	19,00	16,47	14,49	12,83	11,56	10,48	9,56	8,71	8,07	7 500
8 000	532,7	307,2	187,3	123,8	88,00	65,50	50,43	40,28	32,99	27,08	23,06	19,97	17,76	15,21	13,58	12,06	10,83	9,99	9,12	8 000
8 500	837,0	447,3	259,9	167,1	116,2	84,66	64,31	50,09	40,00	33,29	27,83	23,58	20,25	17,78	15,78	14,19	12,67	11,42	10,46	8 500
9 000	1 267	647,5	370,0	229,9	153,9	110,0	81,00	63,48	50,06	40,58	33,72	28,18	24,08	21,00	18,46	16,23	14,09	13,18	11,88	9 000
9 500	1 909	940,0	506,4	307,5	203,9	141,3	103,4	78,51	61,43	49,82	40,50	33,57	28,52	24,75	21,45	18,77	16,75	14,99	13,56	9 500
10 000	2 856	1 367	709,8	422,5	269,2	182,5	132,3	98,10	75,67	60,02	48,55	40,08	38,98	29,00	25,04	21,84	19,25	17,13	15,31	10 000
10 500	4 303	1 998	998,9	566,8	354,9	236,4	166,3	122,5	93,69	72,06	58,67	48,00	40,10	34,00	28,94	25,13	22,08	19,50	17,47	10 500
11 000	6 548	2 882	1 376	763,6	464,8	302,9	210,1	152,2	115,0	88,99	70,64	56,99	47,50	39,75	33,83	29,02	25,27	22,08	19,76	11 000
11 500	9 789	4 067	1 900	1 027	607,6	389,9	266,7	190,1	140,6	107,2	84,47	68,23	56,07	46,78	39,26	33,50	29,06	25,27	22,23	11 500
12 000	15 320	5 818	2 627	1 367	796,1	499,8	335,0	235,0	172,3	130,0	100,3	80,46	65,00	53,98	45,09	38,25	22,10	28,75	25,25	12 000
12 500	22 500	8 450	3 643	1 831	1 039	631,2	415,0	288,3	210,5	157,4	119,9	95,50	77,41	63,00	52,22	44,38	38,00	33,08	28,67	12 500
13 000	32 560	11 920	4 978	2 449	1 358	810,0	524,8	358,8	257,6	190,6	145,0	112,8	90,18	73,19	60,56	51,25	43,25	37,23	32,69	13 000
13 500	47 500	17 220	6 999	3 597	1 788	1 050	660,1	446,4	314,3	230,0	172,3	132,9	106,3	85,20	70,00	58,50	49,47	42,64	37,00	13 500
14 000	72 480	24 490	9 460	4 350	2 324	1 329	825,6	553,4	386,7	272,5	202,6	157,1	125,6	100,9	81,62	67,13	56,50	48,39	42,54	14 000
14 500	108 300	34 170	12 980	5 797	3 013	1 688	1 049	684,7	465,0	331,6	245,0	186,3	147,1	116,4	94,53	77,97	65,58	55,22	46,99	14 500
15 000	168 300	50 430	17 920	7 899	3 948	2 175	1 299	839,9	560,0	398,3	294,8	221,2	170,1	130,6	109,2	88,95	74,00	62,00	53,10	15 000

11. Коэффициенты фугитивности водорода

Давле- ние, бар	Темпе								
	100	150	200	250	300	350	400	450	500
500	1,29	1,25	1,23	1,21	1,19	1,17	1,16	1,14	1,13
1 000	1,66	1,58	1,52	1,46	1,41	1,38	1,34	1,32	1,29
1 500	2,16	1,99	1,86	1,74	1,66	1,59	1,54	1,50	1,46
2 000	2,81	2,68	2,25	2,09	1,96	1,86	1,77	1,70	1,65
2 500	3,57	3,07	2,74	2,49	2,30	2,15	2,03	1,93	1,85
3 000	4,57	3,83	3,33	2,96	2,70	2,49	2,32	2,18	2,07
3 500	5,76	4,74	4,00	3,50	3,14	2,85	2,64	2,47	2,32
4 000	7,20	5,78	4,82	4,10	3,65	3,28	2,99	2,77	2,59
4 500	9,10	7,14	5,76	4,87	4,22	3,76	3,39	3,11	2,87
5 000	11,15	8,81	6,94	5,71	4,90	4,31	3,85	3,50	3,21
5 500	14,10	10,72	8,20	6,71	5,58	4,93	4,35	3,90	3,57
6 000	17,75	13,00	9,79	7,90	6,52	5,59	4,89	4,37	3,97
6 500	21,90	15,86	11,89	9,19	7,54	6,38	5,53	4,92	4,40
7 000	26,52	19,50	14,00	10,79	8,60	7,24	6,23	5,44	4,89
7 500	35,50	23,30	16,20	12,50	9,99	8,15	6,90	6,10	5,38
8 000	42,50	28,00	19,70	14,80	11,50	9,32	7,88	6,79	6,00
8 500	53,00	34,40	23,10	17,20	13,30	10,70	8,85	7,60	6,63
9 000	65,50	41,00	27,20	19,60	15,10	12,00	10,00	8,49	7,30
9 500	82,90	49,90	32,60	22,99	17,50	13,60	11,20	9,40	8,00
10 000	103,5	59,90	38,50	26,80	19,80	15,60	12,50	10,40	8,85
10 500	124,8	71,50	44,50	31,00	22,90	17,60	14,20	11,70	9,79
11 000	152,5	93,00	52,30	35,50	26,00	19,80	15,60	12,85	10,90
11 500	189,0	102,4	62,90	41,50	30,01	22,40	17,80	14,48	11,97
12 000	234,8	124,9	73,00	48,00	34,20	25,23	19,75	15,80	13,24
12 500	280,3	151,0	87,60	55,97	39,00	28,80	22,15	17,78	14,60
13 000	345,8	181,8	101,5	64,50	44,75	32,80	24,90	19,64	16,11
13 500	427,5	216,7	119,0	74,80	51,35	36,99	27,90	21,68	17,62
14 000	519	226,0	140,1	86,21	58,09	42,70	32,00	24,08	19,40
14 500	650	308,0	165,5	100,0	66,50	46,90	34,85	26,90	21,25
15 000	818	367,5	193,2	115,4	75,60	52,90	38,85	29,83	23,52

Давле- ние, бар	Темпе										
	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000	
500	1,13	1,12	1,12	1,11	1,10	1,10	1,10	1,09	1,09	1,08	500
1 000	1,27	1,25	1,24	1,23	1,21	1,20	1,19	1,18	1,17	1,16	1 000
1 500	1,42	1,40	1,37	1,35	1,33	1,32	1,30	1,28	1,26	1,25	1 500
2 000	1,60	1,55	1,51	1,48	1,45	1,42	1,40	1,39	1,37	1,34	2 000
2 500	1,78	1,72	1,67	1,62	1,58	1,55	1,52	1,49	1,46	1,44	2 500
3 000	1,98	1,90	1,84	1,78	1,72	1,68	1,64	1,60	1,57	1,54	3 000
3 500	2,20	2,10	2,01	1,94	1,88	1,81	1,77	1,72	1,68	1,64	3 500
4 000	2,43	2,31	2,20	2,11	2,03	1,96	1,90	1,85	1,79	1,75	4 000
4 500	2,70	2,54	2,43	2,29	2,19	2,12	2,05	1,98	1,92	1,87	4 500
5 000	2,99	2,80	2,63	2,50	2,38	2,28	2,19	2,12	2,05	1,98	5 000
5 500	3,29	3,06	2,88	2,72	2,58	2,46	2,36	2,27	2,19	2,11	5 500
6 000	3,64	3,36	3,13	2,95	2,79	2,65	2,53	2,43	2,33	2,25	6 000
6 500	4,02	3,69	3,42	3,20	3,01	2,85	2,71	2,59	2,48	2,39	6 500
7 000	4,41	4,02	3,71	3,46	3,25	3,06	2,90	2,77	2,63	2,53	7 000
7 500	4,85	4,40	4,01	3,75	3,50	3,29	3,10	2,95	2,80	2,69	7 500
8 000	5,38	4,83	4,40	4,05	3,78	3,54	3,32	3,15	2,99	2,86	8 000
8 500	5,89	5,22	4,78	4,38	4,05	3,78	3,56	3,36	3,18	3,02	8 500
9 000	6,45	5,79	5,22	4,77	4,39	4,03	3,80	3,67	3,37	3,21	9 000
9 500	7,00	6,25	5,60	5,10	4,70	4,35	4,07	3,80	3,59	3,40	9 500
10 000	7,75	6,85	6,10	5,50	5,07	4,62	4,30	4,04	3,79	3,58	10 000
10 500	8,50	7,49	6,63	5,95	5,40	4,98	4,60	4,30	4,00	3,78	10 500
11 000	9,38	8,15	7,22	6,42	5,81	5,30	4,95	4,56	4,28	3,99	11 000
11 500	10,29	8,89	7,80	6,95	6,22	5,71	5,23	4,86	4,50	4,22	11 500
12 000	11,20	9,66	8,48	7,50	6,70	6,11	5,59	5,27	4,77	4,48	12 000
12 500	12,25	10,50	9,08	8,05	7,25	6,57	5,98	5,28	5,05	4,71	12 500
13 000	13,50	11,50	9,92	8,68	7,73	7,00	6,38	5,81	5,35	5,00	13 000
13 500	14,58	12,35	10,73	9,39	8,38	7,52	6,79	6,20	5,68	5,28	13 500
14 000	16,00	13,50	11,58	10,20	8,95	7,99	7,20	6,58	6,05	5,59	14 000
14 500	17,60	14,68	12,52	10,85	9,55	8,56	7,68	6,95	6,34	5,83	14 500
15 000	19,01	15,93	13,58	11,75	10,27	9,07	8,10	7,40	6,73	6,24	15 000

12. Коэффициенты фугитивности кислорода

Давле- ние, бар	Темпе- ратура, °С								
	100	150	200	250	300	350	400	450	500
500	1,12	1,13	1,14	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,14
1 000	1,46	1,46	1,45	1,44	1,42	1,41	1,39	1,38	1,36
1 500	1,98	1,93	1,87	1,82	1,78	1,73	1,69	1,66	1,62
2 000	2,78	2,59	2,46	2,32	2,24	2,15	2,06	2,00	1,95
2 500	3,80	3,50	3,24	3,00	2,81	2,66	2,52	2,41	2,31
3 000	5,33	5,62	4,40	3,85	3,55	3,30	3,10	2,92	2,78
3 500	7,45	6,40	5,60	4,95	4,48	4,11	3,80	3,53	3,30
4 000	10,50	8,62	7,32	6,35	5,69	5,12	4,66	4,27	3,91
4 500	14,75	11,80	9,65	8,18	7,12	6,35	5,65	5,13	4,73
5 000	20,38	15,77	12,50	10,45	8,91	7,76	6,87	6,19	5,60
5 500	28,85	21,00	16,28	13,35	11,22	9,68	8,42	7,40	6,60
6 000	39,45	28,30	21,45	17,03	13,99	11,88	10,20	8,95	7,95
6 500	54,10	38,20	27,93	21,60	17,50	14,50	12,43	10,65	9,39
7 000	77,98	51,98	36,45	27,90	22,00	17,78	14,81	12,80	11,12
7 500	104,5	67,45	46,88	35,00	27,08	21,60	18,00	15,15	13,10
8 000	140,7	89,98	60,09	44,00	33,56	26,50	21,67	18,23	15,27
8 500	193,7	118,9	79,30	55,85	41,60	32,58	26,07	21,59	18,20
9 000	262,5	157,1	118,8	79,98	51,96	39,45	31,52	25,90	21,38
9 500	370,9	211,0	132,3	89,40	64,41	48,73	37,75	30,48	25,25
10 000	488,9	270,8	168,3	113,0	79,45	59,30	45,48	36,22	29,50
10 500	661,0	361,9	217,8	139,8	97,95	71,45	54,57	43,24	34,88
11 000	925,0	475,0	274,5	175,1	121,0	87,38	65,20	51,09	40,08
11 500	1 215	624,5	350,9	221,0	148,8	105,0	78,03	60,06	47,61
12 000	1 708	827,0	443,8	274,9	184,2	127,8	93,10	71,99	56,18
12 500	2 342	1 073	574,0	349,0	224,8	154,2	112,1	84,50	66,00
13 000	3 075	1 388	715,5	424,8	275,0	186,9	132,9	99,30	76,98
13 500	4 210	1 850	939,0	534,9	333,0	225,5	157,8	117,5	89,50
14 000	5 633	2 397	1 188	669,0	414,5	269,9	190,0	137,5	103,6
14 500	7 364	3 099	1 520	834,9	501,0	349,0	222,4	162,2	120,8
15 000	10 100	4 000	1 910	1 025	609,9	393,0	267,2	190,9	141,3

Давле- ние, бар	Темпе- ратура, °С									
	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000
500	1,14	1,14	1,13	1,13	1,12	1,12	1,11	1,11	1,11	1,10
1 000	1,35	1,33	1,32	1,31	1,29	1,28	1,27	1,26	1,25	1,24
1 500	1,58	1,55	1,53	1,50	1,48	1,46	1,44	1,43	1,41	1,39
2 000	1,89	1,84	1,79	1,73	1,70	1,67	1,64	1,61	1,59	1,56
2 500	2,21	2,15	2,09	2,02	1,96	1,91	1,86	1,82	1,78	1,75
3 000	2,63	2,51	2,40	2,32	2,25	2,19	2,12	2,06	2,00	1,96
3 500	3,12	2,98	2,81	2,70	2,59	2,49	2,39	2,32	2,25	2,20
4 000	3,69	3,46	3,25	3,10	2,97	2,84	2,72	2,62	2,53	2,46
4 500	4,38	4,09	3,85	3,60	3,39	3,28	3,10	2,96	2,85	2,74
5 000	5,15	4,71	4,39	4,15	3,90	3,70	3,50	3,35	3,19	3,05
5 500	6,02	5,52	5,05	4,77	4,45	4,19	3,94	3,76	3,58	3,40
6 000	7,15	6,41	5,93	5,48	5,12	4,74	4,46	4,23	4,00	3,81
6 500	8,30	7,52	6,85	6,30	5,81	5,39	5,04	4,75	4,46	4,23
7 000	9,79	9,67	7,90	7,20	6,60	6,08	5,69	5,32	5,02	4,68
7 500	11,38	10,05	9,07	8,20	7,51	6,94	6,39	5,95	5,59	5,25
8 000	13,30	11,72	10,50	9,47	8,50	7,80	7,18	6,62	6,22	5,81
8 500	15,72	13,77	12,00	10,75	9,78	8,82	8,05	7,48	6,93	6,48
9 000	18,27	15,73	13,91	12,30	11,01	9,98	9,08	8,35	7,72	7,19
9 500	21,19	18,33	15,80	14,08	12,49	11,22	10,18	9,36	8,65	8,00
10 000	24,60	21,08	18,32	16,00	14,20	12,78	11,50	10,38	9,52	8,80
10 500	28,90	24,47	21,00	18,10	16,09	14,28	12,71	11,53	10,65	9,68
11 000	33,64	28,92	23,99	20,78	18,24	16,00	14,29	12,97	11,78	10,76
11 500	39,00	32,53	27,46	23,55	20,50	18,08	16,17	14,56	13,17	11,88
12 000	45,02	37,15	31,26	26,97	23,28	20,28	18,07	16,10	14,50	13,28
12 500	52,19	42,97	36,99	30,58	26,32	22,98	20,10	17,28	16,08	14,63
13 000	61,00	49,97	41,00	34,78	29,56	25,56	22,58	20,08	17,78	16,00
13 500	70,67	56,89	46,58	39,45	33,25	28,80	25,00	22,09	19,78	17,80
14 000	80,21	64,68	53,57	44,36	37,38	32,29	28,12	24,83	21,90	19,73
14 500	94,18	75,00	60,34	50,10	42,26	36,35	31,48	27,48	24,00	21,39
15 000	107,8	85,74	69,00	56,90	47,61	40,95	35,00	30,61	26,98	23,58

13. Значения $\Delta Z_{T, p=1}$ ионов и нейтральных молекул в водных растворах при повышенных температурах (по [7]), ккал/моль

Ион, молекула	Температура, °C						
	25	50	100	150	200	250	300
Ag ⁺	18,43	17,96	16,76	15,32	13,46	11,34	8,88
AgCl ⁰	-17,44	-18,37	-20,20	-21,94	-23,66	-25,39	-27,53
AgCl ₂ ⁻	-51,43	-52,74	-54,99	-56,74	-58,18	-59,01	-59,75
AgCl ₃ ²⁻	-82,78	-84,46	-87,14	-88,88	-89,89	-90,00	-89,34
AgCl ₄ ³⁻	-114,49	-116,54	-119,65	-121,38	-122,03	-121,22	-119,20
AgSO ₄ ⁰	-160,68	-161,47	-162,73	-163,87	-164,52	—	—
Al ³⁺	-115,00	-113,15	-110,06	-107,68	-106,24	-105,58	104,58
Al(OH) ₄ ⁻	-310,03	-310,84	-312,63	-315,02	-318,42	-322,41	-326,67
Al(OH) ₂ ²⁺	-165,21	-164,53	-164,03	-164,45	-166,32	-169,18	-173,67
Au ⁺	39,00	38,42	37,03	35,39	33,37	31,08	28,47
Au ³⁺	103,60	104,12	104,74	104,88	104,40	103,38	101,75
AuCl ₂ ⁻	-36,06	-37,27	-39,49	-41,17	-42,18	-42,86	-42,79
AuCl ₄ ⁻	-57,27	-58,64	-60,93	-62,20	-62,70	-63,17	-63,57
Ba ²⁺	-134,00	-134,11	-134,66	-135,53	-136,92	-138,69	-140,90
Br ⁻	-24,57	-25,00	-25,51	-25,57	-25,12	-24,11	-22,31
Ca ²⁺	-132,18	-131,90	-131,70	-131,92	-132,74	-133,91	-135,72
CaCO ₃ ⁰	-262,77	-162,67	-262,29	-261,96	-261,27	—	—
CaSO ₄ ⁰	-312,67	-312,80	-313,07	-313,43	-313,76	—	—
HCl	-23,03	-24,27	-27,18	-29,99	-32,24	-33,71	-34,63
Cl ⁻	-31,35	-31,63	-31,86	-31,60	-30,84	-29,55	-27,50
H ₂ CO ₃	-148,96	-150,16	-152,83	-155,81	-158,77	-162,70	-171,54
HCO ₃ ⁻	-140,30	-140,80	-141,54	-142,01	-141,92	-141,88	-144,43
CO ₃ ²⁻	-126,22	-125,74	-123,92	-121,32	-117,27	-111,96	-105,45
Cd ²⁺	-18,58	-18,26	-18,01	-18,17	-18,86	-20,07	-21,83
Cu ⁺	12,00	11,73	10,91	9,83	8,31	6,43	4,14
Cu ²⁺	15,53	16,07	16,74	16,97	16,57	15,65	14,15
CuCl ₂ ⁻	-57,44	-58,84	-61,44	-63,74	-65,93	-68,23	-70,26
CuCl ₃ ²⁻	-89,06	-90,83	-93,86	-96,15	-98,07	-99,46	-100,12
CuCl ⁺	-15,83	-16,35	-17,74	-19,60	-22,28	-25,39	-29,08
CuCl ₂	-46,23	-47,11	-48,94	-50,80	-53,12	-55,29	-57,89
CuCl ₃	-75,40	-76,65	-78,90	-80,78	-82,67	-84,00	-85,38

Продолжение прил. 13

Ион, молекулы	Температура, °C						
	25	50	100	150	200	250	300
CuCl ₄ ³⁻	-103,61	-105,24	-107,90	-109,79	-111,13	-111,88	-111,83
F ⁻	-66,08	-65,95	-65,33	-64,25	-62,67	-60,57	-57,70
Fe ²⁺	-20,30	-19,68	-18,84	-18,49	-18,73	-19,60	-21,01
Fe ³⁺	-2,52	-0,84	1,93	4,02	5,18	5,71	5,31
Fe(OH) ⁺	-65,67	-65,44	-64,96	-65,00	-65,39	—	—
FeCl ₂ ⁺	-35,89	-35,37	-34,95	-35,29	-36,70	-38,68	-41,86
FeCl ₂ ⁺	-68,13	-67,98	-67,99	-68,33	-69,28	-70,38	-71,46
FeCl ₃	-98,11	-98,35	-98,77	-99,11	-99,69	-99,93	-99,48
FeCl ₄ ⁺	-126,84	-127,45	-128,28	-128,65	-128,79	-128,68	-126,45
Hg ⁺	39,38	39,47	39,31	38,78	37,71	36,24	34,19
HgCl ⁺	-0,50	-1,02	-2,19	-3,47	-5,04	-7,19	-10,09
HgCl ₂	-41,40	-42,29	-43,88	-45,16	-46,49	-47,52	-49,12
HgCl ₃ ⁻	-75,61	-76,87	-78,88	-80,15	-81,01	-81,37	-81,60
H ₂ O	-56,69	-57,13	-58,10	-59,20	-60,40	-61,69	-63,08
OH ⁻	-37,59	-37,48	-36,90	-35,86	-34,32	-32,24	-29,32
H ⁺	0	-0,02	-0,27	-0,76	-1,52	-2,56	-3,88
I ⁻	-12,35	-12,95	-13,80	-14,20	-14,14	-13,53	-12,17
K ⁺	-67,47	-68,11	-69,61	-71,34	-73,45	-75,81	-78,48
KCl ⁰	-98,82	-98,90	-99,25	-100,36	-102,34	-104,66	-107,56
KSO ₄ ⁻	-245,95	-246,94	-248,59	-249,95	-250,87	—	—
Mg ²⁺	-108,99	-108,34	-107,46	-107,06	-107,32	-108,11	-109,50
MgSO ₄ ⁰	-289,40	-289,54	-289,68	-290,12	-290,93	—	—
Mn ²⁺	-254,40	-53,95	-53,45	-53,38	-53,94	-54,95	-56,57
MnSO ₄ ⁰	-234,81	-235,00	-235,33	-235,86	-236,47	—	—
Na ⁺	-62,59	-62,98	-64,03	-65,34	-67,07	-69,08	-71,43
NaCl ⁰	-93,94	-94,00	-94,25	-95,06	-97,00	-98,99	-101,08
Pb ²⁺	-5,81	-5,91	-6,42	-7,26	-8,60	-10,38	-12,57
PbCl ⁺	-39,43	-39,96	-41,24	-42,50	-43,99	-46,68	-49,94
PbCl ₂	-70,94	-71,92	-73,62	-74,90	-75,91	-76,90	-77,79
PbCl ₃ ⁻	-102,15	-103,49	-105,63	-106,91	-107,62	-107,65	-107,13
PbCl ₄ ²⁻	-133,09	-134,80	-137,36	-138,64	-138,90	-138,15	-136,46
PO ₄ ³⁻	-245,10	-243,59	-239,31	-233,85	-226,12	-216,11	-204,31
H ₂ S	-6,53	-7,35	-9,2	-11,20	-13,33	-15,68	-18,57
HS	3,01	2,69	2,39	2,57	3,26	4,48	6,45
S ²⁻	21,96	22,11	22,77	23,87	25,49	27,63	30,53
HSO ₄ ⁻	-180,95	-180,74	-182,13	-183,51	-184,46	-185,63	-188,51
SO ₄ ²⁻	-177,34	-177,36	-176,76	-175,51	-173,22	-170,12	-166,11
SO ₃ ²⁻	-116,10	-115,80	-114,43	-112,28	-108,87	-104,29	-98,64
H ₄ SiO ₄	-312,57	-313,79	-316,42	-319,37	-322,59	-326,04	-329,66
H ₃ SiO ₄ ⁻	-299,33	-299,86	-300,70	-300,98	-300,50	—	—
H ₂ SiO ₄ ²⁻	-282,55	-282,02	-279,43	-275,24	-269,10	—	—
Sr ²⁺	-133,20	-133,01	-132,99	-133,34	-134,30	-135,65	-137,53
Zn ²⁺	-35,18	-34,59	-33,81	-33,49	-33,81	-34,66	-36,01
ZnCl ⁺	-67,12	-67,55	-68,77	-70,47	-72,88	-75,70	-79,33
ZnCl ₂	-98,72	-99,51	-101,16	-102,87	-104,80	-106,92	-109,19
ZnCl ₃ ⁻	-129,96	-131,18	-133,19	-134,76	-136,30	-137,67	-138,78
ZnCl ₄ ²⁻	-160,86	-162,44	-164,89	-166,38	-167,57	-168,18	-167,86

14. Коэффициенты для вычисления энтропии и энтальпии при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	A_S	$B_S, 10^{-3}$	$C_S, 10^5$	A_H	$B_H, 10^{-3}$	$C_H, 10^5$
50	0,0805	0,0250	0,0837	25	7,77	25,95
100	0,2244	0,0750	0,2034	75	25,17	67,41
150	0,3501	0,1250	0,2832	125	45,08	99,07
200	0,4618	0,1750	0,3391	175	67,49	124,05
250	0,5623	0,2250	0,3797	225	92,40	144,24
300	0,6535	0,2750	0,4102	275	119,81	160,92
350	0,7372	0,3250	0,4337	325	149,71	174,92
400	0,8144	0,3750	0,4521	375	182,12	186,84
450	0,8860	0,4250	0,4668	425	217,03	197,11
500	0,9529	0,4750	0,4788	475	254,44	206,05
550	1,0115	0,5250	0,4886	525	294,35	213,91
600	1,0745	0,5750	0,4969	575	336,75	220,87
650	1,1302	0,6250	0,5038	625	381,66	227,07
700	1,1829	0,6750	0,5096	675	429,07	232,63
750	1,2329	0,7250	0,5147	725	478,98	237,65
800	1,2806	0,7750	0,5190	775	531,39	242,21
850	1,3262	0,8250	0,5228	825	586,29	246,36
900	1,3697	0,8750	0,5261	875	643,70	250,15
950	1,4115	0,9250	0,5290	925	703,61	253,63
1000	1,4515	0,9750	0,5316	975	766,02	256,85
1050	1,4900	1,0250	0,5339	1025	830,93	259,81
1100	1,5271	1,0750	0,5359	1075	898,33	262,57
1150	1,5629	1,1250	0,5377	1125	968,24	265,12
1200	1,5974	1,1750	0,5394	1175	1040,65	267,51
1250	1,6308	1,2250	0,5409	1225	1115,56	269,74
1300	1,6631	1,2750	0,5422	1275	1192,97	271,82
1350	1,6944	1,3250	0,5435	1325	1272,87	273,78
1400	1,7247	1,3750	0,5446	1375	1355,28	275,62
1450	1,7542	1,4250	0,5456	1425	1440,19	277,36
1500	1,7828	1,4750	0,5465	1475	1527,60	278,99

15. Коэффициенты для вычисления изобарного потенциала при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$T-298$	A_Z	$B_Z, 10^{-3}$	$C_Z, 10^5$
50	25	1,02	0,31	1,09
100	75	8,73	2,81	8,48
150	125	23,15	7,81	20,77
200	175	43,50	15,31	36,40
250	225	65,15	25,31	54,43
300	275	99,58	37,81	74,21
350	325	134,38	52,81	95,33
400	375	173,19	70,31	117,49
450	425	215,72	90,31	140,48
500	475	261,71	112,81	164,13
550	525	310,94	137,81	188,32
600	575	363,20	165,31	212,97
650	625	418,33	195,31	237,99
700	675	476,17	227,81	263,33
750	725	536,47	262,81	288,94
800	775	599,32	300,31	314,78
850	825	664,50	340,31	340,83
900	875	731,91	382,81	367,05
950	925	801,44	427,81	393,43
1000	975	873,03	475,31	419,95
1050	1025	946,57	525,31	446,59
1100	1075	1022,01	577,81	473,33
1150	1125	1099,26	632,81	500,18
1200	1175	1178,27	690,31	527,10
1250	1225	1258,99	750,31	554,11
1300	1275	1341,34	812,81	581,19
1350	1325	1425,28	877,81	608,33
1400	1375	1510,75	945,31	635,53
1450	1425	1597,74	1015,31	662,79
1500	1475	1686,17	1087,81	690,09

16. Некоторые функции температуры

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$1/T, 10^{-3}$	RT	$2,3926 RT$	RT/F	$2,3026 RT/F$
25	298,15	3,354	592,484	1354,25	0,02569	0,05916
50	323,15	3,094	642,164	1478,65	0,02785	0,06412
100	373,15	2,680	741,524	1707,43	0,03216	0,07404
150	423,15	2,363	840,884	1935,22	0,03646	0,08396
200	473,15	2,113	940,244	2165,00	9,04077	0,09388
250	523,15	1,911	1039,604	2393,79	0,04508	0,10380
300	573,15	1,745	1138,964	2622,58	0,04939	0,11372
350	623,15	1,605	1238,324	2851,36	0,05370	0,12364
400	673,15	1,485	1337,684	3080,15	0,05801	0,13356
450	723,15	1,383	1437,044	3308,94	0,06231	0,14349
500	773,15	1,293	1536,404	3537,72	0,06662	0,15341
550	823,15	1,215	1635,764	3766,51	0,07093	0,16333
600	873,15	1,145	1735,124	3995,30	0,07524	0,17325
650	923,15	1,083	1834,484	4224,08	0,07955	0,18317
700	973,15	1,027	1933,844	4452,87	0,08386	0,19309
750	1023,15	0,977	2033,204	4681,65	0,08817	0,20301
800	1073,15	0,932	2132,564	4910,44	0,09248	0,21294
850	1123,15	0,890	2231,924	5139,22	0,09679	0,22286
900	1173,15	0,852	2331,284	5368,01	0,10110	0,23278
950	1223,15	0,817	2430,644	5596,80	0,10540	0,24271
1000	1273,15	0,785	2530,004	5825,59	0,10971	0,25263

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Акантит 134
 Акерманит 138
 Алабандин 147
 Аламосит 150
 Алмаз 136
 Алунит 143
 Альбит 148
 Альмандин 144
 Анатаз 152
 Ангидрит 137
 Англезит 150
 Андалузит 135
 Андезин 136
 Аннит 141
 Анортит 136
 Антимонит 151
 Апатит (фторапатит, гидроксилпа-
 тит) 139
 Арагонит 136
 Аргентит 134
 Аркантит 144
 Арсенолит 135
 Арсенопирит 141

 Бадделейт 154
 Барит 135
 Бассанит 137
 Бемит 134
 Биберит 140
 Бисмит 135
 Битовнит 136
 Бишофит 145
 Бредигит 139
 Бромаргирит 134
 Бромеллит 135
 Брусит 146
 Бунзенит 149

 Ванадиевая охра 153
 Виллемит 154
 Виллиоцит 148
 Висмут 135
 Висмутин 135
 Витерит 135
 Волластонит 137
 Вюртцит 153
 Вюстит 141

 Галенит 150
 Галит 148
 Гаусманнит 147
 Гейкилит 146
 Гексагидрит 146
 Геленит 138
 Гематит 142
 Герценбергит 152
 Герцинит 141
 Гессит 134
 Гиббсит (гидраргиллит) 134
 Гидраргиллит 134
 Гидроксилпатит 139
 Гидросульфат кальция (иск.) 137
 Гидрофиллит 136
 Гипс 138
 Глет 149
 Графит 136
 Гринокит 139
 Гюбнерит 148

 Делафоссит 140
 Джайпурит 139
 Диаграммы
 $Z_p^{H_2O} - Z_{p=1}^{H_2O}$ для H_2O 162
 $Z_p^{CO_2} - Z_{p=1}^{CO_2}$ для CO_2 163
 Диопсид 138
 Диоптаз 140
 Дистен 135
 Доломит 137

 Жадент 148
 Железо 141

 Золото 135

 Ильменит 142
 Иодаргирит 134
 Иридий 143

 Калиевый полевой шпат (санидин,
 микроклин) 143, 144
 Каломель 143
 Кальсилит 143
 Кальциоборит 136

- Кальцит 137
 Кальция гидросульфат (иск.) 137
 — окись (иск.) 137
 Карелианит 153
 Кароббитит 144
 Касситерит 151
 Кварц 151
 Кераргирит (хлораргирит) 134
 Кианит (дистен) 135
 Киноварь 143
 Клиноэпстатит 146
 Ковеллин 140
 Когенит 143
 Кордиерит 146
 Корунд 135
 Котуннит 149
 Кремнезем (аморф.) 151
 Криолит 148
 Кристобалит 151
 Крокоит 149
 Куперит 150
 Куприт 141
 Курнакит 148

 Лабрадор 136
 Лавренсит 141
 Ларнит 138
 Лейцит 143
 Леллингит 141
 Лопецит 144
 Лоренсит (лавренсит) 141

 Магнезиоферрит 146
 Магнезит 145
 Магнетит 142
 Манганозит 147
 Масканьит 149
 Массикот 149
 Матлокит 149
 Медь 140
 Меланоталлит 140
 Мервинит 139
 Микроклин 143
 Миллерит 149
 Молибденит 148
 Молибдит 148
 Молизит 141
 Монтроидит 143
 Муассанит 151
 Муллит 135
 Мусковит 144

 Нантскит 140
 Науманнит 134
 Нахколит 148
 Нефелин 148
 Никеля ортосиликат (иск.) 149
 Нитраммит 148

 Нитробарит 135
 Нитрокалит 144
 Нитронатрит 148

 Олигоклаз 136
 Олово белое 151
 Осборнит 152
 Осмий 149
 Отавит 139

 Палладий 150
 Парамонтозент 153
 Периклаз 146
 Перовскит 138
 Пирит 142
 Пиrolюзит 147
 Пиrop 146
 Платина 150
 Платтнерит 149
 Полевошпатовое стекло 144
 Портландит 137
 Псевдволластонит 137

 Ранкинит 139
 Реакции
 $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ 12
 Доломит + Кварц = Фортстерит + Кальцит + CO_2 18, 19, 20, 21
 Силлиманит + Пиrop + Кварц = Кордиерит 21, 32
 Витерит + $\text{SO}_4^{2-} = \text{Барит} + \text{CO}_3^{2-}$ 22, 97
 Силлиманит = Андалузит 30
 Силлиманит = Дистен 30
 Андалузит = Дистен 30
 Флогопит + Альмандин = Аннит + Пиrop 35
 $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 0,5 \text{O}_2$ 40
 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}_2$ 47
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 45
 $\text{C} + 2 \text{H}_2 = \text{CH}_4$ 51, 53, 55, 110
 Гематит = Магнетит + O_2 58
 Мусковит + Кварц = Калиевый полевой шпат + Силлиманит + H_2O 63, 65, 66, 104, 105, 111, 113, 116, 120, 121
 Кальцит + Кварц = Волластонит + CO_2 22, 70, 71, 72, 123
 Магнезит + Кварц + $\text{H}_2\text{O} = \text{Тальк} + \text{CO}_2$ 74, 78
 Кальцит + Анортит + $\text{H}_2\text{O} = \text{Цоизит} + \text{CO}_2$ 80, 82
 Тремолит + Кальцит = Диопсид + Фортстерит + $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 27, 85, 87, 89
 $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3$ 93, 97
 $\text{Ba}^{2+} + \text{HS}^- + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{BaSO}_4 + 9 \text{H}^+ + 8 \text{e}$ 98, 100
 Альбит = Жадеит + Кварц 105, 106
 $\text{CO} + 0,5 \text{O}_2 = \text{CO}_2$ 107, 109
 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2 \text{HCl}$ 108

- $\text{CaCO}_3 + 2\text{F}^- = \text{CaF}_2 + \text{Ca}_3^{2-}$ 127
 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ 108
 $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^- = \text{CaF}_2$ 127
 $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e = \text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O}$
 128
 Ретгерсит 147, 149
 Родонит 145, 147
 Родохрозит 147
 Ртуть 143
 Рутил 152
- Санидин 144
 Свинец 149
 Селен 151
 Селлаит 145
 Сенармонтит 150
 Сера 150
 Серебро 134
 Серпентин 147
 Сидерит 142
 Силлиманит 135
 Сильвин 144
 Скакит 147
 Смитсонит 153
 Сподумен 145
 Стронцианит 152
 Сурьма 150
 Сфалерит 153
 Сфен 138
- Тальк 147
 Тантал 152
 Таурисцит 142
 Теллур 152
 Теллуриит 152
 Теллуровисмутит 135
 Тенардит 148
 Тенорит 140
 Тефрит 148
 Торинанит 152
 Треворит 149
 Тремолит 138
 Тридимит 151
 Троицит 142
- Уранинит 153
- Фаялит 142
 Ферберит 142
 Флогонит 145
 Флюорит 137
 Флюоцерит 139
 Форстерит 15, 18, 20, 21, 146
 Франклинит 153
 Фторapatит 139
 Фторфлогонит 145
 Фугитивность, коэффициенты:
 H_2O 164
 CO 166, 167
 CO_2 165
 CH_4 168, 169
 H_2 170, 171
 O_2 172, 173
- Халькозин 141
 Халькопирит 140
 Халькоцианит 141
 Хлораргирит 134
 Хлоромгнезит 145
 Хромит 142
- Целестин 152
 Церианит 139
 Церуссит 149
 Цинк 153
 Цинкит 153
 Цинкозит 154
 Циркон 154
 Цоизит 138
- Шеелит 138
 Шпинелиды (иск.)
 Mg_2TiO_4 147
 Zn_2TiO_4 154
 Шпинель 145
 Штольцит 150
- Эвкрипит 145
 Эпсомит 146
 Эсколаит 140

Предисловие	3
Символы, единицы основных величин и физические константы	5
I. Вводные элементы термодинамики	6
1. Основные понятия	—
2. Первое начало термодинамики и его следствия для закрытых и открытых систем	7
3. Энтропия и термодинамические потенциалы	9
4. Величина ΔZ как мера химического сродства веществ в минералообразующих системах	11
II. Термодинамические свойства индивидуальных веществ и основные расчетные уравнения	13
5. Стандартные условия и потенциалы	—
6. Константы веществ для расчетов	14
7. Основные расчетные уравнения и простейшие примеры	18
III. Специальные расчеты	24
8. Вывод рядов миграции химических элементов	—
9. К методике вывода химических уравнений	27
IV. Термодинамический анализ твердофазовых реакций	29
10. Реакции полиморфного превращения минералов	30
11. Реакции между твердыми фазами переменного состава	32
12. Обменные реакции	35
V. Термодинамический анализ газовых и буферных реакций	39
13. Гомогенные реакции между газами	40
Расчет константы равновесия реакции	—
Расчет состава равновесной газовой смеси	44
14. Гетерогенные реакции между твердыми и газообразными фазами	51
Расчет константы равновесия реакции	—
Расчет состава равновесной газовой фазы	53
Расчет буферных реакций	58
VI. Термодинамический анализ реакций, протекающих с участием H_2O и CO_2	60
15. Реакции дегидратации типа $\text{A}=\text{B}+\text{H}_2\text{O}$	61
Оценка равновесных давлений и температур при $p_{\text{общ}}=p_{\text{H}_2\text{O}}$	—
Оценка состава флюида, температуры и давления в условиях равновесия при $p_{\text{общ}}=p_{\text{фл}}=p_{\text{H}_2\text{O}}+p_{\text{CO}_2}$	65
16. Реакции декарбонатизации типа $\text{A}=\text{B}+\text{CO}_2$	69
Оценка равновесных давлений и температур при $p_{\text{общ}}=p_{\text{CO}_2}$	—
Оценка состава флюида, температуры и давления в условиях равновесия при $p_{\text{общ}}=p_{\text{фл}}$	71
17. Реакции типа $\text{A}+n_{\text{H}_2\text{O}}\text{H}_2\text{O}=\text{B}+n_{\text{CO}_2}\text{CO}_2$ (при $n_{\text{H}_2\text{O}}<n_{\text{CO}_2}$)	74

Оценка равновесных условий при $p_{\text{общ}} \neq p_{\text{фл}}$	74
Оценка равновесных условий при $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}$	76
18. Реакции типа $A + n_{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{O} = B + n_{\text{CO}_2} \text{CO}_2$ (при $n_{\text{H}_2\text{O}} \geq \geq n_{\text{CO}_2}$)	80
Оценка равновесных условий при $p_{\text{общ}} \neq p_{\text{фл}}$	—
Оценка равновесных условий при $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}$	82
19. Реакции типа $A = B + n_{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{O} + n_{\text{CO}_2} \text{CO}_2$	84
Оценка равновесных условий при $p_{\text{общ}} \neq p_{\text{фл}}$	—
Оценка равновесных условий при $p_{\text{общ}} = p_{\text{фл}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}$	86
VII. Термодинамический анализ реакций гидротермального минералообразования	92
20. Обменные реакции гидротермального минералообразования	93
Реакции секреторного минералообразования	—
Конкреционные (метасоматические) реакции	97
21. Электрохимические реакции гидротермального минералообразования	98
Реакции секреторного минералообразования	—
Реакции конкреционного (метасоматического) минералообразования	100
VIII. Схемы (алгоритмы) расчетов	—
22. Последовательность использования схем (алгоритмов) расчетов при термодинамическом анализе различных типов реакций	101
23. Схемы расчетов	103
Заключение	130
Список литературы	131
Приложения	134
1. Значения ΔZ_T минералов	—
2. Значения $\Delta Z_{T, p=1}$ газов	155
3. Значения $\Delta Z_{T, p}^{\text{H}_2\text{O}} - \Delta Z_{T, p=1}^{\text{H}_2\text{O}}$ при различных давлениях и температурах	156
4. Значения $\Delta Z_{T, p}^{\text{CO}_2} - \Delta Z_{T, p=1}^{\text{CO}_2}$ при различных давлениях и температурах	160
5. Зависимость $Z_{p=1}^{\text{H}_2\text{O}} - Z_{p=1}^{\text{H}_2\text{O}}$ от давления	162
6. Зависимость $Z_{p=1}^{\text{CO}_2} - Z_{p=1}^{\text{CO}_2}$ от давления	163
7. Коэффициенты фугитивности H_2O	164
8. Коэффициенты фугитивности CO_2	165
9. Коэффициенты фугитивности CO	166
10. Коэффициенты фугитивности метана	168
11. Коэффициенты фугитивности водорода	170
12. Коэффициенты фугитивности кислорода	172
13. Значения $\Delta Z_{T, p=1}$ ионов и нейтральных молекул в водных растворах при повышенных температурах	174
14. Коэффициенты для вычисления энтропии и энтальпии при различных температурах	176
15. Коэффициенты для вычисления изобарного потенциала при различных температурах	177
16. Некоторые функции температуры	178
Предметный указатель	179

АНДРЕЙ ГЛЕБОВИЧ БУЛАХ
ВЛАДИМИР ГЕРАСИМОВИЧ КРИВОВИЧЕВ

РАСЧЕТ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ

Редактор издательства Л. А. Рейхерт
Обложка художника Ю. Г. Колотвина
Технический редактор И. Г. Сидорова
Корректор М. Г. Дешалыт

ИБ № 5344
Сдано в набор 27.11.84. Подписано в печать 03.09.85. М-32260.
Формат 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая.
Усл. печ. л. 11,5. Усл. кр.-отг. 12,0. Уч.-изд. л. 11,98. Тираж 3200 экз.
Заказ 1383/643. Цена 60 коп.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра». Ленинградское отделение.
193171, Ленинград, С-171, ул. Фарфоровская, 12.

Ленинградская картографическая фабрика ВСЕГЕИ

Потенциал Гиббса реакции

$$\Delta Z_{T, p \text{ реакц}} = \Delta Z_T \text{ реакц} + \Delta'' \quad (13)$$

$$\text{где } \Delta'' = \Delta nRT \ln p + \Delta V_{\text{тв}}(p-1) \quad (14)$$

$$\Delta'' = \sigma + \Delta V_{\text{тв}}(p-1) \quad (15)$$

$$\Delta Z_{T, p \text{ реакц}} = \Delta Z_{298 \text{ реакц}} - \Delta' + \Delta'' \quad (16)$$

$$\Delta Z_T \text{ реакц} = (\Sigma \Delta Z_T)_\text{к} - (\Sigma \Delta Z_T)_\text{н} \quad (17)$$

Константа равновесия

$$\lg K_{298} = -\Delta Z_{298 \text{ реакц}}/1,364 \quad (18)$$

$$\lg K_T = -\Delta Z_T \text{ реакц}/(2,303RT) \quad (19)$$

$$\lg K_{T, p} = -\frac{\Delta Z_T \text{ реакц} - \Delta V_{\text{реакц}}(p_2 - p_1)}{2,303 RT} \quad (20)$$

Окислительно-восстановительный потенциал

$$E_0 = -\Delta Z_{298 \text{ реакц}}/(nF) \quad (21)$$

$$Eh = E_0 + [RT/(nF)] \ln K = E_0 + (0,05916/n) \lg K \quad (22)$$

$$(E_0)_T = -\Delta Z_T \text{ реакц}/(nF) \quad (23)$$

$$(Eh)_T = (E_0)_T + [RT/(nF)] \ln K = (E_0)_T + (2,166 \cdot 10^{-4} T/n) \lg K \quad (24)$$

60 коп.

4730

НЕДРА
1985

$$= E_0 + \frac{RT}{nF} \ln K = E_0 +$$

$$E_0) T = - \frac{\Delta Z T}{RT} \text{ реакци}$$
$$RT$$
$$RT$$