

УДК 548.76

**АДДИТИВНЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ТЕПЛОЕМКОСТИ
КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА
В АСИМПТОТИЧЕСКИХ ПРИБЛИЖЕНИЯХ**

© 2010 г.

В.М. Степанов, А.В. Князев

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

knav@uic.nnov.ru

Поступила в редакцию 09.07.2009

Проведен анализ теплоемкости соединений урана с использованием статистических методов расчета, основанных на классических представлениях. Сопоставление экспериментальных и теоретических значений C_p показало, что для большинства соединений различие не превышает 10%.

Ключевые слова: теплоемкость, обобщенный закон Дюлонга – Пти.

Определение теплоемкости сложных кристаллических структур представляет собой важную задачу как в теоретическом, так и в практическом отношении. Экспериментальные исследования подобных веществ проводятся достаточно широко.

В данной работе рассмотрены кислородные соединения урана [1], имеющие непосредственное применение в атомной промышленности. Отметим отсутствие простых и достаточно последовательных статистико-термодинамических моделей, позволяющих описывать найденные экспериментальные зависимости в области средних и высоких температур. Одна из первых разработок в этом направлении была кратко изложена в [2].

Цель настоящей статьи – проверка того, в какой мере хорошо известные статистические методы расчета теплоемкости [3, 4], основанные не только на квантовых, но и на классических представлениях, могут быть в методологическом отношении единообразно применены для описания названного большого класса соединений. Дополнительный интерес к такому подходу объясняется тем, что на измеренных в широком интервале температур зависимостях теплоемкости при постоянном давлении $C_p(T)$ часто наблюдаются выходы на плато, отвечающие её классическим значениям.

Сложные кристаллические соединения в силу своей многоатомности представляют собой подвижную структуру, большинство атомов которой имеют легко возбуждаемые акустические и оптические ветви колебательных степеней свободы. Известно, что при строгом подходе следует найти спектр нормальных колебаний молекулы (в кристалле – структурной единицы)

и выделить те моды, которые возбуждены при рассматриваемой температуре. Подобный подход описан, например, в работе [3]. Формула для расчёта теплоемкости при постоянном объеме идеального многоатомного газа нелинейных молекул имеет вид

$$\frac{C_V}{R} = 3 + \sum_{v=1}^a \frac{\left(\frac{\Theta_v^{(1)}}{2T}\right)^2}{sh^2\left(\frac{\Theta_v^{(1)}}{2T}\right)} + \frac{(3n-6)-a}{a} \sum_{v=1}^a \frac{\left(\frac{\Theta_v^{(2)}}{2T}\right)^2}{sh^2\left(\frac{\Theta_v^{(2)}}{2T}\right)}, \quad (1)$$

где $\Theta_v^{(1)}$ и $\Theta_v^{(2)}$ – характеристические температуры колебаний растяжения и изгиба химических связей, $n \geq 3$ – число атомов, a – число химических связей.

Рассмотрим решение поставленной задачи для сложного кристалла, являющегося многоатомным соединением. В этом случае для каждого атома в структурной единице существует некоторая потенциальная яма, ограничивающая его смещения и зависящая от взаимодействия с окружающими атомами. В статистической термодинамике соответствующие параметры задаются так называемым «самосогласованным полем». Можно видеть, что число членов в суммах уравнения (1) соответствует числу нормальных колебаний молекулы. Для кристаллов расчетная формула принимает вид, подобный (1), с заменой соответствующих параметров

молекулы на их эффективные величины для структурной единицы

$$\frac{C_p}{R} = 6 + \sum_{v=1}^a \frac{\left(\frac{\Theta_v^{(3)}}{2T}\right)^2}{sh^2\left(\frac{\Theta_v^{(3)}}{2T}\right)} + \frac{(3n-6)-a}{a} \sum_{v=1}^a \frac{\left(\frac{\Theta_v^{(4)}}{2T}\right)^2}{sh^2\left(\frac{\Theta_v^{(4)}}{2T}\right)}. \quad (2)$$

Из теории конденсированного состояния известно, что $\Theta_v^{(3)}$ и $\Theta_v^{(4)}$ меньше чем, соответственно, $\Theta_v^{(1)}$ и $\Theta_v^{(2)}$. Например, в кристалле хлорида натрия расстояние между ионами Na^+ и Cl^- в структурной единице больше на 15%, чем в газовой фазе, что и отвечает иному соотношению характеристических температур связей. Значения этих величин варьируют в интервале порядка $(10^2 - 10^3)$ К. Таким образом, величины $x = \Theta_v^{(i)}/2T$ при «средней» температуре ($T \approx 300$ К) изменяются в интервале от десятых долей до единиц. Отношение x^2/sh^2x изменяется, соответственно, в интервале от 1 до сотых долей. Исходя из этого, разделим слагаемые уравнения (2) на две группы. Первая, относящаяся к легко возбуждаемым слабым связям, дает слагаемые, стремящиеся уже в области средних температур к единице. Другая, достаточно небольшая группа состоит из жестких связей, остающихся при этой температуре невозбужденными и их вклад в теплоемкость близок к нулю. При высоких температурах возбуждаются уже все степени свободы. Из экспериментальных данных по теплоемкости кристаллических UO_2 , V_2O_5 , SiO_2 , [5] следует, что жесткие (продольные) связи возбуждаются только при температурах выше 500 К.

Параметры рассматриваемого самосогласованного поля определяются свойствами как находящегося в потенциальной яме атома, так и окружающих атомов, и общей структурой кристалла. Как правило, если атом связан сильными химическими связями (обладает большими размерами и находится в плотном окружении), то его степени свободы возбуждаются лишь при высоких температурах, и такие атомы, как отмечалось, дают малый вклад в теплоемкость. Соответственно атомы, находящиеся в рыхлом окружении, вносят свой вклад в теплоемкость уже при достаточно низких температурах.

Относительные значения величин $\Theta_v^{(i)}$ можно оценить исходя из их эмпирического соотношения с энергией связи E , объемом атома V в данной структуре и его массой M . Снимая для простоты индексы, имеем [6]

$$\Theta \approx \text{const } E^{1/2} / V^{1/3} M^{1/2}. \quad (3)$$

В самосогласованном поле рассматриваемых соединений характеристическая температура кислорода определяется связью с двумя атомами кислорода. Характеристическая температура, в частности, например, урана, определяется «переносом» энергий шести связей кислород – уран на атом урана. Принимая приведенное выше из данных прямых измерений значение Θ для урана равным 500 К, имеем для кислорода в самосогласованном поле характеристическую температуру равной $500 \cdot (2/6)^{1/2} \approx 300$ К. Характеристические температуры других Me^{III} , С, Si, S, Ge, V также превышают эту «среднюю» температуру.

В табл. 1 приведены необходимые для расчета параметры формульных единиц рассматриваемых кристаллических структур [1]. Конкретный вид самосогласованного поля не требует заметной точности, так как известно, что каждая колебательная степень свободы в приближении гармонических колебаний даёт вклад в теплоёмкость, равный $C_p = R$ и не зависит от деталей структуры. Если в структурной единице, содержащей n атомов, имеются $n_{св}$ связанных, «неподвижных» атомов, то общая теплоёмкость моля вещества определяется общим числом возбуждённых колебаний, равным сумме нормальных колебаний и колебаний структурной единицы как целого. Таким образом, предлагаемый метод заключается в расчете аддитивных составляющих асимптотических вкладов от частот колебаний атомов соответствующей структурной единицы. Отметим, что в менее точном приближении (из-за прямой связи вкладов степеней свободы от ближайшего окружения) аддитивность атомарного (ионного, группового) вклада ранее допускалась (см., например, справочник [5]), исходя из подгоночных параметров, определенных из экспериментальных данных. Из формулы (2) для расчета теплоемкости (классическое приближение для связей с $x = \Theta_v^{(i)}/2T \ll 1$ и квантовое, с невозбужденными степенями при $x \gg 1$) можно получить простую расчётную формулу для «предельных» значений теплоемкости в определенных выше областях температур через L – число возбужденных степеней свободы

$$C_p = LR, \quad (4)$$

где $L = 3(n - n_{\text{св}})$. В случае высоких температур $n_{\text{св}} = 0$ и данное уравнение отражает известный обобщенный закон Дюлонга – Пти.

Дадим необходимую для применения уравнения (4) краткую характеристику набора сложных кислородных соединений урана, подробно изученного в работе [1] и приведенных в таблице. Отличительной особенностью этих соединений является то, что основной их струк-

турный элемент – полиэдры из атомов кислорода, внутри которых находятся сильно связанные атомы (U, B, Sr, Sc, Y, In, V, Si, S, C). Остальные атомы, включая кислород и молекулы воды, имеют в своих окрестностях пустоты, которые позволяют им быть достаточно подвижными. В рассматриваемых кристаллогидратах модель молекулы воды – жесткая трехатомная частица. Как показывает подробное рассмотре-

Таблица

Асимптотические значения теплоемкости и экспериментальные данные для $C_p(T)$, Дж/моль·К (А – данные при $T = 300$ К, Б – высокотемпературное приближение)

№ п/п	Система	Число атомов n	Число возбужденных степеней свободы L		C_p , теор.		C_p , эксп.	
			А	Б	А	Б	А	Б
1	Ba(Sc _{2/3} U _{1/3})O ₃	5	12	15	100	126	104	>120
2	Ba(Y _{2/3} U _{1/3})O ₃	5	12	15	100	126	110	>120
3	Ba(In _{2/3} U _{1/3})O ₃	5	12	15	100	126	110	>120
4	Sr(In _{2/3} U _{1/3})O ₃	5	12	15	100	126	107	>120
5	Li(UO ₂ BO ₃)	8	18	24	150	202	170	~200
6	Na(UO ₂ BO ₃)	8	18	24	150	202	146	~170
7	K(UO ₂ BO ₃)	8	18	24	150	202	158	~170
8	Rb(UO ₂ BO ₃)	8	18	24	150	202	149	~160
9	Cs(UO ₂ BO ₃)	8	18	24	150	202	180	>200
10	UO ₂ (BO ₂) ₂	9	18	27	150	227	160	>200
11	Ba ₂ Sm _{2/3} UO ₆	9,7	24	29	199	242	186	200
12	Ba ₂ SrUO ₆	10	24	30	200	249	223	>250
13	Na(UO ₂ BO ₃)·H ₂ O	11	18+3=21	33	174	274	159	*
14	CuUO ₂ (SO ₄) ₂ (аморф)	14	13·3=39	42	324	349	348	~400
15	Mg(UO ₂ BO ₃) ₂	15	11·3=33	45	274	374	242	~350
16	Ca(UO ₂ BO ₃) ₂	15	33	45	274	374	253	>330
17	Sr(UO ₂ BO ₃) ₂	15	33	45	274	374	262	>300
18	Ba(UO ₂ BO ₃) ₂	15	33	45	274	374	230	>280
19	(UO ₂) ₂ V ₂ O ₇	15	33	45	274	374	297	~320
20	H(UO ₂ VO ₄)·2H ₂ O	15	18+12=30	45	249	374	325	*
21	Li(UO ₂ VO ₄)·2H ₂ O	15	21+12=33	45	274	374	348	*
22	Ca(UO ₂ BO ₃) ₂ ·H ₂ O	18	33+3=36	54	299	449	258	*
23	Na ₄ (UO ₂ (CO ₃) ₃)	19	15·3=45	57	374	474	420	~500
24	K ₃ Na(UO ₂ (CO ₃) ₃)	19	45	57	378	474	389	~500
25	K ₄ (UO ₂ (CO ₃) ₃)	19	45	57	324	474	363	>380
26	Sr(UO ₂ BO ₃) ₂ ·2H ₂ O	21	33+6=39	63	324	524	316	*
27	Ba(UO ₂ BO ₃) ₂ ·2H ₂ O	21	39	63	378	524	312	*
28	Mg(UO ₂ BO ₃) ₂ ·4H ₂ O	27	33+24=57	81	474	673	389	*
29	Co(UO ₂ VO ₄) ₂ ·4H ₂ O	29	39+24=63	87	524	723	655	*
30	Cu(UO ₂ (SO ₄) ₂)·5H ₂ O	29	33+30=63	87	524	723	500	*
31	Mn(UO ₂ (SO ₄) ₂)·5H ₂ O	29	63	87	524	723	592	*
32	Fe(UO ₂ (SO ₄) ₂)·5H ₂ O	29	63	87	524	723	548	*
33	Co(UO ₂ (SO ₄) ₂)·5H ₂ O	29	63	87	524	723	591	*
34	Ni(UO ₂ (SO ₄) ₂)·5H ₂ O	29	63	87	524	723	535	*
35	Zn(UO ₂ (SO ₄) ₂)·5H ₂ O	29	63	87	524	723	448	*
36	Ca(UO ₂ SiO ₃ OH) ₂ ·5H ₂ O	34	39+30=69	102	573	848	629	*
37	Cu(UO ₂ GeO ₃ OH) ₂ ·6H ₂ O	37	39+36=75	111	623	922	575	*
38	La(UO ₂ VO ₄) ₃ ·10H ₂ O	55	57+60=117	165	972	1371	1140	*
39	La(UO ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	58	117	174	972	1446	867	*
40	Lu(UO ₂ SiO ₃ OH) ₃ ·10H ₂ O	58	117	174	972	1446	867	*

* Дегидратация происходит ранее достижения классического предела возбуждения колебательных степеней свободы.

ние соответствующих упаковок, наиболее вероятный вклад в теплоемкость от молекул воды соответствует возбуждению трех линейных колебаний для соединений, представленных в таблице под номерами 13, 26, 27 и плюс три либрации для остальных гидратов. Заметим, что в чисто водной фазе возбуждаются девять степеней свободы ($C_{p, \text{теор.}} = 75.6$ Дж/моль·К, что соответствует экспериментальному результату $C_{p, \text{эксп.}} = 75.2$ Дж/моль·К [7]).

Таким образом, на основе традиционных методов, рассматривающих последовательное возбуждение колебательно-вращательных степеней свободы различных составляющих в структурных единицах, дано объяснение измеренных значений теплоемкости. Из данных таблицы видно, что имеется достаточно хорошее численное согласие результатов расчета и экспериментальных данных по теплоемкости рассмотренного класса соединений. Для большинства систем различие не превышает 10%. Изложенный подход по характеру согласия рассчитанных и экспериментальных величин позволяет выявить до-

полнительные, по отношению к уже известным ранее, детали атомарной структуры.

Список литературы

1. Князев А.В. Закономерности структурообразования и физико-химические свойства сложных кислородных соединений урана и тория. Дисс. ... д-ра хим. наук. Н. Новгород: ННГУ, 2009. 462 с.
2. Колесников А.Н., Степанов В.М. Оценка теплоемкости кристаллических модификаций углерода в классическом приближении // Тез. докл. Всерос. научн. симп. по термохимии и калориметрии. Н. Новгород. 1–3 июля 2004 г. С. 225.
3. Цянь Сюэ-сень. Физическая механика. М.: Мир, 1965. 544 с.
4. Карякин Н.В. Основы химической термодинамики. Н. Новгород: ННГУ; М.: Академия, 2003. 464 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Ленинград: Химия, 1983. 232 с.
6. Физика простых жидкостей / Под ред. Г. Темперли. Пер. с англ. М.: Мир, 1971. 308 с.
7. Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных / Под ред. К.П. Яковлева. Пер. с англ. М.: Гос. изд.-во физ.-мат. лит-ры, 1962. 248 с.

ADDITIVE METHOD FOR CALCULATION OF HEAT CAPACITY OF OXYGEN-CONTAINING URANIUM COMPOUNDS IN ASYMPTOTIC APPROXIMATIONS

V.M. Stepanov, A.V. Knyazev

The analysis of heat capacity of uranium compounds has been carried out using statistical calculation methods based on classical conceptions. Comparison of experimental and theoretical values of C_p has shown the difference for most compounds not to exceed 10%.

Keywords: heat capacity, Dulong – Petit generic law.