

# ХИМИЯ

УДК 548.76

## РАСЧЕТ ТЕПЛОЕМКОСТИ МЕТОДОМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ПО СТРУКТУРНЫМ ЕДИНИЦАМ СЛОЖНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2012 г. *В.М. Степанов*<sup>1</sup>, *А.В. Князев*<sup>1</sup>, *А.Н. Колесников*<sup>2</sup>, *С.С. Князева*<sup>1</sup><sup>1</sup> Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского<sup>2</sup> Институт химии высокоочищенных веществ РАН, Н. Новгород

knyazevav@gmail.com

*Поступила в редакцию 30.11.2011*

Метод расчета основан на учете ступенчатого вклада в теплоемкость групп нормальных колебаний, различающихся по жесткости связей структурных единиц рассматриваемого кристалла. Конкретные вычисления проведены на примере соединений уранилтрикарбонатов некоторых щелочных металлов. Сопоставление экспериментальных и вычисленных значений  $C_p(T)$  показало достаточно хорошее согласование во всей исследованной области термической устойчивости соединений, включая фазовые переходы.

*Ключевые слова:* теплоемкость кристаллов, статистико-термодинамические методы расчета, нормальные колебания, фазовые переходы, координационные соединения, уранилтрикарбонаты щелочных металлов.

По важнейшим термодинамическим данным – температурным зависимостям теплоемкости  $C_p(T)$  – к настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал для самых различных классов веществ. Широко распространенная обработка полученных результатов в виде полиномов с различными степенями температур представляется слишком формальной процедурой. Отсутствие подробных представлений о физико-химическом смысле коэффициентов полиномов приводит к невозможности решения задачи о выявлении связи между этими величинами для различных веществ. В связи с этим затруднительно решение практической проблемы банков экспериментальных данных: «свертки» большого материала по множеству коэффициентов к меньшему их числу за счет имеющихся между ними зависимостей.

Теоретические методы расчета достаточно развиты для простых веществ, при описании которых используются теории Дебая и Эйнштейна [1, 2]. Заметным продвижением являлся учет законов распределения частот колебаний в плоских и цепных (двумерных и одномерных) кристаллических структурах, предложенный Тарасовым (см., например, [2]). Последние достижения в расчетах температурной зависимости теплоемкости, включающих члены  $\Delta C_p = AT^D$

( $D$  – размерность структуры системы), содержат представления о дробном значении этой величины, описывающем сложные образования (фракталы). Это заметно расширило возможности расчетных методов в области низких температур [2–4]. Отметим работу, рассматривающую температурную зависимость теплоемкости как аппроксимационное уравнение, передающее строгие зависимости в области низких и высоких температур для простых структур различной размерности [4]. Последовательный подход к расчетам теплоемкости для молекулярных систем в газовой фазе исследовался в работе [5], в которой использовались характеристические температуры продольных и поперечных колебаний химических связей.

Вместе с тем следует отметить, что статистико-термодинамические подходы не нашли достаточно полного отражения в методах расчета теплоемкости относительно сложных многоатомных кристаллических соединений в области средних и высоких температур.

Предлагаемый в данной работе метод основан на представлении о различном масштабе энергий возбуждения для атомарных групп, составляющих структурную единицу кристалла. При повышении температуры вначале возбуждаются линейные и либрационные степени сво-

боды целых частиц, которые можно представить объемными бесструктурными образованиями, находящимися в самосогласованном поле физических сил взаимодействия. Далее «подключаются» функциональные группы, рассматриваемые сначала так же, как твердые частицы без внутренней структуры. Затем эти группы – как многоатомные образования в поле химических сил с соответствующим набором нормальных колебаний.

Статистико-термодинамическое выражение для теплоемкости может быть представлено в виде ряда, члены которого описывают энергетический спектр дискретной среды [1, 2, 5]. Таким образом, формула для расчета теплоемкости кристалла с элементарной ячейкой, содержащей многоатомную структурную единицу, может быть записана следующим образом:

$$C_p(T) = R \sum_{i,j} (\Theta_{ki}^{(j)} / 2T)^2 / \text{sh}^2(\Theta_{ki}^{(j)} / 2T), \quad (1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\Theta_{ki}^{(j)}$  – характеристическая температура нормальных колебаний  $i$ -й степени свободы  $j$ -й группы структурной единицы в соответствующей кристаллической структуре. Индекс  $k$  определяет значение этой величины до и после фазового перехода (ФП)  $G$  (см. таблицу). Характеристические температуры нормальных колебаний определяются из условий согласования расчетных и экспериментальных данных.

Таким образом:

$$C_p(T) = \begin{cases} C_p(T, \Theta_{1i}^{(j)}) & \text{при } T \leq T_\phi - \Delta T_\phi \\ C_p(T, \Theta_{2i}^{(j)}) & \text{при } T \geq T_\phi + \Delta T_\phi. \end{cases} \quad (2)$$

Наличие фазовых переходов связано с изменениями не только кинетической, но и потенциальной энергии. Эту часть зависимости, отражающей перестройку кристаллической структуры, можно учесть в рамках той же методологии – выбора параметров из условия соответствия экспериментальным данным. Расчетная формула имеет вид

$$C_p(T) = \begin{cases} F(T_\phi, \Delta H_\phi, \Delta T_\phi) & \text{при } T_\phi - \Delta T_\phi \leq T \leq T_\phi + \Delta T_\phi \\ C_p(T, \Theta_{2i}^{(j)}) & \text{при } T \geq T_\phi + \Delta T_\phi. \end{cases} \quad (3)$$

В этом выражении  $T_\phi$ ,  $\Delta T_\phi$  – температура и интервал фазового перехода,  $\Delta H_\phi$  – энтальпия, соответствующая данной перестройке структуры. В таблице индексу «ф» соответствуют индексы  $G$  и  $I$ , отвечающие соответствующим переходам (стеклоподобному и изотермическому). Функция  $F(T_\phi, \Delta H_\phi, \Delta T_\phi)$  отображает основные количественные характеристики фазового перехода. Особенности, связанные с фазовым переходом, ограничены температурным интервалом

$\Delta T = 2\Delta T_\phi = T_2 - T_1$ , где  $T_1$  – начало,  $T_2$  – конец фазового перехода. Теплоёмкость до фазового перехода описывается функцией  $C_p(T, \Theta_{1i}^{(j)})$ , после перехода  $C_p(T, \Theta_{2i}^{(j)})$ . Аппроксимирующая функция имеет вид

$$F(T_\phi, \Delta H_\phi, \Delta T_\phi) = C_p(T, \Theta_{1i}^{(j)}) \cos^2(x) + C_p(T, \Theta_{2i}^{(j)}) \sin^2(x) + (2\Delta H_\phi / \Delta T) \sin^2(2x), \quad (4)$$

где  $x = \pi(T - T_1) / (2\Delta T)$ . Аппроксимация обеспечивает непрерывность функции и её производных в области фазового перехода, а также выполнение известного условия

$$\Delta H_\phi = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C(T) dT, \quad (5)$$

где  $\Delta C(T)$  – превышение теплоёмкости над плавной кривой, соединяющей концы фазового перехода.

Значения величин, входящих в формулы (1)–(3), приведены в таблице. Экспериментальные данные по зависимости  $C_p(T)$  взяты из работы [3].

После ФП структура кристаллов становится менее плотной. Это вызывает скачкообразное уменьшение значений характеристических температур. При  $T \geq T_\phi + \Delta T_\phi$  величины  $C_p(T, \Theta_{1i}^{(j)})$  можно представить в некотором приближении асимптотическими значениями, соответствующими обобщенному закону Дюлонга – Пти [2, 6]. Расхождение с экспериментом в этом случае вполне ожидаемо, т.к. развиваемая модель отражает вклад в теплоемкость только кинетической составляющей и той части конфигурационной составляющей, которая связана с изменением симметрии кристалла.

Результаты расчетов по формулам (1)–(4) с использованием параметров, приведенных в таблице, изображены на рисунке в виде линий. Программа для расчета была вписана как «макрос» в *Microsoft Excel*.

Заниженные вблизи ФП по отношению к эксперименту расчетные значения теплоемкости объясняются следующими факторами. Для сложных соединений уже при относительно низких температурах (в отличие от простых веществ) возможен заметный вклад электронной составляющей теплоемкости. Соответствующее аналитическое выражение, отражающее переход частиц со спином 1/2 из парамагнитного состояния в ферромагнитное с характеристической температурой  $\Theta_e$ , определяется линейной зависимостью [1].

При  $\Theta_e/2 \geq T \geq \Theta_e$  можно записать

$$C_p^{(e)}(T) = C_{\max} [(\Theta_e / 2T)^{-1} - 1]. \quad (6)$$

Вне указанного температурного интервала электронный вклад в общую теплоемкость равен нулю.

Таблица

Характеристики параметров фазовых переходов (ФП) и нормальных колебаний (НК) структурных единиц уранилтрикарбонатов щелочных металлов: I –  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ , II –  $\text{K}_3\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ , III –  $\text{K}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$

Тип НК Характеристики ФП	Оценка средней характеристической температуры $\Theta_{ki}^{(i)}$			Число степеней свободы	Число структурных единиц	Асимптота для $C_p$ возбужденных единиц
	I	II	III			
1. Линейные колебания основной структурной единицы вдоль $\text{UO}_2$ (оси Z)	40	45	50	1	1	8
2. Линейные колебания основной структурной единицы вдоль осей X, Y	115	120	128	2	1	25
3. Колебание атомов металлов	600	127	129	3	4	100
4. Либрация основной структурной единицы вокруг осей X, Y	650	128	130	2	1	141
5. Либрация основной структурной единицы вокруг оси Z	700	130	135	1	1	150
Фазовый переход G. $T_G = 60.5$ К; $2\Delta T_G = 10$ К; $\Delta H_G = 1500$ Дж/моль						
1, 2. Линейные колебания основной структурной единицы вдоль X, Y и Z	100	В данных соединениях фазовый переход G отсутствует		3	1	25
3. Колебание атомов металлов	105			3	4	100
4, 5. Либрация основной структурной единицы вокруг осей X, Y и Z	110			3	1	150
6. Колебания $\text{CO}_3$ , $\text{UO}_2$ как жестких групп	335	330	340	4.25*	4	291
7. НК атомов в группах $\text{CO}_3$	600	690	900	6	3	441
8. НК атомов в группе $\text{UO}_2$	700	800	1000	3	1	466
Фазовый переход I: $\Delta H_I$ – Дж/моль, T – К	$T_1 = 386$ $\Delta H_1 = 50200$ $2\Delta T_1 = 60$	$T_1 = 395$ $\Delta H_1 = 800$ $2\Delta T_1 = 25$	$T_1 = 403$ $\Delta H_1 = 6900$ $2\Delta T_1 = 20$			
1–8. Возбуждение всех колебательных степеней свободы				3	19	474

\* Форма группы  $\text{UO}_2$ , в отличие от  $\text{CO}_3$ , линейная. В связи с этим общее число нормальных колебаний равно 17 (т.е.  $4.25 \cdot 4 = 17$ ).

Изменение ориентации спинов от упорядоченного до некоррелированного состояния изменяет энтропию моля электронов на величину  $R \ln 2$ . Отсюда, используя известное термодинамическое соотношение между энтропией и теплоемкостью, получаем

$$C_{\max} = R n_e \ln 2 / (1 - \ln 2). \quad (7)$$

Из представленных данных (см. рисунок) следует, что  $\Theta_e = 500$  К, т.к. отклонение экспериментальной температурной зависимости от колебательной составляющей начинается при  $T = 250$  К. В формуле (7)  $n_e$  – число электронов с неупорядоченными спинами. В исследуемом случае принимаем  $n_e = 4$  по числу атомов щелочных металлов.

Вклад электронной составляющей в теплоемкость фторидов и хлоридов лантаноидов в конденсированном состоянии рассматривался в работе [7]. Представленные результаты показывают, что уже в области стандартных условий хорошее приближение дается с помощью асимптотического приближения для свободных

электронов, вклад которых в теплоемкость определяется формулой

$$C_p^{(e)}(T) = (3/2) R n_e. \quad (8)$$

Из сравнения уравнений (6), (7) с (8) видно, что выбор величины  $\Theta_e = 500$  К достаточно близок к представлению о переходе электронов щелочных металлов в свободное состояние. Тем не менее отметим, что предложенное соотношение (6) описывает вклад электронов при переходе от упорядоченного к неупорядоченному состоянию в кристаллической решетке. Этот вклад превышает соответствующий вклад свободных электронов.

Дополнительный вклад в теплоемкость, рассчитанный по формулам (6), (7) и представленный на рисунке квадратными маркерами, позволяет добиться лучшего согласия теории с экспериментом. Основная причина имеющегося расхождения экспериментальных и расчетных данных при высоких температурах (после рассмотренного фазового перехода) связана с началом термического распада соединений [3]. В предложенной модели этот факт не заложен.

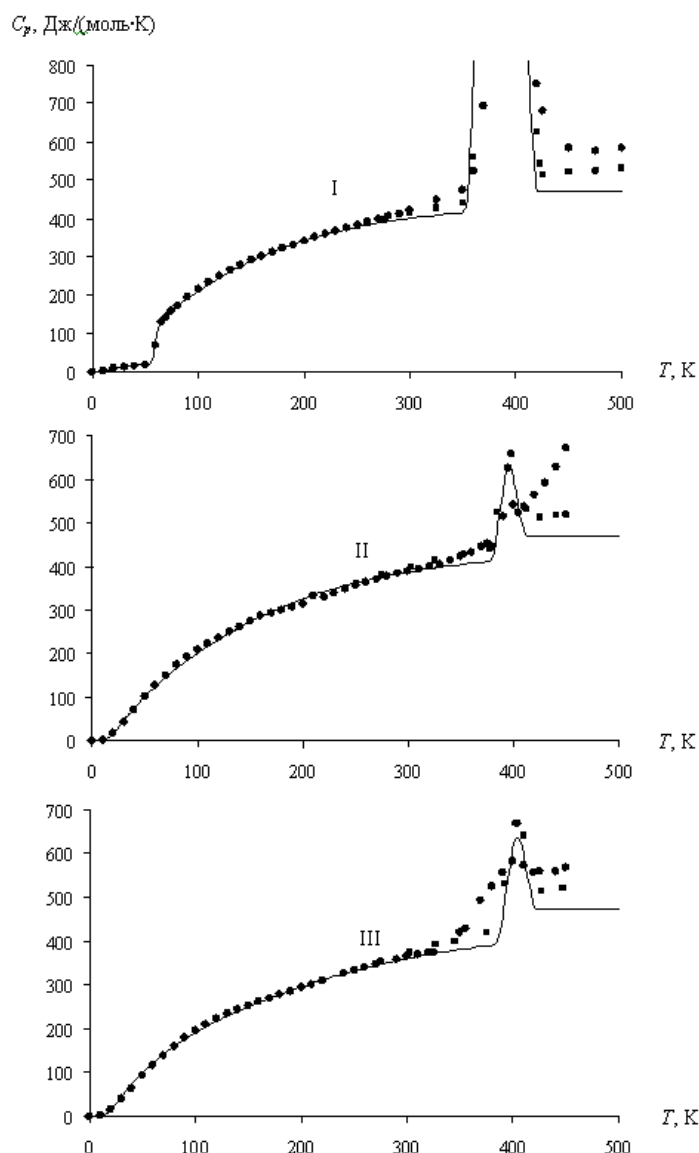


Рис. Температурные зависимости теплоемкости  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  (I),  $\text{K}_3\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  (II),  $\text{K}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  (III) (круглые точки – экспериментальные данные, линия – рассчитанные данные, квадратные точки – рассчитанные с учетом электронной составляющей данные)

В рамках развитых представлений, как это следует из полученных выше данных при учете электронной составляющей теплоемкости, различие в параметрах ФП уранилтрикарбонатов вызвано более легкой перестройкой внешней электронной оболочки атомов калия по отношению к оболочке атомов натрия. Заметные различия в характеристических температурах нормальных колебаний у атомов в группах  $\text{CO}_3$  и  $\text{UO}_2$  уранилтрикарбонатов щелочных металлов также вызваны перестройкой электронной структуры – переходом электронов от атомов щелочных металлов на основную структурную единицу элементарной ячейки. Таким образом, закономерности различия характеристических температур (см. таблицу) отвечают образованию при повышении температуры ионизированных структур с увеличивающимся эффективным зарядом структурных единиц.

Найденные для одного типа соединений параметры могут использоваться в других аналогичных случаях. Развиваемый подход отличается от формального представления экспериментальных результатов в виде полиномов. Знание физического смысла всех используемых параметров позволяет вносить соответствующие корректировки в их величины и использовать метод при обработке данных по  $C_p(T)$  для более широкого круга сложных кристаллических структур.

#### Список литературы

1. Цянь Сюэ-сень. Физическая механика. М.: Мир, 1965. 544 с.
2. Карякин Н.В. Основы химической термодинамики. Н. Новгород: ННГУ; М.: Академия, 2003. 464 с.

3. Князев А.В. Закономерности структурообразования и физико-химические свойства сложных кислородных соединений урана и тория. Дис. ... д-ра хим. наук. Н.Новгород: ННГУ, 2009. 462 с.

4. Беспятов М.А., Наумов В.Н. Простое уравнение для описания теплоемкости твердых тел в широком интервале температур // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 1. С. 33–36.

5. Степанов В.М., Колесников А.Н. Методы расчета теплоемкости молекулярных газов // Ученые записки ВВО МСА. Н. Новгород: Горадминистрация. 2010. Вып. 27. С. 8.

6. Степанов В.М., Князев А.В. Аддитивный метод расчета теплоемкости кислородных соединений урана в асимптотических приближениях // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 1. С. 122–125.

7. Червонный А.Д. Термодинамические свойства фторидов и хлоридов лантана и лантаноидов в газообразном и конденсированном состояниях. Дис. ... д-ра хим. наук. Черногловка: Институт проблем хим. физики РАН, 2010. 464 с.

#### **CALCULATION OF HEAT CAPACITY BY THE METHOD OF NORMAL VIBRATION DISTRIBUTION OVER STRUCTURAL UNITS OF COMPLEX COORDINATION COMPOUNDS**

*V.M. Stepanov, A.V. Knyazev, A.N. Kolesnikov, S.S. Knyazeva*

The method of calculation proposed in this paper takes into account a stepwise contribution of normal vibration groups to heat capacity. These groups differ in bonds rigidity of structural units of a crystal under study. Calculations presented in the article were carried out using uranylcarbonates of some alkali metals as an example. Comparison of experimental and calculated data of heat capacity shows good agreement in the entire investigated area of thermal stability of compounds including phase transitions.

*Keywords:* heat capacity of crystals, statistical thermodynamic methods of calculation, normal vibrations, phase transitions, coordination compounds, uranyltricarbonates of alkali metals.