

УДК 544.18:549.7

М.Р. Бисенғалиева*, Д.Б. Гоголь

Институт проблем комплексного освоения недр, Казахстан, г. Караганда

*E-mail: mirabis@ipkon.kz

Расчет температурной зависимости теплоемкости оксисульфата свинца ланаркита

В статье представлены результаты расчетов методами квантовой химии и теории динамики кристаллической решетки термодинамических функций природного оксисульфата свинца – ланаркита. Эта информация востребована при разработке технологических схем переработки труднообогатимых окисленных руд цветных металлов. На настоящий момент справочные термодинамические данные для ланаркита являются неполными или отсутствуют совсем. Для проведения расчетов первоначально с использованием программы LADY была рассчитана кристаллическая структура ланаркита на основе известных кристаллографических данных. Полученная структура после соответствующих преобразований координат рассчитывалась в программе MOPAC с применением полуэмпирического метода PM5 для получения термодинамических функций минерала (теплоемкости и изменения энтальпии). Расчет термодинамических функций ланаркита также проводился в программе LADY по методу межатомных потенциалов (теплоемкость и энтропия), по принципу аддитивности и по правилу Неймана-Коппа.

Ключевые слова: окисленные минералы свинца; термодинамические функции; квантово-химический расчет; теория динамики кристаллической решетки; структурные характеристики.

M.R. Bissengaliyeva, D.B. Gogol

Calculation of heat capacity temperature dependence of the lead oxysulfate lanarkite

In the article the results of calculations of the thermodynamic functions of the natural lead oxysulfate – lanarkite – by methods of quantum chemistry and lattice dynamics theory are presented. This information are needed at non-ferrous metal hard-enriched oxidized ores treatment technological methods development. At present time reference thermodynamic data for lanarkite are incomplete or absent at all. For the calculations initially on the base of known crystallographic data the crystal structure of lanarkite was calculated with using of LADY software. After appropriate transformation of coordinates, obtained structure was calculated by MOPAC program package with using of semi-empirical method PM5 to obtain thermodynamic functions of the mineral (heat capacity and enthalpy change). Also the calculation of thermodynamic functions of the lanarkite was carried out with LADY by interatomic potentials method (heat capacity and entropy), and in accordance with additivity principle and Neumann-Kopp's rule.

Keywords: lead oxidized minerals; thermodynamic functions; quantum-chemical calculation; crystal lattice dynamics theory, structural characteristics.

М.Р. Бисенғалиева, Д.Б. Гоголь

Қорғасынның оксисульфаты ланаркиттің жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділігінің есептемесі

Мақалада қорғасынның табиғи оксисульфаты – ланаркиттің кванттық-химия және кристалдық тордың динамикасы теориясы әдістерімен термодинамикалық функцияларының есептемесі ұсынылған. Бұл ақпарат түсті металдардың қиын байытылатын тотыққан кендердің технологиялық сұлбаларын өңдеу кезінде ұсынысқа ие. Қазіргі таңда ланаркит үшін анықтамалық термодинамикалық мәліметтері толық емес немесе мүлдем жоқ болып табылады. Есептеуді жүргізу үшін, ең алдымен, LADY программасының қолданылуымен белгілі кристаллографиялық мәліметтер негізінде ланаркиттің кристалдық құрылымы есептелді. Алынған құрылым координаттардың сәйкес түрлендіруінен кейін минералдың термодинамикалық функцияларын (жылу сыйымдылық пен энтальпия өзгерісі) алу үшін PM5 жартылай эмпирикалық әдісінің көмегімен MOPAC программасында есептелді. Ланаркиттің термодинамикалық функциясының есебі, сонымен қоса атомдар арасындағы потенциал әдісі бойынша LADY программасында (жылу сыйымдылық пен энтропия); аддитивтік принцип бойынша және Нейман-Копп ережесі бойынша есептелді.

Түйін сөздер: қорғасынның тотыққан минералдары; термодинамикалық функциялары; кванттық-химиялық есептеулер; кристалдық тор динамикасының теориясы, құрылымдық сипаттамалар.

Введение

Термодинамические свойства оксисульфата свинца ланаркита $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ имеют важное прикладное значение в связи с возрастающим вовлечением в переработку окисленных руд цветных металлов, поскольку при этом требуется информация о термодинамике происходящих при этом процессов. Тем не менее, данные по минералу ланаркиту в ряде справочников по термодинамическим величинам отсутствуют. Имеющаяся информация большей частью относится к синтетическому оксисульфату свинца; таким образом, природный ланаркит в термодинамическом аспекте остается малоизученным.

В настоящей работе представлены результаты вычислений температурной зависимости теплоемкости минерала ланаркита различными методами. Для этого применялись квантово-химические расчеты с помощью полуэмпириче-

ских методов, расчет в рамках теории динамики кристаллической решетки, расчет по принципу аддитивности и т.д.

Эксперимент (проведение расчетов)

Расчет кристаллической структуры ланаркита

Ланаркит $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ кристаллизуется в пространственной группе $C2/m$ моноклинной сингонии с параметрами решетки: $a=13.769 \text{ \AA}$, $b=5.698 \text{ \AA}$, $c=7.079 \text{ \AA}$, $\beta=115^\circ 56'$ [1]. Число формульных единиц $Z=4$, общее количество атомов в элементарной ячейке составляет 32. Объем элементарной ячейки ланаркита составляет 499.46 \AA^3 , расчетная плотность соединения равна 7.001 г/см^3 . Расположение атомов в элементарной ячейке ланаркита, найденное с помощью программы расчета структуры и свойств кристаллов LADY [2], показано на рисунке 1.

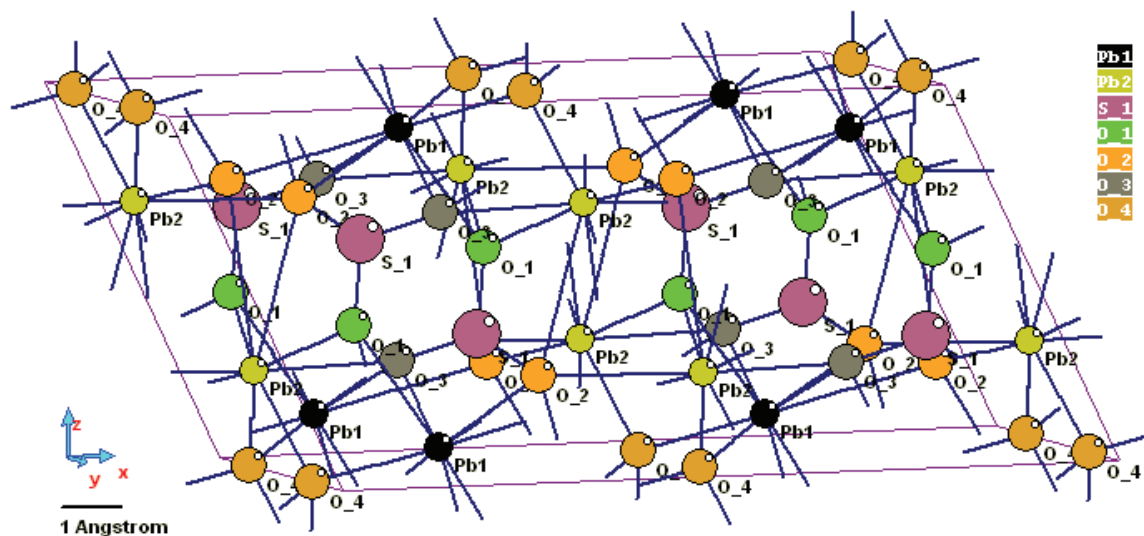


Рисунок 1 – Элементарная ячейка ланаркита

На основании экспериментальных результатов рентгеноструктурного анализа, выполненного К. Sahl [1], рассчитаны валентные связи и геометрия исследуемых структур, определены координационные полиэдры атомов свинца и найдены входящие в их состав пары валентных и валентно несвязанных атомов (таблица 1).

Координационное число атомов свинца в дан-

ном соединении равняется 9, расположение координационных полиэдров в элементарной ячейке ланаркита показано на рисунке 2. Координационные полиэдры атомов свинца соединены между собой и с координационными тетраэдрами атомов серы по ребрам, однако у сульфатных тетраэдров два ребра остаются свободными, поэтому в структуре ланаркита присутствуют полости.

Таблица 1 – Межатомные расстояния в координационных полиэдрах ланаркита

Пары атомов		Число трансляционно неэквивалентных атомов		Адрес элементарной ячейки			Расстояние между атомами, Å	Число связей в элементарной ячейке
S_1	O_1	1	2	0	0	0	1.4504	2
S_1	O_3	1	1	0	0	0	1.4623	2
S_1	O_2	2	2	0	-1	0	1.4877	4
Pb1	O_4	1	1	0	0	0	2.2977	4
Pb1	O_1	1	1	0	0	0	2.5464	2
Pb1	O_2	1	2	0	-1	-1	2.7836	4
Pb1	O_2	1	4	0	0	0	3.0692	4
Pb1	O_3	1	1	0	-1	0	3.0895	4
Pb2	O_4	2	1	1	0	1	2.3060	4
Pb2	O_3	1	1	0	0	0	2.5401	2
Pb2	O_2	1	4	0	0	0	2.8222	4
Pb2	O_1	2	2	0	-1	0	3.0971	4
Pb2	O_2	1	3	0	0	0	3.4611	4

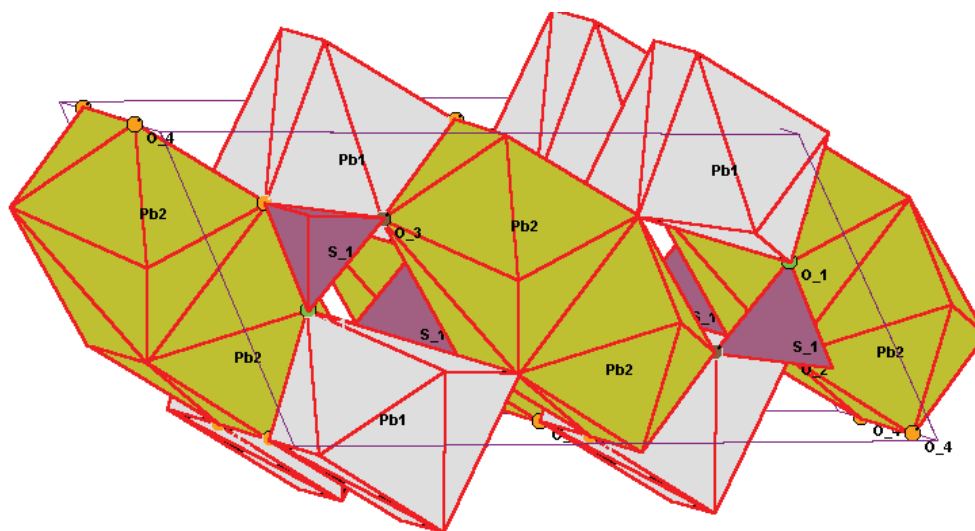


Рисунок 2 – Координационные полиэдры атомов свинца и сульфатные тетраэдры в элементарной ячейке ланаркита

Расчет температурной зависимости теплоемкости ланаркита

Поскольку ланаркит является оксисульфатом свинца, то его теплоемкость может быть рассчитана как сумма теплоемкостей составляющих его оксида и сульфата свинца по аддитивной схеме. Температурные зависимости теплоемкостей

глета и англеизита, рассчитанные квантово-химически, хорошо согласуются с экспериментальными данными, следовательно, расчет температурной зависимости теплоемкости ланаркита по принципу аддитивности теоретически должен соответствовать экспериментальным измерениям теплоемкости соединения.

Расчетные зависимости теплоемкости ланаркита сопоставлялись с величиной стандартной теплоемкости, рассчитанной по эмпирическому правилу Неймана-Коппа, в соответствии с которым теплоемкость сложного соединения при стандартной температуре представляет собой сумму вкладов теплоемкостей атомов, входящих в его состав:

$$C_p = 25.94 n \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Для наилучшего согласования расчета с экспериментом для легких элементов используется не среднее значение атомной теплоемкости, а несколько меньшая величина, составляющая для кислорода 16.74 Дж/моль·К, для серы 22.59 Дж/моль·К [3]. Таким образом, для ланаркита значение теплоемкости по правилу Неймана-Коппа составило 158.2 Дж/моль·К. Для сравнения, величина теплоемкости при 298.15 К для синтетического $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ составляет 150.15 Дж/моль·К [4].

Характерной особенностью программы LADY является проведение всех расчетов на основе примитивной ячейки соединения. Поэтому прямой квантово-химический расчет с использованием полученного набора данных об атомных

позициях в элементарной ячейке для ланаркита, обладающего моноклинной базоцентрированной кристаллической решеткой, невозможен, поскольку необходимо знать все координаты атомов в элементарной ячейке.

Недостающей операцией симметрии в случае ланаркита является плоскость скользящего зеркального отражения, дающая смещение на половину трансляции в направлении осей x и y . Таким образом, для получения атомных позиций соответствующих точек в декартовых координатах к координатам x и y базового набора атомов необходимо прибавить половинную величину трансляционных векторов a и b ; атомные позиции по оси z при этом остаются неизменными. После этого декартова система координат преобразуется во внутренние кристаллографические координаты, при этом координата по оси y преобразуется, как и в случае прямоугольной кристаллической решетки, делением ее величины на длину трансляционного вектора b . Для преобразования координат по осям x и z необходимо учитывать угол β между кристаллографическими осями a и c . Принципиальную схему преобразования в этом случае можно представить следующим образом (рисунок 3).

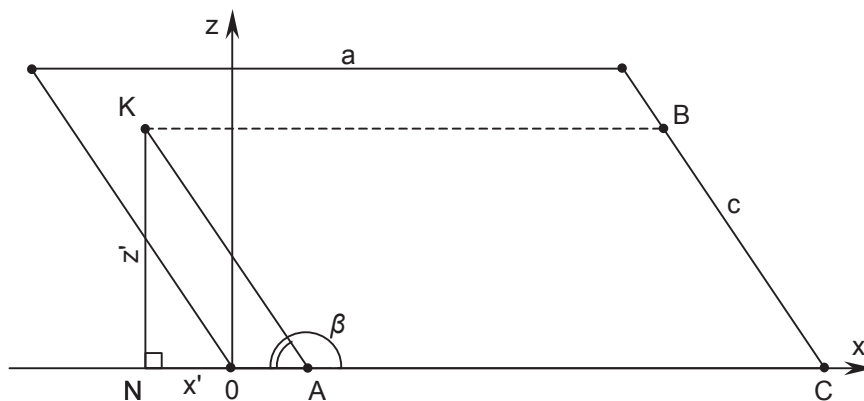


Рисунок 3 – Схема преобразования декартовых координат во внутренние кристаллографические координаты в случае моноклинной сингонии

Для точки K с декартовыми координатами x' и z' величина смещения AN от точки ее проекции A на кристаллографическую ось a определяется соотношением $z'/\tan(180^\circ - \beta)$, которое при $\beta = 90^\circ$ равно нулю. Расстояние OA , которое при отнесении к величине трансляционного вектора a дает кристаллографическую позицию точ-

ки K во внутренних координатах, находится как сумма этого отношения и величины декартовой координаты x' . В случае проекции B точки K на кристаллографическую ось c внутренняя координата точки будет определяться соотношением расстояния BC к величине трансляционного вектора c . Отрезок BC равен отрезку AK , а угол

AKN составляет $\beta-90^\circ$, следовательно $AK=NK/\cos(\beta-90^\circ)$. Тогда отношение, определяющее кристаллографическую позицию точки K, при записи через декартовую координату z' примет вид: $z'/(c \cdot \cos(\beta-90^\circ))$, или же, учитывая известные тригонометрические соотношения, $z'/(c \cdot \sin \beta)$.

Таким образом, для получения данных о положении всех атомов в ячейке была выполнена недостающая операция симметрии и произведен расчет атомных позиций ланаркита во внутренних координатах из декартовой системы координат по формулам:

$$x/a = \frac{z'/\operatorname{tg}(180^\circ - \beta) + x'}{a};$$

$$y/b = \frac{y'}{b};$$

$$z/c = \frac{z'}{c \cdot \sin \beta},$$

где a , b , c и β – параметры элементарной ячейки; x' , y' , z' – рассчитанные позиции атомов в декартовых координатах.

Полученные данные о структуре соединения были использованы при составлении исходных файлов для квантово-химического расчета ланаркита с помощью пакета программ МОРАС 2002 v2.3 [5]. Атомный ансамбль для расчета включал в себя четыре элементарные ячейки (128 атомов) и представлял собой кластер размером $13.77 \times 11.40 \times 14.16$ Å, для которого были заданы граничные условия Борна-Кармана. Расчет колебательных состояний и термодинамических функций ланаркита в программе МОРАС производился с помощью полуэмпирического метода PM5 (рисунок 4).

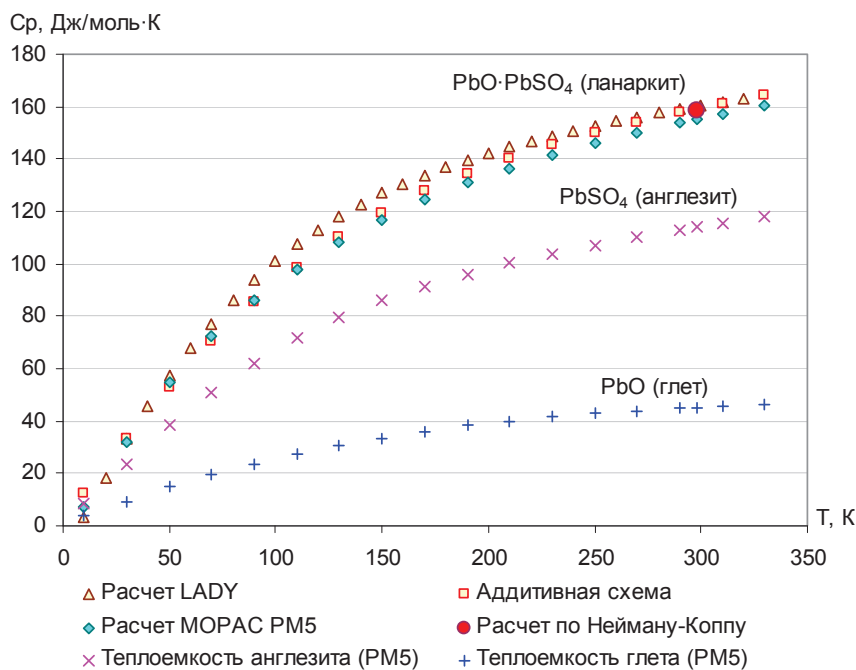


Рисунок 4 – Расчетные значения температурной зависимости теплоемкости ланаркита

Результаты и обсуждение

Теплоемкость ланаркита также была рассчитана другими методами: с помощью программы LADY в рамках теории динамики кристаллической решетки по методу межатомных потен-

циалов, по принципу аддитивности как сумма расчетных теплоемкостей оксида и сульфата свинца, а также по правилу Неймана-Коппа. Используемые методы достаточно надежно зарекомендовали себя при расчетах колебательных и термодинамических свойств ряда окисленных

минералов меди, свинца и цинка [6-10]. На рисунке 4 и в таблице 2 представлены расчетные значения теплоемкости ланаркита, вычисленные различными методами. На рисунке 4 также при-

ведены рассчитанные с помощью квантово-химических методов температурные зависимости теплоемкостей оксида свинца глета и сульфата свинца англезита.

Таблица 2 – Расчетные значения теплоемкости, энтропии и изменения энтальпии ланаркита

T, K	Расчет MORAC			Расчет LADY	
	C_p (PM5), Дж/моль·К	ΔH_T° , кДж/моль	C_p (аддит.), Дж/моль·К	C_p , Дж/моль·К	S_T° , Дж/моль·К
10	7.0242	0.0385	12.274	3.1126	0.8419
30	31.920	0.417	32.948	33.043	17.578
50	54.946	1.296	53.109	57.326	40.384
70	72.196	2.575	70.385	77.095	62.909
90	86.095	4.162	85.521	93.727	84.349
110	97.948	6.005	98.717	107.37	104.53
130	108.15	8.069	110.01	118.29	123.39
150	116.90	10.32	119.55	126.98	140.94
170	124.41	12.74	127.60	133.99	157.28
190	130.92	15.29	134.43	139.77	172.51
210	136.61	17.97	140.32	144.67	186.75
230	141.65	20.75	145.45	148.93	200.10
250	146.16	23.63	149.99	152.69	212.68
270	150.22	26.59	154.04	156.07	224.56
290	153.90	29.64	157.70	159.13	235.82
298.15	155.28	30.87	159.06	160.29	240.17
310	157.25	32.75	161.01	161.91	246.53
330	160.30	35.92	164.03	163.22	251.69

Значения мольной теплоемкости при стандартной температуре $C_{p(298.15)}^\circ$ рассчитанные с помощью программ MORAC и LADY, составляют 155.28 и 160.29 Дж/моль·К соответственно. Приближенное значение теплоемкости при стандартной температуре, вычисленное по эмпирическому правилу Неймана-Коппа, составляет 158.2 Дж/моль·К. Расчет теплоемкости ланаркита по принципу аддитивности дает величину значения теплоемкости при стандартной температуре 159.06 Дж/моль·К.

Как следует из приведенных данных о темпе-

ратурной зависимости теплоемкости ланаркита, результаты расчетов квантово-химическими методами и по теории динамики кристаллической решетки согласуются между собой с отклонением в пределах не более чем 10 Дж/моль·К. Аддитивная схема расчета теплоемкости также показывает хорошее согласование с общепринятыми методами расчета. Однако в области около 10 К она показывает завышенные значения теплоемкости, что связано с завышением этих значений для простых соединений вследствие сравнительно малого количества атомов в расчете.

Заключение

На основании кристаллографических данных о структуре ланаркита при проведении расчета температурной зависимости теплоемкости минерала независимыми методами получены данные, необходимые для вычисления прочих термодинамических функций минерала. При

этом расчет теплоемкости сложного соединения по принципу аддитивности на основе расчетных данных по теплоемкости составляющих его простых веществ представляет собой альтернативу прямому квантово-химическому расчету, в том числе и в области низких температур (при условии наличия достаточно большого количества атомов в системе).

Литература

- 1 Sahl K. Zur Kristallstruktur von Lanarkit, $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ // Z. Kristallogr. – 1970. – Vol. 132. – P. 99-117.
- 2 Smirnov M.B., Kazimirov V.Yu. LADY: Software for lattice dynamics simulations. Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. – Preprint JINR E14-2001-159. – Dubna, 2001. – 34 p.
- 3 Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). – М.: Атомиздат, 1971. – 239 с.
- 4 Kellogg H.H., Basu S.K. Thermodynamic properties of the system Pb-S-O to 1100°C // Trans. of Metall. Soc. of AIME. – 1960. – Vol. 218. – P. 70-81.
- 5 <http://OpenMOPAC.net>.
- 6 Бисенгалиева М.Р. Определение положения водородных атомов основного карбоната свинца гидроцеруссита квантово-химическими методами и моделирование его колебательных спектров // Журн. структур. химии. – 2009. – Т. 50, № 2. – С. 352-356.
- 7 Бисенгалиева М.Р. Расчет структурных и термодинамических характеристик карбонатов меди квантово-химическими методами // Журн. физ. химии. – 2009. – Т. 83, № 2. – С. 306-312.
- 8 Бисенгалиева М.Р. Определение термодинамических функций карбоната свинца на основе расчета колебательных состояний // Журн. неорг. химии. – 2009. – Т. 54, № 4. – С. 649-654.
- 9 Bissengaliyeva M.R., Bekturganov N.S., Gogol D.B. Thermodynamic characteristics of a natural zinc silicate hemimorphite // J. Therm. Anal. Calorim. – 2010. – Vol. 101. – P. 49-58.
- 10 Bissengaliyeva M.R., Bespyatov M.A., Gogol D.B. Experimental measurement and calculation of mole heat capacity and thermodynamic functions of wulfenite PbMoO_4 // J. Chem. Eng. Data. – 2010. – Vol. 55, № 9 – P. 2974-2979.

References

- 1 Sahl K. Zur Kristallstruktur von Lanarkit, $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$. Z. Kristallogr., 1970, 132, P. 99-117.
- 2 Smirnov M.B., Kazimirov V.Yu. LADY: Software for lattice dynamics simulations, Communication of the Joint Institute for Nuclear Research: Dubna, 2001. Preprint JINR E14-2001-159.
- 3 Naumov G.B., Ryzhenko B.N., Khodakovskiy I.L. Handbook of thermodynamic data. [Spravochnik termodinamicheskikh velichin]. Moscow: Atomizdat, 1974. (English translation of the Russian original from 1971). 239 p.
- 4 Kellogg H.H., Basu S.K. Thermodynamic properties of the system Pb-S-O to 1100°C. Trans. of Metall. Soc. of AIME, 1960, 218, P. 70-81.
- 5 <http://OpenMOPAC.net>.
- 6 Bissengaliyeva M.R. Determination of hydrogen atom positions in basic lead carbonate hydrocerussite by quantum chemical methods and simulation of the vibrational spectra. [Opredelenie polozheniya vodorodnykh atomov osnovnogo karbonata svintsa gidritserussita kvanto-khimicheskimi metodami i modelirovanie ego kolebatelnykh spektrov]. J. Struct. Chem. – Zhurn. Strukt. khimii, 2009, 50 (2), P. 343-347.
- 7 Bissengaliyeva M.R. Calculations of the structural and thermodynamic characteristics of copper carbonates by quantum-chemical methods. [Raschet strukturnykh i termodinamicheskikh kharakteristik karbonatov medi kvanto-khimicheskimi metodami]. Russ. J. Phys. Chem. – Zhurn. Fiz. khimii, 2009, 83 (2), P. 238-244.
- 8 Bissengaliyeva M.R. Determination of the thermodynamic functions of lead carbonate on the basis of the calculation of vibrational states. [Opredelenie termodinamicheskikh funktsii karbonata svintsa na osnove rascheta kolebatelnykh sostoyanii]. Russ. J. Inorg. Chem., – Zhurn. neorg. khimii 2009, 54 (4), P.594-600.
- 9 Bissengaliyeva M.R., Bekturganov N.S., Gogol D.B. Thermodynamic characteristics of a natural zinc silicate hemimorphite. J. Therm. Anal. Calorim., 2010, 101, P. 49-58.
- 10 Bissengaliyeva M.R., Bespyatov M.A., Gogol D.B. Experimental measurement and calculation of mole heat capacity and thermodynamic functions of wulfenite PbMoO_4 . J. Chem. Eng. Data, 2010, 55 (9), P. 2974-2979.