

Х И М И Я

УДК 541.11: 546.791.6

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ МОЛИБДАТА УРАНИЛА
СОСТАВА UO_2MoO_4 © 2011 г. В.М. Степанов¹, Е.В. Сулейманов¹, А.Н. Колесников², М.И. Лелет¹,
А.В. Маркин¹, В.В. Веридусова¹¹ Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского² Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых, Н. Новгород

stvm@bk.ru

Поступила в редакцию 01.11.2011

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определена теплоемкость молибдата уранила состава UO_2MoO_4 в интервале температур 302–619 К и рассчитаны его термодинамические функции. Показано, что в интервале температур 7–619 К зависимость $C_p^0(UO_2MoO_4, \kappa) = f(T)$ может быть аппроксимирована одним аналитическим выражением, учитывающим разбиение структуры на фрагменты, дающие квазинеzависимые вклады в теплоемкость соединения.

Ключевые слова: уран, молибдат, теплоемкость, структурные единицы, акустические и оптические колебания, метод Монте-Карло.

Ранее в работе [1] нами были представлены результаты измерения теплоемкости кристаллического молибдата уранила состава UO_2MoO_4 в интервале температур 7–300 К. Учитывая достаточно высокую вероятность образования этого соединения в ходе эксплуатации тепловыделяющих элементов атомных реакторов и при переработке отработанного ядерного топлива, нами была измерена теплоемкость этого соединения и в более высокотемпературной области 302–619 К. Предложен статистико-термодинамический метод расчета теплоемкости в приближении среднего поля с использованием определения характеристических температур методом Монте-Карло.

Экспериментальная часть

Методика синтеза и характеристики исследованного образца молибдата уранила представлены нами в работе [1]. Контроль состава и фазовой индивидуальности образца осуществляли с помощью рентгенофлюоресцентного спектрометра XRF 1800 (*Shimadzu*) и рентгеновского дифрактометра XRD 6000 (*Shimadzu*), термический анализ (термоанализатор LABSYS, *Setaram*) и ИК-спектроскопию (спектрометр FTIR-8400S, *Shimadzu*) использовали для проверки отсутствия в образце воды.

Для изучения $C_p^0 = f(T)$ в области температур 302–619 К использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 *Phoenix (Netzsch)*. Масса образца UO_2MoO_4 для исследования составляла 0.0495 г. Измерения проводили при средней скорости нагрева ампулы с веществом 1 К/мин. Проверку надежности работы калориметра осуществляли посредством стандартных калибровочных экспериментов по измерению термодинамических характеристик плавления *n*-гептана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка. Теплоемкость определяли методом отношений (*Ratio method*). В качестве стандартного образца сравнения использовали корунд. Методика определения C_p^0 по данным ДСК-измерений подробно описана в работе [2] и *Netzsch Software Proteus*. Погрешность определения C_p^0 была не хуже $\pm 2\%$.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные значения высокотемпературной теплоемкости изученного образца молибдата уранила представлены в табл. 1.

Полученное нами значение C_p^0 для $T = 300$ К хорошо согласуется со значением, полученным методом адиабатической калориметрии [1] и несколько выше определенного методом дроп-калориметрии [3] (рис. 1). Последнее исследование выполнено для интервала 299–1000 К.

Таблица 1
Экспериментальные значения изобарной теплоемкости C_p^0 (Дж·моль⁻¹·К⁻¹)

UO_2MoO_4 (к), $M = 429.99$ г·моль⁻¹

T, K	C_p^0	T, K	C_p^0	T, K	C_p^0
301.9	162.8	409.4	177.8	516.9	187.0
304.4	163.4	411.9	177.9	519.4	187.3
306.9	164.2	414.4	178.1	521.9	187.6
309.4	165.1	416.9	178.4	524.4	187.5
311.9	165.6	419.4	178.6	526.9	187.7
314.4	166.3	421.9	178.9	529.4	188.4
316.9	167.0	424.4	179.1	531.9	188.9
319.4	167.3	426.9	179.3	534.4	188.9
321.9	167.8	429.4	179.7	536.9	189.1
324.4	168.1	431.9	179.8	539.4	189.1
326.9	168.7	434.4	180.1	541.9	189.2
329.4	168.8	436.9	181.6	544.4	189.5
331.9	169.3	439.4	180.6	546.9	189.7
334.4	169.5	441.9	181.1	549.4	190.1
336.9	170.1	444.4	181.3	551.9	190.6
339.4	170.4	446.9	181.7	554.4	190.2
341.9	170.8	449.4	182.1	556.9	190.2
344.4	171.0	451.9	182.1	559.4	189.8
346.9	171.2	454.4	182.2	561.9	190.1
349.4	171.6	456.9	182.3	564.4	190.2
351.9	172.0	459.4	182.6	566.9	190.5
354.4	172.0	461.9	183.0	569.4	190.3
356.9	172.3	464.4	183.3	571.9	190.3
359.4	172.7	466.9	183.5	574.4	190.5
361.9	172.7	469.4	183.8	576.9	190.6
364.4	173.0	471.9	184.0	579.4	190.7
366.9	173.2	474.4	184.5	581.9	190.6
369.4	173.9	476.9	184.8	584.4	190.7
371.9	173.5	479.4	185.0	586.9	190.7
374.4	174.0	481.9	185.1	589.4	191.1
376.9	174.2	484.4	185.2	591.9	191.4
379.4	174.4	486.9	185.4	594.4	191.4
381.9	174.5	489.4	185.6	596.9	191.7
384.4	174.9	491.9	185.7	599.4	191.6
386.9	175.1	494.4	186.2	601.9	192.4
389.4	175.3	496.9	186.2	604.4	192.0
391.9	175.5	499.4	186.3	606.9	192.2
394.4	175.7	501.9	186.5	609.4	192.2
396.9	175.8	504.4	186.5	611.9	192.5
399.4	176.2	506.9	186.5	614.4	192.3
401.9	177.2	509.4	187.0	616.9	192.3
404.4	177.3	511.9	187.1	619.4	192.6
406.9	177.5	514.4	187.2	-	-

Так, например, экстраполяция полученной нами методом ДСК зависимости $C_p^0(T)$ к $T = 300$ К даёт значение $C_p^0(300, UO_2MoO_4, к) = 162.2$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Полученное методом адиабатической калориметрии значение $C_p^0(300, UO_2MoO_4, к) = 163.1$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ [1], т.е. различие составляет 0.6%. В работе [3] приведено значение $C_p^0(300, UO_2MoO_4, к) = 155.9$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹, т.е. отличие от данных ДСК и адиабатической ка-

лориметрии составляет 4% и 4.6% соответственно.

Примерно такое же различие наших высокотемпературных данных и данных [3] сохраняется во всем изученном интервале температур (рис. 1). Эти расхождения мы объясняем различием методов измерения, с учетом того, что методы адиабатической и дифференциально-сканирующей калориметрии адекватнее задаче измерения теплоемкости по сравнению с дроп-калориметрией.

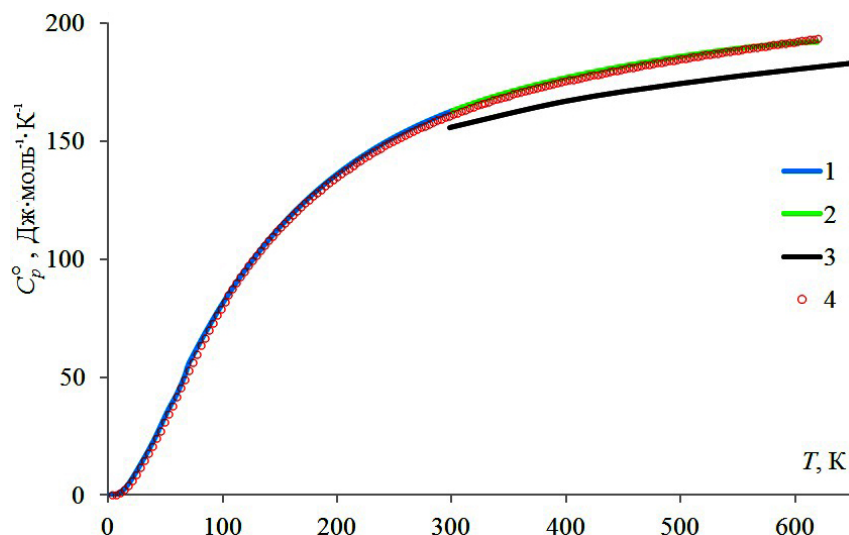


Рис. 1. Температурная зависимость изобарной теплоемкости молибдата уранила: 1 – экспериментальные данные в интервале температур 0–300 К [1]; 2 – экспериментальные данные, представляемые в этой работе, в интервале температур 300–620 К; 3 – литературные данные в интервале 300–650 К [3]; 4 – данные, рассчитанные по аппроксимационному выражению (1) в интервале температур 0–620 К

На основании полученных экспериментальных данных и данных [1] рассчитали значения изобарной теплоемкости $C_p^0(T)$ и термодинамические функции (энтальпию нагрева $H^0(T) - H^0(0)$, энтропию $S^0(T)$, функцию Гиббса $G^0(T) - H^0(0)$) молибдата уранила в интервале температур от 0 до 620 К, представленные в табл. 2. Как видно из рис. 1, полученная экспериментальная зависимость $C_p^0(T)$ не проявляет видимых аномалий и постепенно приближается к значению $C_V^0(T)$, полученному по обобщенному закону Дюлонга–Пти $C_V^0(T) = 3Rn$ ($199.5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), где R – универсальная газовая постоянная, n – число атомов в формульной единице соединения ($n = 8$). Таким образом, отношение $C_p^0(T)/C_V^0(T)$ близко к единице для исследованного интервала температур и типа кристаллической фазы.

Наличие представленных данных о теплоемкости молибдата уранила и сведений о его кристаллической структуре [4] является хорошей основой для развития приемов аппроксимации экспериментальной зависимости $C_p^0(T)$ в достаточно широком интервале температур единым выражением, опирающимся на статистико-термодинамические методы расчета теплоемкости кристаллов сложных соединений [5].

Решение данной задачи удобно представить через разбиение на несколько этапов.

Первый этап. Анализ кристаллической структуры соединения с целью выделения квазинезависимых групп.

Выполняется подобно интерпретации ИК-спектров веществ в рамках концепции характеристических (групповых) частот. В рассматри-

ваемой структуре, согласно [4], в качестве таких групп можно выделить уранил-ион UO_2^{2+} и молибдат-ион MoO_4^{3-} . С учетом этого, теплоемкость молибдата уранила можно представить как сумму вкладов от групп UO_2^{2+} ($n = 3$) и MoO_4^{3-} ($n = 5$), которые могут двигаться как единое целое и внутри которых атомы могут совершать колебательные движения.

Кроме того, для моделирования вклада в теплоемкость структуры в целом (решеточных, акустических колебаний) необходимо ввести группу, которую условно можно обозначить ($\text{UO}_2\text{-MoO}_4$). Она нелинейна и может совершать движение только как единое целое.

Второй этап. Определение числа степеней свободы (s), приходящихся на каждую группу.

Типы движения, связанные с этими степенями (табл. 3), можно разделить на поступательно-колебательные (s_k), вращательно-либрационные (s_l) и внутренне-колебательные, т.е. нормальные колебания (s_n).

Первый из них связан с движением групп в пространстве как единого целого, что отметим у соответствующей группы индексом *. Данное движение является поступательным, но поскольку оно ограничено структурой, то фактически является колебанием. Приходящееся на одну группу значение $s_k = 3$.

Второй тип движения подразумевает вращение указанных групп как единого целого, но опять же в силу ограниченности движений в структуре такое движение есть либрация. Значение s_l для линейных групп равно двум и для нелинейных групп – трем.

Первый и второй типы движения соответствуют представлению о жестких группах, что отражено, как выше и предлагалось, в табл. 3 символом * рядом с формулой группы. Эти

Таблица 2

Теплоёмкость и термодинамические функции соединения $UO_2MoO_4(к)$

T, K	$C_p^0, Дж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ кДж \cdot моль $^{-1}$	$S^\circ(T), Дж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1}$	$- [G^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж \cdot моль $^{-1}$
0	0	0	0	0
20	7	0	3	0
40	24	0	12	0
60	43	1	26	1
80	65	2	41	1
100	82	4	57	2
120	97	5	74	4
140	109	7	89	5
160	119	10	105	7
180	128	12	119	9
200	136	15	133	12
220	143	18	146	15
240	149	21	159	18
260	153	24	171	21
273.15	156	26	179	23
280	158	27	183	25
298.15	163	30	193	28
300	163	30	194	28
320	167	33	204	32
340	170	37	215	36
360	173	40	225	41
380	174	44	234	45
400	177	47	243	50
420	179	51	252	55
440	181	54	260	60
460	183	58	268	66
480	185	62	276	71
500	186	65	283	77
520	187	69	291	82
540	189	73	298	88
560	190	77	305	94
580	191	80	311	100
600	192	84	318	107
620	193	88	324	112

типы движения дают основной вклад в теплоемкость соединения при низких и средних (до ~ 300 К) температурах.

Внутренне-колебательные движения – это то, что в колебательной спектроскопии принято называть нормальными колебаниями. Их вклад в теплоемкость становится все более значительным при повышении температуры и соответствует уже представлению о *нежестких группах*, что отмечено в табл. 3 символом **. Для нелинейных и линейных групп s_n равно $(3n-6)$ и $(3n-5)$ соответственно (табл. 3), где n – число атомов в группе.

Третий этап. Обобщение модели жесткий ротатор – гармонический осциллятор.

Выше был отмечен факт близости значений изобарной и изохорной теплоемкостей молибдата уранила даже в исследованной высокотемпературной области. В связи с этим формулу

для расчета изобарной теплоемкости кристалла с элементарной ячейкой, содержащей многоатомную структурную единицу, можно представить известной функциональной зависимостью [5, 6] в следующем виде:

$$C_p^0(T) = R \sum_{i,j} (\Theta_i^{(j)} / 2T)^2 \operatorname{sh}^2(\Theta_i^{(j)} / 2T) \equiv \equiv R \sum_{i,j} \Gamma(\Theta_i^{(j)}). \quad (1)$$

Под $\Theta_i^{(j)}$ следует иметь в виду «эффективные» характеристические температуры, соответствующие каждой из i степеней свободы группы j (см. табл. 3, где индекс i принимает значения, соответствующие вкладам степеней свободы в группах $j = 1-5$).

Определим спектр величин $\Theta_i^{(j)}$ с использованием экспериментальных данных $C_p^0(T)$ для заданного в табл. 3 общего числа степеней сво-

Таблица 3

Число степеней свободы s и температуры Θ нормальных колебаний структурных единиц молибдата уранила при аппроксимации последовательно возбуждаемых колебаний соответствующих групп методом Монте-Карло (МК) и в модели самосогласованного поля (СП)

№ п/п	Структурная единица	s_k	s_l	s_n	$\Theta_i^{(j)}$ (МК)	$\Theta_i^{(j)}$ (СП)
1	(UO ₂ -MoO ₄)*	3	3	-	60(1), 140(4), 310(1)	60, 150 (5)
2	(MoO ₄ ³⁻)*	3	3	-	310(6)	310 (6)
3	(UO ₂ ²⁺)*	3	2	-	320(2), 330(1), 430(1), 440(1)	370 (5)
4	(MoO ₄ ³⁻)**	-	-	9	570(1), 810(1), 1160(1), 3500(5)	690(2), 1160(1)
5	(UO ₂ ²⁺)**	-	-	4	890(2), 900(1), 930(1)	900 (4)

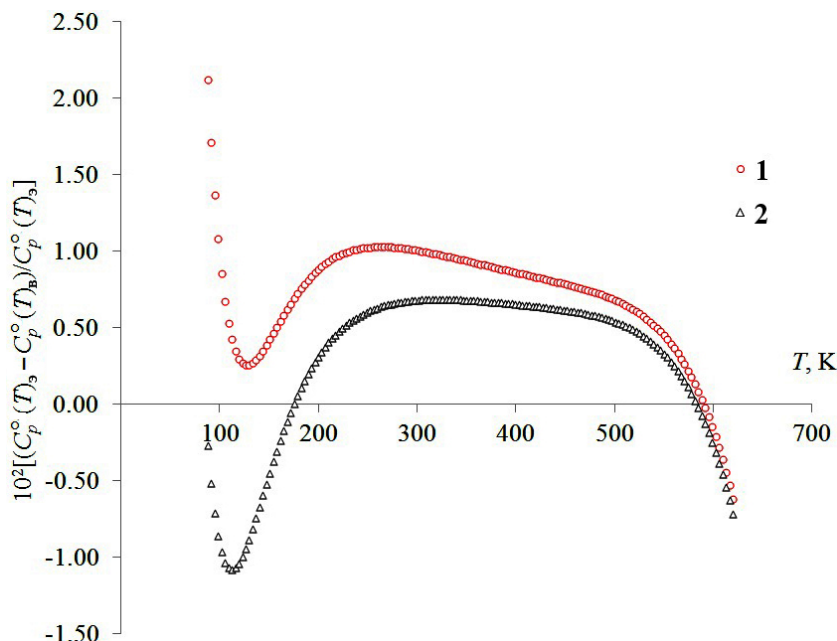


Рис. 2. Относительное расхождение между значениями теплоемкости в интервале температур от 80 до 620 К, полученными экспериментально ($C_p^0(T)_э$) и вычисленными ($C_p^0(T)_в$) по данным метода МК (1) и по методу среднего поля (2)

боды структурных единиц ($s = 30$). Для решения данной многопараметрической «обратной» задачи используем метод Монте-Карло [7, 8].

В начале расчётов всем $\Theta_i^{(j)}$ было присвоено некоторое произвольное значение. Дальнейшее решение сводилось к циклическому повторению следующих операций. Для имеющегося набора $\Theta_i^{(j)}$ для всех k значений температуры T в области 7–300 К, для которых в [1] имелись экспериментальные значения теплоёмкости $C_p^0(T)_э$, по выражению (1) были вычислены значения $C_p^0(T)_в$. Указанный интервал температур был выбран для того, чтобы получить выражение, в котором заведомо не были бы учтены как полученные нами значения в интервале 300–620 К, так и приведенные в [3]. Последующая экстраполяция должна была косвенно показать, чьи результаты по высокотемпературной части $C_p^0(T)$ являются достоверными.

Затем по выражению (2) вычисляли сумму квадратов отклонений (δ) значений $C_p^0(T)_э$ и $C_p^0(T)_в$.

$$\delta = \sum_k [C_p^0(T_k)_э - C_p^0(T_k)_в]^2. \quad (2)$$

После этого случайно выбиралась одна из величин $\Theta_i^{(j)}$ и её значению давалось небольшое случайное приращение в большую или меньшую сторону. Затем вычислялось новое значение δ , и если оно было меньше прежнего, то принимался новый набор $\Theta_i^{(j)}$. В противоположном случае возвращались к прежнему набору. В итоге происходило асимптотическое приближение к набору $\Theta_i^{(j)}$, дающему минимальные отклонения рассчитываемой по формуле (1) теплоемкости от её экспериментального значения (в области 7–300 К).

Данные расчета $C_p^0(T)_в$ на основании выражения (1) с использованием итогового набора $\Theta_i^{(j)}$ приведены на рис. 1. На рис. 2 показано относительное различие $C_p^0(T)_э$ и $C_p^0(T)_в$. Как видно из этих рисунков, зависимость (1) в целом достаточно хорошо описывает экспериментальную кривую во всем изученном интервале температур 7–620 К, укладываясь в погрешность эксперимента в области средних и высо-

ких температур, т.е. для $80 \text{ K} \leq T \leq 620 \text{ K}$. Кроме того, эти результаты для интервала температур 300–620 К значительно лучше согласуются с полученными в нашей работе экспериментальными данными по сравнению с приведенным в [3].

На этом этапе задача аппроксимации экспериментальных данных формально решена. Наряду с этим, представляет интерес попытаться прояснить физическую природу полученных значений характеристических температур. Поэтому рассмотрим четвертый и пятый этапы.

Четвертый этап. Отнесение рассчитанных значений Θ_i к степеням свободы у различных групп.

В табл. 3 представлены результаты такого отнесения. Данная процедура выполнена с учетом того, что в предлагаемой модели соответствующие характеристические температуры отвечают последовательности «включения» возбуждаемых степеней свободы различных структурных единиц при повышении температуры, для которых при их выборе можно считать энергетические связи достаточно сильно различающимися. Следует отметить, что энергетический масштаб поступательно-колебательных и вращательно-либрационных движений является соизмеримым и меньшим, чем масштаб внутренне-колебательных движений, предполагающих изменение геометрии химических связей. Цифры в скобках рядом со значениями Θ показывают, что такое значение имеют несколько Θ_i , т.е. соответствующие виды движения возбуждены по энергии.

Пятый этап. Переход к модели среднего поля.

С позиций практики расчетов представляет интерес минимизировать число значений характеристических температур до достаточного для получения зависимости $C_p^0(T)$ с приемлемой точностью.

Следует отметить, что переход от модели (1) гармонический осциллятор – жесткий ротатор $\Gamma(\Theta_i^{(j)})$ к более общей модели, учитывающей взаимодействие колебательных и либрационных степеней свободы с помощью некоторого многопараметрического множителя g , к настоящему времени осуществлен только в простейших случаях. Поэтому введем усредненные – «подгоночные» значения $\Theta_i^{(j)}$, следующие из метода среднего поля (СП) [5]. Это позволяет представить расчетную формулу модели в обобщенном виде

$$C_p^0(T) = R \sum_{i,j} g \Gamma(\Theta_i^{(j)}) = R \sum_{i,j} \Gamma(\langle \Theta_i^{(j)} \rangle) \quad (3)$$

С учетом этого нами выполнено усреднение значений $\Theta_i^{(j)}$ по индексу i для данных j . В табл. 3 характеристическая температура для модели СП – это среднеарифметическое значение для близких температур одной структурной группы.

На рис. 2 показано расхождение значений теплоемкости, полученных экспериментально, с найденными по выражению (3) в приближении СП. Как видно из рисунка, методика усреднения характеристических температур обеспечивает согласие с экспериментом $< 1.5\%$ в интервале температур от 80 до 620 К. При рассмотрении рис. 2 обращает на себя внимание то, что зависимость, полученная с использованием метода СП, лучше соответствует эксперименту, чем полученная методом МК. Однако, естественно, в интервале от 7 до 80 К лучшую «в среднем» аппроксимацию дает метод МК. Этот интервал нами не представлен, поскольку оба метода дают в нем результаты, выходящие за пределы погрешности эксперимента.

В заключение отметим, что полученные усредненные значения $\Theta_i^{(j)}$ групп (UO_2^{2+}) и (MoO_4^{3-}) в перспективе после набора определенного массива данных можно будет использовать для прогноза зависимости $C_p^0(T)$ для других соединений, содержащих эти группы.

Список литературы

1. Suleimanov E.V., Golubev A.V., Alekseev E.V., Geiger C.A., Depmeier W., Krivovichev V.G. // J. Chem. Thermodynamics. 2010. V. 42. P. 873–878.
2. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F. Differential scanning calorimetry. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. 299 p.
3. Dash S., Jayanthi K., Singh Z., Dahale N.D. et al. // J. Alloy. Compd. 2000. V. 296. P. 166–169.
4. Сереежкин В.Н., Трунов В.К., Макаревич Л.Г. // Кристаллография. 1980. Т. 25. С. 858–860.
5. Цянь Сюэ-сень. Физическая механика. М.: Мир, 1965. 544 с.
6. Рабинович И.Б., Нистратов В.П., Тельной В.И. и др. Термодинамика металлоорганических соединений. Н. Новгород: Изд-во Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, 1996. 297 с.
7. Замалин В.М., Норман Г.М., Филинов В.С. Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: Наука, 1977. 228 с.
8. Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. К. Биндера. М.: Мир, 1982. 400 с.

HIGH-TEMPERATURE HEAT CAPACITY OF URANYL MOLYBDATE UO_2MoO_4 *V.M. Stepanov, E.V. Suleymanov, A.N. Kolesnikov, M.I. Lelet, A.V. Markin, V.V. Veridusova*

The heat capacity of uranyl molybdate UO_2MoO_4 has been determined in the temperature range 302-619K by differential scanning calorimetry and the thermodynamic functions of the compound have been calculated. The temperature dependence $C_p(\text{UO}_2\text{MoO}_4, \text{cr})=f(T)$ is shown to be approximated in the temperature range 7-619K by an analytical expression which takes into account the partition of the structure into fragments giving quasi-independent contributions to the heat capacity of the compound.

Keywords: uranium, molybdate, heat capacity, structural units, acoustic and optical vibrations, Monte-Carlo method.