

УДК 536.7:546.621+546.791

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

© 2024 г. У.М. Мирсаидов^а, Дж.Н. Эшов^а, Ф.А. Хамидов^а, А.Б. Бадалов^{б, *}

^аАгентство по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности НАН Таджикистана, Душанбе, Таджикистан

^бТаджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, Душанбе, Таджикистан

*E-mail: badalovab@mail.ru

Поступила в редакцию 07.07.2023

После доработки 28.09.2023

Принята к публикации 02.10.2023

Методами деривативной термогравиметрии (ДТГ) и тензиметрии установлено, что процесс термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ состоит из пяти ступеней в интервале температур 300–550 К. Первые четыре ступени соответствуют процессу дегидратации и протекают при температурах 300–325, 330–350, 350–390 и 400–425 К в равновесных условиях. На всех ступенях дегидратации образца отщепляется по одной молекуле воды, кроме третьей. На третьей – две молекулы воды. Пятая ступень (427–440 К) соответствует процессу термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ с образованием оксида тория (IV) и газообразных продуктов – оксида азота (IV) и кислорода. Установлено, что температуры начала ступеней процессов, определенных в равновесных условиях (методом тензиметрии), смещены в области более низких температур (почти на 50–70 °С) по сравнению с данными ДТГ. По данным тензиметрии рассчитаны термодинамические характеристики – энтальпия, энтропия и энергия Гиббса ступеней процессов дегидратации и термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Методами ДТГ и тензиметрии получены взаимосогласованные значения энтальпии процессов.

Ключевые слова: кристаллогидрат нитрата тория (IV), термическое разложение, тензиметрия, термодинамика.

DOI: 10.31857/S0044453724030025, **EDN:** QQRNCD

ВВЕДЕНИЕ

Исследование физико-химических свойств соединений актиноидов, в частности для тория, имеет определенное научно-прикладное значение. Теоретический аспект исследования заключается в способности атомов тория к промотированию валентных электронов в d^3s - и d^2sp -состояниях и образованию прочных гибридных связей в комплексных соединениях, кристаллогидратах и двойных солях. Относительно малый радиус ($r = 0.105$ нм) и высокий эффективный заряд иона Th^{4+} способствуют образованию кристаллогидратов с большим числом координированных молекул воды ($n = 4–12$) [1, 2]. В прикладном аспекте исследователи проявляют интерес к соединениям

тория в связи с усилением тенденции к ториевому топливному циклу.

Литературные сведения о характере и термодинамических свойствах процесса термического разложения кристаллогидратов тория являются неполными [1–4]. Для кристаллогидрата состава $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ эти сведения имеют отрывочный характер [5, 6]. В работе [7] методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии показано получение ультрадисперсных нанокристаллов ThO_2 при термолитизе $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и его сольвата с толуолом. Термолитиз кристаллогидрата осуществлен при 473 К (в течение 5 ч) и его сольвата при 453 К (24 ч). Однако сведения о характере процесса дегидратации и термического

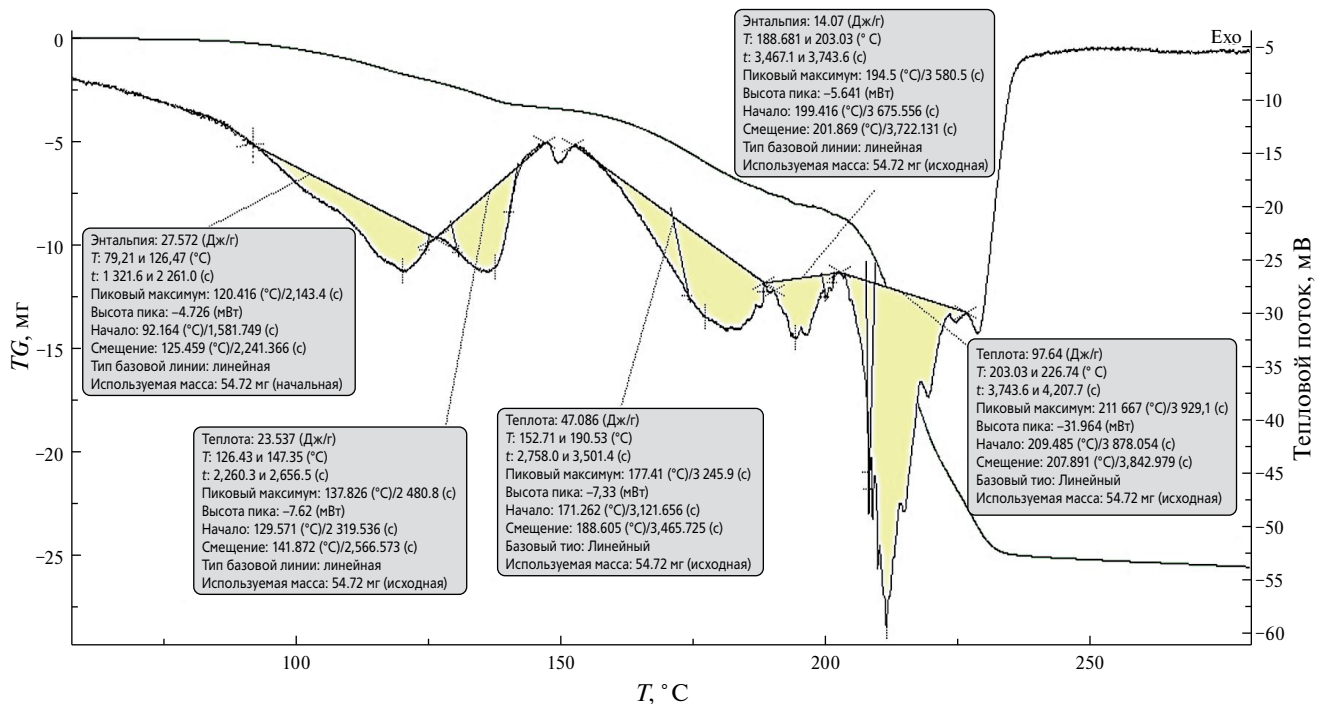


Рис. 1. Дериватограмма процесса термического разложения кристаллогидрата $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при скорости нагрева образца 5 К/мин.

разложения прекурсора отсутствуют. Авторами работы [8] нанокристаллические частицы ThO_2 получены путем термолиза продуктов из растворов: $0.1\text{M Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{M NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $0.1\text{M Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{M NaOH}$. Термолиз осуществлен в интервале температур 673–1073 К в течение 1–8 ч. На кривых ТГ процесса термолиза выделяется от одного до трех ступеней, в зависимости от размера наночастиц ThO_2 и скорости нагрева образца. Для частиц с размером 2/5 нм установлено, что первая ступень протекает в интервале 300–380 К, вторая – 435–680 К и третья – 680–930 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В продолжение работ [5, 6], посвященных исследованию термической устойчивости и термодинамических характеристик f -элементов (лантаноидов и актиноидов), нами изучен процесс термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Исследование процесса термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в неравновесных условиях проведено методом деривативной термогравиметрии (ДТГ) на приборе марки Setaram LabSys с сенсором 3D NG-DSC при скорости нагрева образца 5 К/мин [5, 6]. Результаты исследования (рис. 1) показывают, что в изученном

интервале температур ($\Delta T = 300 - 550$ К) процесс состоит из пяти ступеней.

Известно, что в зависимости от условия эксперимента равновесные или неравновесные интервалы температур ступеней процесса термического разложения вещества могут быть различными. Отличие может достигать 70 °С для замедленных процессов [9]. Возможна накладка близких по температуре ступеней процесса в неравновесных условиях.

В данной работе приведены результаты исследования процесса термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ методом тензиметрии с мембранным нуль-манометром [10, 11], в равновесных условиях. Для достижения равновесия каждую фигуративную точку на диаграмме зависимости давления пара от температуры (барограмма) выдерживали в течение 30 и более часов в изотермических условиях. Равновесие в системе считается достигнутым, если давление пара в системе остается неизменным в течение 4 ч при постоянной температуре. Достижение равновесия в системе проверялось также и при обратном ходе барограммы. Полное совпадение графиков при прямом (нагреве) и обратном (охлаждении) ходе барограммы наблюдается для первых двух ступеней процесса термического разложения кристаллогидрата

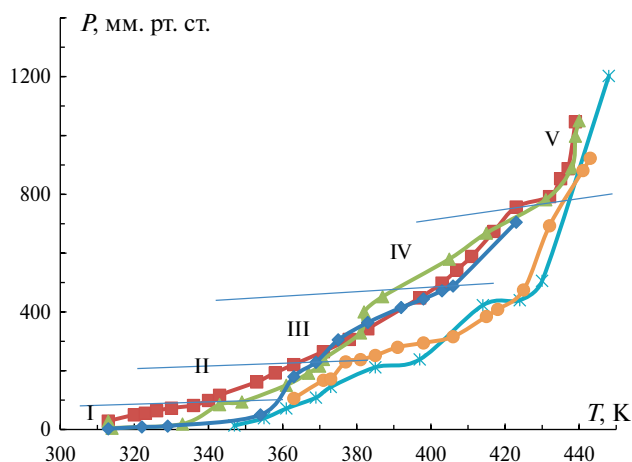


Рис. 2. Барограмма процесса парообразования $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Обозначения – см. текст.

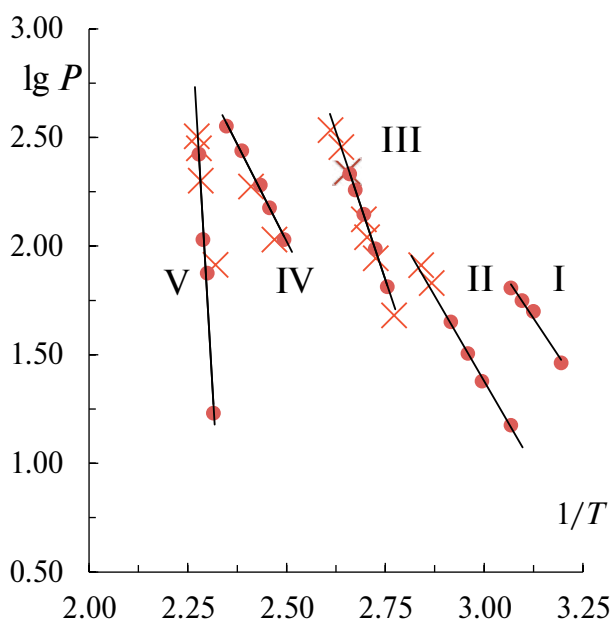


Рис. 3. Зависимости $\lg P$ от обратной температуры ступеней (I–V) процесса парообразования $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Для последующих трех ступеней процесса при обратном ходе барограммы наблюдается более заметное понижение давления в системе, чем для линии простого газового расширения. Полного совпадения прямого и обратного хода барограммы достичь не удалось.

Результаты пяти опытов по измерению давления пара процесса термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ приведены на рис. 2. Из рис. 2 наглядно видно, что процесс состоит из пяти

ступеней. Интервалы температур протекания ступеней процесса определены по прямым линиям газового расширения, свидетельствующим о завершении предыдущей ступени и начале следующей. С целью определения природы отдельных ступеней проведен опыт с модифицированной мембраной, к которой припаян длинный отросток, выходящий концом из горячей зоны. На холодном конце отростка наблюдается конденсация продуктов процесса; конденсация паров воды при первых четырех ступенях и появление желтых паров оксида азота (IV) – при пятой.

Значение давления пара отдельных ступеней процесса определено путем вычитания давления предыдущих ступеней. Экспериментальные данные зависимости давления пара от температуры приведены на рис. 3.

Обработка экспериментальных данных ступеней процесса произведена по стандартной программе Microsoft Excel. Природа, интервалы температур и уравнения прямых линий ступеней процесса термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ приведены в табл. 1. По этим уравнениям рассчитаны термодинамические характеристики – энтальпия, энтропия и энергия Гиббса ступеней процесса (табл. 2). При расчетах использовано значение давление пара (в атм), полученное путем вычисления $B = B' - 2.881$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процессы дегидратации и термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ исследованы двумя независимыми экспериментальными методами – деривативной термогравиметрии и тензиметрии с мембранным нуль-манометром. Результаты исследования показывают, что процесс состоит из пяти ступеней. Как видно из табл. 1, значения начала и интервалы температур ступеней процесса, полученные экспериментальными методами, сильно различаются. Данные, полученные методом тензиметрии, на 50–70 градусов ниже, чем по методу ДТГ [9]. Только для первой ступени процесса дегидратации кристаллогидрата тория (IV) наблюдается совпадение с литературными данными [8]. Возможно, это связано с неравновесными условиями проведения экспериментов по методу ДТГ. Скорость нагрева образца по методу ТГ составляла свыше 5 К/мин. Методом тензиметрии

Таблица 1. Уравнения прямых линий ступеней процессов дегидратации $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$

Процесс	Ступень	ΔT , К	$\lg P = B - A / (T \times 10^3)$		R^2
			A	B	
Дегидратация	I	300–325	2.728	10.194	0.977
	II	330–350	3.134	10.780	0.996
	III	350–390	5.438	16.800	0.999
	IV	400–425	2.556	9.380	0.994
Разложение	V	427–440	31.137	73.348	0.976

Таблица 2. Условия и результаты исследования процессов дегидратации (А) $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и термического разложения (Б) $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$

Процесс	Ступени	ΔT , К	n	$\Delta m, \%$			ΔH , кДж/ моль	Термодинамические характеристики		
				Опыт	Теория	Расхож- дение		ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль К)	ΔG , кДж/моль
А	I	343–399	1	3.05	3.16	-3.5	15.71	12.98	33.46	3.00
	II	399–420	1	3.05	3.16	-3.5	13.42	15.12	38.50	3.65
	III	426–462	2	6.10	6.32	-3.5	26.85	24.83	63.45	5.92
	IV	463–476	1	3.09	3.16	-2.2	8.02	12.11	42.88	-0.66
Б	V	476–550		31.7	46.3	-31.5	55.67	58.27	130.1	19.51

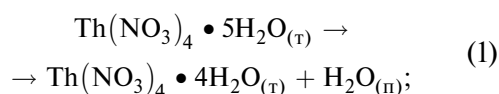
Обозначения: n – число отделенных молекул воды; Δm – изменение массы.

установлено, что все ступени процесса термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ являются замедленными во времени. Равновесия в системах достигаются в течение более 30 ч в условиях изотермической выдержки.

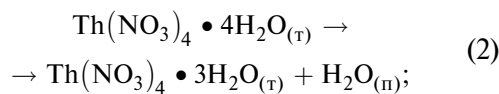
Значения энтальпии ступеней процесса дегидратации $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и процесса термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (табл. 2), полученные двумя методами – ДТГ и тензиметрии, согласуются между собой в пределах ошибки эксперимента.

На основе полученных сведений по соотношению изменения массы образцов (ДТГ) и давления пара (тензиметрия) можно предположить следующую схему процессов дегидратации $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$:

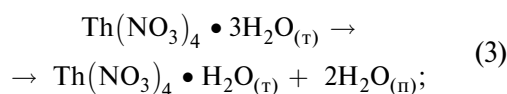
- первая ступень протекает в интервале температур $\Delta T = (300–325)$ К по схеме:



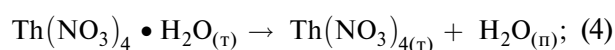
- вторая – при $\Delta T = (330–350)$ К по схеме:



- третья – при $\Delta T = (350–390)$ К по схеме:

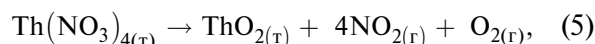


- четвертая – при $\Delta T = (400–425)$ К по схеме:



- пятая ступень соответствует процессу термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ и протекает

в интервале $\Delta T = (427-440)\text{K}$ при доминировании следующей схемы:



где (т) – твердое, (п) – пар и (г) – газ.

Образование газа оксида азота (IV) по схеме (5) в мембранной камере наблюдается визуально.

Экспериментальные значения изменения массы исследованных образцов $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, определенные методом ДТГ, для первых четырех ступеней процесса дегидратации хорошо совпадают с расчетными величинами, что позволило определить число отделенных молей воды из кристаллогидрата. Заметное расхождение наблюдается между экспериментальным значением изменение массы при процессе термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, которое составляет $\Delta m_{\text{пр.}} = 17.3$ мг, т.е. 31.6% массы исходного образца ($m_{\text{пр.}} = 54.7$ мг). Теоретические расчеты показывают, что при термическом разложении $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ изменение массы исходного образца должно составить 46.31%. Заметное расхождение данных, возможно, обусловлено протеканием побочных продуктов высокотемпературного гидролиза между компонентами системы.

Таким образом, установлены интервалы температур и схемы протекания четырех ступеней процесса дегидратации $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и процесса термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ в равновесных условиях. Установлено, что температура начала ступеней процессов, определенных в равновесных условиях методом тензиметрии, смещена в область более низких температур (почти на 50–70 °C) по сравнению с данными ДТГ. Определены взаимосогласованные термодинамические характеристики ступеней процесса дегидратации $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и процесса термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жерин И.И., Амелина Г.Н. Химия тория, урана и плутония: Учеб. пособие. Томск: Изд. ТПУ, 2010. 147 с.
2. Сиборг Г., Кац Дж. Химия актинидных элементов. Пер. с англ. / Под ред. Г.Н. Яковлева. М.: Изд. Главного управления по использованию атомной энергии при Совете министров СССР, 1960. 542 с.
3. Громов В.Б. Введение в химическую технологию урана: Учебник для вузов. М.: Атомиздат, 1978. 336 с.
4. Бойко В.И., Власов В.А., Жерин И.И. и др. Торий в ядерном топливном цикле. М.: «Руда и металлы», 2006. 360 с.
5. Хамидов Ф.А., Мирсаидов И.У., Бадалов А.Б. и др. // Вестн. Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими. 2010. № 2 (10). С. 234.
6. Хамидов Ф.А., Бадалов А.Б., Мирсаидов У.М. Докл. АН Республики Таджикистан. 2014. Т. 27. № 4. С. 304.
7. Jing L., Yan C., Yong C.Z. // Proceedings of the 2nd International Conference on Electronic & Mechanical Engineering and Information Technology (EMEIT 2012). 2012. P. 1365. <https://doi.org/10.2991/emeit.2012.302>
8. Plakhova T.V., Romanchuk A.Yu., Likhosherstova D.V., Baranchikov A.E., Dorovatovskii P.V., Svetogorov R.D., Shatalova T.B., Egorova T.B., Trigub A.L., Kvashnina K.O., Ivanov V.K., Kalmykov S.N. // The Journal of Physical Chemistry. С. 2019. 123 (37). 23167–23176. 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04379> .
9. Логвиненко В.А., Паулик Ф., Паулик И. Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. Новосибирск: Наука (Сиб. отд-ние), 1989. 111 с.
10. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. 208 с.
11. Новиков Г.И. Физические методы неорганической химии. Минск: Высшая школа, 1975. 261 с.