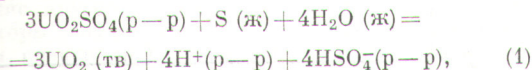


## Свободная энергия образования уранил-иона при повышенных температурах

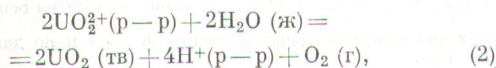
Р. П. РАФАЛЬСКИЙ

УДК 544.11:541.135:546.791

В работах [1, 2] опубликованы результаты экспериментального определения равновесных концентраций урана в растворе в присутствии элементарной серы при повышенных температурах. Обработка этих данных [3] позволила вычислить константу равновесия реакции



а затем константу равновесия реакции



имеющей важное значение для оценки роли различных комплексов шестивалентного урана в процессах переноса и отложения этого металла природными гидротермальными растворами.

В настоящем сообщении приводятся уточненные значения константы равновесия реакции (2), а также значения свободной энергии образования уранил-иона в растворе при повышенных температурах, вычисленные на основании этой константы.

Способ определения констант равновесия реакций (1) и (2) описан в работе [3]. Однако здесь не приводятся результаты расчета констант при 100°С, поскольку отсутствовала уверенность в достижении равновесия в соответствующих опытах [2]. Для выяснения этого вопроса были использованы результаты экспериментов по восстановлению шестивалентного урана в растворах уранил-сульфата сероводородом [4]. При этом, так же как и для опытов  $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ , были рассчитаны равновесные активности основных компонентов в растворе ( $\text{H}^+$ ;  $\text{HSO}_4^-$ ;  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) и концентрации в газовой фазе ( $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{SO}_2$ ). Способ расчета не отличался от описанного ранее [3, 5]. В расчете использовали уравнение баланса

$$4a_{\text{U}}^0 q - \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}^0}{V_{\text{амп}}} + [a_{\text{H}_2\text{S}}(p-p) - 2a_{\text{H}_2\text{SO}_3}(p-p) - 3a_{\text{HSO}_4^-}(p-p)]q + [C_{\text{H}_2\text{S}}(\text{г}) - 2C_{\text{SO}_2}(\text{г})](1-q) = 0,$$

где  $a_{\text{U}}^0$  — активность урана в исходном растворе  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ , принимаемая равной начальной концентрации ( $y_{\text{UO}_2\text{SO}_4} \approx \approx 1$ );  $n_{\text{H}_2\text{S}}^0$  — мольное количество  $\text{H}_2\text{S}$ , которое вводили

в ампулу перед опытом;  $V_{\text{амп}}$  — объем ампулы;  $q = = V_{(p-p)}/V_{\text{общ}}$  — степень наполнения ампулы.

На основании результатов определения равновесных активностей (концентраций) компонентов в опытах  $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ , проведенных при трех температурах и трех значениях  $n_{\text{H}_2\text{S}}^0$ , были определены соответствующие величины  $K_1$ . В том случае, когда последние были вычислены по данным, полученным для опытов с наименьшим количеством  $\text{H}_2\text{S}$  ( $V_{\text{H}_2\text{S}} = 5,6 \text{ см}^3$ ), они оказались весьма близкими к величинам  $K_1$ , найденным по результатам экспериментов  $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$  (рис. 1). Это указывает на достижение равновесия или по крайней мере на состояние, близкое к нему в опытах с серой, проведенные при 100°С.

Совершенно иные результаты были получены при формальном вычислении  $K_1$  по данным опытов  $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ , которые проводились при  $V_{\text{H}_2\text{S}}$ , равном 16 и 32  $\text{см}^3$ . В этом случае значения константы равновесия совершенно не согласуются ни между собой, ни с величинами, показанными на рис. 1. Например, значения  $\log K_1$ , вычисленные для 150°С по результатам опытов, проведенных при  $V_{\text{H}_2\text{S}}$ , равном 5,6; 16 и 32  $\text{см}^3$ , составляют соответственно 2,4; -17,9 и -26,4. Очевидно, что при значительных активностях  $\text{H}_2\text{S}$  в системе протекают другие реакции, чем при низких  $a_{\text{H}_2\text{S}}$ , на что указывает также установленное экспериментальным путем повышение равновесной концентрации урана в растворе с увеличением  $V_{\text{H}_2\text{S}}$  [4].

При вычислении константы равновесия реакции (2) использовались иные, чем ранее, значения константы нестойкости моносульфата уранила  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ . Последние были определены по уравнению температурной зависимости [6]. Ниже приводятся величины константы равновесия реакции (2), рассчитанные с использованием средних экспериментальных значений  $K_1^*$ :

$t, ^\circ\text{C}$	100	150	200	250	300
$\log K_2^*$	-42,8	-33,9	-26,9	-21,8	-19,0

Определив константу равновесия реакции (2), по известному соотношению

$$\Delta G^0 = -RT \ln K,$$

\* Значения  $\log K_1$  при 250 и 350°С получены графической интерполяцией.

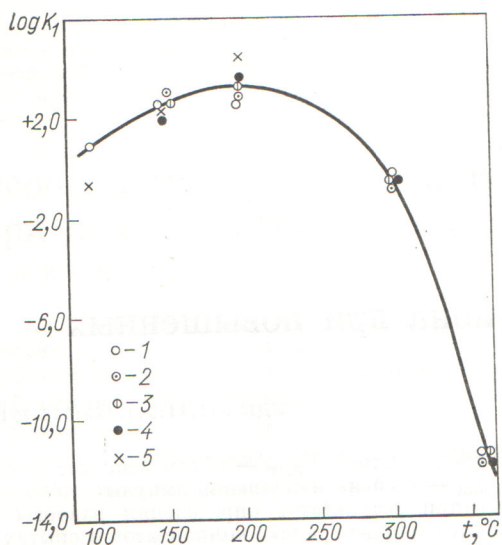


Рис. 1. Значения  $\log K_1$ , рассчитанные [ис- экспериментальных данных.

Кривая проведена по средним значениям  $\log K_1$ , вычисленным по результатам опытов  $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ ; 1-4—по результатам опытов  $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ , проведенных при исходных концентрациях урана 2,5; 5; 10; 20 (при  $360^\circ\text{C} - 25$ ) г/л соответственно; 5 — по результатам опытов  $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$  ( $C_{\text{U}}^0 = 9,8$  г/л;  $V_{\text{H}_2\text{S}} = 5,6$  см<sup>3</sup>).

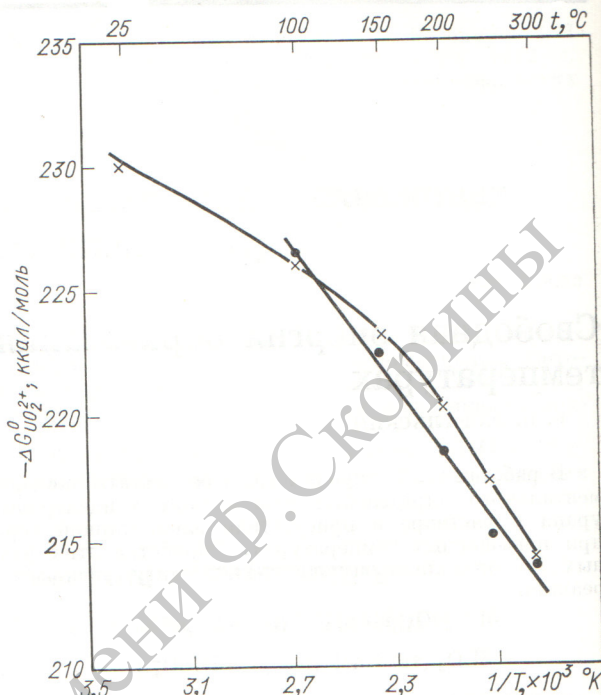


Рис. 2. Величины  $\Delta G_{\text{UO}_2^{2+}}^0$ , вычисленные на основании средних экспериментальных значений  $K_1$  (●) и по данным работы [8] (×).

нашли величину  $\Delta G^0$  этой реакции при разных температурах, а затем вычислили свободную энергию образования  $\text{UO}_2^{2+}$ :

$$\Delta G_{\text{UO}_2^{2+}(\text{p-p})}^0 = \Delta G_{\text{UO}_2(\text{тв})}^0 - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 - \frac{1}{2} \Delta G_{\text{реакции}}^0 \quad (3)$$

Значения  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0$  при повышенных температурах, необходимые для вычисления свободной энергии образования уранил-иона, взяты из справочника [7]. Для вычисления  $\Delta G_{\text{VO}_2(\text{тв})}^0$  по уравнению

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^0}{T} dT \quad (4)$$

использовали термодинамические данные из того же справочника.

Полученные значения  $\Delta G_{\text{UO}_2^{2+}}^0$  хорошо согласуются с величинами, которые приводятся в работе [8] (рис. 2). Однако, по нашим данным, зависимость  $\Delta G_{\text{UO}_2^{2+}}^0$  от  $1/T^\circ\text{K}$  в интервале  $100-300^\circ\text{C}$  близка к прямолинейной и может быть описана уравнением

$$\Delta G_{\text{UO}_2^{2+}}^0 = -189,72 - 13,618 \cdot 10^3 T^{-1}. \quad (5)$$

Расхождения между величинами  $\Delta G_{\text{UO}_2^{2+}}^0$ , найденными по уравнениям (5) и (3), не превышают 0,5 ккал/моль, что, по-видимому, находится в пределах экспериментальных ошибок.

Поступило в Редакцию 9/VI 1972 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. П. Рафальский, А. Д. Власов, И. В. Никольская. «Докл. АН СССР», 151, № 2, 432 (1963).
2. А. Д. Власов, Р. П. Рафальский. «Ж. неорг. химии», 9, № 9, 2222 (1964).
3. Р. П. Рафальский. «Докл. АН СССР», 199, № 2, 448 (1971).
4. Р. П. Рафальский, Б. С. Осипов. «Атомная энергия», 30, № 4, 52 (1971).
5. Р. П. Рафальский, А. И. Зарубин. «Докл. АН СССР», 187, № 3, 658 (1969).
6. Н. М. Николаева. «Изв. Сиб. отд. АН СССР. Серия хим. наук», № 7, вып. 3, 61 (1971).
7. Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходковский. Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971.
8. А. А. Никитин и др. «Геохимия», № 3, 297 (1972).