

# CUO 基态分子热力学稳定性研究<sup>\*</sup>

薛卫东<sup>1)</sup> 朱正和<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 四川师范大学化学系, 成都 610066)

<sup>2)</sup> 四川大学原子分子物理研究所, 成都 610065)

(2002 年 11 月 14 日收到, 2003 年 2 月 28 日收到修改稿)

根据热力学原理、Debye 固体理论和量子力学从头计算的分子结构, 运用统计热力学方法计算得到物质的热力学函数值. 由算得的  $\text{CUO}(\text{g})$  分子在不同温度下的标准生成自由能变, 表明了在高温下可能有  $\text{CUO}(\text{g})$  分子的稳定存在.

关键词: CUO, 热力学函数, 稳定性

PACC: 0500, 0570C, 3120D, 4460

## 1. 引 言

通过对金属铀与气体分子(如  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  等)的相互作用, 来探索能使此类材料表面钝化或缓解腐蚀的有效气体环境方面的研究一直是人们感兴趣的课题. 在国内外已有文献报道. 如汪小琳等<sup>[1,2]</sup>用 x 射线光电子能谱(XPS)研究认为, 在 25 和 200℃时,  $\text{CO}$  气氛可抑制金属铀表面的进一步氧化. 至于铀在  $\text{CO}$  气氛中的抗氧化机理, 目前尚缺乏系统的研究. 一般认为,  $\text{CO}$  气体首先在清洁的金属铀表面解离吸附, 表层形成氧化物, 碳扩散进入体内在亚表层形成碳化物<sup>[3]</sup>. 当  $\text{CO}$  气体在清洁的铀表面吸附时, 可能会形成  $\text{U}_x\text{C}_y\text{O}_z$  三元素的某种结构<sup>[3]</sup>; 同时 Gouder 等<sup>[4]</sup>研究认为, 在温度高于 300 K 时,  $\text{CO}$  与铀表面的相互作用, 会在表面形成铀的含氧碳化物  $\text{UO}_x\text{C}_{1-x}$ , 它是  $\text{UO}$  和  $\text{UC}$  的固体溶液. 此外,  $\text{U}$  与  $\text{CO}$  反应的红外光谱分析结果<sup>[5]</sup>显示了  $\text{CUO}$  分子的存在, 对此我们从理论上探讨了基态  $\text{CUO}(X^3A'')$  分子的分子结构与势能函数<sup>[6]</sup>以及该反应的机理<sup>[7]</sup>. 因此, 研究含氧碳化物  $\text{CUO}$  分子的稳定性很有必要.

## 2. 基本原理

根据 Born-Oppenheimer 近似, 分子运动可分离为核运动和电子运动. 因此, 物质的热力学量可视为是

其核运动和电子运动两部分贡献之和.

### 2.1. 核运动对热力学函数的贡献

用 Gaussian 98 程序计算可以得到气态分子在标准状态下的摩尔内能  $E$ 、摩尔定容热容  $C_V$  和摩尔熵  $S$ , 其中  $C_V$  和  $S$  已计入电子运动部分. 因单个原子和分子的量子力学计算结果可以视为理想气体, 所以存在如下关系式:

$$H = E + PV = E + RT, \quad (1)$$

$$C_p = C_V + R. \quad (2)$$

熵的绝对值是可以测定的, 而焓的绝对值无法确定. 但可以在已知  $H_{298.15}$  (即 298.15 K 时的焓)时, 应用  $C_p-H$  的关系导出任一温度的焓  $H_T$ . 因固体的  $PV$  值较小, 可以近似认为 298.15 K 时, 焓  $H$  与内能  $E$  相等, 即  $H_{298.15} = E_{298.15}$ . 内能  $E$  可以根据运动能态的形式, 即晶体中晶格在作热运动, 由 Debye 能量模型计算晶体的振动能量<sup>[8]</sup>

$$E = 3N \frac{\hbar\nu}{e^{\hbar\nu/k_B T} - 1} + \frac{3}{2} N\hbar\nu, \quad (3)$$

式中  $N$  是阿伏伽德罗常数,  $\hbar$  为普朗克常数,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $\nu$  (单位:  $\text{s}^{-1}$ ) 为谐振频率. 给出固体振子频率  $\nu$  的方法有两种: 其一由 Debye 关系式(4)求得, 其二由固体的熔点  $T_m$  来计算

$$\Theta = \frac{\hbar\nu}{k_B}, \quad (4)$$

\* 国家自然科学基金(批准号: 10076010)资助的课题.

$$\nu = 2.8 \times 10^{12} \sqrt{\frac{T_m}{(mV)^{2/3}}}. \quad (5)$$

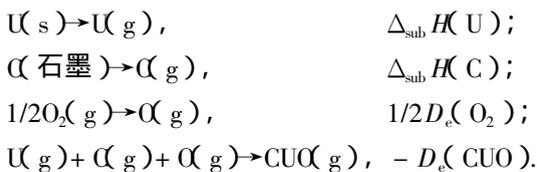
在(4)式中,  $\Theta$  为 Debye 温度.(5)式中  $m$  为摩尔质量(单位: g/mol),  $V$  为摩尔体积(单位:  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ). 由于固体的熔点能准确地测量, 本文采用(5)式来计算石墨和铀的振动频率. 即有, 石墨:  $m = 12.01$ ,  $V = 12.01/2.25$ ,  $T_m = 3947.65$  K, 则  $\nu$  为  $4.396 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , 于是 298.15 K 时石墨的振动能  $E_n(\text{graphite})$  为  $23.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 金属铀:  $m = 238.03$ ,  $V = 238.03/19.05$ ,  $T_m = 1405.4$  K, 则  $\nu$  为  $7.294 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , 于是 298.15 K 时金属铀的振动能  $E_n(\text{U})$  为  $8.270 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 2.2. 电子运动对热力学函数的贡献

原子结合成分子时, 电子能量的变化比较显著, 为了准确计算化学反应的焓变  $\Delta H$  和自由能变  $\Delta G$ , 还需要计入电子能量的变化, 即电子焓变. 电子焓变  $\Delta H_e$  主要用分子的离解能  $D_e$  来计算. 例如  $\text{CUO}(\text{g})$  分子的生成反应为



反应式(6)可以由以下4个反应相加而得到:



所以,  $\text{CUO}(\text{g})$  生成反应式(6)的电子焓变为

$$\begin{aligned} \Delta H_e &= \Delta_{\text{sub}} H(\text{U}) + \Delta_{\text{sub}} H(\text{C}) \\ &+ 1/2D_e(\text{O}_2) - D_e(\text{CUO}), \end{aligned}$$

式中  $\Delta_{\text{sub}} H(\text{U})$ ,  $\Delta_{\text{sub}} H(\text{C})$  分别为  $\text{U}(\text{s})$  和石墨的摩尔升华热, 分别是  $521.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $716.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $D_e(\text{O}_2)$  和  $D_e(\text{CUO})$  分别是  $\text{O}_2$  和  $\text{CUO}(\text{g})$  分子的离解能, 分别为  $499.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $1220.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 由此可求得任意温度下  $\text{CUO}(\text{g})$  分子生成反应的电子焓变  $\Delta H_e = 267.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

综合考虑核运动和电子运动的贡献, 可以得到  $\text{CUO}(\text{g})$  分子生成反应式(6)的总焓变为

$$\Delta_f H^0 = \Delta H_e + \Delta H_n, \quad (7)$$

其中

$$\begin{aligned} \Delta H_e &= \Delta_{\text{sub}} H(\text{U}) + \Delta_{\text{sub}} H(\text{C}) \\ &+ 1/2 D_e(\text{O}_2) - D_e(\text{CUO}), \quad (8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_n &= H(\text{CUO}(\text{g})) - H(\text{graphite}) \\ &- 1/2 H(\text{O}_2) - H(\text{U}(\text{s})). \quad (9) \end{aligned}$$

## 3. 结果及讨论

### 3.1. $\text{CUO}(\text{g})$ 分子的热力学函数计算

使用 U 的 RECP (relativistic effective core potential) 和收缩基集合、C 和 O 的 6-311G\*\* 全电子基函数<sup>[6]</sup> 用 B3LYP 方法计算获得  $\text{CUO}(\text{g})$  和  $\text{O}_2$  的基态分子结构参数, 进一步计算得到的热力学函数分别见表 1 和表 2.

表 1  $\text{CUO}(\text{g})$  在不同温度下的热力学函数

$T/\text{K}$	298.15	373.15	473.15	573.15	673.15	773.15	873.15	973.15	1073.15
$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	50.63	57.06	65.91	75.05	84.43	94.01	103.77	113.68	123.70
$S/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	547.2	570.1	595.1	615.7	633.5	649.0	662.9	675.4	686.9

表 2  $\text{O}_2(\text{g})$  在不同温度下的热力学函数

$T/\text{K}$	298.15	373.15	473.15	573.15	673.15	773.15	873.15	973.15	1073.15
$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	31.83	34.99	39.31	43.82	48.51	53.37	58.36	63.48	68.69
$S/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	407.2	420.4	434.6	446.4	456.6	465.6	473.7	481.0	487.7

### 3.2. $\text{CUO}(\text{g})$ 分子的热力学稳定性

根据(7)(8)和(9)式, 欲求  $\text{CUO}(\text{g})$  分子的  $\Delta_f H^0$  还需知道  $\text{U}(\text{s})$  和  $\alpha(\text{石墨})$  的焓  $H$ , 它们可由(10)式求得.

$$\begin{aligned} H_T - H_{298.15} &= \int_{298.15}^T (a + bT \times 10^{-3} \\ &+ cT^{-2} \times 10^5 + dT^2 \times 10^{-6}) dT, \quad (10) \\ S_T - S_{298.15} &= \int_{298.15}^T \left( \frac{a}{T} + b \times 10^{-3} + cT^{-3} \times 10^5 \right. \end{aligned}$$

$$+ dT \times 10^{-6}) dT, \quad (11)$$

式中,  $a, b, c, d$  为物质的热容温度系数,  $H_{298.15}$  由

$$(3)-(5) \text{ 式计算得到. } U(s): H_{298.15} = E_{298.15} = 8.270 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \alpha(\text{石墨}): H_{298.15} = E_{298.15} = 23.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

从文献[9]中可以查得:  $U(s): S_{298.15} = 50.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\alpha(\text{石墨}): S_{298.15} = 5.74 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

由表3的数据并通过(10)和(11)式计算得到  $U(s)$  和石墨在不同温度下的热力学函数  $H$  和  $S$ , 见表4.

表3  $U(s)$  和  $\alpha(\text{石墨})$  的热容温度系数

物质	适用范围/K	$a$	$b$	$c$	$d$	相变点	
						$\Delta H_{\text{trs}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{\text{trs}}/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$U(\alpha)$	298.15—941	27.393	-3.640	-0.958	27.271		
$U(\beta)$	941—1048	42.928	—	—	—	2.79	2.97
$U(\gamma)$	1048—1405	38.284	—	—	—	4.76	4.54
$\alpha(\text{石墨})$	298.15—1100	0.109	38.940	-1.481	-17.385		

表4  $U(s)$  和  $\alpha(\text{石墨})$  在不同温度下的  $H$  和  $S$

温度/K	$U(\alpha)$		$U(\beta)$		$U(\gamma)$		$\alpha(\text{石墨})$	
	$H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
298.15	8.270	50.29					23.29	5.74
373.15	10.37	53.14					24.02	7.90
473.15	13.42	56.66					25.29	10.90
573.15	16.69	59.94					26.81	13.79
673.15	20.24	63.15					28.53	16.55
773.15	24.12	66.38					30.42	19.15
873.15	28.40	69.69					32.43	21.59
941	31.55	72.00	34.34	74.97				
973.15			35.72	75.60			34.54	23.87
1048			38.93	79.59	43.69	84.13		
1073.15					44.65	85.04	36.70	25.97

由表1、表2和表4给出的数据, 根据(7)–(9)式可求得 298.15 K 时  $\Delta H_n = H(\text{CUO}(g)) - H(U(s)) - H(\text{石墨}) - 1/2H(\text{O}_2) = 50.63 - 8.270 - 23.29 - 31.83/2 = 3.155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= \Delta H_e + \Delta H_n \\ &= 267.4 + 3.155 = 270.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^0 &= S(\text{CUO}(g)) - S(U(s)) \\ &\quad - S(\text{石墨}) - 1/2S(\text{O}_2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= 547.2 - 50.29 - 5.74 - 407.2/2 \\ &= 287.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 \\ &= 270.6 - 298.15 \times 287.6/1000 \\ &= 184.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

同理可求在不同温度下  $\text{CUO}(g)$  的生成焓  $\Delta_r H^0$ 、熵  $\Delta_r S^0$  和 Gibbs 自由能  $\Delta_r G^0$ , 见表5.

表5 不同温度下  $\text{CUO}(g)$  的  $\Delta_r H^0$ 、 $\Delta_r S^0$  和  $\Delta_r G^0$

$T/\text{K}$	298.15	373.15	473.15	573.15	673.15	773.15	873.15	973.15	1073.15
$\Delta_r H^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	270.6	272.6	275.0	277.1	278.8	280.2	281.2	279.1	275.4
$\Delta_r S^0/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	287.6	298.9	310.2	318.8	325.5	330.7	334.8	335.4	332.0
$\Delta_r G^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	184.9	161.1	128.2	94.4	59.7	24.6	-11.1	-47.3	-80.9

由表 5 可看出,随着温度的升高,  $\text{CUO}(\text{g})$  分子的标准生成自由能变  $\Delta_f G^0$  逐渐减小,当温度升至 873.15 K 时,  $\Delta_f G^0$  变为负值;当  $T = 1073.15$  K 时,  $\Delta_f G^0 \leq -60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 说明在高温下,生成反应  $\text{U}(\text{g}) + \alpha(\text{石墨}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CUO}(\text{g})$  能自发进行,从而说明了  $\text{CUO}$  气态分子在一定的高温范围内具有热力学稳定性,这一结果与实验<sup>[5]</sup>事实相符.

对于表 5 中热力学函数的正确性,虽然无实验数据相佐证,但从对  $\text{CO}_2(\text{g})$  生成焓计算的误差仅为 0.37% 可见<sup>[10]</sup>,该方法可近似用于计算一些物质的热力学数据.

## 4. 结 论

根据  $\text{CUO}(\text{g})$  分子在不同温度下所计算的标准生成自由能变,当温度升至 873.15 K 时,  $\Delta_f G^0$  变为负值;当  $T = 1073.15$  K 时,  $\Delta_f G^0 \leq -60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 说明在高温下,生成反应  $\text{U}(\text{g}) + \alpha(\text{石墨}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CUO}(\text{g})$  能自发进行,即  $\text{CUO}$  气态分子在一定的高温范围内具有热力学稳定性,从而在理论上验证了在高温条件下  $\text{CUO}(\text{g})$  分子有可能存在.

- [1] Wang X L, Fu Y B, Xie R S 1998 *Nuclear Techniques* **21** 234 (in Chinese) [汪小琳、傅依备、谢仁寿 1998 核技术 **21** 234]
- [2] Wang X L, Fu Y B, Xie R S 1999 *Atomic Energy Science and Technology* **33** 1 (in Chinese) [汪小琳、傅依备、谢仁寿 1999 原子能科学技术 **33** 1]
- [3] Melean W, Colmenares C A, Smith R L *et al* 1982 *Phys. Rev. B* **105** 196
- [4] Gouder T, Colmenares C A, Naegele J R *et al* 1992 *Surf. Sci.* **264** 354
- [5] Thomas J, Tague J, Andrews L 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 10920
- [6] Xue W D, Wang H Y, Zhu Z H *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2480 (in Chinese) [薛卫东、王红艳、朱正和等 2002 物理学报

**51** 2480]

- [7] Xue W D, Zhu Z H, Ran M *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2503 (in Chinese) [薛卫东、朱正和、冉鸣等 2002 物理学报 **51** 2503]
- [8] Zhu Z H, Liu Y C, Wang H Y *et al* 1998 *Journal of Atomic and Molecular Physics* **15** 435 (in Chinese) [朱正和、刘幼成、王红艳等 1998 原子与分子物理学报 **15** 435]
- [9] Robert C W, Melvin J A. 1992 - 1993 *Handbook of Chemistry and Physics* 73rd ed (Florida :CRC Press) pp12—131
- [10] Xue W D, Zhu Z H, Zou L X *et al* 2002 *Journal of Atomic and Molecular Physics* **19** 24 (in Chinese) [薛卫东、朱正和、邹乐西等 2002 原子与分子物理学报 **19** 24]

## Thermodynamics stability for ground state $\text{CUO}^*$

Xue Wei-Dong<sup>1)</sup> Zhu Zheng-He<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China)

<sup>2)</sup> Atomic and Molecular Physical Institute, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 14 November 2002; revised manuscript received 28 February 2003)

### Abstract

Based on the quantum mechanics, statistical thermodynamics and Debye solid theory, we have successfully calculated thermodynamic functions, energy, entropy and Gibbs functions of  $\text{CUO}(\text{g})$ , indicating that  $\text{CUO}(\text{g})$  is stable, particularly more stable with rising temperature, and also providing the structural parameters of  $\text{CUO}(\text{g})$  which are valuable for reference.

**Keywords:**  $\text{CUO}$ , stability, thermodynamics functions

**PACC:** 0500, 0570C, 3120D, 4460

\* Project supported by the National Natural Science Foundation (Grant No. 10076010).