

Хамидов Ф.А., Бадалов А., Мирсаидов И.У., Баротов А.М.,
Хакёров И.З.

ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ 4f- И 5f-ЭЛЕМЕНТОВ

*Агентство по ядерной и радиационной безопасности Академии
наук РТ*

Между гомологическими рядами соединений лантаноидов и актиноидов при увеличении атомного номера f-элементов наблюдается заметное отличие. Лантаноидам характерно в основном проявление степени окисления (+3), что сохраняется на всем протяжении лантаноидного ряда. Актиноиды способны проявлять различные степени окисления. Актиноиды первой половины ряда могут иметь высокие значения степени окисления, вплоть до (+7), а члены второй половины ряда актиноидов образуют соединения со степенями окисления (+3), (+2), а также (+1) (для менделевия).

Данная работа посвящена получению более полных сведений об энтальпии образования оксидов и комплексных гидридов лантаноидов и оксидов актиноидов, сравнению их и выявлению общей закономерности в изменениях этой характеристики от порядкового номера металлов. Расчет энтальпии образования указанных оксидов лантаноидов и актиноидов произведен полуэмпирическим методом. Расчет произведен корреляционным уравнением:

$$\Delta fH_{298, M_x O_y}^0 = \Delta fH_{298, M_x O_y}^0 + \alpha N_f + \beta S + \gamma'(L_A)(\gamma''(L_B)) \quad (1)$$

где: N_f - число f-электронов, S и L - значения спиновых и орбитальных угловых моментов движения основного состояния ионов лантаноидов и актиноидов. Коэффициенты α , β , γ' и γ'' определяют вклад каждого из составляющих в величину энтальпии образования оксидов. M' - лантаноиды и актиноиды, за исключением $M'' M'''$ - для La и Ac. A - элементы первой подгруппы и B - элементы второй подгруппы лантаноидов и актиноидов.

Рассчитанные нами значения коэффициентов уравнения (1) приведены в табл.1. Значения коэффициентов показывают влияние каждого члена уравнения (1) на величину энтальпии образования оксидов.

Таблица 1

Значения коэффициентов корреляционного уравнения

(1)

Коэффициенты	Оксиды				
	MeO		Me ₂ O ₃		MeO ₂
	Ln	Ac	Ln [5]	Ac	Ac
α	-2.71	-13.93	-5.90	-0.71	-0.71
β	-8.86	-1.29	4.52	22.56	22.56
γ'	-34.5	-9.4	0.25	28.01	30.50
γ''	-36.8	-29.3	-6.07	6.90	79.50

По методу разностей нами оценены энтальпии образования опорных соединений Ac, Cm и Lr, необходимых для расчета полуэмпирическим методом. Расчёт произведён по формуле

$$\Delta(\Delta fH_{298}) = \Delta fH_{(An_2O_3)} - \Delta fH_{(AnO_3)} = 450$$

Для расчета использованы разности энтальпии образования оксидов Th, U и Np.

Эти данные позволили установить закономерности в изменениях энтальпии образования оксидов в зависимости от порядкового номера лантаноидов и актиноидов (рис.1). Как видно из рис.1, эти закономерности имеют идентичный характер с проявлением известного тетрад-эффекта в пределах естественного ряда сходных оксидов лантаноидов и актиноидов.

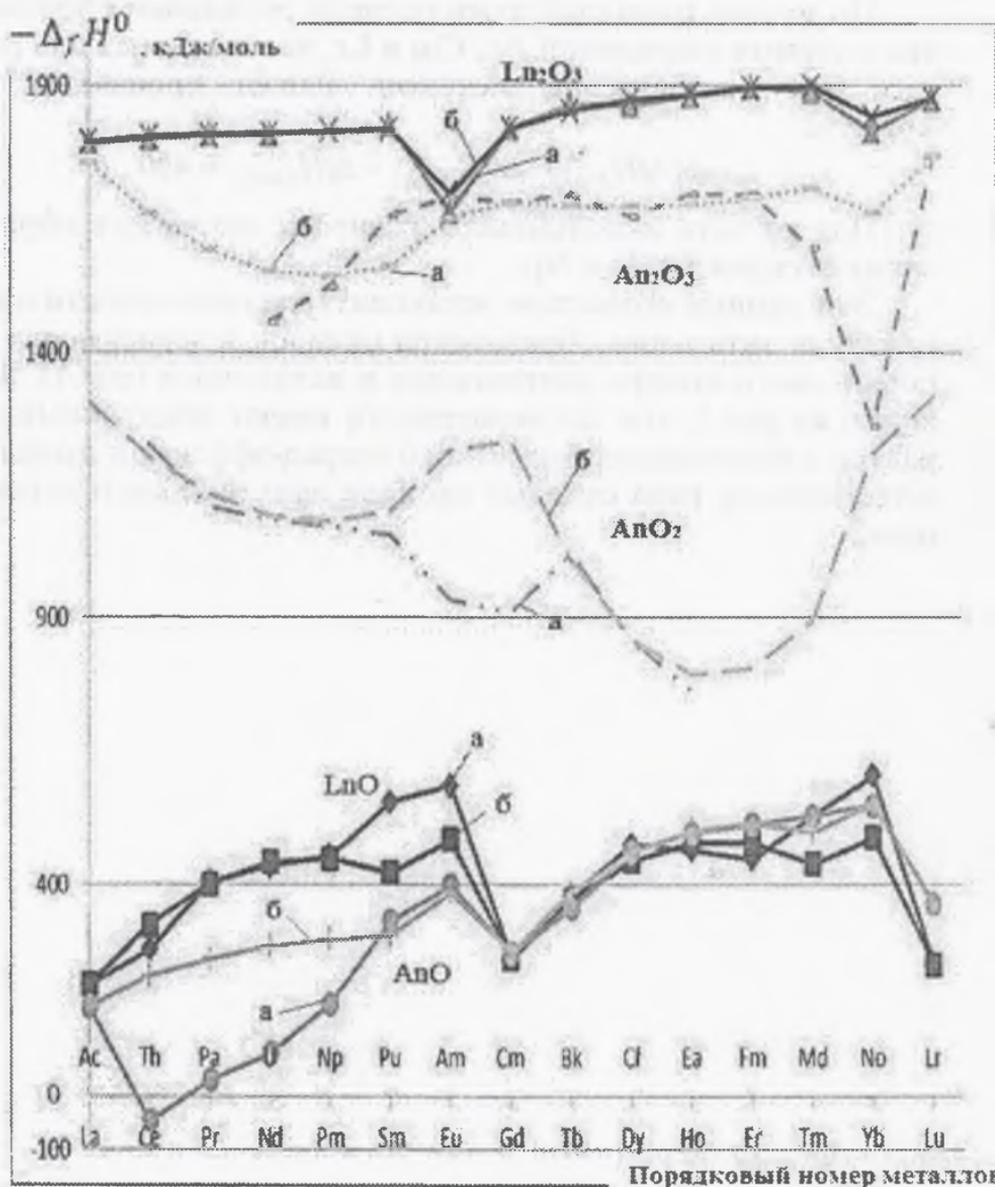


Рис.1. Зависимости энтальпии образования оксидов лантаноидов и актиноидов от порядкового номера металлов (а - литературная, б - расчётная).