

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.11

**АППРОКСИМАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДОГО  
ДИБОРИДА УРАНА МОДЕЛЯМИ CALPHAD ТРЕТЬЕГО ПОКОЛЕНИЯ**

© 2022 г. А. Л. Восков<sup>а,\*</sup><sup>а</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия\*e-mail: [alvoskov@gmail.com](mailto:alvoskov@gmail.com)

Поступила в редакцию 27.12.2021 г.

После доработки 27.12.2021 г.

Принята к публикации 10.01.2022 г.

Получены выражения для энергии Гиббса твердого диборида урана  $UB_2$  для  $T = 0–2300$  К в системе отсчета “standard element reference”. Установлено, что они описывают экспериментальные данные по теплоемкости и теплосодержанию во всем интервале температур единой зависимостью. Показано, что взвешенная сумма функций Эйнштейна без полиномиального вклада приближенно воспроизводит предельное поведение теплоемкости при  $T = 1–5$  К. Также предложена упрощенная зависимость для энергии Гиббса с шестью параметрами, пригодная для использования при  $T = 200–2000$  К.

*Ключевые слова:* диборид урана, теплоемкость, теплосодержание, функции Эйнштейна, энергия Гиббса, энтальпия, CALPHAD

DOI: 10.31857/S0044453722100326

Диборид урана  $UB_2$  представляет интерес как компонент перспективных ядерных топлив, устойчивых к авариям (accident tolerant fuels) [1], и изучение его термодинамических свойств важно как для оптимизации условий их получения, так и для предсказания фазовых и химических равновесий с его участием. Термодинамическая модель двойной системы уран–бор [2] позволяет получить фазовую диаграмму, а также свойства всех существующих в ней бинарных соединений:  $UB_2$ ,  $UB_4$  и  $UB_{12}$ . Она относится к моделям CALPHAD второго поколения, т.е. пригодна только для  $T \geq 298.15$  К и основана на полиномиальных функциях. Возможная альтернатива – модели CALPHAD третьего поколения, впервые предложенные в 1995 г. [3]. В них для аппроксимации изобарной теплоемкости  $C_p$  используются функции Эйнштейна или Дебая, что обеспечивает их применимость вплоть до 0 К и возможность экстраполяции в области как низких, так и высоких температур. В дальнейшем Ворониным и Куценком [4] и Якобсом и др. [5] было независимо предложено использовать взвешенную сумму нескольких функций Эйнштейна, что позволило достичь высокой точности аппроксимации теплоемкости сложных веществ в широком интервале температур. Впоследствии эта модель была дополнена полиномиальной частью в [6] и использовалась для аппроксимации теплоемкостей графита и алмаза.

Для твердого диборида урана  $UB_2$  имеются экспериментальные данные по изобарной теплоемкости  $C_p$  [7] и теплосодержанию  $H_T - H_{298.15}$  [8, 9], покрывающие температурный интервал 1.1–2300 К. Их краткий перечень представлен в табл. 1. Все они были получены для образцов состава  $UB_{1.979}$ . Для перехода к термодинамическим функциям стехиометрического  $UB_2$  использовался множитель  $3/2.979 \approx 1.007$ , предложенный авторами [7]. В этой же работе были рекомендованные следующие значения термодинамических функций  $UB_2$  при  $T = 298.15$  К, полученные из экспериментальных данных по теплоемкости:  $S_{298.15}^\circ = 55.51 \pm 0.11$  Дж/(моль К),  $H_{298.15}^\circ - H_0^\circ = 8880 \pm 17$  Дж/моль,  $C_{p,298.15}^\circ = 55.76 \pm 0.11$  Дж/(моль К).

Энтальпия образования диборида урана  $\Delta_f H_{298.15}^\circ(UB_2) = -164.43 \pm 17$  кДж/моль ( $-39.3 \pm 4.0$  ккал/моль) [7] была получена сжиганием образца  $UB_2$  в калориметрической бомбе в атмосфере фтора с использованием литературных данных по энтальпиям образования  $UF_6$  и  $VF_3$ .

Помимо экспериментальных данных приводится также температурная зависимость энергии Гиббса для  $UB_2$  для  $T = 298.15–2300$  К [2] в системе отсчета “standard element reference”. Она вы-

**Таблица 1.** Имеющиеся экспериментальные данные по теплоемкостям и теплосодержаниям  $UB_2$

$T, K$	Тип данных	Число точек	Метод измерения	Источник
1.1–20.6	$C_p$	41	изопериболическая калориметрия	[7]
7.4–348	$C_p$	55	адиабатическая калориметрия	[7]
579–1486	$H_T - H_{298.15}$	18	дроп-калориметрия	[8]*
1303–2300	$H_T - H_{298.15}$	11	дроп-калориметрия	[9]*

\* Экспериментальные данные по теплосодержанию  $H_T - H_{298.15}$ , пересчитанные на стехиометрический состав  $UB_2$ , были взяты из [2].

глядит следующим образом, формулы даны в пересчете на  $U_{1/3}B_{2/3}$ :

$$G(T) - H_{SER}, \text{ Дж/моль} = -63972.50 + 137.55038T - 22.286574T \ln T - 5.157738 \times 10^{-3}T^2 + 0.39417 \times 10^{-6}T^3 + 310100/T \quad (298.15 \text{ K} < T < 1600 \text{ K}), \quad (1)$$

$$G(T) - H_{SER}, \text{ Дж/моль} = -344980.46 + 2063.58552T - 283.582964T \ln T + 106.066517 \times 10^{-3}T^2 - 8.73248 \times 10^{-6}T^3 + 58632007/T \quad (1600 \text{ K} < T < 2300 \text{ K}), \quad (2)$$

где  $H_{SER}$  – уровень отсчета, т.е. энтальпия образования простых веществ (стабильные аллотропные модификации) при  $T = 298.15 \text{ K}$  и  $p = 1 \text{ бар}$ . Обобщенное выражение  $G_T - H_{SER}$  для индивидуального соединения выглядит следующим образом:

$$G_T - H_{SER} = (H_T - H_{298.15} + \Delta_f H_{298.15}^\circ) - TS_T, \quad (3)$$

где  $\Delta_f H_{298.15}^\circ$  – стандартная энтальпия образования соединения. Для  $UB_2$  использовалось ее значение, полученное в [7] (см. выше). Недостатки этой полиномиальной модели – использование двух разных зависимостей для  $T = 298.15–1600 \text{ K}$  и  $T > 1600 \text{ K}$ , а также непригодность для расчета  $C_p$  при  $T < 298.15 \text{ K}$ . Значение энтропии  $S_{298.15}^\circ = 54.525 \text{ Дж/(моль K)}$  использовалось в готовом виде (т.е. оно не может быть получено из полиномиальной зависимости  $C_p(T)$ ).

В литературе не описаны термодинамические модели, позволяющие рассчитывать изобарную теплоемкость  $UB_2$  при  $T = 0–298.15 \text{ K}$ . Авторы [7] предложили следующую аппроксимацию низкотемпературной  $C_p$  для  $T < 4.2 \text{ K}$ :

$$C_p, \text{ мДж/(моль K)} = (9.40 \pm 0.01)T + (3.18 \pm 0.14) \times 10^{-2}T^3. \quad (4)$$

В этой же работе была предложена аппроксимация аномалии теплоемкости твердого  $UB_2$  при  $T = 40–100 \text{ K}$  двухуровневой моделью Шоттки.

К сожалению, эти две модели не перекрывают весь температурный интервал  $0–298.15 \text{ K}$  и не могут использоваться для расчета  $S_{298.15}^\circ$ . Хотя в [7] для этих целей экспериментальные теплоемкости аппроксимировались полиномиальными зависимостями, сами зависимости не приводятся.

Цель данной работы – получение температурных зависимостей энергии Гиббса твердого диборида урана  $UB_2$ , основанных на моделях CALPH-AD третьего поколения и имеющихся экспериментальных данных по изобарной теплоемкости, теплосодержанию и энтальпии образования.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

В данной работе экспериментальные данные по теплоемкости и теплосодержанию аппроксимировались моделью, включающей в себя взвешенную суммой функций Эйнштейна и полиномиальный вклад:

$$C_p(T, \bar{\alpha}, \bar{\theta}, a_1, a_2) = \sum_{i=1}^m \alpha_i C_E \left( \frac{\theta_i}{T} \right) + Ra_1 \left( \frac{T}{T_0} \right) + Ra_2 \left( \frac{T}{T_0} \right)^4, \quad (5)$$

$$\frac{C_E(x)}{R} = \frac{3x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad (6)$$

где  $T_0 = 298.15 \text{ K}$ ,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $m$  – число функций Эйнштейна,  $\alpha_i$ ,  $\theta_i$ ,  $a_1$  и  $a_2$  – параметры модели. Эта модель предложена авторами [6] и получена добавлением полиномиальной части к модели изобарной теплоемкости на основе взвешенной суммы функций Эйнштейна, предложенной Ворониным и Куценком [4]. Полиномиальная часть уравнения (5) отличается от используемого в [6] выражения  $AT + BT^4$  безразмерностью коэффициентов  $a_1$  и  $a_2$ .

Выражения для энтропии и теплосодержания могут быть получены интегрированием уравнения (6) и выглядят следующим образом:

$$S(T, \bar{\alpha}, \bar{\theta}, a_1, a_2) = \sum_{i=1}^m \alpha_i S_E \left( \frac{\theta_i}{T} \right) + Ra_1 \left( \frac{T}{T_0} \right) + \frac{Ra_2}{4} \left( \frac{T}{T_0} \right)^4, \quad (7)$$

$$\frac{S_E(x)}{R} = 3 \left( \frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \right), \quad (8)$$

$$H(T, \bar{\alpha}, \bar{\theta}, a_1, a_2) - H_0 = \sum_{i=1}^m \alpha_i H_E \left( \frac{\theta_i}{T} \right) + RT \left( \frac{a_1}{2} \left( \frac{T}{T_0} \right) + \frac{a_2}{5} \left( \frac{T}{T_0} \right)^4 \right), \quad (9)$$

$$\frac{H_E(x)}{RT} = \frac{3x}{e^x - 1}. \quad (10)$$

Подстановкой уравнений (7)–(10) в уравнение (3) можно получить выражение для энергии Гиббса в системе отсчета “standard element reference”:

$$G(T, \bar{\alpha}, \bar{\theta}, a_1, a_2) - H_{SER} = \Delta_f H_{298.15}^\circ - (H_{298.15} - H_0) + \sum_{i=1}^m \alpha_i G_E \left( \frac{\theta_i}{T} \right) - RT \left( \frac{a_1}{2} \left( \frac{T}{T_0} \right) + \frac{a_2}{20} \left( \frac{T}{T_0} \right)^4 \right), \quad (11)$$

$$\frac{G_E(x)}{RT} = \frac{H_E(x)}{RT} - \frac{S_E(x)}{R} = 3 \ln(1 - e^{-x}). \quad (12)$$

Для аппроксимации экспериментальных данных использовались четыре варианта описанной выше модели.

1. Модель без полиномиальной части (т.е. в уравнениях (5), (7), (9) и (11)  $a_1 = a_2 = 0$ ), параметры которой были получены с использованием всех экспериментальных данных из табл. 1. Далее будет обозначаться как Ein.

2. Модель EinLT без полиномиальной части, при оптимизации ее параметров использовались только данные из интервала  $T = 0$ –1486 К.

3. Модель EinPoly с полиномиальной частью (т.е.  $a_1 \neq 0$  и  $a_2 \neq 0$ ), основанная на тех же данных, что и модель Ein.

4. Упрощенная модель с двумя функциями Эйнштейна и полиномиальной частью (Ein2), основанная на данных при  $T = 200$ –2300 К, а также на полученных из модели Ein значениях  $S_{298.15}^\circ$  и  $H_{298.15}^\circ - H_0^\circ$ .

Значения параметров моделей оптимизировались нелинейным методом наименьших квадратов, реализованным в программе *SrFit* [10]. Для первых трех моделей использовалась целевая функция, основанная на взвешенной сумме квадратов относительных отклонений:

$$RSS = \sum_{k=1}^{n_C} \omega_{C,k}^2 \left( \frac{C_p^{\text{calc}}(T_k) - C_p^{\text{expt}}}{C_p^{\text{expt}}} \right)^2 + \sum_{k=1}^{n_H} \omega_{H,k}^2 \left( \frac{\Delta H_k^{\text{calc}}(T_k) - \Delta H_k^{\text{expt}}}{\Delta H_k^{\text{expt}}} \right)^2, \quad (13)$$

где индексы calc и expt относятся к расчетным и экспериментальным значениям,  $\omega_C$  и  $\omega_H$  – статистические веса для изобарных теплоемкостей и теплосодержаний соответственно,  $\omega_C = 1$  для  $T \geq 5$  К и  $\omega_C = 0.25$  для  $T < 5$  К. В случае же  $\omega_H$  во всех моделях, кроме Ein2, использовались единичные статистические веса  $\omega_H = 1$ , а в модели Ein2 –  $\omega_H = 1$  и  $\omega_H = 0.1$  для точек из [8] ( $T = 479$ –1486 К) и [9] ( $T = 1303$ –2300 К) соответственно. Для упрощенной модели Ein2 с двумя функциями Эйнштейна и полиномиальной частью использовались экспериментальные данные исключительно для  $T > 100$  К. Воспроизводимость значений  $S_{298.15}^\circ$  и  $H_{298.15}^\circ - H_0^\circ$  обеспечивалась введением в целевую функцию двух дополнительных слагаемых, т.е. использованием новой целевой функции  $RSS_2$ :

$$RSS_2 = RSS + 10^4 \left( \frac{S_{298.15}^{\circ, \text{calc}} - S_{298.15}^{\circ, \text{ref}}}{S_{298.15}^{\circ, \text{ref}}} \right)^2 + 10^4 \left( \frac{\Delta H^{\circ, \text{calc}} - \Delta H^{\circ, \text{ref}}}{\Delta H^{\circ, \text{ref}}} \right)^2, \quad (14)$$

где  $RSS$  – описываемая уравнением (13) целевая функция, а надстрочные индексы calc и ref относятся к величинам, полученным из моделей Ein2 и Ein соответственно. Также при оптимизации параметров модели Ein2 использовалось дополнительное условие  $\sum_i \alpha_i = N_{\text{atoms}} = 3$ , реализованное в программе *SrFit* путем следующей замены переменных:

$$\begin{cases} \alpha_1 = (1 - \xi_1) N_{\text{atoms}}, \\ \alpha_2 = \xi_1 N_{\text{atoms}}, \end{cases} \quad (15)$$

где  $\xi_1 \in [0; 1]$  – оптимизируемый параметр, а  $N_{\text{atoms}} = 3$ .

Для оценки точности аппроксимации экспериментальных данных использовались две величины: стандартное отклонение и нормированное

**Таблица 2.** Оптимизированные параметры моделей  $\alpha_i$ ,  $\theta_i$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  для взвешенной суммы функций Эйнштейна с полиномиальным термом и без него (см. уравнения (5), (7), (9), (11))

Параметр	Модель		
	Ein	EinLT	EinPoly
$\alpha_1$	248.427 ± 460	0.753366 ± 0.080	1.36636 ± 0.33
$\theta_1$ , К	20583.0 ± 4800	2566.79 ± 360	1054.84 ± 86
$\alpha_2$	0.748971 ± 0.081	1.98150 ± 0.094	0.918373 ± 0.33
$\theta_2$ , К	2525.86 ± 360	865.288 ± 45	622.662 ± 64
$\alpha_3$	1.98367 ± 0.092	0.295821 ± 0.12	0.903728 ± 0.0099
$\theta_3$ , К	861.749 ± 46	411.299 ± 93	179.195 ± 2.1
$\alpha_4$	0.287805 ± 0.11	0.900898 ± 0.027	0.0695765 ± 0.012
$\theta_4$ , К	405.253 ± 96	175.593 ± 2.2	98.1887 ± 4.2
$10^3\alpha_5$	899.380 ± 29	61.9041 ± 11	2.42919 ± 0.40
$\theta_5$ , К	175.441 ± 3.4	90.8470 ± 4.8	34.2918 ± 2.2
$10^3\alpha_6$	61.4672 ± 12	5.8325 ± 0.58	0
$\theta_6$ , К	90.6821 ± 5.1	33.0569 ± 2.8	0
$10^3\alpha_7$	5.8178 ± 0.60	1.5352 ± 0.24	0
$\theta_7$ , К	33.0007 ± 2.9	11.846 ± 1.6	0
$10^3\alpha_8$	1.5315 ± 0.25	0.74844 ± 0.11	0
$\theta_8$ , К	11.8263 ± 1.6	3.0199 ± 0.43	0
$10^3\alpha_9$	0.74745 ± 0.11	0	0
$\theta_9$ , К	3.01636 ± 0.45	0	0
$a_1$	0	0	0.345204 ± 0.0035
$a_2$	0	0	$(9.1395 \pm 1.3) \times 10^{-4}$
$\sum_i \alpha_i$	252.4	4.002	3.260

абсолютное медианное отклонение. Они рассчитываются следующим образом для абсолютных и относительных отклонений:

$$s(\delta Y) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i^{\text{calc}} - Y_i^{\text{expt}})^2}{n}}; \tag{16}$$

$$s(\epsilon Y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n n^{-1} \left( \frac{Y_i^{\text{calc}} - Y_i^{\text{expt}}}{Y_i^{\text{expt}}} \right)^2};$$

$$s_{\text{MAD}}(\delta Y) = \frac{\text{median} |Y_i^{\text{calc}} - Y_i^{\text{expt}}|}{\Phi^{-1}(0.75)}; \tag{17}$$

$$s_{\text{MAD}}(\epsilon Y) = \frac{\text{median} \left| \frac{Y_i^{\text{calc}} - Y_i^{\text{expt}}}{Y_i^{\text{expt}}} \right|}{\Phi^{-1}(0.75)},$$

где  $Y$  – изобарная теплоемкость  $C_p$  или теплосодержание  $H_T - H_{298.15}$ ,  $\Phi^{-1}(x)$  – обратная инте-

гральная функция распределения для стандартного нормального распределения,  $1/\Phi^{-1}(0.75) \approx 1.483$ . Более подробное описание этих оценок точностью аппроксимации, в т.ч. обоснование использования нормирующего множителя 1.483, даны в одной из предыдущих публикаций по использованию программы CrFit для составления баз данных [11].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные наборы параметров для уравнений (5)–(12) представлены в табл. 2. Для упрощенной модели Ein2 были получены следующие значения параметров:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 1.96081, & \alpha_2 &= 1.03919, \\ \theta_1/\text{К} &= 855.158, & \theta_2/\text{К} &= 181.689, \\ a_1 &= 0.609182, & a_2 &= 1.88976 \times 10^{-5}. \end{aligned} \tag{18}$$

**Таблица 3.** Точность аппроксимации экспериментальных данных по теплоемкости из [7] (см. табл. 1) разными моделями

Модель	$T$ , К	$100s(\epsilon C_p)$	$100s_{\text{MAD}}(\epsilon C_p)$	$s(\delta C_p)$ , Дж/(моль К)	$s_{\text{MAD}}(\delta C_p)$ , Дж/(моль К)
Ein	1.1–20.6	0.56	0.76	$8.8 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-4}$
	7.4–348	0.58	0.28	0.079	0.031
EinLT	1.1–20.6	0.56	0.78	$8.9 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-4}$
	7.4–348	0.58	0.28	0.078	0.032
EinPoly	1.1–20.6	0.78	1.0	$8.9 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-4}$
	7.4–348	0.58	0.23	0.048	0.037
Ein2	200–348	0.23	0.28	0.11	0.15
Poly	298–348	1.1	1.1	0.63	0.65

**Таблица 4.** Точность аппроксимации экспериментальных данных по теплосодержанию из [8, 9] (см. табл. 1) разными моделями

Модель	$T$ , К	$100s(\epsilon \Delta H)$	$100s_{\text{MAD}}(\epsilon \Delta H)$	$s(\delta \Delta H)$ , кДж/моль	$s_{\text{MAD}}(\delta \Delta H)$ , кДж/моль
Ein	579–1486	0.22	0.23	0.13	0.15
	1303–2300	0.42	0.55	0.51	0.64
EinLT	579–1486	0.22	0.23	0.14	0.13
	1303–2300	3.6	1.0	6.5	1.1
EinPoly	579–1486	0.40	0.50	0.24	0.29
	1303–2300	0.94	0.91	1.4	1.2
Ein2	579–1486	0.29	0.27	0.16	0.16
	1303–2300	1.5	0.82	2.7	1.2
Poly	579–1486	0.26	0.17	0.087	0.12
	1303–2300	0.57	0.27	0.72	0.39

В табл. 3 и 4 приведена точность аппроксимации экспериментальных данных по изобарной теплоемкости [7] и теплосодержанию [8, 9] различными термодинамическими моделями: как полученными в данной работе, так и взятой из [1]. В случае данных [7] два температурных диапазона соответствуют выборкам, полученных методами изопериболической и адиабатической калориметрии (см. табл. 1).

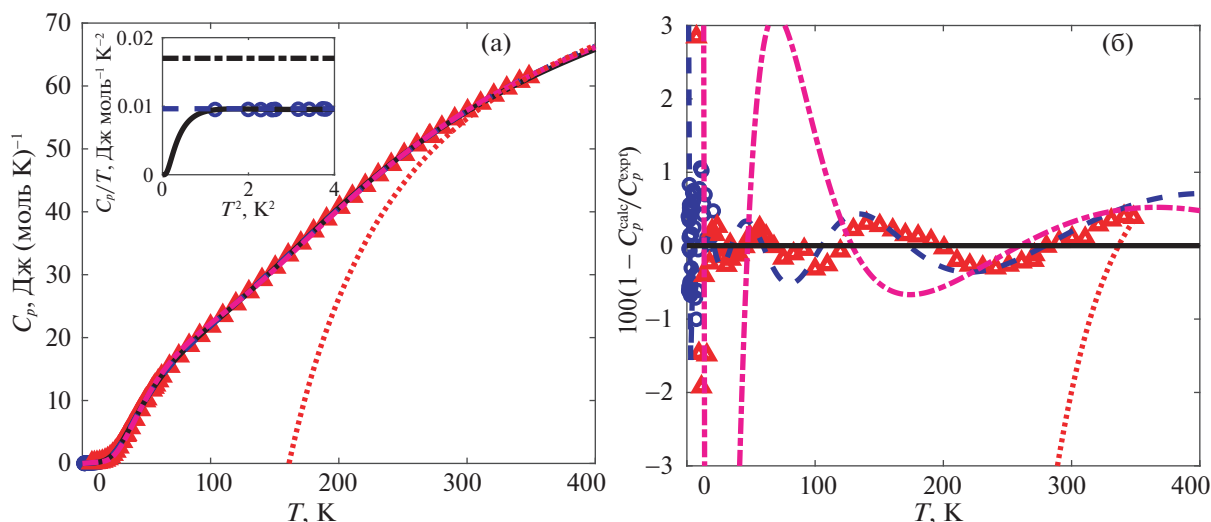
На рис. 1 и 2 показаны результаты аппроксимации экспериментальных данных по изобарной теплоемкости и теплосодержанию. Температурные зависимости  $C_p$  и  $H_T - H_{298.15}$  изображены на рис. 1а и 2а, а соответствующие им диаграммы рассеяния – на рис. 1б и 2б.

Все исходные данные и полученные параметры моделей в виде файлов для программы CpFit, а также программы на языке GNU Octave для построения графиков и таблиц, доступны как Mendeley Data Set, см. <https://doi.org/10.17632/3vkrpz6nfff.1>

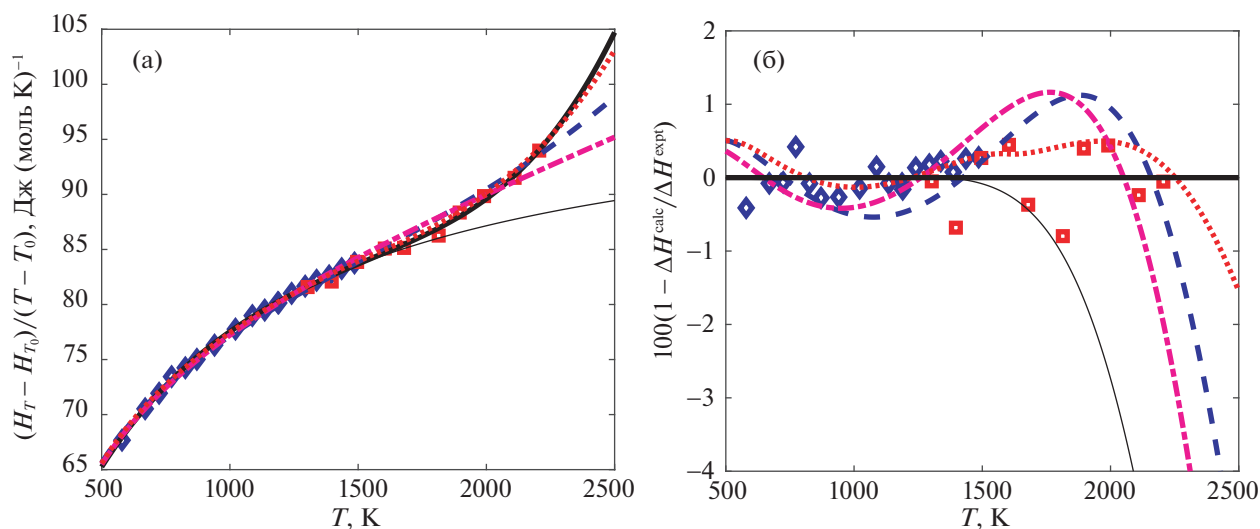
Из полученных в данной работе моделей наиболее точной оказалась модель Ein с 9 функциями

Эйнштейна и без полиномиальной части с 18 оптимизируемыми параметрами, причем в ней  $\sum_i \alpha_i \gg N_{\text{atoms}} = 3$ . Это связано с тем, что без полинома разность  $C_p - C_V$ , ангармонизм колебаний решетки и рост  $C_p$  перед плавлением аппроксимируются функциями Эйнштейна со значениями  $\alpha_i$  и  $\theta_i$ , не имеющими явного физического смысла. Подобное уже наблюдалось ранее для диоксида урана  $\text{UO}_2$  [10].

Добавление полиномиальной части в модель EinPoly позволило добиться приближенного выполнения условия  $\sum_i \alpha_i \approx N_{\text{atoms}}$  для  $\text{UB}_2$ , а также уменьшить число функций Эйнштейна до 5 (а количество параметров модели – до 12, см. табл. 2). Оно также улучшает предельное поведение модели при  $T < 1$  К (см. рис. 1а). При этом у моделей Ein и EinPoly сопоставимая точность во всем температурном интервале  $T = 1-2300$  К, а различия при  $T < 1$  К не оказывают значимого влияния на значения  $S_{298.15}^{\circ}$  и  $H_T - H_{298.15}$ . В случае модели



**Рис. 1.** Результаты аппроксимации экспериментальных значений изобарной теплоемкости  $UB_2$ : а – зависимости  $C_p$  от  $T$ ; б – зависимости относительных отклонений  $\epsilon C_p = 100(C_p^{calc} - C_p^{expt})/C_p^{expt}$  от  $T$ . Линии: сплошная, штрих, штрих-пунктир и пунктир – модели Ein, EinPoly, Ein2 и Poly соответственно. Точки – экспериментальные значения  $C_p$  из [7]: круги – изопериболическая калориметрия, треугольники – адиабатическая калориметрия.



**Рис. 2.** Результаты аппроксимации экспериментальных значений теплосодержания  $UB_2$ : а – зависимость  $\Delta H = (H_T - H_{T_0})/(T - T_0)$  от  $T$ ,  $T_0 = 298.15$  К; б – зависимость относительных отклонений  $\epsilon \Delta H = 100(\Delta H^{expt} - \Delta H^{calc})/\Delta H^{expt}$  от  $T$ . Линии: толстая сплошная, тонкая сплошная, штрих, штрих-пунктир и пунктир – модели Ein, EinLT, EinPoly, Ein2 и Poly соответственно. Точки – полученные дроп-калориметрией экспериментальные данные: ромбы – из [8], квадраты – из [9].

EinLT приближенное выполнение условия  $\sum_i \alpha_i \approx N_{atoms} = 3$  было достигнуто иначе, а именно исключением данных по теплосодержанию с  $T > 1486$  К. Это позволило уменьшить количество функций Эйнштейна до 8 (а число параметров – до 16) и привело к снижению точности аппроксимации экспериментальных значений  $H_T - H_{298.15}$  из [8] ( $T = 1303-2300$  К).

Полученные в данной работе модели Ein, EinLT и EinPoly описывают теплоемкость  $UB_2$  точнее, чем имеющаяся в литературе полиномиальная модель [2], и не уступают ей в точности аппроксимации теплосодержаний, но при этом первые две требуют больше оптимизируемых параметров. Полиномиальная модель из [2] включает всего 12 параметров: по 6 на каждый температурный интервал (см. уравнения (1), (2)). Для

**Таблица 5.** Термодинамические функции диборида урана  $UB_2$ , рассчитанные на основе модели Ein (см. уравнения (5), (7), (9), (11) и их параметры в табл. 2)

$T$ , К	$C_p$ , Дж/(моль К)	$S$ , Дж/(моль К)	$H - H_0$ , Дж/моль	$G - H_{SER}$ , Дж/моль
1	$9.2 \times 10^{-3}$	$3.8 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-3}$	-173315
5	0.051	0.043	0.12	-173315
10	0.13	0.10	0.56	-173316
20	0.79	0.33	4.16	-173317
50	10.30	4.32	157.13	-173374
100	21.89	15.47	994.40	-173867
150	31.03	26.04	2313.5	-174907
200	40.62	36.29	4106.3	-176466
250	49.10	46.29	6355.8	-178532
298.15	$55.72 \pm 0.16$	$55.53 \pm 0.10$	$8885.1 \pm 17$	-180985
300	55.94	55.87	8988.4	-181089
350	61.40	64.92	11926.9	-184111
400	65.83	73.42	15111.3	-187571
500	72.68	88.89	22055.4	-195703
600	77.77	102.6	29589.6	-205291
700	81.67	114.9	37569.9	-216177
800	84.71	126.0	45895.1	-228232
900	87.09	136.1	54489.7	-241347
1000	88.99	145.4	63297.2	-255431
1100	90.52	154.0	72274.8	-270405
1200	91.79	161.9	81391.8	-286204
1300	92.94	169.3	90628.6	-302768
1400	94.11	176.2	99979.9	-320047
1500	95.53	182.8	109459	-337999
1600	97.48	189.0	119103	-356589
1700	100.3	195.0	128985	-375788
1800	104.5	200.8	139214	-395579
1900	110.5	206.6	149945	-415951
2000	118.7	212.5	161380	-436905
2100	129.7	218.5	173772	-458454
2200	143.8	224.9	187417	-480621
2300	161.6	231.6	202657	-503443

проверки возможности уменьшить их число в данной работе была построена упрощенная модель Ein2 с шестью параметрами, включающая две функции Эйнштейна и полиномиальную часть. Ее точность сопоставима с моделями Ein, EinLT и EinPoly при  $T = 200\text{--}2000$  К при меньшем

числе параметров. При выходе за этот диапазон ее точность ощутимо ухудшается (см. рис. 1, 2), но выдаваемые ей значения остаются физически корректными.

Табулированные значения термодинамических функций твердого диборида урана  $UB_2$  для

$T = 1\text{--}2300$  К приведены в табл. 5. Они рассчитаны с помощью модели Eip, т.е. модели на основе взвешенной функции Эйнштейна без полиномиальной части, так как она оказалась точнее остальных, в том числе описанной в [2] полиномиальной модели. Значения  $C_{p,298.15}^{\circ}$ ,  $S_{298.15}^{\circ}$  и  $H_T - H_{298.15}$ , полученные из всех четырех построенных в данной работе моделей, совпадают в пределах их доверительных интервалов. Они также согласуются с данными [7].

Таким образом, термодинамические модели на основе взвешенной суммы функций Эйнштейна позволяют аппроксимировать экспериментальные данные по теплоемкости и теплосодержанию твердого диборида урана во всем интервале температур (1–2300 К). Добавление полиномиальной части вида  $AT + BT^4$  в зависимость  $C_p(T)$  не повышает точность аппроксимации, но уменьшает число параметров модели, позволяет добиться приблизительного выполнения соотношения  $\sum_{i=1}^m \alpha_i = N_{\text{atoms}}$ , а также улучшает предельное поведение функции  $C_p(T)$  при  $T \rightarrow 0$  К. Упрощенная термодинамическая модель с двумя функциями Эйнштейна и полиномиальной частью пригодна для использования при  $T = 200\text{--}2000$  К, дает физически корректные значения теплоемкости при экстраполяции в области высоких и низких температур, а также точные значения  $C_{p,298.15}^{\circ}$ ,  $S_{298.15}^{\circ}$  и  $H_T - H_{298.15}$ . Ее преимущества по сравнению с полиномиальной моделью авторов [2] – в 2 раза меньше параметров, отсутствие кусочно заданных функций, а также физически корректное поведение при экстраполяции в область низких температур.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-03-00575) и частично в рамках темы “Химическая термодинамика” (121031300039-1).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turner J., Middleburgh S., Abram T. // J. Nucl. Mater. 2020. V. 529. ID 151891. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151891>
2. Chevalier P.Y., Fischer E. // J. Nucl. Mater. 2001. V. 288. № 2. P. 100. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00713-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00713-3)
3. Chase M.W., Ansara I., Dinsdale A. et al. // Calphad. 1995. V. 19. № 4. P. 437. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(96\)00002-8](https://doi.org/10.1016/0364-5916(96)00002-8)
4. Voronin G.F., Kutsenok I.B. // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. № 7. P. 2083. <https://doi.org/10.1021/je400316m>
5. Jacobs M.H.G., Schmid-Fetzer R., van den Berg A.P. // Phys. Chem. Minerals. 2013. V. 40. № 3. P. 207. <https://doi.org/10.1007/s00269-012-0562-4>
6. Bigdeli S., Chen Q., Selleby M. // J. Phase Equilib. Diffus. 2018. V. 39. № 6. P. 832. <https://doi.org/10.1007/s11669-018-0679-3>
7. Flotow H.E., Osborne D.W., O'Hare P.A.G. et al. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 2. P. 583. <https://doi.org/10.1063/1.1672038>
8. Fredrickson D.R., Barnes R.D., Chasanov M.G. et al. // High Temp. Sci. 1969. V. 1. P. 373.
9. Fredrickson D.R., Barnes R.D., Chasanov M.G. // High Temp. Sci. 1970. V. 2. P. 299.
10. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // Calphad. 2018. V. 61. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
11. Voskov A.L., Voronin G.F., Kutsenok I.B., Kozin N.Yu. // Calphad. 2019. V. 66. ID 101623. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.04.008>