

元素铀的热力学性质

朱锡熊

本文是关于元素铀的热力学性质的调查研究总结。内容包括有：1. 固态铀的低温 ($< 273^\circ\text{K}$) 热力学函数；2. 固态铀的高温 ($> 273^\circ\text{K}$) 热力学函数；3. 气态、液态铀的热力学函数；4. 铀的固态相变温度和相变热，熔化温度和熔化热；5. 铀的蒸气压和蒸发(升华)热；6. 单元系铀的热力学相图。

本文总结和评述了迄今所发表的有关结果和数据，讨论了它们的精确度。基于最可信的数据，对各热力学数据作了重新统一的整理，并补充了一部分计算以求基本上的完整性。

根据整理计算所得数据，讨论了铀的热力学性质的一些特征，绘制了单元系铀的自由能函数曲线和热力学相图。

对于元素铀的各项热力学性质，近十几年来陆续积累了一批有较高精确度的基本的实验数据。现在，已有可能通过整理和计算给出一幅基本上完整的热力学性质的图象，作出单元系铀的热力学相图。在评述迄今所发表的各项研究结果的基础上，对铀的各热力学性质作出统一的整理，并勾画出单元系铀的热力学相图，这就是本文的主要目的。

过去，也曾有不同作者总结过铀的各项热力学性质。卡茨(Katz)、拉宾诺维奇(Rabinowitch)^[1]曾对1951年以前的各项研究结果作过评述和总结。虽然总结得很全面，但是原始数据不足和精确度不高，今天看来已不能满足要求了。斯塔耳(Stull)、辛克(Sinke)^[2]和凯利(Kalley)^[3]等人曾对铀的热力学函数作过总结，但是都不够全面，并且还包含有部分的混乱。

在本文中，我们将进行一次较全面的、特别是关于新近发表的研究结果的总结。总结的范围包括：1. 固态铀的低温 ($< 273^\circ\text{K}$) 热力学函数；2. 固态铀的高温 ($> 273^\circ\text{K}$) 热力学函数；3. 气态、液态铀的热力学函数；4. 铀的固态相变温度和相变热，熔化温度和熔化热；5. 铀的蒸气压和蒸发(升华)热；6. 单元系铀的热力学相图。

一、固态铀的低温 ($< 273^\circ\text{K}$) 热力学函数

1. 文献评述

对于固态铀的低温 ($< 273^\circ\text{K}$) 热力学函数，通常都用比热量热计^[4]先测定不同温度下的比热，然后再由比热的温度曲线求算各热力学函数。

琼斯(Jones)、戈登(Gordon)、郎(Long)^[5]和弗娄透(Flotow)、劳尔(Lohr)^[6]等人曾系统测定过固态铀的低温 ($< 273^\circ\text{K}$) 比热。斯米思(Smith)、沃耳卡特(Walcatt)^[7]和克劳修斯(Clausius)、皮斯贝庚(Piasbergen)^[8]等人曾局部测定过固态铀在某一低温区间的比热。

琼斯等人曾对纯度为99.71%的铀测定了15—300°K温度区间的定压比热。根据实验数据，作者们计算了：1. 铀在15—300°K区间每隔10°的定压比热；2. 根据能斯脱(Nernst)经验公式求算了铀在同一区间的定容比热；3. 估算出铀的德拜温度： $\Theta = 162^\circ\text{K}$ ；4. 根据德拜 T^3 律外推，估算了铀在15°K的熵： $S_{15^\circ\text{K}} = 0.12$ 卡/°K·克原子。

因为新近美国国立阿贡实验室制成了高纯度铀(杂质含量不超过0.01%)，弗娄透等人于1960年重新进行了这一工作。测定了铀在5—350°K温度区间的定压比热。根据实验数据，

作者們求算了：1. 鈾在 5—350°K 區間每隔 10° 的定壓比熱；2. 鈾在同一溫度區間每隔 10° 的各熱力學函數：焓、熵和自由能。

斯米思等人曾測定過鈾在 1—20°K 極低溫區間的比熱。

克勞修斯等人曾測定了 10°K 到室溫區間的比熱。作者的工作主要在於討論鈾在低溫的原子比熱和電子比熱，系統的数据沒有發表。

比較瓊斯和弗萊透的比熱数据可以見到，從 50°K 開始瓊斯的結果系統平均地高過弗萊透的 0.032 卡/°K·克原子。可以把這種偏差主要歸因於試樣的純度不同。因為不純的鈾，富含象 C, N, O, H 等雜質，顯著使比熱增大。

斯米思和克勞修斯的工作，因数据不足，難以比較。但是，斯米思的在 5°K 以下的數據曾為弗萊透用來外推 5°K 以下的熱力學函數值¹⁾。

2. 鈾的低溫熱力學函數

我們的整理依從弗萊透的數據。引用了作者們已經算得的定壓比熱、焓、熵和自由能各函數。此外，根據能斯脫經驗公式，我們補算了鈾的定容比熱：

$$C_p - C_v = AT^2.$$

係數 A 根據熱力學公式 $C_p - C_v = TV \frac{\alpha^2}{\beta}$ ，由室溫鈾的壓縮係數 (β)、膨脹係數 (α) 和克原子體積 (V) 的實驗值作計算。採用下列數據： $\beta = 8.33 \times 10^{-13}$ 厘米²/達因^[9]； $\alpha = 43.98 \times 10^{-6}$ 1/°C^[10]； $V = \frac{M}{\rho} = \frac{238.07}{19.06} = 12.49$ 厘米³/克原子。

可以求得： $A = 1.58 \times 10^{-5}$ 克原子/卡。

計算所得結果一併列入表 1。

3. 鈾的低溫比熱的特性

對於低溫 α -鈾，根據計算的 C_v 數值和德拜理論比熱曲線的最佳吻合，可以求得其德拜特徵溫度： $\Theta = 160^\circ\text{K}$ 。

在中部區間 (30—160°K)，計算的曲線可以由下列德拜函數作近似的表達：

$$C_v = 3C_p(\Theta/T).$$

而在下部極低溫區間 (< 25°K)，考慮到比熱溫度關係的線性項 (包括電子比熱和非諧振子比熱部分)， C_v 的溫度曲線可以由下列關係式作近似的表達：

$$C_v = 8.22 \times 10^{-5} T^3 + 2.00 \times 10^{-3} T \text{ 卡/°K} \cdot \text{克原子}.$$

由 T^3 項的係數計算得的 Θ 值是 178°K，和由較高溫度計算得的不一致。這種不一致性在其它金屬中也同樣存在。

二、固態鈾的高溫 (> 273°K) 熱力學函數

1. 文獻評述

固態鈾在高溫有三種變態： α 、 β 和 γ 。相應的平衡相變溫度 (見第四節) 是：

$$\alpha = \beta \quad 941^\circ\text{K};$$

$$\beta = \gamma \quad 1047^\circ\text{K}.$$

固態鈾的高溫 (> 273°K) 熱力學函數曾由穆里斯 (Moore)、凱利^[11] 和金寧思 (Ginnings)、

1) 象瓊斯所作的由德拜 T^3 律外推，結果是有問題的。

表1 固态鈾的低温热力学函数(5—300°K)

| 温度, °K | C_p , 卡/°K·克原子 | C_v , 卡/°K·克原子 | $H_T - H_0$, 卡/克原子 | S_T , 卡/°K·克原子 | $-\frac{(F_T - H_0)}{T}$, 卡/°K·克原子 |
|-----------|---------------------|---------------------|------------------------|---------------------|--|
| 5 | 0.020 | 0.020 | 0.042 | 0.015 | 0.007 |
| 10 | 0.010 | 0.010 | 0.260 | 0.044 | 0.018 |
| 15 | 0.308 | 0.308 | 1.16 | 0.113 | 0.035 |
| 20 | 0.727 | 0.727 | 3.67 | 0.255 | 0.071 |
| 25 | 1.312 | 1.311 | 8.73 | 0.478 | 0.128 |
| 30 | 1.934 | 1.932 | 16.84 | 0.772 | 0.210 |
| 35 | 2.546 | 2.542 | 28.06 | 1.117 | 0.315 |
| 40 | 3.078 | 3.072 | 42.15 | 1.492 | 0.437 |
| 45 | 3.476 | 3.438 | 58.59 | 1.895 | 0.576 |
| 50 | 3.754 | 3.743 | 76.70 | 2.261 | 0.726 |
| 60 | 4.212 | 4.196 | 116.58 | 2.986 | 1.042 |
| 70 | 4.593 | 4.570 | 160.69 | 3.666 | 1.370 |
| 80 | 4.899 | 4.869 | 208.18 | 4.299 | 1.696 |
| 90 | 5.138 | 5.100 | 258.44 | 4.891 | 2.019 |
| 100 | 5.315 | 5.270 | 310.74 | 5.442 | 2.334 |
| 110 | 5.458 | 5.406 | 364.61 | 5.955 | 2.639 |
| 120 | 5.583 | 5.524 | 419.82 | 6.436 | 2.937 |
| 130 | 5.694 | 5.627 | 476.21 | 6.887 | 3.223 |
| 140 | 5.789 | 5.715 | 533.63 | 7.313 | 3.500 |
| 150 | 5.871 | 5.789 | 591.94 | 7.715 | 3.768 |
| 160 | 5.942 | 5.853 | 651.01 | 8.096 | 4.026 |
| 170 | 6.009 | 5.912 | 710.77 | 8.458 | 4.276 |
| 180 | 6.067 | 5.952 | 771.15 | 8.803 | 4.518 |
| 190 | 6.121 | 6.009 | 832.10 | 9.133 | 4.753 |
| 200 | 6.173 | 6.053 | 893.57 | 9.448 | 4.979 |
| 210 | 6.222 | 6.094 | 955.54 | 9.751 | 5.200 |
| 220 | 6.270 | 6.133 | 1018.0 | 10.041 | 5.413 |
| 230 | 6.316 | 6.171 | 1080.9 | 10.321 | 5.620 |
| 240 | 6.360 | 6.207 | 1144.3 | 10.591 | 5.822 |
| 250 | 6.404 | 6.242 | 1208.1 | 10.851 | 6.017 |
| 260 | 6.445 | 6.274 | 1272.4 | 11.103 | 6.208 |
| 270 | 6.486 | 6.307 | 1337.0 | 11.347 | 6.394 |
| 273.15 | 6.499 | 6.318 | 1358.0 | 11.420 | 6.452 |
| 280 | 6.530 | 6.341 | 1402.1 | 11.584 | 6.575 |
| 290 | 6.574 | 6.376 | 1467.6 | 11.814 | 6.752 |
| 298.15 | 6.612 | 6.406 | 1521.0 | 12.000 | 6.893 |
| 300 | 6.619 | 6.411 | 1533.6 | 12.037 | 6.924 |

柯罗西尼(Corrucini)^[12]等人作过系统的测定。他们都是由焓量热计先测定焓,然后再求算其它各热力学函数。

穆利斯等人用“金属”量热计对纯度为99.71%的鈾测定了300—1300°K区间的焓。根据实验数据,作者们求算了:1. 300—1300°K每隔100°的焓、熵和定压比热;2. 测定了鈾的相变温度: $\alpha = \beta$ 935°K, $\beta = \gamma$ 1045°K。据此还计算了相变热。

金宁思、柯罗西尼用“冰”量热计对纯度为99.95%的鈾测定了0—900°C区间的焓。根据实验数据,作者们求算了:1. 0—900°C每隔50°C的焓、熵和定压比热;2. 作者采用的相变温度

是： $\alpha = \beta$ 668°C， $\beta = \gamma$ 774°C。据此作者计算了相变热。

根据下述几点来比较上述两项工作，可以肯定金宁思的数据是较精确的：

(1) 作者采用了高精度度的冰量热计^[13]；

(2) 试样有较高的纯度，在求算焓时，对于所含约 0.05% 杂质所造成的误差作了进一步的校正；

(3) 下面可以见到，正确的平衡相变温度不是穆利斯所测定的，而正是金宁思所引用的数据。

比较两工作的焓数据，可看到穆利斯的数据普遍偏高。大致在 α -相区，要平均高 3.8%， β -相区高 2.3%， γ -相区高 0.5%。差异的主要原因可同样由纯度的差别来解释。

2. 铀的高温热力学函数

我们的整理引用金宁思的数据。换算为绝对温标，以 0°K 作标准状态，克原子作单位，每隔 50°K 的焓、比热、熵和自由能函数数值汇总在表 2。

表 2 固态铀的高温热力学函数(300—1405°K)

| 温度, °K | C_p , 卡/°K·克原子 | C_v , 卡/°K·克原子 | $H_T - H_0$, 卡/克原子 | S_T , 卡/°K·克原子 | $\frac{F_T - H_0}{T}$, 卡/°K·克原子 |
|------------------|---------------------|---------------------|------------------------|---------------------|-------------------------------------|
| 300 | 6.619 | 6.410 | 1533.6 | 12.037 | 6.925 |
| 350 | 6.842 | 6.582 | 1871.2 | 13.032 | 7.685 |
| 400 | 7.080 | 6.762 | 2219.7 | 13.995 | 8.445 |
| 450 | 7.337 | 6.955 | 2582.0 | 14.847 | 9.110 |
| 500 | 7.620 | 7.160 | 2955.5 | 15.635 | 9.725 |
| 550 | 7.920 | 7.375 | 3342.5 | 16.375 | 10.280 |
| 600 | 8.245 | 7.600 | 3746.2 | 17.080 | 10.837 |
| 650 | 8.595 | 7.835 | 4166.7 | 17.755 | 11.345 |
| 700 | 8.972 | 8.082 | 4605.2 | 18.405 | 11.827 |
| 750 | 9.392 | 8.347 | 5065.2 | 19.040 | 12.285 |
| 800 | 9.880 | 8.645 | 5544.7 | 19.660 | 12.730 |
| 850 | 10.460 | 8.990 | 6054.0 | 20.285 | 13.165 |
| 900 | 11.142 | 9.377 | 6593.7 | 20.907 | 13.582 |
| 941(α) | 11.737 | 9.690 | 7062.9 | 21.405 | 13.900 |
| 相变 | — | — | $\Delta H = 674.2$ | $\Delta S = 0.716$ | — |
| 941(β) | 10.147 | — | 7737.1 | 22.121 | 13.900 |
| 950 | 10.147 | — | 7828.4 | 22.217 | 13.980 |
| 1000 | 10.147 | — | 8335.8 | 22.738 | 14.405 |
| 1047(β) | 10.147 | — | 8812.7 | 23.206 | 14.790 |
| 相变 | — | — | $\Delta H = 1131.1$ | $\Delta S = 1.081$ | — |
| 1047(γ) | 9.149 | — | 9943.8 | 24.287 | 14.790 |
| 1050 | 9.149 | — | 9970.3 | 24.313 | 14.817 |
| 1100 | 9.149 | — | 10428.7 | 24.738 | 15.257 |
| 1150 | 9.149 | — | 10886.2 | 25.145 | 15.680 |
| 1200 | 9.149 | — | 11343.6 | 25.534 | 16.082 |
| 1250 | 9.149 | — | 11801.1 | 25.907 | 16.467 |
| 1300 | 9.149 | — | 12258.5 | 26.265 | 16.830 |
| 1350 | 9.149 | — | 12716.0 | 26.611 | 17.192 |
| 1400 | 9.149 | — | 13173.4 | 26.944 | 17.535 |
| 1405(γ) | 9.149 | — | 13219.1 | 26.977 | 17.567 |

为了和低温数据相连接, 300°K 的函数值引用弗娄透的数据。这样, 上下能由光滑曲线作过渡¹⁾。

α -相区的定容比热继续由能斯脱公式作计算。现有的关于 α -鈾的压缩系数^[14]、膨胀系数^[10]和克原子体积^[9]的实验数据也允许我们根据严格的热力学公式作计算。比较两种方法的结果, 大致在 5% 范围内是互相符合的。考虑到关于鈾的压缩系数的数据准确度不够高, 也为着所整理数据的一致, 我们的计算仍用前一方法。 β -相区和 γ -相区的定容比热, 实验数据不足, 无法计算。

α -相区的热力学函数无法用常用的关系式表成温度的函数式。但是, β -、 γ -相区的可以由下列简单公式作表达:

β -相区:

$$\text{比热 } C_p = 10.147 \text{ 卡/}^\circ\text{K} \cdot \text{克原子};$$

$$\text{焓 } H_T - H_0 = 10.147 T - 1811.2 \text{ 卡/克原子};$$

$$\text{熵 } S_T = 23.385 \lg T - 47.417 \text{ 卡/克原子};$$

$$\text{自由能 } - \left(\frac{F_T - H_0}{T} \right) = -10.147 + \frac{1811.2}{T} + 23.385 \lg T - 47.417 \text{ 卡/克原子};$$

γ -相区:

$$\text{比热 } C_p = 9.149 \text{ 卡/}^\circ\text{K} \cdot \text{克原子};$$

$$\text{焓 } H_T - H_0 = 9.149 T + 364.8 \text{ 卡/克原子};$$

$$\text{熵 } S_T = 21.065 \lg T - 39.329 \text{ 卡/克原子};$$

$$\text{自由能 } - \left(\frac{F_T - H_0}{T} \right) = -9.149 - \frac{364.8}{T} + 21.065 \lg T - 39.329 \text{ 卡/克原子};$$

3. 固态鈾的高温比热特性

包括低温的数据在内, 固态鈾的比热-温度曲线见图 1 所示。低温 α -鈾比热的一些特性, 前面已有叙述, 现在列举一下高温 ($> 273^\circ\text{K}$) 鈾的比热的一些特性。

α -鈾自 180°K 开始, 定容比热即超过经典极限值: $3R \text{ 卡/}^\circ\text{K} \cdot \text{克原子}$ 。随着温度上升, 比热连续地增加, 特别是在邻近相变的高温区段 ($> 600^\circ\text{K}$), 明显观察到随温度作加速的增加, 一直到相变温度, 比热是: $C_v^{941^\circ\text{K}} = 9.69 \text{ 卡/}^\circ\text{K} \cdot \text{克原子}$ 。

比较 β -和 γ -鈾的定压比热可以见到, 一方面它们都和温度无关, 另一方面, 它们的差值等于 $\frac{1}{2} R$ 。

出现这些特征的原因有待于进一步的理论分析。

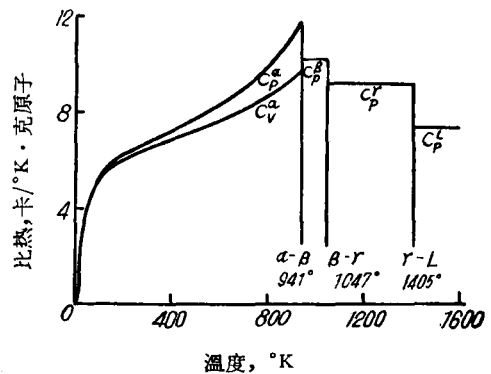


图 1 固态和液体鈾的比热曲线

三、气态和液态鈾的热力学函数

1. 气态鈾的热力学函数

金属在气态的各热力学函数, 可以由统计热力学和原子光谱能级的数据作计算。这是

1) 就金宁恩的数据而言, 300°K 的也正是最不准确的。

目前唯一的而且是充分准确的方法。

斯塔耳和辛克于1956年曾根据范德博施(Van Den Bosch)、范德堡(Van Den Berg)^[15]的光谱能级的数据进行了计算。我们的整理直接引用了他们的数据,但把它们的标准状态由298.15°K变换到0°K。全部数据列在表3。

表3 气态铀的热力学函数(~3000°K)

| 温度, °K | C_p , 卡/°K·克原子 | $H_T - H_0$, 卡/克原子 | S_T , 卡/°K·克原子 | $\frac{F_T - H_0}{T}$, 卡/°K·克原子 |
|-----------|---------------------|------------------------|---------------------|-------------------------------------|
| 100 | — | 313 | 43.26 | 40.13 |
| 200 | — | 899 | 43.59 | 41.09 |
| 300 | 5.67 | 1539 | 47.76 | 42.63 |
| 400 | 5.72 | 2111 | 49.40 | 44.12 |
| 500 | 5.66 | 2680 | 50.67 | 45.31 |
| 600 | 5.59 | 3240 | 51.70 | 46.30 |
| 700 | 5.54 | 3799 | 52.56 | 47.13 |
| 800 | 5.53 | 4352 | 53.30 | 47.86 |
| 900 | 5.58 | 4907 | 53.95 | 48.50 |
| 1000 | 5.65 | 5468 | 54.54 | 49.07 |
| 1100 | 5.75 | 6038 | 55.08 | 49.59 |
| 1200 | 5.87 | 6619 | 55.59 | 50.07 |
| 1300 | 5.99 | 7212 | 56.06 | 50.51 |
| 1400 | 6.11 | 7817 | 56.51 | 50.93 |
| 1500 | 6.22 | 8434 | 56.94 | 51.32 |
| 1600 | 6.33 | 9062 | 57.34 | 51.68 |
| 1700 | 6.42 | 9699 | 57.73 | 52.02 |
| 1800 | 6.49 | 10345 | 58.10 | 52.35 |
| 1900 | 6.56 | 10998 | 58.45 | 52.66 |
| 2000 | 6.61 | 11656 | 58.79 | 52.96 |
| 2100 | 6.64 | 12319 | 59.11 | 53.28 |
| 2200 | 6.67 | 12984 | 59.42 | 53.52 |
| 2300 | 6.68 | 13652 | 59.72 | 53.78 |
| 2400 | 6.69 | 14321 | 60.00 | 54.03 |
| 2500 | 6.69 | 14990 | 60.28 | 54.28 |
| 2600 | 6.69 | 15659 | 60.53 | 54.51 |
| 2700 | 6.68 | 16327 | 60.79 | 54.74 |
| 2800 | 6.66 | 16994 | 61.03 | 54.96 |
| 2900 | 6.65 | 17659 | 61.27 | 55.18 |
| 3000 | 6.63 | 18323 | 61.49 | 55.38 |

注: $H_0^g - H_0^l = 116980$ 卡/克原子。

根据劳(Rauh)、瑟恩(Thurn)^[16](见下面)的蒸气压实验数据,我们按下式计算0°K时的升华热:

$$\Delta H_0 = T \left[\frac{\Delta F_T}{T} - \left(\frac{\Delta F_T - \Delta H_0}{T} \right) \right] = T \left[-R \ln P - \left(\frac{\Delta F_T - \Delta H_0}{T} \right) \right].$$

在熔点1405°K,代入蒸气压数值,求得: $\Delta H_0 = H_0^g - H_0^l = 116980$ 卡/克原子。

2. 液态铯的热力学函数

迄今为止,除了熔化温度以外,没有任何关于液态铯的热力学函数的实验数据。但是我们指出,基于一个基本的、合理的假定¹⁾:液态铯的比热是常数。根据已有的关于固态、气态铯的热力学函数和液态铯的蒸气压的测定值,可以计算出包括熔化热和比热在内的全部热力学函数值。

考虑到液态金属的蒸发过程:

$$U_{\text{液}} = U_{\text{气}}$$

1. 熔化温度的蒸发焓:

$$\Delta S_{1405} = S_{1405}^{\text{气}} - 4.575 \log P - \Delta S_{\text{蒸发}} - S_{1405}^{\text{液}}$$

2. 更高温度的蒸发焓:

$$\Delta S_T = \Delta S_{1405} + \Delta C_p \ln \frac{T}{1405}$$

这里,也近似假定了气态铯在所讨论温度区间有恒定的比热。

3. 熔化温度时的蒸发焓: ΔH_{1405} 。

4. 更高温度的蒸发焓: $\Delta H_T = \Delta H_{1405} + \Delta C_p(T - 1405)$ 。

考虑到液态金属在 $T^\circ\text{K}$ 的蒸发热力学平衡,有:

$$\begin{aligned} \Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T = \Delta H_{1405} + \Delta C_p(T - 1405) - \\ - T\Delta S_{1405} - \Delta C_p T \ln \frac{T}{1405} = 0. \end{aligned}$$

代入相应的已知数值: $S_{1405}^{\text{液}}$, $S_{1405}^{\text{气}}$ 及 $\lg P$ ²⁾, 先近似假定一个 $\Delta S_{\text{液}} = 2.7$, 经过组合得下列方程式:

$$\begin{aligned} T \left[26.85 - 4.575 \left(11.466 - \frac{23330}{T} \right) \right] = \\ = \Delta H_{1405} - \Delta C_p \left[2.303 \lg \frac{T}{1405} - T + 1405 \right]. \end{aligned}$$

令

$$Y = T \left[26.85 - 4.575 \left(11.466 - \frac{23330}{T} \right) \right],$$

$$X = T - 1405 - 2.303 \lg \frac{T}{1405},$$

则得下列线性方程:

$$Y = \Delta H_{1405} + \Delta C_p \cdot X,$$

对于不同的 X, Y 值,它们应当是直线,直线的斜率和纵轴上的截距直接就给出 ΔC_p 和 ΔH_{1405} 。因为气态的比热已知,液态的比热可求出。根据所求的 ΔH_{1405} (熔化温度的蒸发焓) 和固态金属在 0°K 的升华热 (ΔH_0), 可以算出熔化热和熔化焓。以新的熔化焓代替原来所假定的 $\Delta S_{\text{液}}$, 重复上述计算。这样用逐次改正的方法一直到求出满意的数值³⁾。我们的计算得出下列各值:

$$C_p^{\text{液}} = 7.35 \text{ 卡}/^\circ\text{K} \cdot \text{克原子}, \quad \Delta S_{\text{液}} = 2.705 \text{ 卡}/^\circ\text{K} \cdot \text{克原子}.$$

1) 这个假定的合理性为许多其它金属所确证。

2) 在 $1600-2000^\circ\text{K}$ 范围采用劳、瑟恩的测量值: $\lg P = -\frac{23330}{T} + 5.702$ 大气压。

3) 这里所用的计算方法原则上和拉姆敦(Lumden)^[17]的相同,但已经指出,这里连熔化热也是未知的。

从 $C_p^\#$ 和 $\Delta S_{\text{融}}$, 可以算出液态铀的所有其它各热力学函数。一直到 3000°K 的计算值列在表 4。各热力学函数的温度关系可由下列公式表达:

$$\text{比热 } C_p^\# = 7.35 \text{ 卡}/^\circ\text{K} \cdot \text{克原子};$$

$$\text{焓 } H_T - H_0 = 7.35 T + 6730 \text{ 卡/克原子};$$

$$\text{熵 } S_T = 16.92 \lg T - 23.58 \text{ 卡/克原子};$$

$$\text{自由能 } -\left(\frac{F_T - H_0}{T}\right) = -7.35 - \frac{6730}{T} + 16.92 \lg T - 23.58 \text{ 卡}/^\circ\text{K} \cdot \text{克原子}.$$

表 4 液态铀的热力学函数(1405—3000°K)

| 温 度, °K | C_p , 卡/°K·克原子 | $H_T - H_0$, 卡/克原子 | S_T , 卡/°K·克原子 | $-\frac{F_T - H_0}{T}$, 卡/°K·克原子 |
|------------|---------------------|------------------------|---------------------|--------------------------------------|
| 1405(L) | 7.35 | 17020 | 29.68 | 17.57 |
| 1500 | 7.35 | 17755 | 30.10 | 18.26 |
| 1600 | 7.35 | 18490 | 30.64 | 19.08 |
| 1700 | 7.35 | 19225 | 31.08 | 19.77 |
| 1800 | 7.35 | 19960 | 31.50 | 20.41 |
| 1900 | 7.35 | 20695 | 31.90 | 21.01 |
| 2000 | 7.35 | 21430 | 32.28 | 21.56 |
| 2100 | 7.35 | 22165 | 32.64 | 22.09 |
| 2200 | 7.35 | 22900 | 32.98 | 22.57 |
| 2300 | 7.35 | 23635 | 33.30 | 23.02 |
| 2400 | 7.35 | 24370 | 33.62 | 23.48 |
| 2500 | 7.35 | 25105 | 33.92 | 23.88 |
| 2600 | 7.35 | 25840 | 34.21 | 24.27 |
| 2700 | 7.35 | 26575 | 34.48 | 24.64 |
| 2800 | 7.35 | 27310 | 34.75 | 25.00 |
| 2900 | 7.35 | 28045 | 35.01 | 25.34 |
| 3000 | 7.35 | 28780 | 35.26 | 25.67 |

注: $\Delta H_{\text{融}} = 3800$ 卡/克原子。

值得指出的是,在斯塔耳、辛克的总结中,也曾计算了液态铀的各热力学函数。但是,一方面作者利用了劳的蒸气压数据,另一方面又武断地假定了液态铀的比热和固态 γ -相的相同。因此,在所计算的各热力学函数中,就产生了一系列的混乱。我们上面的计算已经表明,同时采用这两个计算基础是不相容的。出路就象我们所作的,抛弃第二个假定,而代之以 C_p 为常数的假定,再由劳和瑟恩的蒸气压数据作计算。

四、铀的固态相变温度和相变热、熔化温度和熔化热

1. 铀的固态相变温度和相变热

对于固态铀的三种变态,早在 1942 年就有人开始测定 α - β , β - γ 相变的相变温度。1951 年以前的工作曾由卡茨和拉宾诺维奇^[1]作过总结和评述。分析所总结的结果,可以见到:(1) 铀的固态相变有严重的后滞效应;(2) 不同作者的数据分歧很大。分析产生分歧的原因,主要有二:(1) 铀试样的纯度不够,而且各不相同;(2) 严重的后滞效应干扰了相的热力学平衡。

前面已经提到,在热力学函数的计算中,不同作者也各采用不同的相变温度。

需要提出的是金宁思、柯罗西尼所采用的由达耳(Dahl)、范杜森(Van Dusen)^[18]由电阻法

測定的結果。在原来的五个試样的加热相变温度数据中，作者們选择了其中一个最高值的作为平衡相变温度。这一温度在以后大量的二元系相图工作中，不断为别人所重复^[19]。

最近，布拉門瑟耳(Blumenthal)和貝姆腊克(Baumrucker)^[19,20]在設法消除相变后滞效应的基础上，对高純度铀(杂质含量不大于 0.01%)的平衡相变温度重新作了較准确的測定。用热分析法測出不同冷却-加热速度下的相变温度，向低速度方向外推而求得不存在后滞、过冷和过热效应的平衡相变温度。所得結果見表 5。由表 5 可以見到，在实验誤差范围内，两作者的数据，还有金宁思、柯罗西尼的数据是互相吻合的。这也是今天所知的最可信賴的固态铀平衡相变温度。

表 5 热分析法对高純度铀測得的固态平衡相变温度

| 作者 | 相变 | $\alpha = \beta$ | $\beta = \gamma$ |
|------------------------------|----|------------------|------------------|
| 貝姆腊克 ^[20] (1959) | | 667°C | 775°C |
| 布拉門瑟耳 ^[19] (1960) | | 667.7 ± 1.3°C | 774.0 ± 1.6°C |
| 金宁思 ^[19] (1947) | | 667°C | 774°C |

我們的整理引用金宁思、柯罗西尼的数据，确定了相变温度，从金宁思的高温焓的測定值可以求相变热。全部結果，包括相变熵已列在表 2。

2. 铀的熔化温度和熔化热

远在 1930 年，就有人測定过金属铀的熔化温度。但是，早期(譬如說 1943 年以前)的数据是过高了。产生这种錯誤的原因可能有二：(1)按照铀在周期表中的位置，过高地预期了铀的可能熔点；(2)在实验方法上没有把金属铀和铀試样表面的富含各种杂质的外壳的熔点加以区分。

克服过去实验方法的不足，1949 年达耳、克利夫斯(Cleaves)^[21]第一次精确測定了铀的熔点。分析三个試样的測量值，作者給出下列的熔化温度： $T_m = 1133 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

貝姆腊克^[20]和布拉門瑟耳^[19]也曾对高純度铀的熔化温度作过測定。所得結果在实验誤差范围内是与达耳、克利夫斯的结果相吻合的。

貝姆腊克的结果： $T_m = 1132^\circ\text{C}$ ；

布拉門瑟耳的结果： $T_m = 1132.3 \pm 0.8^\circ\text{C}$ 。

作为热力学函数的計算，我們采用： $T_m = 1405^\circ\text{K}(1132^\circ\text{C})$ 。

金属铀的熔化热没有实验数据。在热力学函数計算中，不同作者采用着不同的数值(表 6)。在上节的計算中，我們求得的数据是： $\Delta H_m = 3800$ 卡/克原子。

表 6 铀的熔化热和熔化熵

| 作者 | 熔化热 ΔH_m , 卡/克原子 | 熔化熵 ΔS_m , 卡/ $^\circ\text{K} \cdot$ 克原子 |
|----------------------------------|--------------------------|--|
| 西蒙 ^[11] (Simon, 1934) | 2500—3000 | 1.80—2.13 |
| 劳 ^[16] (1954) | 4700 ± 200 | 3.35 ± 0.15 |
| 斯塔耳 ^[21] (1956) | 3700 | 2.63 |
| 凱利 ^[18] (1960) | 3250 | 2.31 |
| 本工作 | 3800 | 2.70 |

五、铀的蒸气压、蒸发热和升华热

1. 文献評述

在金属、特别是較高熔点金属的热力学性质的实验測定中，蒸气压的測定是最困难的工作

之一。

根据早期的测定数据,西蒙^[1]曾只用了一个为不同实验测量数据所重复的实验点(2200°K, $P = 0.05$ 毫米汞柱),从统计热力学来计算铯的蒸气压。

德季(De ge)、西弗拉(Cefola)^[1]曾测定过 1600—2000°K 温度范围中的 7 个实验点,其中 4 个是用氧化铍坩埚的,3 个是用钼坩埚的,认为后三个比较可靠。

在进一步改进德季、西弗拉所采用的方法——泄流法的实验技术的基础上,劳、瑟恩^[16]系统地测定了在 1600—2000°K 温度范围液态铯的蒸气压。分析五组实验的测定值,在引入必要的误差校正之后,作者们给出下列蒸气压方程:

$$\lg P = -\frac{23330 \pm 12}{T} + (8.583 \pm 0.011) \text{ 毫米汞柱.}$$

这三项工作在不同温度下的数据比较见表 7。分析表中结果,可以见到,和劳、瑟恩的数据相比,前二项的工作结果偏高。正象劳、瑟恩的分析所表明的,以前的工作不仅在实验技术上存在问题,而且这些数据以及由它所引伸的热力学结论不能和其它较精确的热力学数据相统一,因此是不可靠的。

表 7 不同作者的蒸气压数据(外推或内插值)

单位:毫米汞柱

| | 1600°K | 1700°K | 1800°K | 1900°K | 2000°K |
|-------------------------|--------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------------------|
| 西蒙 ^[1] | 3×10^{-6} (1500°K) | 1×10^{-4} | — | 2×10^{-8} | 5×10^{-8} (2200°K) |
| 德季 ^[1] (钼坩埚) | 3.2×10^{-5} | 1.0×10^{-4} | 3.2×10^{-4} | 5.6×10^{-4} | 1.6×10^{-3} |
| 劳 ^[16] | 1×10^{-6} | 7.2×10^{-6} | 4.2×10^{-5} | 2.0×10^{-4} | 8.3×10^{-4} |

2. 铯的蒸气压、蒸发热和升华热

我们将以劳和瑟恩的蒸气压测定值为基础,再借助于前所获得的固态、液态和气态的热力学函数,求出固、液态铯的蒸气压、蒸发热和升华热。

前面我们已经求得 0°K 固态铯的升华热 $\Delta H_0 = 116980$ 卡/克原子。据此,可以求得各其它温度的升华热(蒸发热) ΔH_T 、升华(蒸发)自由能 ΔF_T 。更进一步,可以求得各不同温度下的平衡蒸气压。全部结果列在表 8。

可以把各相区的蒸气压表成下列的蒸气压方程:

$$\alpha\text{-相: } \lg P = -\frac{25450}{T} + 7.538 \text{ 大气压;}$$

$$\beta\text{-相: } \lg P = -\frac{25400}{T} + 7.407 \text{ 大气压;}$$

$$\gamma\text{-相: } \lg P = -\frac{24490}{T} + 6.518 \text{ 大气压;}$$

$$\text{液相: } \lg P = -\frac{23330}{T} + 5.702 \text{ 大气压.}$$

外推液态铯的蒸气压方程,可以求得铯的理论沸点和汽化热:

$$T_{\text{沸}} = 4090^\circ\text{K}, \quad \Delta H_{\text{汽}} = 106160 \text{ 卡/克分子.}$$

汽化熵 $\Delta S_{\text{汽}} = 25.95$ 卡/°K·克原子。汽化熵与熔化熵的比值是 9.6,符合于通常的里查德-特

罗德(Richard-Trode)的经验规律。

表 8 固、液态鈾的升华(蒸发)热、自由能和蒸气压

| 温度, °K | ΔH_T , 卡/克原子 | ΔF_T , 卡/克原子 | log P, 大气压 | 温度, °K | ΔH_T , 卡/克原子 | ΔF_T , 卡/克原子 | log P, 大气压 |
|------------------|-------------------------|-------------------------|---------------|--------|-------------------------|-------------------------|---------------|
| 100 | 116980 | 113200 | -247.4 | 1600 | 107550 | 64820 | -8.855 |
| 200 | 116975 | 109735 | -119.9 | 1700 | 107455 | 62155 | -7.992 |
| 300 | 116975 | 106265 | -77.424 | 1800 | 107365 | 59490 | -7.220 |
| 400 | 116870 | 102710 | -56.126 | 1900 | 107285 | 56845 | -6.540 |
| 500 | 116705 | 99190 | -43.362 | 2000 | 107205 | 54160 | -5.921 |
| 600 | 116475 | 95705 | -34.865 | 2100 | 107135 | 51480 | -5.358 |
| 700 | 116175 | 92270 | -28.812 | 2200 | 107065 | 48890 | -4.857 |
| 800 | 115785 | 88860 | -24.279 | 2300 | 106995 | 46230 | -4.393 |
| 900(α) | 115295 | 85550 | -20.777 | 2400 | 106930 | 43660 | -3.976 |
| 1000(β) | 114110 | 82320 | -17.993 | 2500 | 106865 | 40980 | -3.583 |
| 1100(γ) | 112590 | 79215 | -15.741 | 2600 | 106800 | 38355 | -3.224 |
| 1200 | 112295 | 76195 | -13.879 | 2700 | 106730 | 35710 | -2.891 |
| 1300 | 111935 | 73195 | -12.307 | 2800 | 106665 | 33090 | -2.583 |
| 1400(γ) | 111625 | 70235 | -10.966 | 2900 | 106595 | 30445 | -2.295 |
| 1500(L) | 107660 | 67390 | -9.820 | 3000 | 106525 | 27850 | -2.029 |

六、单元系鈾的热力学相图

1. 液态和固态鈾的自由能曲线

液态和固态鈾的自由能曲线如图 2 所示。α-相根据光滑曲线作外推, β-, γ-和液相由自由能的方程式作外推, 可以求得下列各亚稳定相变温度:

α-L(α-鈾的亚稳定熔点) ~1180°K;

β-L(β-鈾的亚稳定熔点) ~1320°K;

α-γ(α-γ 亚稳定相变温度) ~990°K.

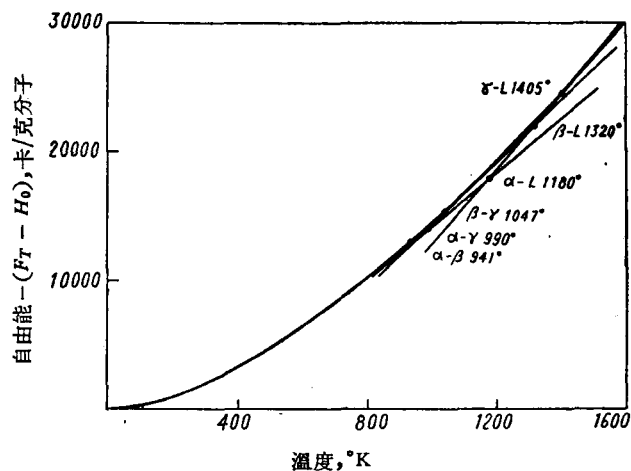


图 2 固态和液态鈾的自由能曲线

2. 单元系鈾的热力学相图

单元系鈾的热力学相图(P-T 图), 根据前面的各项计算也可以画出。它的示意图见图 3。

其中,液、固相-气相平衡曲线直接由上一节所确立的各相的蒸气压方程给出,液-固相自身相互之间的相平衡曲线,根据相变热和下列相变体积变化,由克劳修斯-克拉珀龙(Clausius-Claperon)方程作计算,所得的近似直线的斜率一并列于表9。

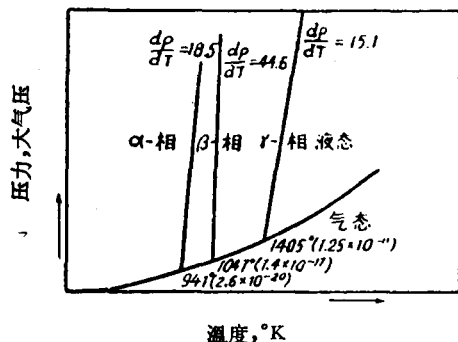


图3 单元系铀的热力学相图(示意图)

表9 固、液相铀的相变体积变化和相平衡线的斜率

| 相 变 | α - β | β - γ | γ -L |
|----------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 体积变化, 厘米 ³ /克原子 | 0.16 | 0.10 | 0.74 |
| 相平衡线邻近三相点的斜率 | $\frac{dP}{dT} = 18.5$ | $\frac{dP}{dT} = 41.6$ | $\frac{dP}{dT} = 15.1$ |

结 束 语

基于下列各项铀的热力学实验数据: 1. 弗娄透、劳尔的低温(<273°K)的比热; 2. 金宁思、柯罗西尼的高温(>273°K)的焓; 3. 斯塔耳、辛克的关于气态铀的热力学函数计算值; 4. 布拉门瑟耳的相变平衡温度; 5. 劳和瑟恩的液态铀的蒸气压; 通过整理和计算, 我们勾画出了一幅基本上完整的、具有内在统一性的铀的热力学图象。

参 考 文 献

- [1] J. J. Katz, E. Rabinowitch, Chemistry of Uranium, New York, 1951.
- [2] D. R. Stull, G. C. Sinke, Thermodynamics Property of Elements, Amer. Chem. Soc. Washington D. C., P. 233, 1956.
- [3] K. K. Kelley, Contribution to the Data of Theor. Metall. XIII, High Temp. Heat-Content, Heat Capacity and Entropy Data for the Elements and Inorganic Comp. Bulletin 5-84, Bureau of Mines, P. 200, 1960.
- [4] E. F. Ulestrum, Jr. J. B. Hatcher, D. W. Osborne, J. Chem. Phys., 21, 419 (1953).
- [5] W. M. Jones, J. Gordon, E. A. Long, J. Chem. Phys., 20, 694 (1952).
- [6] H. E. Flotow, H. R. Lohr, J. Chem. Phys., 64, 904 (1960).
- [7] P. L. Smith, N. M. Walcott, Conference de Physique des Basses Temperatures, Paris 2-8, Sept., 1955. 见[6].
- [8] Von K. Clausius, U. Piesbergen, Helvetica Phys. Acta, 31, 302 (1958).
- [9] A. N. Holden, Phys. Met. of Uranium, USA, 1958.
- [10] L. T. Lloyd, J. Nucl. Materials, 3, 67 (1961).
- [11] G. E. Moore, K. K. Kelley, JACS, 69, 2105 (1947).
- [12] D. C. Ginnings, R. J. Corruccini, J. Reas, NBS, 39, 309 (1947).
- [13] D. C. Ginnings, R. J. Corruccini, J. Reas, NBS, 38, 583 (1947).
- [14] С. Т. Конобеевский, Н. Ф. Правдюк, В. И. Кутайцев, Док. Сов. Делегацию М.И.А.Э. Женева, 1955, стр. 263.
- [15] Van Den Basch, Van Den Berg, Physica, 15, 329 (1949).
- [16] E. G. Rauch, R. J. Thorn, J. Chem. Phys., 22, 1414 (1954).
- [17] J. Lumsden, Thermodynamics of Alloy, London, P. 123, 1952.
- [18] A. I. Dahl, M. S. Van Dusen, J. Reas, NBS, 39, 53 (1949).
- [19] B. Blumenthal, J. Nucl. Materials, 2, 23 (1960).
- [20] USAEC Report, ANL-5957, ANL, June, 1960.
- [21] A. I. Dahl, H. G. Cleaves, J. Reas, NBS, 43, 513 (1949).
- [22] Г. Я. Сергеев, В. В. Титова, К. А. Борисов, Металловедение урана и некоторых реакторных материалов, стр. 20, Москва, 1960.

(编辑部收稿日期 1963年6月10日)