

超临界 CO₂ 与金属铀表面钝化 反应的热力学研究^{*}

薛卫东^{1,3}, 朱正和¹, 陈长安², 邹乐西²
孙 颖², 张广丰², 汪小琳²

(1. 四川大学原子与分子物理研究所, 四川成都 610065;

2. 中国工程物理研究院, 四川绵阳 621900;

3. 四川师范大学, 四川成都 610066)

摘要: 对超临界 CO₂ 流体处理金属铀表面的钝化反应过程进行了热力学计算, 结果表明: 钝化反应在超临界状态下能自发进行, 温度升高使钝化覆盖层物质的生成自由能负值降低, 而压力增大有利于钝化覆盖层的形成。

关键词: 超临界 CO₂; 钝化反应; 热力学计算

中图分类号: O642.1

文献标识码: A

1 引言

超临界 CO₂ (Supercritical Fluid CO₂, SCF CO₂) 是在其临界点以上的无气液界面的流体, 具有很强的溶解低挥发性物质的能力, 现已广泛用于超临界萃取和超临界清洗等领域。20 世纪 90 年代初, 美国发展了用超临界 CO₂ 来清除铀部件表面的有机物的技术^[1]。近年来, 在国内也进行了相关研究。该方法的优点在于溶剂不会残留在材料表面。

金属铀在核工业中应用广泛。但由于这类核材料的化学性质非常活泼, 极易与环境中的氧气、水蒸气等物质反应而氧化腐蚀, 导致核元件性能退化, 从而影响产品的使用。因此, 研究铀的表面氧化反应及其机理一直是人们感兴趣的课题。要防止或延缓铀在大气中的腐蚀, 关键在于改变其表面的物理、化学性质, 以更有效地阻止或延缓腐蚀气体与金属铀的直接接触。目前已经发展了一些铀的防腐技术, 如表面合金化、离子注入铌^[2]、阳极氧化、PVD、CVD 及表面涂层等。另外, 用 CO₂、CO 对铀样品表面钝化处理后, 在大气中其表面氧化物生成速度变缓^[3~7], 汪小琳、王红艳等^[7,8]认为这是在金属铀表面形成了致密而稳定的 UO₂ 晶体。因此, 用超临界 CO₂ 来处理铀表面, 既达到清除某些有机物的目的, 又可能改善铀表面的防腐性能。我们通过对超临界状态下 CO₂ 与金属铀反应的热力学计算, 来研究钝化反应的热力学可能性, 以及温度和压力对该反应的影响。

2 计算方法

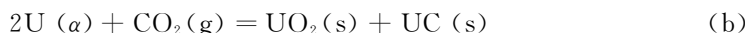
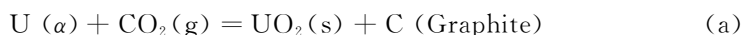
刘柯钊等^[6]用 X 射线光电子能谱(XPS) 研究的结果显示, CO₂ 气体首先在清洁金属铀表面解离成

^{*} 收稿日期: 2001-07-16; 修回日期: 2001-09-13

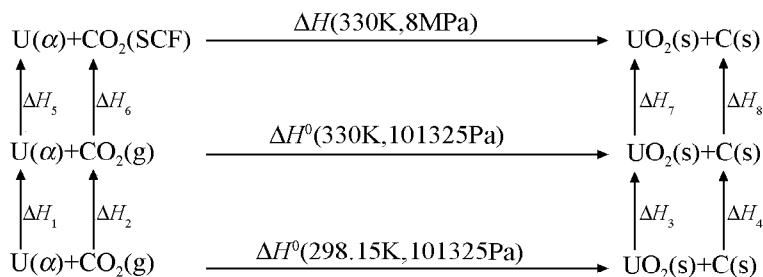
基金项目: 国家自然科学基金(10076010)

作者简介: 薛卫东(1963—), 男, 博士研究生, 副教授。

原子,并与表面的铀原子键合成 U、C、O 三元素的某种结构,然后在金属铀的表面逐渐解离形成氧化铀、碳化铀(或含氧碳化铀)和自由碳的覆盖层,从而降低了金属铀表面的活性。实验表明,U、C、O 覆盖层中可能有 UO₂、UC、C 等物质存在。于是,设计相应的铀金属表面钝化的反应方程式为



上述反应在超临界状态下的热力学函数 ΔH 、 ΔS 、 ΔG ,以计算 330K 和 8MPa 下反应(a)的 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 为例,可用下述循环求得



该循环的第一步是一个恒压升温过程,即压力恒定在 101325Pa,温度从 298.15K 上升到 330K,其焓变为 $\Delta H_i = \int_{298.15}^T C_p dT$,熵变为 $\Delta S_i = \int_{298.15}^T (C_p/T) dT$, $i=1,2,3,4$ 。式中, C_p 为 101325Pa 下各物质的恒压热容。第二步是一个恒温升压过程,即温度恒定在 330K,压力从 101325Pa(约 0.1MPa)升高到 8.0MPa,其焓变为 $\Delta H_j = \int_{0.1}^p V(1-\alpha T) dp$,熵为 $\Delta S_j = -\int_{0.1}^p \alpha V dp$, $j=5,6,7,8$ 。式中, α 是物质的膨胀系数($^{\circ}\text{C}^{-1}$)。在温度为 320~380K,压力为 101325Pa~10.0MPa 下,因各反应物和产物不发生相变,故反应(a)和(b)的 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 可作一般推导如下,对均相纯物质态的变化

$$dH = TdS + Vdp = T \left[\left(\partial S / \partial T \right)_p dT + \left(\partial S / \partial p \right)_T dp \right] + Vdp \quad (1)$$

由于 $C_p = T(\partial S / \partial T)_p$, $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$ 以及 $\alpha = (1/V)(\partial V / \partial T)_p$, α 是膨胀系数,代入(1)式

$$dH = C_p dT + [V - T(\partial V / \partial T)_p] dp = C_p dT + V(1 - \alpha T) dp$$

类似地

$$dS = (C_p/T) dT - V\alpha dp$$

若对化学反应过程,例如反应(a)或(b),则

$$d(\Delta H) = \Delta C_p dT + \Delta[V(1 - \alpha T)] dp \quad (2)$$

$$d(\Delta S) = (\Delta C_p/T) dT - \Delta(V\alpha) dp \quad (3)$$

式中: $\Delta C_p = \sum \nu_i C_{p,i}(\text{产物}) - \sum \nu_i C_{p,i}(\text{反应物})$, $\Delta(V\alpha) = \sum V_i \alpha_i(\text{产物}) - \sum V_i \alpha_i(\text{反应物})$, $\Delta[V(1 - \alpha T)] = \sum V_i(1 - \alpha_i T)(\text{产物}) - \sum V_i(1 - \alpha_i T)(\text{反应物})$ 。定积分(2)式和(3)式,即由 $\Delta H(T_1, p_1)$ 计算 $\Delta H(T_2, p_2)$,则

$$\Delta H(T_2, p_2) = \Delta H(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \Delta[V(1 - \alpha T)] dp \quad (4)$$

$$\Delta S(T_2, p_2) = \Delta S(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_p/T) dT - \int_{p_1}^{p_2} \Delta(V\alpha) dp \quad (5)$$

$$\Delta G \approx \Delta H - T \times \Delta S \times 10^{-3} \quad (6)$$

设压力 p_1 恒定为 101325Pa,由 $\Delta H^0(298.15\text{K}, 101325\text{Pa})$ 计算 $\Delta H^0(T, 101325\text{Pa})$,则

$$\begin{aligned} \Delta H^0(T, 101325\text{Pa}) &= \Delta H^0(298.15\text{K}, 101325\text{Pa}) + \int_{298.15}^T \Delta C_p dT = \\ &\Delta H^0(298.15\text{K}, 101325\text{Pa}) + (\Delta H_3 + \Delta H_4) - (\Delta H_1 + \Delta H_2) \end{aligned} \quad (7)$$

根据表 1 在 $p=101325\text{Pa}$ 时各物质 $C_p=f(T)=a+bT\times 10^{-3}+cT^{-2}\times 10^5+dT^2\times 10^{-6}$ 的关系, 很容易计算 $\Delta H_1\sim\Delta H_4$, 即

$$\Delta H_i = \int_{298.15}^T C_p dT = \int_{298.15}^T (a + bT \times 10^{-3} + cT^{-2} \times 10^5 + dT^2 \times 10^{-6}) dT \quad (8)$$

$$\Delta S_i = \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT = \int_{298}^T \left(\frac{a}{T} + b \times 10^{-3} + \frac{c}{T^3} \times 10^5 + dT \times 10^{-6} \right) dT \quad (9)$$

式中: 系数 a, b, c, d 为各物质的物性常数, 它是实验数据的拟合值。各物质的热容温度系数列于表 1。于是由(7)式可得 $T=320\sim 380\text{K}$ 时的 $\Delta H^0(T, 101325\text{Pa})$ 。类似地计算 $\Delta S^0(T, 101325\text{Pa})$, 从而得到 $\Delta G^0(T, 101325\text{Pa})$, 计算结果一并列在表 2。

表 1 101325Pa 下物质的定压热容温度系数^[9]

Table 1 Temperature coefficients for isobaric thermal capacity of several substances at 101325Pa^[9]

Matter	$T/(\text{K})$	$a/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$b/(\text{J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1})$	$c/(\text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1})$	$d/(\text{J} \cdot \text{K}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1})$
U(α)	298.15~941	27.393	-3.640	-0.958	27.271
UO ₂ (s)	298.15~3100	80.333	6.778	-16.569	—
UC(s)	298.15~2798	59.894	-1.268	-8.715	4.397
C(Graphite)	298.15~1100	0.109	38.940	-1.481	-17.385
CO ₂ (g)	298.15~2500	44.141	9.037	-8.535	—

又若恒定温度 T_2 , 例如, $T_2=330\text{K}$, 压力从 $p_1=101325\text{Pa}$ (约 0.1MPa) 到 $p=8\text{MPa}$, 则(4)式为

$$\Delta H(330\text{K}, p) = \Delta H^0(330\text{K}, 101325\text{Pa}) + \int_{0.1}^p \Delta[V(1-\alpha T)] dp = \Delta H^0(330\text{K}, 101325\text{Pa}) + (\Delta H_7 + \Delta H_8) - (\Delta H_5 + \Delta H_6) \quad (10)$$

式中 $\Delta H^0(330\text{K}, 0.1\text{MPa})$ 已计算出, $\Delta H_6 = H[\text{CO}_2(\text{SCF}), 330\text{K}, p] - H[\text{CO}_2(\text{g}), 330\text{K}, 0.1\text{MPa}]$,

可由文献[12]的计算值得到。对固态 U(α), $\Delta H_5 = \int_{0.1}^p V(1-\alpha T) dp \approx [V(1-\alpha T)]_p - [V(1-\alpha T)]_{0.1} = 0.0982\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而金属铀的体膨胀系数 α 很小, 为 $37 \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$ (X 光结构法测定)^[10], 当忽略

压力对固体体积的影响时, $\Delta H_5 = \int_{0.1}^p V(1-\alpha T) dp \approx V(p-0.1) = 0.0984\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其相对偏差为 0.24%, 而相对于反应(a)的 $\Delta H_{298.15}^0 = -691.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 更是可以忽略不计 (仅占 $2.9 \times 10^{-5} \%$)。因此, 固体物质在温度变化不大时, 可近似地忽略压力对其体积的影响。于是, 恒温升压过程的焓和熵可用以下两式计算, 其计算结果列于表 3。

$$\Delta H_i = \int_{0.1}^p V(1-\alpha T) dp \approx \int_{0.1}^p V_m dp \quad (11)$$

$$\Delta S_i = \int_{0.1}^p \alpha V dp \approx 0 \quad (12)$$

3 结果与讨论

3.1 恒压升温过程的 $\Delta H_T, \Delta S_T, \Delta G_T$

从文献[9]查得 U(α)、C(Graphite)、UO₂(s)、UC(s) 和 CO₂(g) 的焓 ΔH_f^0 为 0、0、-1084.91、-97.07 和 -393.51 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 熵 S^0 为 50.29、5.74、77.82、59.20 和 213.66 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。标准状态下 (即压力为 0.1MPa, 温度为 298.15K), 反应(a)的 ΔH_{298}^0 、 ΔS_{298}^0 和 ΔG_{298}^0 可依据热力学原理计算得到, 分别为: -691.4 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、-180.4 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 -637.6 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

若要计算反应(a)在 330K、8MPa 下的热力学函数, 首先计算该反应在恒压 p 为 101325Pa 下升温过程的热力学函数的变化。

根据公式(8)、公式(9)可分别计算得到 330K 时 U(α)、C(Graphite)、UO₂(s)和 CO₂(g)的焓变为: 890.80、290.39、2090.05、1212.0 J·mol⁻¹;熵变为:2.852、0.9286、6.689、2.650 J·mol⁻¹·K⁻¹。于是,反应(a)在 330K,0.1MPa 下的热力学函数 ΔH_{330} 、 ΔS_{330} 、 ΔG_{330} 分别为: -688.7 kJ·mol⁻¹、-179.5 J·K⁻¹·mol⁻¹、-629.5 kJ·mol⁻¹。同理,可计算反应(a)和反应(b)在其它温度下的热力学数据,并列于表 2。

表 2 体系在 101325Pa 下温度变化对反应(a)和(b)热力学函数的影响

Table 2 Influences on the thermodynamic functions of reaction (a) & (b) due to variation of temperature at 101325Pa

T/(K)	Reaction(a)			Reaction(b)		
	ΔH_T	ΔS_T	ΔG_T	ΔH_T	ΔS_T	ΔG_T
	/(kJ·mol ⁻¹)	/(J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	/(kJ·mol ⁻¹)	/(kJ·mol ⁻¹)	/(J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	/(kJ·mol ⁻¹)
320	-689.6	-179.8	-632.0	-786.4	-175.6	-730.2
330	-688.7	-179.5	-629.5	-785.3	-174.9	-727.6
340	-687.8	-179.2	-626.9	-784.3	-174.2	-725.1
350	-686.9	-178.9	-624.3	-783.3	-173.5	-722.6
360	-686.0	-178.6	-621.7	-782.2	-172.8	-720.0
370	-685.0	-178.3	-619.1	-781.1	-172.1	-717.5
380	-684.1	-178.0	-616.5	-780.1	-171.4	-714.9

从表 2 可见,反应(a)和(b)在体系温度升高时,其热力学函数 ΔH_T 、 ΔS_T 、 ΔG_T 数值都相应增加,反应(b)的 ΔH_T 和 ΔG_T 负值比反应(a)大,而 ΔS_T 的数值二者相近。

3.2 恒温升压过程的 ΔH_p 、 ΔS_p 、 ΔG_p

一般固体的体膨胀系数值很小,如金属铀的体膨胀系数 α 为 $37 \times 10^{-6} (\text{°C}^{-1})$ (X 光结构法测定)、UC(s)和 C(s)的体膨胀系数分别为 37.38×10^{-6} 、 $3.54 \times 10^{-6} (\text{°C}^{-1})$,330K 时固体物质体积的变化分别为 0.24%、0.21%和 0.02%。这表明,固体物质在温度变化不大时,温度对其体积的影响可忽略。由文献[11]知:U、UO₂、UC 和 C 四种固体物质的密度分别为 19.05、10.96、13.63 和 2.25 g·cm⁻³,相应各自的摩尔体积为 12.49、24.64、18.34 和 5.338 cm³·mol⁻¹。于是,恒温升压过程的焓和熵可用(11)、(12)两式计算,其计算结果列于表 3。

流体 CO₂ 的体积在不同温度下,随压力的变化相当显著,此时必须考虑膨胀系数 α 。然而,由于缺乏超临界 CO₂ 流体的膨胀系数 α 数据,于是我们直接根据文献[12]中的 ΔH 、 ΔS 值,计算超临界 CO₂ 在不同温度和压力下的 ΔH_6 和 ΔS_6 的变化(见表 4)。

表 3 298.15~380K 时固体物质在不同压力下的 ΔH_j

Table 3 The enthalpies of some substances at solid state under different pressure and temperatures from 298.15~380K

p/(MPa)	$\Delta H_j / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$			
	U(α)	UO ₂ (s)	UC(s)	C(Graphite)
8.0	97.36	192.1	144.9	41.61
8.5	103.5	204.2	154.0	44.24
9.0	109.7	216.4	163.2	46.88
9.5	115.8	228.6	172.4	49.51
10.0	122.0	240.7	181.5	52.15
15.0	183.6	362.3	273.2	78.49
20.0	245.3	483.9	364.9	104.8

表 4 CO_2 在不同温度和压力下的 ΔH_6 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)、 ΔS_6 ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)Table 4 The enthalpies and entropy of CO_2 at different temperature and pressure

Function	$T/(\text{K})$	8.0MPa	8.5MPa	9.0MPa	9.5MPa	10.0MPa	15.0MPa	20.0MPa
ΔH_6	320	4116.65	4660.06	5319.42	6114.69	6968.15	9429.81	9863.6
	330	3446.65	3795.06	4175.42	4593.69	5051.15	8440.81	9193.6
	340	3018.65	3285.06	3566.42	3863.69	4177.15	7316.81	8475.6
	350	2702.65	2922.06	3150.42	3386.69	3631.15	6255.81	7726.6
	360	2454.65	2643.06	2836.42	3034.69	3238.15	5415.81	6987.6
	370	2249.65	2416.06	2584.42	2756.69	2932.15	4778.81	6302.6
	380	2076.65	2225.06	2375.42	2527.69	2682.15	4285.81	5698.6
ΔS_6	320	-46.76	-48.76	-51.09	-53.80	-56.66	-65.72	-68.24
	330	-44.70	-46.10	-47.56	-49.11	-50.75	-62.68	-66.18
	340	-43.41	-44.56	-45.73	-46.91	-48.12	-59.31	-64.03
	350	-42.50	-43.52	-44.53	-45.54	-46.55	-56.25	-61.86
	360	-41.80	-42.74	-43.65	-44.55	-45.45	-53.88	-59.79
	370	-41.24	-42.11	-42.95	-43.79	-44.60	-52.13	-57.90
	380	-40.78	-41.61	-42.40	-43.18	-43.94	-50.82	-56.30

恒温升压过程的 ΔH_p 、 ΔS_p 、 ΔG_p 为指定温度下热力学函数随压力的变化值,如温度恒定在 330K 时,压力从 101325Pa 升压至 8.0MPa,焓 $\Delta H_p = \Delta H_7(\text{UO}_2) + \Delta H_8(\text{C}) - \Delta H_5(\text{U}) - \Delta H_6(\text{CO}_2) = 192.1 + 41.61 - 97.36 - 3446.65 = -3.310 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,由于固体的 ΔS_i 值近似为零,故此过程熵变 $\Delta S_p = \Delta S_7(\text{UO}_2) + \Delta S_8(\text{C}) - \Delta S_5(\text{U}) - \Delta S_6(\text{CO}_2) \approx 0 + 0 - 0 - (-44.70) = 44.70 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,则 $\Delta G_p = \Delta H_p - T \times \Delta S_p = -3.310 - 330 \times 44.70/1000 = -18.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。同样,可算得反应(a)和(b)在不同压力下的热力学数据(见表 5)。从表 5 可见,在相同温度下,随着压力增大,体系的 ΔH_p 和 ΔG_p 负值增大,这有利于反应(a)和(b)的自发进行。

3.3 反应(a)和反应(b)在超临界状态下的 Gibbs 自由能变化

在超临界 330K、8.0MPa 下,反应(a)的生成自由能 ΔG 依据上述循环可计算得: $\Delta G(330\text{K}, 8\text{MPa}) = \Delta G(330\text{K}, 101325\text{Pa}) + \Delta G_p(330\text{K}, 8\text{MPa}) = -629.5 + (-18.94) = -650.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,同理可得

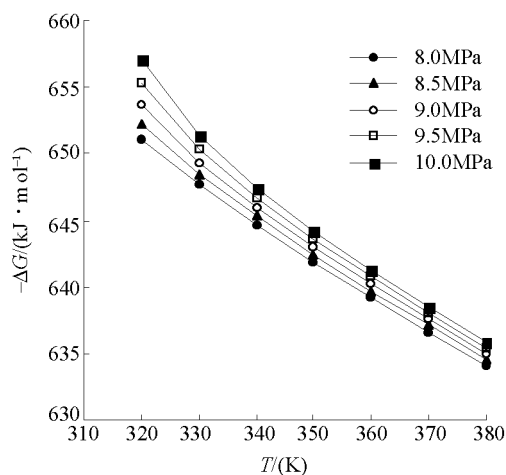


图 1 反应(a)在超临界状态下的 Gibbs 自由能
Fig. 1 The Gibbs free enthalpies of reaction (a)
at super critical state

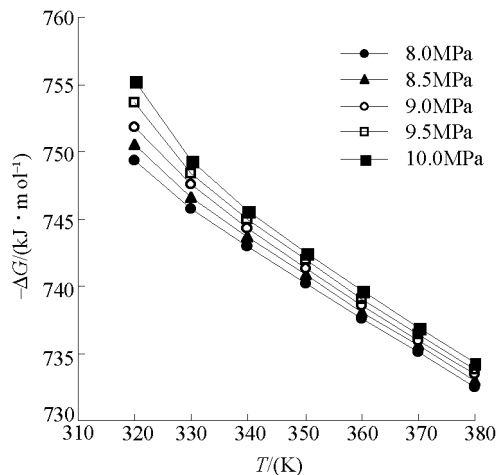


图 2 反应(b)在超临界状态下的 Gibbs 自由能
Fig. 2 The Gibbs free enthalpies of reaction (b)
at super critical state

其它超临界条件下,这两个反应的 Gibbs 自由能(如图 1、2 所示)。从图示可知,在 320~380K 和 8~10 MPa 时, $\Delta G \ll 0$,即反应可以自发进行。压力和温度的影响为:在压力一定时,温度升高, ΔG 会增加一些,即负值减少;而在温度一定时,压力升高, ΔG 会减少。所以,从热力学来看,温度宜低些(如 310~330K),而压力宜高些(如 10~20MPa)。然而,从动力学来看,则高温有利于反应进行。此外,对比反应(a)和反应(b),从热力学来看,反应(b)更有利进行。

表 5 不同温度下体系压力变化对反应(a)和(b)的热力学函数的影响

Table 5 Influences of the variation of system pressure on thermodynamic functions of reaction (a) and (b) at different temperatures

Function	The thermodynamic functions of reaction (a)							
	T/(K)	8.0MPa	8.5MPa	9.0MPa	9.5MPa	10.0MPa	15.0MPa	20.0MPa
ΔH_p	320	-3.980	-4.515	-5.166	-5.952	-6.797	-9.173	-9.520
	330	-3.310	-3.650	-4.022	-4.431	-4.880	-8.184	-8.850
	340	-2.882	-3.140	-3.413	-3.701	-4.006	-7.060	-8.132
	350	-2.566	-2.777	-2.997	-3.224	-3.460	-5.999	-7.383
	360	-2.318	-2.498	-2.683	-2.872	-3.067	-5.159	-6.644
	370	-2.113	-2.271	-2.431	-2.594	-2.761	-4.522	-5.959
	380	-1.940	-2.080	-2.222	-2.365	-2.511	-4.029	-5.355
ΔG_p	320	-18.94	-20.12	-21.51	-23.17	-24.93	-30.20	-31.36
	330	-18.06	-18.86	-19.72	-20.64	-21.63	-28.87	-30.69
	340	-17.64	-18.29	-18.96	-19.65	-20.37	-27.23	-29.90
	350	-17.44	-18.01	-18.58	-19.16	-19.75	-25.69	-29.03
	360	-17.37	-17.88	-18.40	-18.91	-19.43	-24.56	-28.17
	370	-17.37	-17.85	-18.32	-18.80	-19.26	-23.81	-27.38
	380	-17.44	-17.89	-18.33	-18.77	-19.21	-23.34	-26.75
Function	The thermodynamic functions of reaction (b)							
	T/(K)	8.0MPa	8.5MPa	9.0MPa	9.5MPa	10.0MPa	15.0MPa	20.0MPa
ΔH_p	320	-3.974	-4.509	-5.159	-5.945	-6.790	-9.162	-9.505
	330	-3.304	-3.644	-4.015	-4.424	-4.873	-8.173	-8.835
	340	-2.876	-3.134	-3.406	-3.694	-3.999	-7.049	-8.117
	350	-2.560	-2.771	-2.990	-3.217	-3.453	-5.988	-7.368
	360	-2.312	-2.492	-2.676	-2.865	-3.060	-5.148	-6.629
	370	-2.107	-2.265	-2.424	-2.587	-2.754	-4.511	-5.944
	380	-1.934	-2.074	-2.215	-2.358	-2.504	-4.018	-5.340
ΔG_p	320	-18.94	-20.11	-21.51	-23.16	-24.92	-30.19	-31.34
	330	-18.06	-18.86	-19.71	-20.63	-21.62	-28.86	-30.67
	340	-17.64	-18.28	-18.95	-19.64	-20.36	-27.21	-29.89
	350	-17.44	-18.00	-18.58	-19.16	-19.75	-25.68	-29.02
	360	-17.36	-17.88	-18.39	-18.90	-19.42	-24.54	-28.15
	370	-17.37	-17.85	-18.32	-18.79	-19.26	-23.80	-27.37
	380	-17.43	-17.89	-18.33	-18.77	-19.20	-23.33	-26.73

4 结 论

反应是否能自发进行的判据是,在恒温恒压和不作其他功的条件下 $\Delta G < 0$ 。实际上,可用标准自由能变化 ΔG^0 来判断,若 $\Delta G^0 \ll 0$,例如, $\Delta G^0 < -210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,反应进行的热力学趋势是很大的,反

之,若 $\Delta G^0 \gg 0$,例如, $\Delta G^0 > 210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,反应将不能进行。通过对超临界 CO_2 流体与金属铀表面钝化形成覆盖层物质的反应(a)和(b)的热力学研究结果表明:

(1) 钝化反应(a)和(b)在超临界状态下,是能够自发进行的。从热力学来看,反应(b)比反应(a)更有利于进行。

(2) 反应(a)和(b)在体系温度升高时,其热力学函数 ΔG_T 数值负值减少,从热力学来看,高温不利于钝化反应的进行。而在相同温度下,随着体系压力的增大,反应的 ΔH_p 和 ΔG_p 负值增大,这有利于钝化反应(a)和(b)的自发进行。

参考文献:

- [1] Stephanie J H. Supercritical Fluids Carbon Dioxide Cleaning of Plutonium Parts [A]. Enviromentally Conscious Manufacturing Congress'93 [C]. Arlington,1993.
- [2] 罗文华. 离子注入铌提高铀及铀铌合金的抗腐蚀性性能研究 [D]. 绵阳:中国工程物理研究院,1998.
- [3] 汪小琳,傅依备,谢仁寿. 金属铀在 CO 气氛中表面反应的 X 射线光电子能谱研究 [J]. 核技术,1998,21(4):234-237.
- [4] 汪小琳,段荣良,傅依备,等. CO 对金属铀表面氧化层影响研究 [J]. 核化学与放射化学,1997,19(1):18-22.
- [5] 汪小琳,傅依备,谢仁寿. 铀在 CO 气氛中表面抗氧化性研究 [J]. 原子能科学技术,1999,33(1):1-7.
- [6] 刘柯钊. 用 X 射线光电子能谱研究 CO_2 在金属铀表面的初期氧化行为 [A]. 中国核科技报告 [C]. 北京:原子能出版社,1999.
- [7] 汪小琳. 铀在还原气氛中的表面化学研究 [D]. 绵阳:中国工程物理研究院,1997.
- [8] 王红艳,谭明亮,朱正和,等. CO 和 H_2 系统抗铀表面腐蚀的热力学研究 [A]. 中国核科技报告 [C]. 北京:原子能出版社,1997.
- [9] 梁英教,车荫昌. 无机物热力学数据手册 [Z]. 沈阳:东北大学出版社,1993.
- [10] 费良德 M A,谢明诺娃 E И. 稀有元素特性手册 [Z]. 杨熙珍译. 上海:商务印书馆,1955. 291.
- [11] Robert C W, Melvin J A. CRC Handbook of Chemistry and Physics(73rd ed) [Z]. Boca Roton, Florida: CRC Press, Inc,1992-1993.
- [12] Angus S, Armstrong B, de Reuck K M. Interational Thermodynamic Tables of the Fluid State Carbon Dioxide [M]. Oxford: Pergaamon Press,1976. 108-156.

THERMODYNAMIC STUDY ON PASSIVATION REACTION OF URANIUM WITH SUPERCRITICAL FLUID CO_2

XUE Wei-Dong^{1,3}, ZHU Zheng-he¹, CHEN Chang-an², ZOU Le-xi²,
SUN Ying², ZHANG Guang-feng², WANG Xiao-lin²

- (1. Atomic and Molecular Physical Institute, Sichuan University, Chengdu 610065, China;
2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;
3. Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China)

Abstract: The passivation process of supercritical CO_2 fluids on the surface of metallic uranium was calculated. The results show that the change of Gibbs free enthalpies of the substances in passivation layer decreases with elevated temperature, and that the increased pressure facilitates the formation of passivation layer.

Key words: supercritical fluid CO_2 ; passivation; thermodynamic computation