

К ВОПРОСУ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ

Горячев Ю.М., Дехтярук В.И., Симан Н.И., Фиялка Л.И.

Ин-т проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУкр.

03142, Киев, ул. Кржижановского, 3, e-mail: phil02@ukr.net

Из литературных и собственных данных известно [1,2,3], что термодинамические свойства соединений зависят от их упруго – динамических характеристик и факторов внешнего воздействия на них. Для ряда гидридов эти характеристики авторами были рассчитаны. Рассчитывались следующие термодинамические функции: энтальпия ($\Delta H^{\circ}_{293\text{ К}}$), теплоемкость (C_p°), энтропия (S°) и свободная энергия (потенциал Гиббса) – $\Delta \Phi^{\circ}_{293\text{ К}}$. Методика расчета заключалась в следующем. Исходя из расчета методом ГО ЛКАО энергии атомизации (E_a , эВ/ат) исследуемых объектов, проводился следующий количественный анализ их упруго-динамического состояния в рамках приближений однопараметрической модели энергии межатомного взаимодействия [2]. Вычислялись упругий модуль всестороннего сжатия (β , Па), температура плавления (T_m , К), температура Дебая (θ_D , К), коэффициент линейно-термического расширения (α_T , K^{-1}), коэффициент теплопроводности (λ , Вт/см·К); коэффициент теплоемкости (C_p , Дж/мол·К). Для нормальных условий получены следующие соотношения:

$$\begin{aligned}\beta &= (z \cdot E_a \cdot 1,602 \cdot 10^{-12}) / (27d^3); \\ T_m &= (E_a \cdot 1,602 \cdot 10^{-12}) / (41 \cdot k); \\ \theta_D &= 2,75 \cdot 10^6 \cdot (E_a / A)^{0,5} \cdot \hbar / (d \cdot k); \\ \alpha_T &= 3 \cdot k / (z \cdot E_a \cdot 1,602 \cdot 10^{-12}); \\ \lambda_\phi &= z^{0,5} \cdot E_a \cdot k \cdot 4 \cdot 10^{-21} / (d \cdot \hbar); \\ C_p &= (8,3 \cdot 10^{16} k T^2 / \theta_D^2) \cdot (1,5 - T / \theta_D) \text{ для } T < \theta_D; \\ \Delta H_T &= -E_a + \int C_p dT; \Delta S_T = \int (C_p / T) dT; \\ \Delta \Phi_T &= \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T.\end{aligned}$$

Здесь E_a – энергия атомизации (эВ/ат), z – координационное число ближайшего окружения, d – среднее расстояние между атомами в таком окружении (см), $k=1,38 \cdot 10^{-16}$, эрг·К⁻¹, $\hbar=1,05 \cdot 10^{-27}$, эрг·сек. (постоянные Больцмана и Планка соответственно), A – атомный вес в атомных единицах.

Для учета влияния давления и температуры использованы следующие зависимости:

$$\beta(P) = 1 / (1 / \beta_0 - k \times P / \beta_0^2),$$

$$\beta(T) = 0.4 \beta_0 \times (1.5 + \frac{T_m - T}{T_m}).$$

Исходя из этих соотношений, определялись температурные и барические зависимости упруго-динамических характеристик и термодинамических функций исследуемых объектов. Результаты расчёта их для шести гидридов IV-ой группы элементов при нормальных условиях приведены в таблице 1.

Таблица 1. Упруго-динамические характеристики гидридов IV-ой группы элементов

Гидрид	Ti H	Zr H	Hf H
E_a , эВ/ат	3.8	4.7	5.0
β , 10^{11} Па	10.2	12.6	13.4
T_m , К	1080	1330	1420
θ_D , К	858	696	515
α_T , 10^{-6} К ⁻¹	17	13.7	12.9
λ_f , Дж/см.сек.К	0,52	0.643	0.685
C_p , Дж/г.К	1.61	3.13	3.57
ΔH , эВ/ат	- 3.79	-4.68	-4.98
ΔS , эВ/(ат.К)	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$
$\Delta \Phi$, эВ/ат	-3.73	-4.60	-4.84
Гидрид	Ti H ₂	Zr H ₂	Hf H ₂
E_a , эВ/ат	3.1	3.8	4.0
β , 10^{11} Па	8.32	10.2	10.7
T_m , К	878	1080	1130
θ_D , К	942	762	562
α_T , 10^{-6} К ⁻¹	20.8	17	16.2
λ_f , Дж/см.сек.К	0.424	0.520	0.548
C_p , Дж/г.К	1.37	1.96	3.15
ΔH , эВ/ат	-3.09	-3.79	-3.98
ΔS , эВ/(ат.К)	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-4}$
$\Delta \Phi$, эВ/ат	-3.04	-3.71	-3.86

Результаты расчёта аналогичных характеристик для 1-ой группы SP-элементов приведены в таблице 2

В приведенных данных видны следующие закономерности:

- С увеличением главного квантового числа элемента IV-ой группы межатомное взаимодействие в гидридах усиливается.
- При увеличении отношения Н/Ме сила межатомного взаимодействия ослабевает.

Таблица 2. Упруго-динамические характеристики гидридов I-ой группы элементов.

Гидрид	Na H	K H	Rb H
E_a , эВ/ат	1.93	1.79	1.73
β , 10^{11} Па	6.08	1.85	1.56
T_m , К	546	507	490
Θ_D , К	922	473	303
α_T , 10^{-6} К $^{-1}$	33.5	36.1	37.3
λ_f , Дж/см.сек.К	0.279	0.178	0.165
C_p , Дж/г.К	1.42	3.99	5.72
ΔH , эВ/ат	-1.92	-1.76	-1.69
ΔS , эВ/(ат.К)	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$	$7.4 \cdot 10^{-4}$
$\Delta \Phi$, эВ/ат	-1.87	-1.60	-1.47
Гидрид	Na H ₂	K H ₂	Rb H ₂
E_a , эВ/ат	2.00	1.90	1.85
β , 10^{11} Па	5.04	1.96	1.67
T_m , К	566	538	524
Θ_D , К	1050	590	382
α_T , 10^{-6} К $^{-1}$	32.3	34	35
λ_f , Дж/см.сек.К	0.268	0.189	0.176
C_p , Дж/г.К	1.14	2.94	5.07
ΔH , эВ/ат	-1.99	-1.88	-1.86
ΔS , эВ/(ат.К)	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$6.5 \cdot 10^{-4}$
$\Delta \Phi$, эВ/ат	-1.95	-1.77	-1.62

- Сравнительный анализ приведенных данных показывает, что при переходе к 1-ой группе элементов картина меняется на обратную.

Результаты расчёта барических зависимостей упруго-динамических и термодинамических характеристик на примере ZrH₂ приведены в таблице 3.

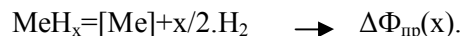
Таблица 3. Барические зависимости свойств гидрида циркония ZrH₂

$P, 10^{11}$ Па	0	0,1	1	3	5
$\beta, 10^{11}$ Па	10	10	11	15	20
E_a , эВ/ат	4.7	4.7	5	5.5	7.2
$-\Delta H$, эВ/ат	4.7	4.7	4.8	5	7.0
$-\Delta \Phi$, эВ/ат	4.6	4.6	4.7	4.9	6.8

Из приведенных данных видно, что с увеличением давления в исследованных гидридах межатомное взаимодействие увеличивается, что приводит к увеличению предельного насыщения гидридов водородом и может способствовать сохранению его в метастабильном состоянии при снятии давления.

Над гидридами любого состава рассчитаны равновесные давления водорода. Для этого проанализированы изменения свободной

энергии атомизации ($\Delta \Phi_{np}$) следующего физико-химического преобразования:



$$\text{Здесь: } \Delta \Phi_{np}(x) = \Delta \Phi(Me) + x/2 \cdot \Delta \Phi(H_2) - \Delta \Phi(MeH_x),$$

$$[Me] = 1/(1+x).$$

Рассмотрено состояние термодинамического равновесия:

$$\ln K_p = \Delta \Phi_{np}(x)/(kT); K_p = [Me] \cdot P^{x/2}_{H_2}.$$

Отсюда выведено соотношение:

$$P_{H_2} = [(1+x) \cdot \exp(\Delta \Phi_{np}(x)/(kT))]^{2/x}.$$

С применением реперной подгонки на конденсированный водород рассчитаны равновесные давления водорода и соответствующие им "х". Результаты приведены в табл.4.

Таблица 4. Предельное насыщение водородом гидридов (х в MeH_x)

MeH _x	$P, 10^5$ Па $T, ^\circ C$				
		1	10	10^2	10^3
TiH _x	600	1.4	1.9	2.5	3.4
	700	1.0	1.4	1.9	2.7
	800	0.6	0.8	1.2	1.8
ZrH _x	600	2.4	3.1	3.9	5.3
	700	2.0	2.6	3.3	4.5
	800	1.6	2.0	2.7	3.7
HfH _x	600	3.0	3.8	4.9	6.5
	700	2.6	3.3	4.2	5.7
	800	2.2	2.8	3.6	5.0

Из приведенных данных видно, что при высоких давлениях водорода можно получать гидриды очень высокой степени поглощения водорода (до MeH₇). Теперь проблема сводится к изысканию метода фиксации таких состояний при нормальных условиях.

Литература

1. Волвик Л. С., Баженова Л. Ю., Болгар А. С. и др. Термодинамические свойства переходных металлов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1979. – **15**, № 4. – С. 638–642.
2. Горячев Ю. М. Автореферат дис. докт. ф.-м. н. Киев, ИПМ, АН УССР, 1983, 33с.
3. Горячев Ю. М., Симан Н.И. и др. Гидриды титана и метод ГОЛКАО. Сб. Электронное строение и свойства тугоплавких соединений и сплавов. – Киев, ИПМ НАНУкр., 2000. С. 112-118.