

气固氢化反应热力学函数计算的近似方法^y

蒋 刚, 罗德礼, 朱正和

(四川大学 原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065)

摘 要: 在有效原子实势近似下, 采用 Gaussian 98 程序及 B3LYP/SDD 密度泛函方法计算得到了 Zr-Co 和 ZrCoH 分子的结构及能量 E 、熵 S 。在此基础上, 近似以气态分子总能量中的振动能 E_v 代替该分子处于固态时的振动能量, 以电子运动和振动运动熵 S_{ev} 代替分子处于固态的熵, 计算了不同温度下固态 ZrCo 与 H_2 , D_2 , T_2 反应的热力学函数 ΔH^\ominus , ΔG^\ominus , ΔS^\ominus 及氢化反应平衡压力, 导出了氢化反应温度与平衡压力的依赖关系。计算得出 ZrCoH, ZrCoD, ZrCoT 的生成焓(398—598 K) 分别为 82.81, 81.54 和 80.49 kJ/mol, 与实验结果很好符合。

关键词: 氢化反应; 热力学函数; 从头计算

中图分类号: O561.1, O642.4 文献标识码: A

1 引言

贮氢材料有非常广泛的用途, 对于任何一种新型贮氢材料, 大多数具体应用所关心的是材料氢化反应热力学函数、动力学特性参数随温度的变化。通过实验研究可以获得这些有用的参数, 但费时耗材, 若能通过量子力学从头计算模拟得到较为可靠的参数值, 不仅能节省时间和财力, 而且有利于实验探索新的贮氢材料。通常原子和分子的结构与性质可看作是气态物质的性质, 这样不依赖任何实验数据就可以获得与实验值基本一致的涉及气态化学反应的热力学函数, 但对于气-固化学反应, 由于分子的性质不能被看作是固态物质的性质, 因此在处理涉及固态的化学反应时, 需要引入一些近似处理方法。最近本课题组在这方面进行过一些有益的探索, 提出以气态分子总能量中的振动能 E_v 代替该分子处于固态时的振动能量, 以电子运动和振动运动熵 S_{ev} 代替分子处于固态的熵的近似方法^[1,2]。为了检验其可行性和可靠性, 对有比较完整的氢化反应热力学函数^[3,4]、动力学特性参数的实验数据、性能优良的一种氚贮存材料锆钴合金(ZrCo)^[5]与氢

同位素气体反应的热力学函数进行了计算, 其计算结果与实验结果基本相一致, 说明该近似方法是可行的。

2 理论方法

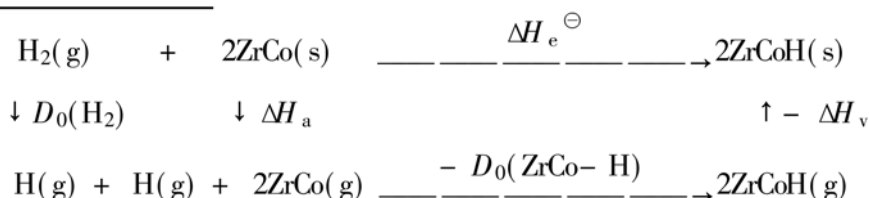
根据 Born-Oppenheimer 近似(下简称 B-O 近似), 分子运动可分离为核运动和电子运动。

通过量子力学可直接计算出分子的能量 E 和熵 S , 被认为是理想气体的热力学性质。由焓与能量的关系以及定压热容与定容热容的关系可以得到气体的焓 H 、热容 C_p 和熵 S 。在固体中, 分子被固定于晶格, 可忽略分子的平动和转动, 这样核振动对固态分子的能量 E 的贡献可以近似以气体分子的振动能 E_v 代替, 固态分子的熵 S 由电子和振动运动熵 S_{ev} 代替。而且, 对于固态分子, 由于反应过程中 pV 项变化很小, 可以近似认为焓与内能相等, 即 $H_T = E_T$ 。这样就可以近似给出不同温度下的熵 S 和核振动对能量 E 、生成焓的贡献 ΔH_n^\ominus 。而电子运动对固态 ZrCo 生成焓的贡献 ΔH_e^\ominus 可通过下列近似计算方法计算得到, 即

^y 收稿日期: 2002 - 03 - 20; 修改日期: 2002 - 06 - 07

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目; 中国工程物理研究院联合基金资助项目(10076009)

作者简介: 蒋 刚(1965-), 男(汉族), 四川三台人, 副教授, 从事原子分子结构与光谱研究。



其中, $D_0(\text{H}_2)$ 为 H_2 分子的离解能, $D_0(\text{ZrCoH})$ 为将气态 ZrCoH 分子中 H 从其平衡位置移至无穷远所需能量, 都可通过量子力学从头计算得到. ΔH_a 为 ZrCo 合金的原子化能, ΔH_v 为 $\text{ZrCoH}(\text{s})$ 的汽化焓. 由于缺乏 ΔH_a 和 ΔH_v 的实验值, 故假设 ΔH_e^\ominus 与物质状态无关, 则通过 H_2 , $\text{ZrCo}-\text{H}$ 分子的离解能计算值, 可近似得到 ΔH_e^\ominus . 即

$$\Delta H_e^\ominus \approx D_0(\text{H}_2) - 2 D_0(\text{ZrCo}-\text{H}), \quad (1)$$

那么, 对于气固氢化反应 $2\text{ZrCo}(\text{s}) + \text{H}_2 = 2\text{ZrCoH}(\text{s})$, ΔH^\ominus , ΔS^\ominus 和 ΔG^\ominus 可以近似地表示为

$$\begin{aligned}
 \Delta H^\ominus &= \Delta H_n^\ominus + \Delta H_e^\ominus = 2H^\ominus(\text{ZrCo}-\text{H}) - 2H^\ominus(\text{ZrCo}) - H^\ominus(\text{H}_2) + \Delta H_e^\ominus \\
 &\approx 2E_v^\ominus(\text{ZrCo}-\text{H}) - 2E_v^\ominus(\text{ZrCo}) - H^\ominus(\text{H}_2) + \Delta H_e^\ominus, \quad (2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta S^\ominus &= 2S^\ominus(\text{ZrCoH}) - 2S^\ominus(\text{ZrCo}) - S^\ominus(\text{H}_2) \\
 &\approx 2S_{ev}^\ominus(\text{ZrCoH}) - 2S_{ev}^\ominus(\text{ZrCo}) - S^\ominus(\text{H}_2), \quad (3)
 \end{aligned}$$

Gibbs 自由能

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T \Delta S^\ominus. \quad (4)$$

根据热力学函数 (ΔH^\ominus , ΔS^\ominus 和 ΔG^\ominus) 随温度的变化, 从而可计算出氢同位素与 ZrCo 合金反应的平衡

表 1 不同温度下 ZrCo , ZrCoH , ZrCoD , ZrCoT 分子的 E_v 和 S_{ev}^*

温度/K	ZrCo		ZrCoH		ZrCoD		ZrCoT	
	E_v	S_{ev}	E_v	S_{ev}	E_v	S_{ev}	E_v	S_{ev}
298.15	2.64	21.11	15.15	27.81	12.23	30.33	11.01	32.06
398.15	3.45	23.42	16.71	32.22	13.95	35.30	12.85	37.38
498.15	4.23	25.23	18.40	35.99	15.85	39.55	14.87	41.90
598.15	6.10	26.72	20.22	39.32	17.88	43.26	17.01	45.81
698.15	5.87	27.99	22.15	42.31	20.01	46.55	19.23	49.25
798.15	6.69	29.09	24.18	44.98	22.22	49.50	21.51	52.30
898.15	7.48	30.06	26.28	47.47	24.47	52.17	23.84	55.04

* E_v 的单位: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, S_{ev} 的单位: $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

3.3 $\text{ZrCoH}(\text{s})$, $\text{ZrCoD}(\text{s})$ 和 $\text{ZrCoT}(\text{s})$ 的生成热力学函数与氢化反应的平衡压力

对于固态 ZrCo 与氢同位素气体反应的热力学

氢压力随温度的变化.

3 结果与讨论

3.1 ZrCo 和 ZrCoH 分子的结构

采用 Gaussian 98 程序, 用 B3LYP/SDD(6d, 10f) 方法对 ZrCo 分子和 ZrCoH 的可能电子状态进行优化计算. 结果表明, 基态 ZrCo 分子平衡核间距为 0.154 nm, 谐振频率 $\omega_e = 168.622 \text{ cm}^{-1}$, 离解能 $D_0 = 1.044 \text{ eV}$. ZrCoH 分子的基态具有 C_s 对称性, 其电子状态为 \hat{A}_2 , 键长 $R_{\text{ZrH}} = 0.188 \text{ nm}$, $R_{\text{ZrCo}} = 0.265 \text{ nm}$, 键角 $\angle\text{HZrCo} = 119.44^\circ$, 离解能 $D_0(\text{ZrCo}-\text{H}) = 2.746 \text{ eV}$.

3.2 固态 ZrCo 和 ZrCoH 的能量 E_v 和熵 S_{ev}

在固体中, 分子被固定于晶格中, 因此可忽略固体中平动和转动运动对 E 和 S 的贡献, 根据量子力学从头计算的结果, 并以气态分子振动能 E_v 和电子振动熵 S_{ev} 分别代替固体分子的核振动能量 E_n 和总熵 S . 不同温度下, ZrCo , $\text{ZrCoH}(\text{D}, \text{T})$ 分子的 E_v 和 S_{ev} 的计算结果列于表 1.

函数 ΔH^\ominus , ΔS^\ominus 和 ΔG^\ominus 由式 (2), (3) 和 (4) 近似给出. 其中气态 H_2 , D_2 , T_2 的焓和熵利用文献 [1] 中的数据, $\Delta H_e^\ominus \approx \{ D_0(\text{H}_2) - 2D_0(\text{ZrCo}-\text{H}) \} / 2 =$

0.744 8 eV= 71.79 kJ, ZrCo—H 分子的 ΔH_e^\ominus 在 B-O 近似下近似等于在不同温度下固态 ZrCoH 的 ΔH_e^\ominus . 比如, 在 298.15 K 温度下, 反应 $2\text{ZrCo}(s) + \text{H}_2 = 2\text{ZrCoH}(s)$ 的 ΔH^\ominus , ΔS^\ominus , ΔG^\ominus 为:

$$\Delta H^\ominus = 2H(\text{ZrCoH}) - 2H(\text{ZrCo}) - H(\text{H}_2) + \Delta H_e^\ominus$$

$$= 2 \times 15.15 - 2 \times 2.64 - 32.32 - 71.79$$

$$= -79.09 \text{ kJ},$$

$$\Delta S^\ominus = 2S_{\text{ev}}(\text{ZrCoH}) - 2S(\text{ZrCo}) - S(\text{H}_2)$$

$$= 2 \times 27.81 - 2 \times 21.11 - 129.98$$

$$= -116.58 \text{ J},$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T \Delta S^\ominus$$

$$= -79.09 + 116.58 \times 298.15 \times 10^{-3}$$

$$= -44.33 \text{ kJ}.$$

不同温度下, ZrCo 与氢同位素气体的反应的 ΔH^\ominus , ΔS^\ominus 的计算结果示于图 1.

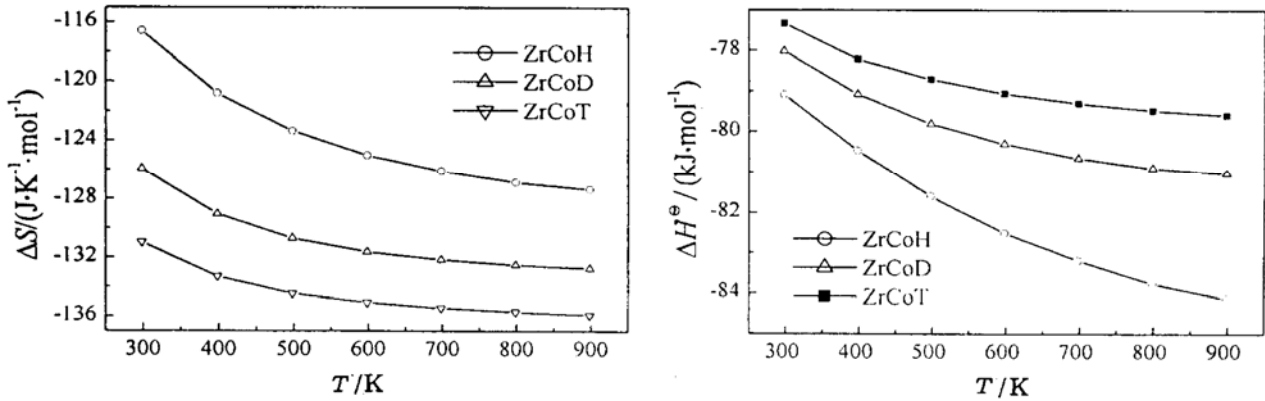


图 1 ZrCo 氢化反应热力学函数与温度的关系

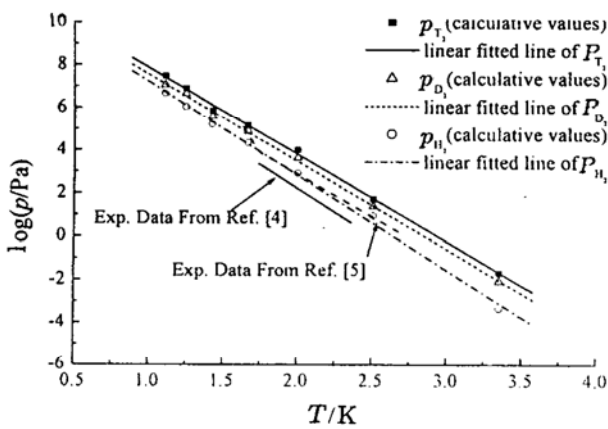


图 2 ZrCo 氢化反应平衡压力与温度的关系

根据式 (4) 及 $\Delta G^\ominus = -2.303 RT \log k_p' = -2.303 RT \log P_{\text{H}_2}$, 可得到不同温度下 ZrCo 合金氢化反应的平衡氢压力. 计算结果及相关文献的实验结果示于图 2. 从图 2 可以看出, 氢化反应的平衡压力的计算结果实验结果有很好的 consistency.

将 P_{H_2} (Pa) 表示为温度 T (K) 的 van't Hoff 函数关系 $\log P_{\text{H}_2} = A + B/T$, ZrCo 氢化反应的参数 A , B 的计算与实验结果列入表 2.

根据图 1, 在 398 到 598 K 温度范围内, ZrCoH, ZrCoD, ZrCoT 的生成焓分别为 82.81, 81.54 和 80.49 kJ/mol. 计算结果与实验结果有很好的 consistency, 表明这种近似处理方法是合理的.

表 2 van't Hoff 参数及 ZrCo 氢(氘、氚)化物的生成焓

	Composition	- B	A	- ΔH / (kJ·mol ⁻¹)	T / K
文献[3]	ZrCoH _{0.8}	3 959	10.81	75.63	373—623
	ZrCoD _{0.8}	3 880	10.86	74.29	373—623
	ZrCoT _{1.5}	3 828	10.76	73.30	373—623
文献[4]	ZrCoT _{1.2}	3 958	11.17	75.78	373—573
文献[6]	ZrCoH _{0.8}	4 890	12.51	93.63	590—670
文献[5]	ZrCoH _{0.8}	4 408	11.04	84.40	423—573
ab initio	ZrCoH _{1.0}	4 389	11.61	82.81	398—598
ab initio	ZrCoD _{1.0}	4 074	11.63	81.54	398—598
ab initio	ZrCoT _{1.0}	4 053	11.92	80.49	398—598

4 结论

根据以气态分子总能量中的振动能 E_v 代替该分子处于固态时的振动能量, 以电子运动和振动运动熵 S_{ev} 代替分子处与固态的熵的近似方法, 利用 Gaussian 98 程序 B3LYP/SDD 密度泛函方法计算得到的 ZrCo 和 ZrCoH 分子的能量 E , 熵 S 计算了不同

温度下 ZrCo 与 H_2 , D_2 , T_2 反应的 ΔH^\ominus , ΔG^\ominus , ΔS^\ominus 及氢化反应平衡压力, 导出了氢化反应温度与平衡压力的依赖关系. 计算得出 ZrCoH, ZrCoD, ZrCoT 的生成焓 (398—598 K) 分别为 82.81, 81.54 和 80.49 kJ/mol, 计算结果与实验结果有很好的一致性, 表明这种近似处理方法是合理的, 可以用于计算一些未知氢化物的热力学函数.

参 考 文 献:

- [1] 朱正和, 蒋刚等. 金属镍吸附氢同位素的量子力学计算[J]. 原子分子物理学报, 1998, 15(4): 435.
- [2] 罗德礼, 朱正和, 蒋刚等. Zr 氢化反应热力学函数的量子力学计算[J]. 物理化学学报, 2001, 17(7): 626.
- [3] Heics A G, Shmayda W T. Tritium Aging of Zirconium Cobalt[J]. Fusion Technology, 1992, 21(2): 1 030.
- [4] Maynard K J, Shmayda W T, Heics A G. Tritium Aging Effects in Zirconium cobalt[J]. Fusion Technology, 1995, 28(3): 1 391.
- [5] Penzhorn R D, Devillers M, Sirch M. Storage of Tritium in Zirconium cobalt Alloy: Effect of Pre-exposure to Impurities Relevant to the Fusion Fuel Cycle[J]. Journal of Nuclear Materials, 1991, 179—181: 863.
- [6] 罗德礼, 沈灿声. 锆钴合金的制备与贮氢性能[R]. 中国工程物理研究院国防核科技报告, ZW-G-960003.

An Approximation Method for Calculation of the Thermodynamic Function for Gas-solid Hydrogenating*

JIANG Gang, LUO De-li, ZHU Zheng-he

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Density functional (B3LYP/SDD) method with relativistic effective core potential (RECP) have been used to optimize the structure of ZrCo and ZrCoH, and to calculate energy E , entropy S and enthalpy H of ZrCoH(D, T). Considering the characteristics of different motion types, the vibration energy or electronic motion and vibration entropy of the molecules is assumed to be the corresponding values of their solid states. ΔH^\ominus , ΔS^\ominus , ΔG^\ominus and hydrogen isotope equilibrium pressures of the hydrogenating reactions have been calculated based on this approximation. The formation enthalpies for ZrCoH, ZrCoD and ZrCoT at temperature from 398 K to 598 K are 82.81, 81.54 and 80.49 kJ/mol, respectively. The results agree with the experimental results. It is means that the present method is somehow reasonable for studing the thermodynamic functions of the hydrogen storage materials theoretically.

Key words: hydrogenating; thermodynamic function; *ab initio*

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China; China Academy of Engineering Physics (10076009)