

The Thermodynamics Calculation of Lanthanum-Hydrogen Reaction

Wenlang Luo, Xiaohui Zeng, Andong Xie

College of Electronic and Information Engineering, Jinggangshan University, Ji'an Jiangxi
Email: 8102011wen@163.com

Received: Jan. 31st, 2015; accepted: Feb. 14th, 2015; published: Feb. 17th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

According to quantum mechanics, thermodynamics and statistical physics, and chemical reaction theory, through the establishment of thermodynamic calculation model of lanthanum-hydrogen reaction, and using the method of computer simulation, the thermodynamics characteristics of lanthanum-hydrogen reaction have obtained ranging from 243.15 K to 333.15 K in temperature. The results show that lanthanum-hydrogen reaction is exothermic reaction; it can occur spontaneously in the temperature range of our calculations, and the temperature rise is not conducive to the hydrogen absorption of lanthanum metal.

Keywords

Lanthanum, Hydrogen Absorption Reaction, Thermodynamics, Theoretical Calculation

镧氢反应热力学的理论计算

罗文浪, 曾小荟, 谢安东

井冈山大学电子与信息工程学院, 江西 吉安
Email: 8102011wen@163.com

收稿日期: 2015年1月31日; 录用日期: 2015年2月14日; 发布日期: 2015年2月17日

摘要

根据量子力学、热力学与统计物理学和化学反应等理论，通过建立镧氢反应热力学的理论计算模型，并通过计算机模拟计算，获得了243.15 K~333.15 K温度范围内镧氢反应热力学的特性。结果表明，镧氢反应为放热反应，在所计算的温度范围内能够自发进行，温度升高将不利于金属镧吸收氢气反应的进行。

关键词

镧，吸氢反应，热力学，理论计算

1. 引言

随着全球石油、煤炭等资源的日益枯竭和对环境保护要求的日益提高，各国政府投入了大量资金开发新的清洁能源，其中氢能是最为看好和最具潜力的新能源[1] [2]。稀土储氢材料的研发是氢能开发应用的重要技术[3]，在当前已开发的一系列储氢材料中，稀土镧合金系列的应用最为广泛[4]，在镍氢电池和燃料电池中得到了广泛的应用[5]。随着环保电动汽车市场化的需要，对镍氢电池和氢燃料电池提出了更高的指标要求[6]，因此开发性能更高的镧合金系列稀土储氢材料成为当前清洁能源领域的重大课题。

探讨镧氢反应热力学特性是研究镧合金稀土储氢材料特性的重要途径[7]。探讨镧氢反应热力学特性通常有实验研究和理论计算两种方法。实验研究方法需要良好的实验仪器支持，实验过程要消耗大量贵重的稀土材料，研究的周期也比较长，而且反应的过程和内部机制不易观察到。理论计算建立在严密的量子力学、热力学与统计物理学和化学反应等理论上，能够得到可信的计算结果。但由于反应体系比较复杂，涉及到反应物和生成物电子结构、热化学等计算，且要计算的温度点多，计算工作量非常大，常成为理论计算的难点。通过建立相应的计算模型，编写相应的计算软件，通过计算机模拟的方法，不仅节约了研究成本，而且大大提高了计算效率。

本项目根据量子力学、热力学与统计物理学和化学反应等理论，建立了镧氢反应热力学的计算模型，并应用于镧氢反应热力学的计算，获得了243.15 K~333.15 K温度范围内镧氢反应热力学的特性，为研究镧储氢合金的机理提供了热力学基础。

2. 计算模型

根据量子力学、热力学与统计物理学和化学反应等理论，我们建立了以下镧氢反应热力学的理论计算模型。

2.1. 镧氢反应体系焓 H 、熵 S 的获得

我们研究稀土镧 La 与 H_2 反应生成 LaH_2 的反应，这是一种气固多相反应：



S 表示固态， g 表示气态。气相反应物 H_2 的内能 $E = E_n + E_e$ ，熵 $S = S_n + S_e$ ，其中核运动能量 E_n 和电子能量 E_e 、核运动熵 S_n 与电子运动熵 S_e 可通过量子力学对单分子计算并通过统计热力学方法获得。进一步根据热力学函数关系 $H = E + PV = E + RT$ ，可由 E 获得焓 H 值。固相生成物 LaH_2 在有限温度范围的体积变化很小，有 $H = E + PV \approx E = E_n + E_e$ ，即其焓 H 值近似等于 E 值，即核运动能量 E_n 和电子能量 E_e 之和。由于固相 LaH_2 的核运动主要是晶格振动，没有明显的平动和转动，因此其核动能 E_n 可用

其气相分子的核振动能 E_v 代替, 因此其 $H = E + PV \approx E = E_n + E_e = E_v + E_e$ 。同理, RH_2 的核运动和电子熵近似为该物质气相核振动熵与电子熵之和, 即 $S \approx S_v + S_e$ 。

对于稀土金属 La 各温度下的 H 和 S 值, 可由热力学理论导出 H 、 S 与温度 T 的关系进行计算[8]。即:

$$H_T - H_{298} = aT + \frac{1}{2}(b \times 10^{-3})T^2 + \frac{1}{3}(c \times 10^{-6})T^3 - \frac{d \times 10^5}{T} - A, \quad (2)$$

$$S_T = a \ln T + (b \times 10^{-3})T + \frac{1}{2}(c \times 10^{-6})T^2 - \left[\frac{d \times 10^5}{2T^2} \right] - B. \quad (3)$$

其中 H_{298} 同样可近似等于固体在 298K 时的 E 值。根据 Debye 理论模型, 固体的 E 值为:

$$E = 3N \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} + \frac{3}{2} N h \nu, \quad (4)$$

$$\Theta = \frac{h\nu}{K}. \quad (5)$$

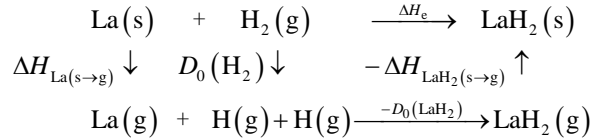
式中 N 是阿佛加德罗常数, h 为普朗克常数, k 为波耳兹曼常数, $\nu(\text{sec}^{-1})$ 为谐振频率。

2.2. 镧氢反应体系 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f S_m^\ominus$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus$ 以及反应平衡压力 P_{H_2} 的获得

对于镧氢反应(1)式, 其焓变为:

$$\Delta_f H_m^\ominus = \Delta H_n + \Delta H_e = H(\text{LaH}_2) - H(\text{La}) - H(\text{H}_2) + \Delta H_e \quad (6)$$

即可由前面已求得的 $H(\text{LaH}_2) - H(\text{La}) - H(\text{H}_2)$ 获得反应的核运动焓变 ΔH_n , 而反应的电子焓变 ΔH_e 可由以下关系求得:



$D_0(\text{H}_2)$ 、 $D_0(\text{LaH}_2)$ 分别为气相 H_2 、 LaH_2 的化学离解能, $\Delta H_{\text{La(s} \rightarrow \text{g})}$ 、 $\Delta H_{\text{LaH}_2(\text{s} \rightarrow \text{g})}$ 分别为固相 La、 LaH_2 的相变焓, 考虑到固相 La、 LaH_2 的相变焓接近, 且物质在相变过程中的电子焓变较小, 因此:

$$\begin{aligned} \Delta H_e &= \Delta H_{\text{La(s} \rightarrow \text{g)}} + D_0(\text{H}_2) - D_0(\text{LaH}_2) - \Delta H_{\text{LaH}_2(\text{s} \rightarrow \text{g})} \\ &\approx D_0(\text{H}_2) - D_0(\text{LaH}_2), \end{aligned}$$

对反应(1)式, 还有:

$$\Delta_f S_m^\ominus = S(\text{LaH}_2) - S(\text{La}) - S(\text{H}_2), \quad (7)$$

$$\Delta_f G_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus - T \Delta_f S_m^\ominus. \quad (8)$$

而吉布斯函数变化与反应平衡常数 K_p 及气体平衡压力 P_{H_2} 的关系为

$$\Delta_f G_m^\ominus = -RT \ln K_p = RT \ln P_{\text{H}_2}, \quad (9)$$

由此可获得气体平衡压力 P_{H_2} 与温度的关系。

3. 计算结果

3.1. 镧氢反应体系的焓 H 、熵 S

根据上述镧氢反应计算模型, H_2 、 LaH_2 在 243.15 K ~ 333.15 K 温度范围内的 H 和 S 值, 可通过密度

泛函 B3LYP 方法和量子化学计算软件, 对 La 原子使用 RECP 基组 SDD, 对 H₂ 使用全电子 AUG-CC-PVTZ 基组进行计算。对于稀土金属 La, 查阅有关热力学计算参数可得(2)、(3)式中的常数 a 、 b 、 c 、 d 、 A 、 B 以及 Debye 温度 Θ , 由此可计算出 La 在不同温度下的 H 和 S 值。计算结果见表 1。

3.2. 镧氢反应体系的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f S_m^\ominus$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus$ 以及反应平衡压力 P_{H_2}

根据上述镧氢反应计算模型, 镧氢反应体系的焓变 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、熵变 $\Delta_f S_m^\ominus$ 和吉布斯自由能变化 $\Delta_f G_m^\ominus$, 以及反应平衡时氢气压力的自然对数 $\ln P_{H_2}$ 的计算结果见表 2。

4. 讨论

为了更直观地分析表 2 的数据, 我们作出镧氢反应体系的焓变 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、熵变 $\Delta_f S_m^\ominus$ 和吉布斯自由能变化 $\Delta_f G_m^\ominus$, 以及反应平衡时氢气压力的自然对数 $\ln P_{H_2}$ 与温度 T 的关系图, 如图 1 所示。

由图 1 可见, 在计算的温度范围内, 稀土 La 与 H₂ 反应形成 LaH₂ 的焓变均为负值, 表明它吸收 H₂ 的反应是放热反应, 且随着温度的升高焓变绝对值增加, 表明放热量也增加。稀土 La 吸收 H₂ 后的熵变均为负值, 表明 La 吸收 H₂ 后反应体系总的有序度增加, 体系由气、固两相变为以固相为主的状态。在吉布斯自由能变化方面, La 吸收 H₂ 的 $\Delta_f G_m^\ominus < -85$ kJ/mol, 表明在所计算的温度范围内, La 能够很好地

Table 1. H and S values of each unit of lanthanum-hydrogen reaction system
表 1. 镧氢反应体系各单元的 H 和 S 值

T	La		H ₂		LaH ₂	
	H	S	H	S	H	S
K	kJ/mol	J/mol·K	kJ/mol	J/mol·K	kJ/mol	J/mol·K
243.15	6.052	51.842	33.512	124.383	18.514	8.510
248.15	6.189	52.401	33.658	124.973	18.539	8.623
253.15	6.327	52.950	33.804	125.555	18.568	8.740
258.15	6.464	53.488	33.950	126.124	18.598	8.857
263.15	6.602	54.017	34.093	126.685	18.631	8.974
268.15	6.740	54.537	34.239	127.229	18.661	9.096
273.15	6.879	55.048	34.385	127.769	18.694	9.213
278.15	7.017	55.550	34.531	128.296	18.728	9.334
288.15	7.294	56.529	34.824	129.326	18.794	9.573
293.15	7.433	57.007	34.966	129.824	18.832	9.694
298.15	7.572	57.477	35.112	130.318	18.866	9.816
303.15	7.711	57.940	35.258	130.804	18.903	9.937
308.15	7.851	58.396	35.404	131.281	18.941	10.063
313.15	7.990	58.845	35.551	131.746	18.979	10.184
318.15	8.130	59.288	35.697	132.210	19.016	10.310
323.15	8.270	59.724	35.839	132.662	19.058	10.431
328.15	8.410	60.154	35.985	133.110	19.100	10.557
333.15	8.550	60.578	36.131	133.550	19.138	10.682

Table 2. $\Delta_f H_m^\ominus$, $\Delta_f S_m^\ominus$, $\Delta_f G_m^\ominus$ and $\text{Ln}P_{\text{H}_2}$ of lanthanum-hydrogen reaction

表 2. 镧氢反应体系的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f S_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $\text{Ln}P_{\text{H}_2}$

T	$\Delta_f H_m^\ominus$	$\Delta_f S_m^\ominus$	$\Delta_f G_m^\ominus$	$\text{Ln}P_{\text{H}_2}$
K	kJ/mol	J/mol·K	kJ/mol	-
243.15	-142.302	-167.715	-101.522	-50.217
248.15	-142.560	-168.751	-100.685	-48.799
253.15	-142.815	-169.764	-99.839	-47.434
258.15	-143.069	-170.755	-98.989	-46.119
263.15	-143.316	-171.728	-98.125	-44.848
268.15	-143.571	-172.670	-97.269	-43.628
273.15	-143.821	-173.603	-96.402	-42.447
278.15	-144.073	-174.511	-95.532	-41.308
288.15	-144.575	-176.282	-93.780	-39.143
293.15	-144.818	-177.136	-92.891	-38.111
298.15	-145.070	-177.979	-92.006	-37.115
303.15	-145.318	-178.806	-91.113	-36.148
308.15	-145.566	-179.614	-90.218	-35.212
313.15	-145.814	-180.406	-89.320	-34.305
318.15	-146.062	-181.188	-88.417	-33.425
323.15	-146.302	-181.955	-87.504	-32.568
328.15	-146.547	-182.707	-86.591	-31.737
333.15	-146.795	-183.445	-85.681	-30.932

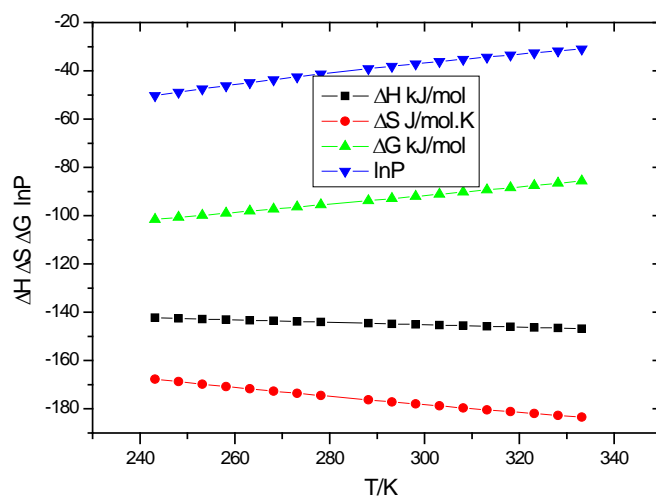

Figure 1. The relationship between $\Delta_f H_m^\ominus$, $\Delta_f S_m^\ominus$, $\Delta_f G_m^\ominus$, $\text{Ln}P_{\text{H}_2}$ respectively with temperature T in lanthanum-hydrogen reaction

图 1. 镧氢反应体系的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f S_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $\text{Ln}P_{\text{H}_2}$ 与温度 T 的关系

自发吸收 H_2 ，无须提供反应的活化能。随着温度上升， $\Delta_f G_m^\ominus$ 绝对值减小，说明随着温度增加，将不利于自发反应的进行。结合焓变、熵变均为负值的情况也说明，La 与 H_2 能够在低温时进行良好的自发反应，而当温度上升到一定值使 $\Delta_f G_m^\ominus > 0$ 时，将不能进行自发反应。图 1 中 $\text{Ln}P_{\text{H}_2}$ 值反映的是气体压力 P_{H_2} 的自然对数值，也就是 P_{H_2} 的数量级，可见镧氢反应体系在各温度下达到反应平衡时 H_2 的气体压力 P_{H_2} 也有明显差异，低温时气体压力 P_{H_2} 较小，高温时气体压力 P_{H_2} 较大，例如 333.15 K 时的 P_{H_2} 高出 243.15 K 时的近 20 个数量级。

5. 结论

本项目根据量子力学、热力学与统计物理学和化学反应等理论，通过建立镧氢反应热力学的理论模型和计算机模拟方法，获得了 243.15 K~333.15 K 温度范围内镧氢反应热力学的特性。结果表明，稀土 La 吸收 H_2 后的焓变为负值，表明过程为放热反应；熵变为负值，说明反应体系有序度增加；吉布斯自由能变化 $\Delta_f G_m^\ominus < -85 \text{ kJ/mol}$ ，表明在计算的温度范围内 La 能够自发吸收 H_2 ；达到反应平衡时 H_2 的气体压力在低温时较小，高温时较大，表明温度升高不利于 La 吸收 H_2 的反应进行。

致 谢

本研究得到江西省科技支撑计划项目(2010BGA00900)的资助。

参考文献 (References)

- [1] 张轲, 刘述丽, 刘明明, 张洪波, 鲁捷, 曹中秋, 张辉 (2011) 氢能的研究进展. *材料导报*, **9**, 116-119.
- [2] 张聪 (2014) 世界氢能技术研究和应用新进展. *石油石化节能*, **8**, 56-59.
- [3] 朱来成 (2011) 发展氢能源的技术问题探讨. *计算机与应用化学*, **8**, 1079-1081.
- [4] 朱军, 王娜, 杨文浩, 苗广礼, 刘漫博 (2011) 稀土储氢合金性能影响因素分析. *稀有金属*, **5**, 770-775.
- [5] 张丽华, 张临婕 (2012) 近两年稀土贮氢合金及镍氢电池产业状况. *稀土信息*, **1**, 16-19.
- [6] 朱东, 曾祥兵, 任海娟 (2011) 混合动力汽车用镍氢电池性能研究. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, **12**, 1792-1794.
- [7] 李志念, 蒋利军, 刘晓鹏, 王树茂, 李华玲, 詹锋 (2008) Mg-20%(RE-Ni)(RE=La, Y, Mm) 复合材料储放氢性能研究. *中国稀土学报*, **5**, 624-628.
- [8] Robert, C.W. and Melvin, J.A. (2003) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Florida.