

T–P PHASE DIAGRAMS AND ISOTOPE EFFECTS IN THE Mo-H/D SYSTEMS

Antonov V.E., Latynin A.I., Tkacz M.^{(1)*}, Zavaritskaya V.A.

Institute of Solid State Physics RAS, 142432 Chernogolovka, Moscow District, Russia

⁽¹⁾ Institute of Physical Chemistry PAS, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland

Introduction

The T – P phase diagram of the Mo-D system is constructed via the measurement of isotherms of the electrical resistance of molybdenum in a deuterium atmosphere at temperatures to 550°C and pressures to 6 GPa. The diagram differs significantly from that of the Mo-H system studied earlier [1]. Assuming that the line of deuteride or hydride decomposition is close to the line of thermodynamic equilibrium, the standard entropy, enthalpy and Gibbs energy of formation are estimated for molybdenum deuteride and hydride.

Results and discussion

Presently, T – P diagrams are known for most binary metal-hydrogen systems that form hydrides at high hydrogen pressures [2]. Phase transformations in the metal-deuterium systems are studied to a much less extent. The T – P diagram was earlier constructed for the Ni-D system only. The pressures of formation and decomposition of nickel deuteride were shown to be higher than those for nickel hydride, the difference increasing with increasing temperature.

As seen from Figs. 1 and 2, the pressures of formation and decomposition of molybdenum deuteride also exceed the corresponding pressures for molybdenum hydride at temperatures up to about 350°C. However, the curves of MoD and MoH decomposition converge at higher temperatures and seem to intersect.

Under high hydrogen pressures, the curves of hydride decomposition represent phase equilibrium rather well already at moderate temperatures [3]. Together with the negligibly small H and D solubility in bcc Mo (α -phase) and the nearly invariable composition MoH or MoD of the ϵ -phase throughout its stability region, this allows a simple thermodynamic analysis of the reactions:



Inasmuch as the Gibbs free energy $\Delta G(P_{\text{eq}}, T) = 0$ in equilibrium conditions, the value of $\Delta G^0(T)$

reduced to the atmospheric pressure P_0 can be calculated as:

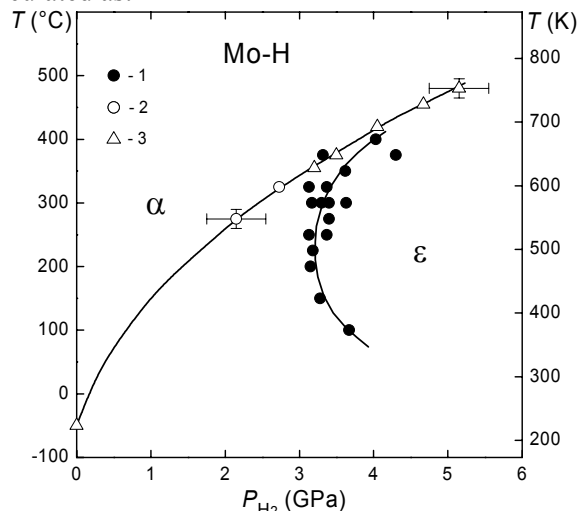


Fig. 1. T – P phase diagram of the Mo-H system [1]. 1 - $\alpha \rightarrow \epsilon$ transformation at increasing pressure; 2 - $\epsilon \rightarrow \alpha$ transformation at decreasing pressure; 3 - $\epsilon \rightarrow \alpha$ transformation at increasing temperature. α is the dilute hydrogen solid solution in bcc Mo with $\text{H}/\text{Mo} < 0.01$; ϵ is the approximately stoichiometric ϵ -MoH hydride with an hcp metal lattice.

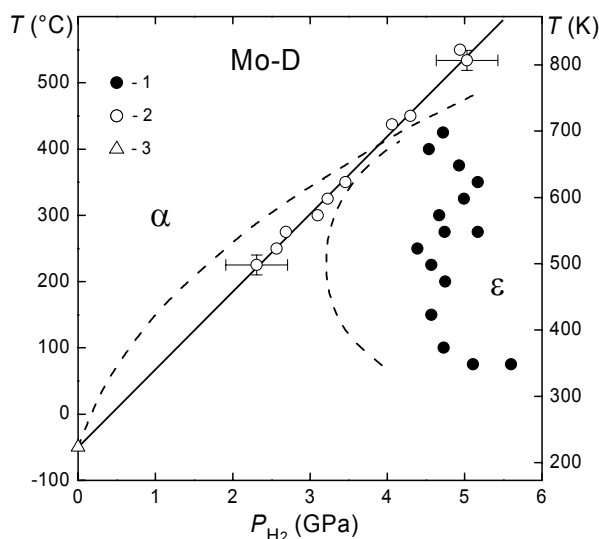


Fig. 2. T – P phase diagram of the Mo-D system. The notation is analogous to that for Fig. 1. The dashed lines show the phase diagram of the Mo-H system presented in Fig. 1.

* Fax: 48 (22) 6325276 E-mail: temar@ichf.edu.pl

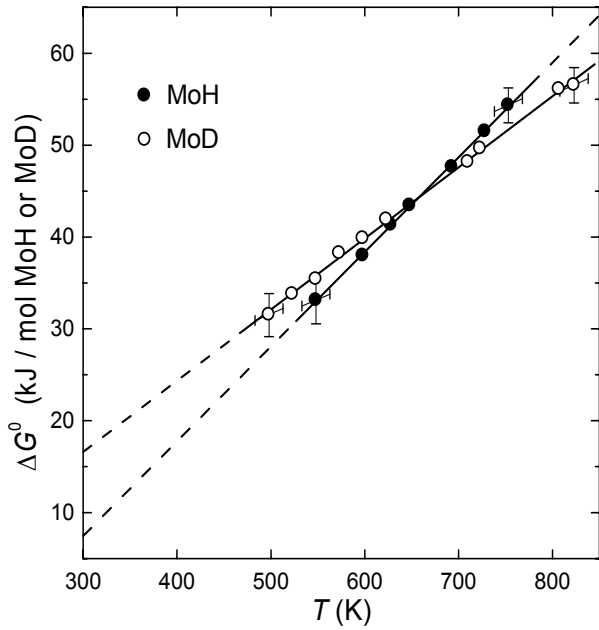


Fig. 3. Standard ($P_0 = 0.1$ MPa) free energy $\Delta G^0(T)$ of formation of MoH and MoD.

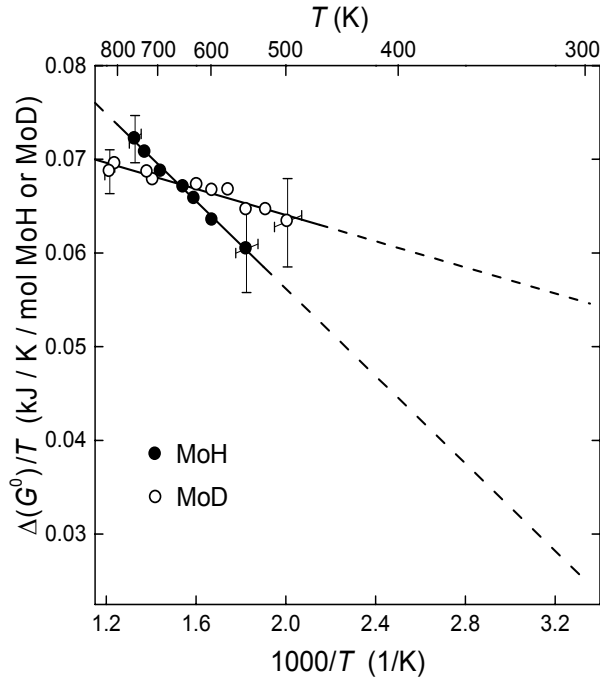


Fig. 4. $\Delta G^0(T)/T$ for the Mo-H and Mo-D systems as a function of reciprocal temperature.

$$\Delta G_{\text{H}}^0(T) = \int_{P_{\text{eq}}}^{P_0} \Delta V dP = \int_{P_{\text{eq}}}^{P_0} (V_{\text{MoH}} - V_{\text{Mo}} - \frac{1}{2} V_{\text{H}_2}) dP \approx \beta_{\text{H}} P_{\text{eq}} + \frac{1}{2} \int_{P_0}^{P_{\text{eq}}} V_{\text{H}_2} dP, \text{ where } \beta_{\text{H}} = V_{\text{MoH}} - V_{\text{Mo}} \approx 1.3 \text{ cm}^3/\text{mol MoH}$$

is the partial molar volume of hydrogen in the solid phase nearly independent of pressure and temperature; $V_{\text{H}_2}(P, T)$ is the molar volume of gaseous hydrogen. The equation for $\Delta G_{\text{D}}^0(T)$ has the same form, and $\beta_{\text{D}} \approx \beta_{\text{H}}$.

Fig. 3 shows the $\Delta G_{\text{H}}^0(T)$ and $\Delta G_{\text{D}}^0(T)$ dependences, which were calculated using the equations

of state of H_2 and D_2 from Ref. 4. Both dependences being approximately linear, this points to the nearly constant value of the standard entropies of formation of molybdenum hydride and deuteride in the studied temperature range:

$$\Delta S^0 = -(\partial \Delta G^0 / \partial T)_P = 103 \pm 10 \text{ J/K/mol MoH and } 77 \pm 10 \text{ J/K/mol MoD.}$$

The linearity of the dependences of $\Delta G^0/T$ vs. $1/T$ for MoH and MoD presented in Fig. 4 show that the standard enthalpies of formation of molybdenum hydride and deuteride also are nearly temperature-independent:

$$\Delta H^0 = \left[\frac{\partial (\Delta G^0 / T)}{\partial (1/T)} \right]_P = -23 \pm 5 \text{ kJ/mol MoH and } -7 \pm 5 \text{ kJ/mol MoD.}$$

If the dependences of ΔG^0 vs. T and $\Delta G^0/T$ vs. $1/T$ are assumed to remain linear down to $T = 298$ K as shown by the dashed lines in Figs. 3 and 4, the above values of ΔS^0 and ΔH^0 can be referred to room temperature as well. This results in the standard free energy of the reaction at ambient conditions equal to:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 \approx 7.5 \text{ kJ/mol MoH and } 16 \text{ kJ/mol MoD.}$$

The values of ΔG_{298}^0 thus obtained agree with the linear extrapolation of the $\Delta G^0(T)$ dependences shown in Fig. 3. The approximations used are therefore self-consistent in this respect.

The difference between the T - P phase diagrams of the Mo-D and Mo-H systems is mostly caused by the large difference in the standard thermodynamic parameters of MoD and MoH. The difference in the $\Delta G^0(T)$ values due to the different partial molar volumes β of D and H in the solid phase and different $V_{\text{H}_2}(P, T)$ dependences of gaseous D_2 and H_2 is insignificant.

References

1. Antonov VE. Phase transformations, crystal and magnetic structures of high-pressure hydrides of d-metals. *J. Alloys Comps* 2002; 330-332: 110-116.
2. Antonov VE, Belash IT, Ponyatovskii EG. T-P phase diagram of the Mo-H system at temperatures to 500°C and pressures to 50 kbar. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1979; 248(3): 635-637 {in Russian}.
3. Baranowski B, Bocheńska K. The free energy and entropy of formation of nickel hydride. *Z. phys. Chem. N. F.* 1965; 45(3/4): 140-152.
4. Tkacz M, Litwiniuk A. Useful equation of states of hydrogen and deuterium. *J. Alloys Comps* 2002; 330-332: 89-92.

T–P ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ И ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СИСТЕМАХ Mo–H/D

Антонов В.Е., Латынин А.И., Ткач М.^{(1)†}, Заварицкая В.А.

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка Московской обл., Россия

⁽¹⁾ Институт физической химии ПАН, ул. Капшака 44/52, 01-224 Варшава, Польша

Введение

По результатам измерения изотерм электросопротивления молибдена в атмосфере дейтерия при температурах до 550°C и давлениях до 6 ГПа построена T–P фазовая диаграмма системы Mo–D. Диаграмма значительно отличается от изученной ранее диаграммы системы Mo–H [1]. В предположении, что линия распада как дейтерида, так и гидрида близка к линии термодинамического равновесия, оценены стандартная энтропия, энтальпия и свободная энергия Гиббса образования дейтерида и гидрида молибдена.

Результаты и обсуждение

В настоящее время известны T–P диаграммы большинства бинарных систем металл–водород, образующих гидриды при высоких давлениях водорода [2]. Фазовые превращения в системах металл–дейтерий изучены в значительно меньшей степени. T–P диаграмма была ранее построена только для системы Ni–D. Было показано, что давления образования и распада у дейтерида никеля выше, чем у гидрида, и различие увеличивается с ростом температуры.

Как видно из Рис. 1 и 2, при температурах до примерно 350°C давления образования и распада дейтерида молибдена также выше соответствующих давлений для гидрида молибдена. Однако при более высоких температурах кривые распада MoD и MoH сближаются и, по-видимому, пересекаются.

При высоких давлениях водорода кривые распада гидрида довольно хорошо представляют фазовое равновесие уже при умеренных температурах [3]. В сочетании с пренебрежимо малой растворимостью H и D в оцк Мо (α-фаза) и почти неизменным составом MoH или MoD у ε-фазы во всей области ее устойчивости, это позволяет провести простой термодинамический анализ реакций:



Поскольку в равновесных условиях свободная энергия Гиббса $\Delta G(P_{\text{eq}}, T) = 0$, величина $\Delta G^0(T)$, приведенная к атмосферному давлению P_0 , может быть рассчитана как:

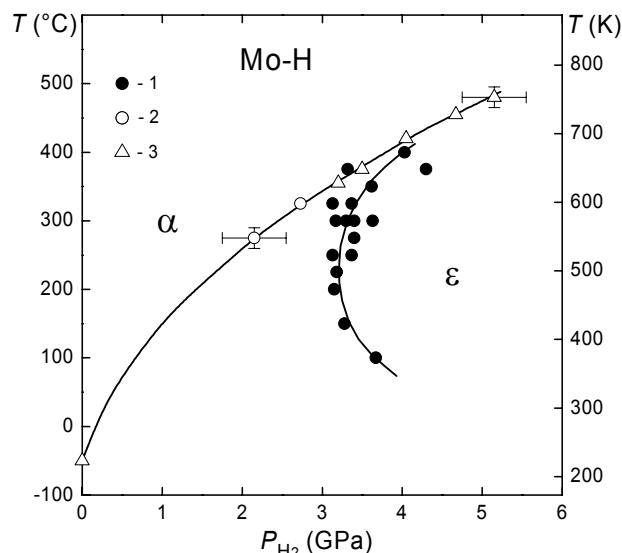


Рис. 1. T–P фазовая диаграмма системы Mo–H [1]. 1 – α → ε превращение при увеличении давления; 2 – ε → α превращение при уменьшении давления; 3 – ε → α превращение при увеличении температуры. α – разбавленный твердый раствор водорода в оцк Мо с H/Mo < 0.01; ε – приблизительно стехиометрический гидрид ε-MoH с 2пу решеткой металла.

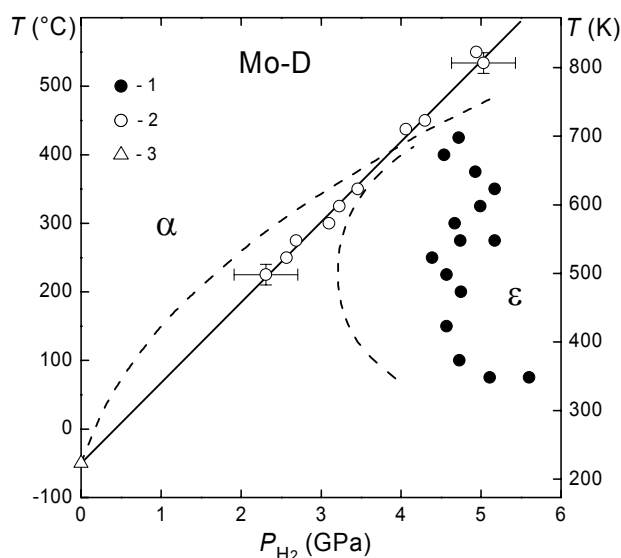


Рис. 2. T–P фазовая диаграмма системы Mo–D. Обозначения аналогичны использованным на Рис. 1. Пунктирными линиями показана фазовая диаграмма системы Mo–H, приведенная на Рис. 1.

† Факс: 48 (22) 6325276 E-mail: temar@ichf.edu.pl

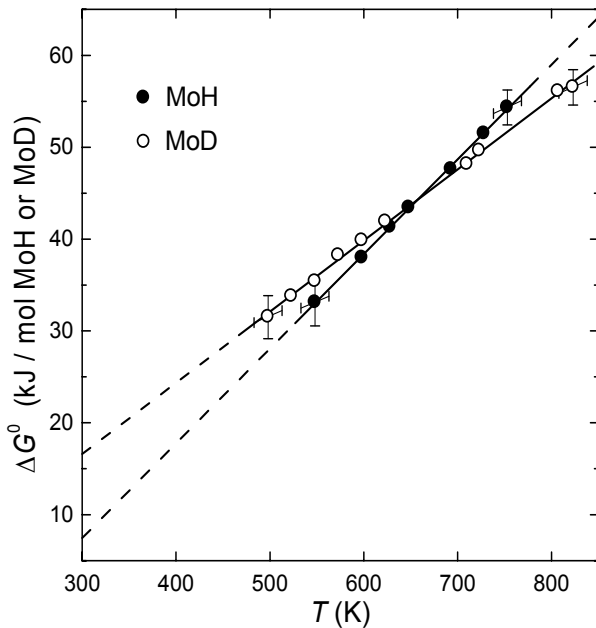


Рис. 3. Стандартная ($P_0 = 0.1$ МПа) свободная энергия $\Delta G^0(T)$ образования MoH и MoD.

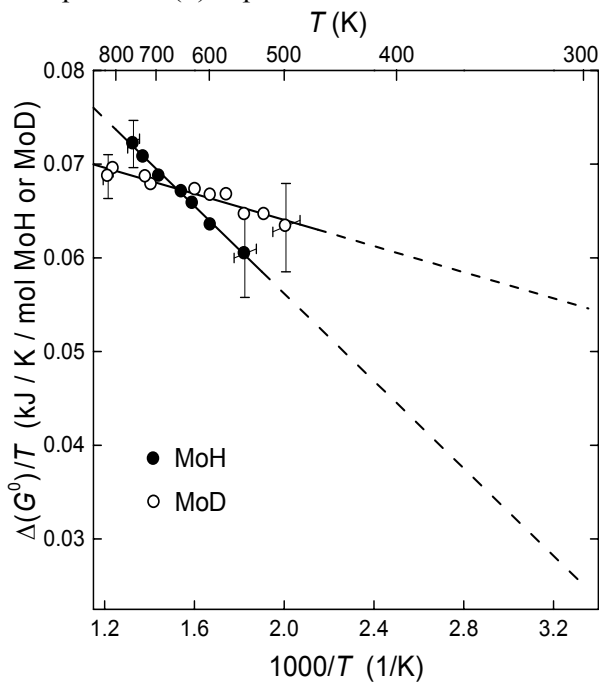


Fig. 4. $\Delta G^0(T)/T$ for the Mo-H and Mo-D systems as a function of reciprocal temperature.

$$\Delta G_{\text{H}}^0(T) = \int_{P_{\text{eq}}}^{P_0} \Delta V dP = \int_{P_{\text{eq}}}^{P_0} (V_{\text{MoH}} - V_{\text{Mo}} - \frac{1}{2} V_{\text{H}_2}) dP \approx \beta_{\text{H}} P_{\text{eq}} + \frac{1}{2} \int_{P_0}^{P_{\text{eq}}} V_{\text{H}_2} dP,$$

где $\beta_{\text{H}} = V_{\text{MoH}} - V_{\text{Mo}} \approx 1.3 \text{ см}^3/\text{моль}$ MoH – парциальный мольный объем водорода в твердой фазе, почти не зависящий от давления и температуры; $V_{\text{H}_2}(P, T)$ – мольный объем газообразного водорода. Уравнение для $\Delta G_{\text{D}}^0(T)$ имеет ту же форму, а $\beta_{\text{D}} \approx \beta_{\text{H}}$.

На Рис. 3 показаны зависимости $\Delta G_{\text{H}}^0(T)$ и $\Delta G_{\text{D}}^0(T)$, которые были рассчитаны с использова-

нием уравнений состояния H_2 и D_2 из работы [4]. Обе зависимости приблизительно линейны, что указывает на почти постоянное значение стандартных энтропий образования дейтерида и гидрида молибдена в изученном диапазоне температур:

$$\Delta S^0 = -(\partial \Delta G^0 / \partial T)_P = 103 \pm 10 \text{ J/K/mol MoH} \quad \text{и} \quad 77 \pm 10 \text{ J/K/mol MoD}.$$

Линейность зависимостей $\Delta G^0/T$ vs. $1/T$ для MoH и MoD, представленных на Рис. 4, показывает, что стандартные энтальпии образования дейтерида и гидрида молибдена также почти не зависят от температуры:

$$\Delta H^0 = \left[\frac{\partial(\Delta G^0 / T)}{\partial(1/T)} \right]_P = -23 \pm 5 \text{ kJ/mol MoH} \quad \text{и} \quad -7 \pm 5 \text{ kJ/mol MoD}.$$

Если предположить, что зависимости ΔG^0 vs. T и $\Delta G^0/T$ vs. $1/T$ остаются линейными вплоть до $T = 298 \text{ K}$, как это показано пунктирными линиями на Рис. 3 и 4, то приведенные выше значения ΔS^0 и ΔH^0 могут быть отнесены также и к комнатной температуре. Это дает значение стандартной свободной энергии реакции при нормальных условиях, равное:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 \approx 7.5 \text{ kJ/mol MoH} \quad \text{и} \quad 16 \text{ kJ/mol MoD}.$$

Значения ΔG_{298}^0 , полученные таким способом, согласуются с линейной экстраполяцией зависимостей $\Delta G^0(T)$, показанной на Рис. 3. Используемые приближения, следовательно, в этом отношении самосогласованны.

Различие между T - P фазовыми диаграммами систем Mo-D и Mo-H в основном обусловлено большим различием стандартных термодинамических параметров MoD и MoH. Различие в значениях $\Delta G^0(T)$ из-за разных парциальных мольных объемов β у D и H в твердой фазе и из-за разных зависимостей $V_{\text{H}_2}(P, T)$ у газообразных D_2 и H_2 оказывается незначительным.

Литература

- Antonov VE. Phase transformations, crystal and magnetic structures of high-pressure hydrides of d-metals. J. Alloys Compds 2002; 330-332: 110-116.
- Антонов ВЕ, Белаш ИТ, Понятовский ЕГ. Т-Р фазовая диаграмма системы Mo-H при температурах до 500°C и давлениях до 50 кбар. ДАН СССР 1979; 248(3): 635-637.
- Baranowski B, Bocheńska K. The free energy and entropy of formation of nickel hydride. Z. physic. Chem. N. F. 1965; 45(3/4): 140-152.
- Tkacz M, Litwiniuk A. Useful equation of states of hydrogen and deuterium. J. Alloys Compds 2002; 330-332: 89-92.