

<https://doi.org/10.26160/2572-4347-2021-13-4-17>

ГИСТЕРЕЗИС В СИСТЕМАХ ТВЕРДОФАЗНЫЙ МАТЕРИАЛ – ВОДОРОД С ПОЗИЦИИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Цегельский В.Г.

Ключевые слова: гистерезис, неравновесная термодинамика, гидридообразующие материалы, клатратный гидрат, правило фаз.

Аннотация. Проанализированы процессы, протекающие при сорбции и десорбции водорода некоторыми гидридообразующими металлами и интерметаллическими соединениями. Показано, что с позиции неравновесной термодинамики эти процессы аналогичны процессам, протекающим при сорбции водорода обычным льдом I_h с образованием клатратного гидрата sII и последующим его разложением при десорбции. Отмечено, что в этом случае известное правило фаз неприменимо, так как переходы между стационарными фазами реализуются через многофазную область в некотором диапазоне термодинамических параметров и при этом демонстрируют гистерезис. Показано, что протекающие в рассмотренных системах процессы подчиняются общим закономерностям эволюции неравновесных термодинамических систем.

HYSTERESIS IN SYSTEMS OF SOLID-PHASE MATERIAL – HYDROGEN FROM THE PERSPECTIVE OF NON-EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS

Tsegelskiy V.G.

Keywords: hysteresis, non-equilibrium thermodynamics, hydride-forming materials, clathrate hydrate, phase rule.

Abstract. The paper investigates the hydrogen sorption-desorption processes in some hydride-forming metals and intermetallics. From the perspective of non-equilibrium thermodynamics these processes are similar with hydrogen sorption process in regular ice I_h with clathrate hydrate sII forming and its further decomposition in desorption process. It is noted that well-known phase rule is not acceptable for this case due to transitions between stationary phases realize through multiphase area and demonstrate hysteresis in some range of thermodynamic parameters. It is shown that processes in the considered systems follow the same general evolution laws of non-equilibrium thermodynamic systems.

Гистерезисные явления наблюдаются в разных физико-химических, а в последние десятилетия и биологических процессах. В работах [1-8] расчетным и экспериментальным путем показано, что гистерезис в гидродинамике, аэродинамике, тепломассообмене, магнетизме, в некоторых биологических системах (мембране клетки, глобулярном белке) и других физико-химических процессах обусловлен прямым и обратным переходами между двумя квазистационарными состояниями неравновесной термодинамической системы, обладающими разными значениями производства энтропии. При этих переходах изменяются как структуры, соответствующие состояниям (например, картина течения, теплообмена, ориентация доменов, состав и концентрация продуктов реакции), так и другие параметры. Причем при переходах структура и параметры термодинамической системы, в том числе производство энтропии, изменяются достаточно резко, иногда практически скачкообразно.

Известны гистерезисные явления, проявляющиеся при сорбции и десорбции водорода некоторыми гидридообразующими металлами и интерметаллическими соединениями (интерметаллидами), а также другими твердыми материалами [9-12]. Сначала рассмотрим поведение в среде водорода бинарного интерметаллического соединения (ИМС) на основе церия CeNi_5 . Процессы, протекающие в других многочисленных ИМС аналогичны, за некоторым исключением, процессам, протекающим в CeNi_5 . Некоторые их отличия можно найти, например, в [9, 12].

При сорбции водорода интерметаллидами протекают следующие процессы:

– физическая адсорбция молекул водорода твердой поверхностью ИМС и последующая их диссоциация на атомы, протекающая на активных центрах в соответствии с реакцией $1/2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}$;

– диффузия атомов водорода в объем интерметаллида, в результате которой атомы водорода располагаются в пустотах металлической решетки с образованием твердого раствора водорода в ИМС (α -фазы);

– образование гидридной фазы (β -фазы) при достижении определенного содержания водорода в α -фазе;

– насыщение β -фазы (металлогидрида) атомарным водородом.

При этом процесс сорбции с образованием гидридов идет с выделением теплоты, а процесс десорбции – с ее поглощением. Процессы сорбции и десорбции водорода интерметаллидом повторяются в течение многих циклов.

На рисунке 1 представлены изотермы сорбции и десорбции водорода для интерметаллида CeNi_5 , полученные при температуре $T = 295 \text{ K}$ для 2-го цикла поглощения и выделения водорода из образца [10]. По оси абсцисс приведено давление P молекулярного водорода (H_2), окружающего образец, а по оси ординат – число поглощенных атомов водорода в расчете на формульную единицу интерметаллида (H/CeNi_5). Экспериментальные точки, соответствующие процессу сорбции, отмечены на рис. 1 светлыми кружками, а процессу десорбции – темными.

Экспериментальная установка включала в себя термостатируемый автоклав, в котором располагался экспериментальный образец в среде молекулярного водорода, систему подачи водорода в автоклав и его откачки, систему замера теплового эффекта реакции (дифференциальный сканирующий калориметр), а также системы замеров давления, расходов и другие (см. [10]).

Из рисунка 1 видно, что кривые сорбции и десорбции существенно отличаются, и данный цикл протекает через гистерезис. Участок $a-b$ изотермы соответствует образованию твердого α -раствора водорода в интерметаллиде. С увеличением давления количество водорода в растворе увеличивается и достигает таких значений, при которых начинается быстрый процесс образования гидридов (β -фазы). Участок $b-c$ соответствует переходу α -фазы в гидрид интерметаллида (MH_x), образующегося в соответствии с реакцией

$M + \frac{X}{2}H_2 \leftrightarrow MH_X + Q$, где Q – теплота реакции сорбции водорода. На этом участке при почти постоянном значении давления водорода (давление плато) происходит резкий, практически скачкообразный переход из α -структуры в β -структуру. Процесс гидрирования происходит с существенным увеличением объема решетки интерметаллида (на 15-50 % в зависимости от ИМС [12]). Поскольку большинство ИМС очень твердые, но хрупкие сплавы, столь существенное изменение объема приводит к их быстрому диспергированию (разрушению) в процессе поглощения водорода.

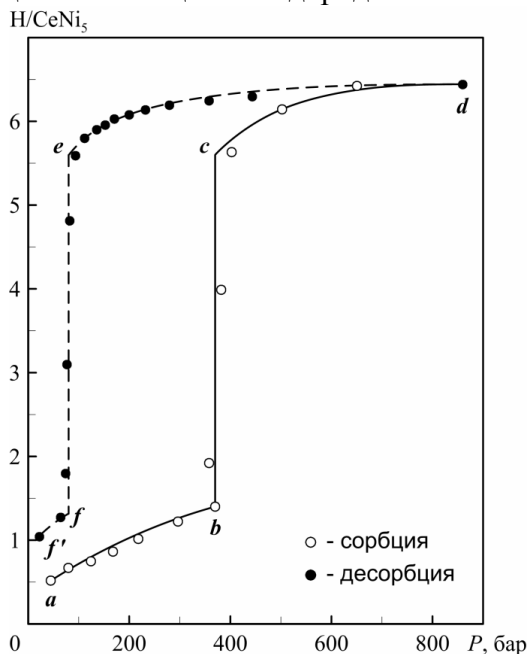


Рис. 1. Концентрация водорода в интерметаллиде от давления в системе $CeNi_5 - H_2$ на втором цикле при $T = 295$ К

Если на участке $b-c$ существует смесь из двух фаз $\alpha + \beta$, то в точке c остается практически одна β -фаза. При дальнейшем росте давления P на участке $c-d$ происходит насыщение β -фазы водородом с образованием соответствующего твердого раствора. При дальнейшем понижении давления на участке $d-e$ водород десорбируется из раствора β -фазы. На участке $e-f$ происходит резкий, практически скачкообразный распад гидридов (β -фазы) с образованием α -фазы. Это сопровождается интенсивной десорбцией водорода с поглощением теплоты. Последующие циклические процессы приводят к существенному уменьшению давления на плато абсорбции и незначительному его увеличению на плато десорбции.

Рассмотрим протекающие в интерметаллиде процессы с позиции термодинамики. Возьмем термодинамическую систему (ТС), включающую экспериментальный образец интерметаллида с сорбированным им водородом, тепловой аккумулятор (термостатируемый автоклав) и небольшой объем

молекулярного водорода, окружающего помещенный в автоклав образец. В эксперименте [10] изменение давления молекулярного водорода, в силу малости занимаемого им объема в автоклаве, достигалось подачей водорода малыми дискретными порциями – «калориметрическое титрование». Это позволяло пренебречь тепловым эффектом от подачи водорода в систему по сравнению с тепловыми эффектами различных стадий реакций, протекающих в системе при достижении локального равновесия. На основании этого рассматриваемую ТС с принятым допущением будем считать изолированной. При этом также считаем, что тепловой аккумулятор ТС имеет такую теплоемкость, которая поддерживает постоянную температуру системы в процессе всего цикла сорбции и десорбции водорода.

В изолированной ТС согласно второму закону термодинамики процессы могут продолжаться до тех пор, пока энтропия системы не достигнет максимального значения. В силу неравновесности протекающих процессов после завершения каждого цикла сорбции-десорбции энтропия рассматриваемой ТС будет увеличиваться на некоторую величину Δ (см. рис. 2). Через n -ое количество циклов, зависящее в основном от состава интерметаллического сплава, энтропия замкнутой системы достигнет максимума и процесс сорбции-десорбции должен прекратиться, что и наблюдается экспериментально.

Чтобы определить значения энтропии и производства энтропии для каждого из процессов, представленных на рисунке 1, необходимо знать аналитические зависимости концентрации водорода в интерметаллиде от его давления в системе. В эксперименте часто эту концентрацию определяют количеством атомов водорода на формульную единицу интерметаллида $[H/CeNi_5]$.

Для участка $a-b$ в силу небольшого количества водорода, содержащегося в α -растворе, и изотермичности процесса, удовлетворительное согласование расчета с экспериментом обеспечивает зависимость концентрации водорода от давления, соответствующая закону Генри-Сивертса:

$$C_a(P) = 0.07\sqrt{P}, \quad (1)$$

где $C_a(P)$ – в $[H/CeNi_5]$; P – давление в [бар].

На участке $c-d$ происходит насыщение β -фазы водородом. Для этого случая закон Генри-Сивертса не применим, так же как и для участка $d-e$. На этих участках хорошее согласование результатов расчета с экспериментом достигается при использовании следующих зависимостей концентрации водорода от давления:

$$C_c(P) = 5.6 + 4.62 \cdot 10^7 (1/370^3 - 1/P^3), \quad (2)$$

$$C_d(P) = 5.6 - 74.09(1/P - 1/80), \quad (3)$$

где $C_c(P)$ и $C_d(P)$ – концентрация водорода в $[H/CeNi_5]$, соответственно для участков $c-d$ и $d-e$, P – давление в [бар].

На рисунке 1 сплошными и пунктирными линиями представлены результаты расчета концентраций водорода по формулам (1)-(3) соответственно для участков $a-b$, $c-d$, $d-e$. Видно удовлетворительное согласование результатов расчета с экспериментом (точки на рис. 1).

Для определения изменения энтропии ТС на каждом из участков изотермы, представленной на рисунке 1, необходимо знание тепловых потоков, выделяемых или поглощаемых на этих участках. Согласно работе [10] удельная энтальпия сорбции водорода на участке $b-c$ для CeNi_5 равна $\Delta H_{295} = -8.5$ кДж/моль Н. Учитывая, что давление водорода на плато изменяется незначительно, удельный тепловой эффект q_{bc} реакции образования гидридов (β -фазы) для рассматриваемой ТС можно принять равным удельной энтальпии сорбции на этом участке, взятой с противоположным знаком $q_{bc} = -(\Delta H_{295}) = 8.5$ кДж/моль Н.

В литературе мало данных по теплоте растворения водорода в α - и β -фазах. Например, в [9] можно найти значения удельной энтальпии для твердых α -растворов некоторых интерметаллидов. Так, для насыщенного твердого α -раствора LaNi_5 удельная энтальпия составляет -14.3 кДж/моль Н. При сохранении в эксперименте (см. рис. 1) постоянной температуры удельное количество выделяемой теплоты при сорбции водорода будет несколько меньше удельной энтальпии, взятой с противоположным знаком. Из-за отсутствия в литературе более обоснованных данных, далее в расчетах будем принимать удельное тепловыделение $q = 10$ кДж/моль Н при растворении водорода как в α -, так и β -фазах интерметаллида CeNi_5 . Также будем полагать, что для десорбции водорода из β -раствора надо подводить на каждый моль водорода такое же количество теплоты, которое выделяется при его сорбции. Отметим, что числовое значение принятой величины q влияет только на числовые значения энтропии, но не влияет на общий характер зависимостей изменения энтропии в цикле сорбции-десорбции водорода и сделанные выводы.

На основании вышеизложенного и рисунка 1 изменение удельной энтропии, рассчитанной на формульную единицу интерметаллида, для каждого из рассмотренных участков запишем

Для участков $a-b$:

$$S_{ab}(P) = q [C_a(P) - C_a(40)] / T, \quad (4)$$

где $P = 40 \dots 370$ бар (диапазон изменения давления на участке); $S_{ab}(P)$ – изменение удельной энтропии на участке $a-b$ в [кДж/К/ CeNi_5].

Для участка $b-c$:

$$S_{bc} = q_{bc} (5.6 - 1.4) / T = 0.121 [\text{кДж/К}/\text{CeNi}_5] \quad (5)$$

при $P = 370$ бар; S_{bc} – изменение удельной энтропии на участке $b-c$.

Для участка $c-d$:

$$S_{cd}(P) = q [C_c(P) - C_c(370)] / T, \quad (6)$$

где $P = 370 \dots 860$ бар; $S_{cd}(P)$ – изменение удельной энтропии на участке $c-d$ в [кДж/К/CeNi₅].

Для участка $d-e$:

$$S_{de}(P) = q [C_d(P) - C_d(860)] / T, \quad (7)$$

где $P = 860 \dots 80$ бар; $S_{de}(P)$ – изменение удельной энтропии на участке $d-e$ в [кДж/К/CeNi₅].

Подставляя уравнения (1), (2), (3) соответственно в уравнения (4), (6), (7), находим изменения энтропии на каждом из этих участков.

При построении представленной на рисунке 2 зависимости изменения удельной энтропии S от давления за весь цикл сорбции-десорбции последовательно суммировались изменения удельных энтропий $S_{ab}(P)$, $S_{bc}(P)$, $S_{cd}(P)$, $S_{de}(P)$ на каждом из участков, следовавших в цикле один за другим. Значение удельной энтропии в точке a принималось равным нулю. Участок цикла $e-f$, соответствующий скачкообразному переходу ТС из состояния β -фазы в α -фазу, строился в предположении, что количество выделяемой теплоты при гидридообразовании равно количеству теплоты, поглощаемой при распаде гидрида. Однако в силу того, что на участке $f-f'$ процесс десорбции водорода из α -фазы при уменьшении давления до значения начала абсорбции ($P = 40$ бар) полностью не завершен, а переход из β - в α -фазу протекает при меньшем давлении ($P = 80$ бар), чем переход из α - в β -фазу ($P = 370$ бар), в рассматриваемой ТС при реализации полного цикла сорбции-десорбции наблюдается прирост энтропии на величину Δ (см. рис. 2).

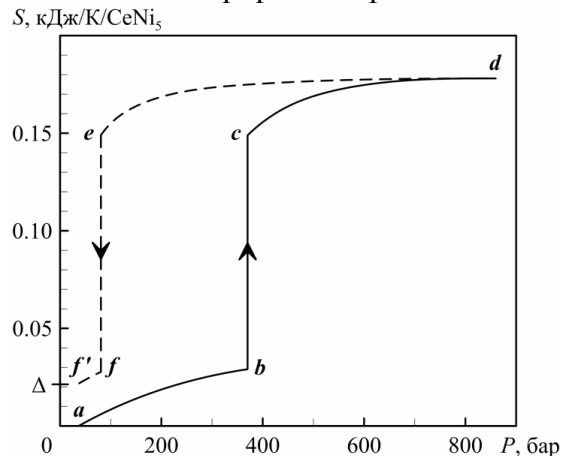


Рис. 2. Изменение удельной энтропии в системе CeNi₅ – H₂

Определим зависимости изменения удельного производства энтропии для каждого из участков изотермы, представленной на рисунке 1. Удельное производство энтропии IIS представляет собой количество энтропии, возникающей внутри ТС за единицу времени, отнесенное для рассматриваемого случая к формульной единице интерметаллида.

Используя рисунок 2, удельное производство энтропии можно представить в виде

$$PS = \frac{dS}{dt} = \frac{dS}{dP} \frac{dP}{dt} = V \frac{dS}{dP}, \quad (8)$$

где $V = \frac{dP}{dt}$ – скорость изменения давления по времени.

На основании экспериментов [10] для второго и последующих циклов сорбции и десорбции водорода интерметаллидом CeNi_5 средняя скорость в течение одного цикла составляла ~ 0.2 бар/с. Далее будем считать, что в течение всего цикла скорость изменения давления остается постоянной $V = 0.2$ бар/с и при ней успевают устанавливаться квазистационарные состояния в экспериментальных точках, представленных на рисунке 1.

Подставляя в (8) зависимости (4), (6), (7) удельных энтропий для соответствующих участков цикла и проводя дифференцирование, находим зависимости изменения удельных производств энтропии от P на каждом из участков.

На участке $a-b$:

$$PS_{ab} = 0.035 \frac{qV}{T \sqrt{P}}, \text{ где } P = 40 \dots 370 \text{ бар.} \quad (9)$$

На участке $c-d$:

$$PS_{cd} = 1.387 \cdot 10^8 \frac{qV}{T P^4}, \text{ где } P = 370 \dots 860 \text{ бар.} \quad (10)$$

На участке $d-e$:

$$PS_{de} = 74.09 \frac{qV}{T P^2}, \text{ где } P = 860 \dots 80 \text{ бар.} \quad (11)$$

Подставляя в (9) – (11) значения P в [бар], q в [Дж/моль Н] и принимая $V = 0.2$ бар/с, $T = 295$ К, получаем изменения значений PS_{ab} , PS_{cd} , PS_{de} в [Вт/К/ CeNi_5] на соответствующих участках цикла.

На участке $b-c$ и $e-f$ производная $dS/dP \rightarrow \infty$. В этом случае происходят скачкообразные переходы ТС из состояния, соответствующего α -фазе, в состояние β -фазы и обратно.

На рисунке 3 представлены зависимости удельного производства энтропии PS от P для соответствующих участков сорбции-десорбции водорода, приведенных на рисунке 1 и обозначенных одинаковыми буквами. На основании положений термодинамики производство энтропии для изолированной ТС не может быть отрицательным $\left(\frac{dS}{dt} \geq 0\right)$. Из рисунка 3 видно, что удельное производство энтропии, имея все время положительное значение, по завершению цикла сорбции-десорбции уменьшается от значения 0.038 Вт/К/ CeNi_5 в точке a до значения в точке f' . При этом удельная энтропия за второй цикл увеличивается на величину $\Delta \approx 0.02$ кДж/К/ CeNi_5 (см. рис. 2).

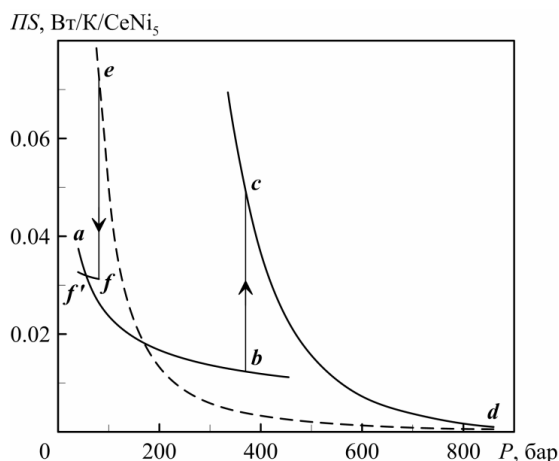


Рис. 3. Изменение удельного производства энтропии в системе $\text{CeNi}_5 - \text{H}_2$

Изолированная ТС может производить работу только в случае, когда она находится в неравновесном состоянии. По мере совершения работы (увеличение количества циклов сорбции-десорбции) неравновесная изолированная система будет приближаться к равновесному состоянию, в котором энтропия достигает максимального значения, а производство энтропии, оставаясь все время положительным, становится равным нулю. Поэтому рассматриваемая система имеет ограниченное количество циклов сорбции-десорбции.

Протекающие процессы сорбции-десорбции водорода в рассматриваемой ТС являются неравновесными. Только в квазистационарных экспериментальных точках, представленных на рисунке 1, протекающие одновременно процессы сорбции и десорбции уравниваются.

Поэтому все положения неравновесной термодинамики, подтвержденные ранее для других физико-химических и биологических процессов, должны быть применимы и к рассматриваемому случаю.

Согласно выявленным общим закономерностям изменения состояний неравновесных ТС, приведенных в [1, 2, 8], *переход системы из стационарного (квазистационарного) состояния с меньшим производством энтропии в стационарное состояние с большим производством энтропии осуществляется только в случае нарушения в процессе ее эволюции физически обоснованного условия, при невыполнении которого исходное состояние не может существовать. Переход же термодинамической системы из стационарного состояния с большим производством энтропии в стационарное состояние с меньшим производством энтропии осуществляется тогда, когда в процессе эволюции системы разность между производствами энтропии этих двух состояний достигает определенного положительного значения. Прямой и обратный переходы между двумя стационарными состояниями термодинамической системы демонстрируют гистерезис. При этих переходах резко, скачкообразно изменяются как структуры, соответствующие состояниям, так термодинамические и другие параметры.*

Приведенные на рисунке 3 расчетные зависимости и представленные на рисунке 1 результаты экспериментов подтверждают правомерность выявленных общих закономерностей и для рассматриваемых процессов.

Так переход системы из состояния с меньшим производством энтропии (точка *b* на рис. 3) в состояние с ббльшим производством (точка *c*) обусловлен тем, что при создании определенных условий (давления и концентрации водорода) α -фаза уже существовать не может и начинается процесс гидридообразования с переходом системы в другое квазистационарное состояние, соответствующее β -фазе. Обратный переход из состояния β -фазы (точка *e* на рис. 1, 3) в состояние соответствующее α -фазе (точка *f*) происходит при достижении определенной положительной разницы между значениями производства энтропии этих двух состояний. Это соответствует изложенным выше общим закономерностям. Также в соответствии с этими закономерностями переходы между указанными состояниями ТС демонстрируют гистерезис и при данных переходах резко изменяются как структуры, соответствующие α - или β -фазе, так термодинамические и другие параметры (см. рис. 1-3). Например, скачкообразно изменяется объем.

Согласно общим закономерностям [1, 2, 8] процесс перехода неравновесной термодинамической системы из одного стационарного состояния в другое происходит посредством нестационарных состояний.

Так, например, переход ламинарного режима течения газа в трубе к стабильному турбулентному происходит через нестационарные структуры течения в некотором узком диапазоне чисел Рейнольдса, и при этом наблюдается непрерывная смена как по времени, так и в пространстве областей течения с турбулентным и ламинарно движущимся газом. При переходе пузырькового режима кипения воды в свободном объеме, соответствующего меньшему производству энтропии, в пленочное кипение, соответствующее ббльшему производству энтропии, в разных местах теплоотдающей поверхности образуются всевозможные сочетания пленочного и пузырькового режимов кипения, которые хаотически сменяют друг друга.

При переходе рассматриваемой ТС из одного стационарного состояния в другое на достаточно узком по давлению участке существуют одновременно структуры, соответствующие как α -, так и β -фазе. На основании этого можно предположить, что в процессе перехода участки объема интерметаллида со структурой, соответствующей β -фазе, образуются хаотично по всему объему. При этом при образовании гидридов некоторых ИМС экспериментально наблюдаются и колебательные процессы (см. [10]).

В предыдущих работах [1, 2, 4-6] было показано, что диапазон определяющего параметра, в котором реализуются состояния ТС, соответствующие меньшему значению производства энтропии, может быть изменен при создании определенных условий. Так, например, в цилиндрической трубе с уменьшением вносимых в поток возмущений переход ламинарного режима течения, соответствующего меньшему

производству энтропии, в турбулентное течение, соответствующее большому производству, затягивается и может происходить при значениях числа Рейнольдса в десятки раз превышающих его критическое значение при обратном переходе. Причем при обратном переходе из состояния с большим производством энтропии в состояние с меньшим производством значение критического числа Рейнольдса остается приблизительно одним и тем же. В рассматриваемом случае давление водорода на участке, соответствующем переходу α -фазы в β -фазу, также можно изменить (значительней всего на начальных циклах), например, путем простой механоактивационной обработки образца ИМС [10]. При этом давление водорода на участке перехода β -фазы в α -фазу изменяется незначительно.

Сорбировать водород могут не только металлы и ИМС, но и другие материалы, например, обычный гексагональный кристаллический лед I_h , которым является почти весь лед на Земле. При определенных условиях в процессе поглощения льдом I_h ряда газов (водорода, метана и других) образуются гидраты. Так, например, в некотором диапазоне температур при давлениях водорода $\sim 1000 - 3500$ бар образуется водородный клатратный гидрат sII , имеющий кубическую гранцентрированную структуру, отличную от структуры льда I_h . Его кристаллическая решетка построена из молекул воды, связанных между собой водородными связями, а молекулы H_2 располагаются в пустотах этой решетки, не образуя прочных химических связей с водным каркасом.

На рисунке 4 представлены экспериментальные зависимости массовой концентрации водорода C_{H_2} от давления P в системе $H_2O - H_2$ при $T = 249$ К [11]. Темные и светлые кружки соответствуют сорбции-десорбции водорода. Видно, что концентрация водорода в фазе I_h с увеличением давления монотонно возрастает и достигает значения 0.2% масс. при $P = 950$ бар. При дальнейшем росте давления происходит скачкообразное увеличение концентрации водорода, соответствующее фазовому переходу $I_h \rightarrow sII$. В процессе этого перехода практически скачкообразно изменяется и плотность в силу меньшей на 14.5% плотности фазы sII по сравнению с I_h . При дальнейшем росте давления концентрация водорода в фазе sII увеличивается и при 1900 бар составляет 2.7% масс., не достигнув предельного насыщения при этом экспериментальном значении P .

При понижении давления концентрация водорода сначала монотонно уменьшается до $P = 800$ бар, после чего происходит разложение гидратной фазы, соответствующее скачкообразному переходу $sII \rightarrow I_h$. Таким образом, прямой и обратный переходы демонстрируют гистерезис.

На величину гистерезиса влияет температура, как и в случае с металлгидридами (см. [10]). Для системы $H_2O - H_2$ разница между давлениями прямого и обратного перехода увеличивается до 450 бар при снижении температуры до 237 К и уменьшается до 100 бар при повышении температуры до 255 К (см. рис. 5) [11].

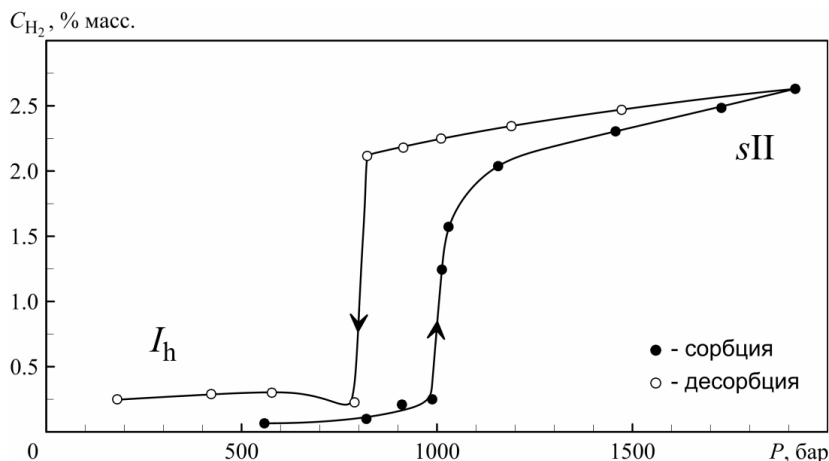


Рис. 4. Концентрация водорода во льде от давления в системе $H_2O - H_2$ при $T = 249$ К; вертикальные стрелки указывают давления переходов $I_h \rightarrow sII$ и $sII \rightarrow I_h$

Сравнительный анализ изотермических кривых взаимодействия водорода со льдом I_h (рис. 4) и интерметаллическим соединением $CeNi_5$ (рис. 1) свидетельствует об идентичности кривых, соответствующих процессам сорбции и десорбции. В обоих случаях при определенных условиях могут реализовываться два стационарных (стабильных) состояния ТС, отличающиеся структурами, переходы между которыми реализуются через гистерезис. Эти переходы осуществляются достаточно резко, скачкообразно, через нестационарные структуры. С термодинамической точки зрения переходы $I_h \leftrightarrow sII$ в системе $H_2O - H_2$ аналогичны фазовым превращениям $\alpha \leftrightarrow \beta$ в системе $CeNi_5 - H_2$. Поэтому и виды зависимостей изменения удельных значений энтропии и производства энтропии для процессов образования клатратного гидрата и последующего его разложения будут аналогичны видам зависимостей, приведенных соответственно на рисунках 2 и 3 для системы $CeNi_5 - H_2$. При этом количественные значения изменения энтропии и производства энтропии будут отличаться в силу того, что, например, энтальпия фазового перехода $I_h \rightarrow sII$ в процессе образования клатратного гидрата значительно отличается от энтальпии перехода $\alpha \rightarrow \beta$ при образовании интерметаллического гидрида. Следует отметить, что взаимодействующие с водородом рассматриваемые твердые фазы являются разными веществами, но все они имеют жесткую кристаллическую структуру, характеризующуюся наличием наноразмерных полостей (неплошностей). При этом природа взаимодействия водорода с кристаллической решеткой в этих случаях разная. Следует отметить, что в молекулярном состоянии водород может находиться только в различных полостях. Непосредственно в самих кристаллах водород содержится только в атомарном состоянии. Также он может находиться в виде гидридов металлов.

На рисунке 5 представлена экспериментальная $T-P$ диаграмма ТС, включающей H_2O и H_2 [11]. Темными кружками на диаграмме обозначены

точки фазового перехода $I_h \rightarrow sII$, а светлыми кружками – перехода $sII \rightarrow I_h$. Видно, что с повышением температуры гистерезисный диапазон давления уменьшается и при $T \approx -10^\circ\text{C}$ уже отсутствует. Аналогичная закономерность уменьшения диапазона гистерезиса с ростом температуры и его полное исчезновение при превышении критического значения T наблюдается и для $\alpha \leftrightarrow \beta$ переходов в системе $\text{CeNi}_5 - \text{H}_2$.

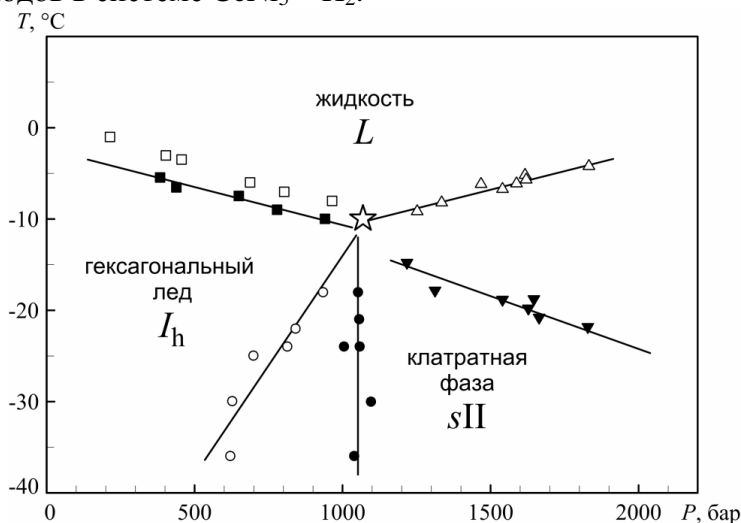


Рис. 5. T - P диаграмма системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$

Светлыми и темными квадратиками на рисунке 5 показаны, соответственно, точки плавления и кристаллизации льда I_h в атмосфере водорода. Светлыми и темными треугольниками показаны, соответственно, точки плавления sII фазы и точки ее образования из жидкости (L) при понижении температуры. Из рисунка 5 видно, что эти переходы реализуются через температурный гистерезис. Особенно заметен температурный гистерезис для переходов $L \leftrightarrow sII$, увеличивающийся с повышением давления. В работе [11] было показано, что образование фазы sII из жидкости происходит совместно с кристаллизацией льда I_h . Это не противоречит основным положениям эволюции неравновесных термодинамических систем, согласно которым в процессе перехода могут образовываться структуры, отличающиеся от стационарных структур начала и конца перехода (см., например, [4, 6]). Следует отметить, что для рассматриваемого случая известное правило фаз неприменимо, так как переходы между стационарными фазами реализуются через многофазную область в некотором диапазоне термодинамических параметров и при этом демонстрируют гистерезис.

Из вышеизложенного следует, что рассмотренные в настоящей статье и исследованные ранее [1-8] неравновесные термодинамические системы, в которых протекают совершенно разные физико-химические и биологические процессы, подчиняются одним и тем же общим закономерностям эволюции неравновесных макроскопических термодинамических систем.

Список литературы

1. Цегельский В.Г. О применении неравновесной термодинамики в решении гидродинамических задач и в определении воздействия жизнедеятельности человека на климат Земли // *Journal of Advanced Research in Technical Science*. 2017. Issue 6. P. 23-47.
2. Tsegelskiy V.G. Thermodynamic analysis of the impact of world energy and other aspects of human activity on the approach of the ice age on Earth // *Journal of Advanced Research in Technical Science*. 2018. Issue 9-1. P. 5-20.
3. Цегельский В.Г. Гистерезис в магнетизме с позиции неравновесной термодинамики // *Journal of Advanced Research in Technical Science*. 2018. Issue 10-1. P. 28-38.
4. Tsegelskiy V.G., Krylovskiy A.E. Aerodynamic hysteresis from the perspective of non-equilibrium thermodynamics // *Journal of Advanced Research in Technical Science*. 2019. Issue 14-1. P. 45-57. DOI: 10.26160/2474-5901-2019-14-45-57.
5. Tsegelskiy V.G. Hysteresis in catalytic process from the perspective of non-equilibrium thermodynamics // *Journal of Advanced Research in Technical Science*. 2019. Issue 15. P. 68-76. DOI: 10.26160/2474-5901-2019-15-68-76.
6. Цегельский В.Г. Гистерезис в периодических химических реакциях с позиции неравновесной термодинамики // *Journal of Advanced Research in Natural Science*. 2020. Issue 9. P. 26-39. DOI: 10.26160/2572-4347-2020-9-26-39.
7. Tsegelskiy V.G. Hysteresis way of biological systems evolution from the perspective of non-equilibrium thermodynamics // *Journal of Advanced Research in Natural Science*. 2020. Issue 10. P. 40-58. DOI: 10.26160/2572-4347-2020-10-40-58.
8. Tsegelskiy V.G. The evolution process of non-equilibrium thermodynamic systems // *Journal of Advanced Research in Natural Science*. 2020. Issue 11. P. 4-25. DOI: 10.26160/2572-4347-2020-11-4-25.
9. Колачев Б.А., Шалин Р.Е., Ильин А.А. Сплавы-накопители водорода. Справочник. М.: Металлургия, 1995, 384 с.
10. Клямкин С.Н. Неравновесные состояния и гистерезис сорбции-десорбции водорода в водородаккумулирующих материалах: Дисс. ... докт. хим. наук. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2014. 246с.
11. Ефимченко В.С. Фазовые превращения в системе вода-водород при высоких давлениях: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка: ИФТТ РАН. 2008. 98 с.
12. Левинский Ю.В., Патрикеев Ю.Б., Филянд Ю.М. Водород в металлах и интерметаллидах. Справочник. М.: Научный мир, 2017, 546 с.

References

1. Tsegelskiy V.G. On application of non-equilibrium thermodynamics for solving of hydrodynamic problems and definition of human activity influence on Earth

- climate // Journal of Advanced Research in Technical Science. 2017. Issue 6. P. 23-47.
2. Tsegelskiy V.G. Thermodynamic analysis of the impact of world energy and other aspects of human activity on the approach of the ice age on Earth // Journal of Advanced Research in Technical Science. 2018. Issue 9-1. P. 5-20.
 3. Tsegelskiy V.G. Hysteresis in magnetics from a position of non-equilibrium thermodynamics // Journal of Advanced Research in Technical Science. 2018. Issue 10-1. P. 28-38.
 4. Tsegelskiy V.G., Krylovskiy A.E. Aerodynamic hysteresis from the perspective of non-equilibrium thermodynamics // Journal of Advanced Research in Technical Science. 2019. Issue 14-1. P. 45-57. DOI: 10.26160/2474-5901-2019-14-45-57.
 5. Tsegelskiy V.G. Hysteresis in catalytic process from the perspective of non-equilibrium thermodynamics // Journal of Advanced Research in Technical Science. 2019. Issue 15. P. 68-76. DOI: 10.26160/2474-5901-2019-15-68-76.
 6. Tsegelskiy V.G. Hysteresis in periodic chemical reactions from the perspective of non-equilibrium thermodynamics // Journal of Advanced Research in Natural Science. 2020. Issue 9. P. 26-39. DOI: 10.26160/2572-4347-2020-9-26-39.
 7. Tsegelskiy V.G. Hysteresis way of biological systems evolution from the perspective of non-equilibrium thermodynamics // Journal of Advanced Research in Natural Science. 2020. Issue 10. P. 40-58. DOI: 10.26160/2572-4347-2020-10-40-58.
 8. Tsegelskiy V.G. The evolution process of non-equilibrium thermodynamic systems // Journal of Advanced Research in Natural Science. 2020. Issue 11. P.4-25. DOI: 10.26160/2572-4347-2020-11-4-25.
 9. Kolachev B.A., Shalin R.E., Ilyin A.A. Hydrogen storage alloys. Reference book. M.: Metallurgy, 1995, 384 p.
 10. Klyamkin S.N. Non-equilibrium states and sorption-desorption hysteresis of hydrogen in hydrogen storage materials: diss. ... doct. of chem. sc. M.: MSU n.a. M.V. Lomonosov, 2014, 246 p.
 11. Efimchenko V.S. Phase transformations in the water-hydrogen system at high pressures: diss. ... cand. Of. Phis.-mat. sc. Chernogolovka: ISSP RAS. 2008. 98p.
 12. Levinsky Yu.V., Patrikeev Yu.B., Filyand Yu.M. Hydrogen in metals and intermetallics. Reference book. M.: Scientific World, 2017, 546 p.

Цегельский Валерий Григорьевич – доктор технических наук, главный научный сотрудник, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, г.Москва, Российская Федерация, user46@ro.ru

Tsegelskiy Valery Grigorievich – doctor of technical sciences, chief scientist, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation, user46@ro.ru

Received 29.03.2021