

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЯЖЕЛЫХ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С ГИДРИДООБРАЗУЮЩИМИ МЕТАЛЛАМИ И ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ (ИМС)

Э. П. Магомедбеков

ГОУ ВПО "Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева", г. Москва
eldar@gctu.ru

Введение

Пригодность гидридов ИМС для хранения и разделения изотопов водорода зависит от их термодинамических свойств, таких как емкость по водороду, теплота гидридообразования, давление гидридообразования и т. д. Несмотря на целый ряд принципиальных отличий систем "водород–гидриды металлов" таких, как гидрогенолиз, разнообразие положений, которые может занимать водород в большинстве ИМС, рассмотрение термодинамики систем "водород–гидриды металлов" позволяет с помощью ряда допущений дать количественную оценку неравноценности поведения изотопов водорода в решетках металлов и ИМС, а значит, и оценить величину термодинамического изотопного эффекта (ТИЭ) – фундаментального параметра, определяющего эффективность процесса разделения изотопов водорода. Известные обзоры [1–2] содержат исчерпывающие данные по емкости, давлению и теплотам гидридообразования, а в работах [2–3] обобщены различные полуэмпирические подходы к определению и расчету этих величин. Однако практически нет данных по изучению и анализу фазового равновесия в системах дейтерий – дейтериды ИМС, тритий – тритиды ИМС.

Теоретическое рассмотрение фазового равновесия в системах изотопы водорода – переходные металлы (ИМС)

Рассмотрим область разбавленных растворов водорода в переходных металлах (α -фаза), в которой не происходит образование новой структуры, и водород может рассматриваться, как случайно распределенный между возможными позициями (междоузлиями) в кристаллической решетке. Для этой области можно записать:

$$\Delta \bar{G}_H = RT \ln P_{H_2}^{1/2} = \Delta \bar{H}_H - T \Delta \bar{S}_H, \quad (1)$$

где P_{H_2} – равновесное давление водорода (атм.), $\Delta \bar{G}_H$ – изменение парциально молярного изобарно-изотермического потенциала, $\Delta \bar{H}_H$ и $\Delta \bar{S}_H$ – изменение парциально мольной энтальпии и энтропии в процессе растворения водорода в металле.

$$\Delta \bar{G}_H = \Delta \bar{H}_H^0 - T \left(\bar{S}_H^0 + \bar{S}_H^{Ci} - 1/2 S_{H_2}^0 \right) = \Delta \bar{G}_H^0 - T \bar{S}_H^{Ci}, \quad (2)$$

где $\Delta \bar{H}_H^0$ – парциально-молярная энтальпия растворения, $\Delta \bar{S}_H^0$ – неконфигурационная парциально-молярная энтропия растворения водорода. Значение \bar{S}_H^{Ci} – идеальная конфигурационная энтропия. Энтропия – определяется в соответствии с уравнением:

$$\bar{S}_H^{Ci} = -R \ln \frac{n/n_s}{(1-n/n_s)}, \quad (3)$$

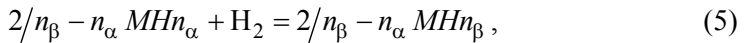
где n и n_s – отношение числа атомов водорода к числу атомов металла, причем n_s соответствует геометрически возможному максимальному составу.

Используя уравнения (1–3), получим для $n \rightarrow 0$ и $(1 - n/n_s) \rightarrow 1$

$$P_{H_2}^{1/2} = (n/n_s) \exp \left[\Delta \bar{H}_H^0 / RT - \Delta \bar{S}_H^0 / R \right] = K_s n, \quad (4)$$

т. е. известный закон Сивертса.

При более высоких давлениях водорода у ряда переходных металлов наблюдается разрыв в смешиваемости, в котором две фазы (α и β) сосуществуют и находятся в равновесии с водородом. Ниже критической температуры изотермы концентрация–давление имеют плато при концентрации водорода между n_α и n_β . Переход от α - к β -фазе часто называют гидридообразованием и он может быть записан в виде реакции



Для обработки Р-С-Т диаграмм чаще всего пользуются уравнением Вант-Гоффа в форме

$$\ln P_{H_2} = \Delta H_{\alpha-\beta} / RT - \Delta S_{\alpha-\beta} / R, \quad (6)$$

здесь $\Delta H_{\alpha-\beta}$ и $\Delta S_{\alpha-\beta}$ – изменения энтальпии и энтропии в процессе гидридообразования (5) на моль H_2 , которые могут быть выражены как

$$\Delta H_{\alpha-\beta} = 2 \left(H_\beta - H_\alpha / n_\beta - n_\alpha \right) - \bar{H}_{H_2}, \quad (7)$$

$$\Delta S_{\alpha-\beta} = 2 \left(S_\beta - S_\alpha / n_\beta - n_\alpha \right) - \bar{S}_{H_2}. \quad (8)$$

Если принять, что $S_\beta \approx S_\alpha$, и $\bar{S}_{H_2} = S_{H_2}^0 - R \ln P_{H_2}$, т. е. энтропия меняется незначительно, тогда получим для условия равновесия $\Delta H_{\alpha-\beta} = T \Delta S_{\alpha-\beta}$ уравнение (6) в виде

$$\ln P_{H_2} = \Delta H_{\alpha-\beta} / RT - S_{H_2}^0 / R, \quad (9)$$

где $S_{H_2}^0 = 130,8$ Дж/моль К.

Поскольку процесс гидридообразования сопровождается диссоциацией водорода на атомы, уравнение (9) должно быть записано в виде

$$\ln P_{\text{H}_2}^{1/2} = \Delta H_{\alpha-\beta} / RT - S_{\text{H}_2}^0 / 2R, \quad (10)$$

в этом случае $\Delta H_{\alpha-\beta}$ относится к γ -атому Н.

Уравнение (6) применимо в случае, если $\Delta H_{\alpha-\beta}$ и $\Delta S_{\alpha-\beta}$ не зависят от температуры. В работе [4] показано, что в интервале температур от 200 до 700 К для металлов, у которых водород находится в тетраэдрических междоузлиях ($\theta_{\text{H}} = \hbar\omega_{\text{H}}/K$ 1000–1100 К), величина $\Delta S_{\alpha-\beta}$ остается постоянной.

Величина $\Delta H_{\alpha-\beta}$ связана со значением энтальпии гидридообразования при стандартных условиях следующим уравнением

$$\Delta H_{\alpha-\beta}^0 = \Delta H_{\alpha-\beta} - \bar{V}_{\text{H}}(P - P_0) - 3R\theta_{\text{H}} \left[\left(e^{\theta_{\text{H}}/T} - 1 \right)^{-1} - \left(e^{\theta_{\text{H}}/T_0} - 1 \right)^{-1} \right] + 1/2(\bar{H}_{\text{H}_2} - \bar{H}_{\text{H}_2}^0). \quad (11)$$

Здесь и далее рассматривается величина $\Delta H_{\alpha-\beta}$ на γ -атом водорода, в уравнении (11); \bar{V}_{H} – объем, занимаемый γ -атомом водорода в кристаллической решетке.

Принимая во внимание допущения, сделанные при выводе уравнения (9), а именно $\Delta H_{\alpha-\beta} = -1/2T\bar{S}_{\text{H}_2}$ получим, введя химический потенциал для плато

$$\Delta H_{\alpha-\beta}^0 = 1/2\mu_{\text{H}_2} - \bar{V}_{\text{H}}(P - P_0) - 3R\theta_{\text{H}} \left[\left(e^{\theta_{\text{H}}/T} - 1 \right)^{-1} - \left(e^{\theta_{\text{H}}/T_0} - 1 \right)^{-1} \right] - 1/2\bar{H}_{\text{H}_2}^0. \quad (12)$$

Подставив в уравнение (12) $P_0 = 1$ атм., $T_0 = 298$, $H_{\text{H}_2}^0 = 8,45$ кДж/моль H_2 , а также $\bar{V}_{\text{H}} = 1,7$ см³/ γ -атом H_2 – типичное для ряда гидридов, используя значение μ_{H_2} , приведенное в работе [2] при характеристической температуре, усредненное для тетраэдрических (1100 К) и октаэдрических позиций (600 К) $\theta_{\text{H}} = 850$ К, авторы показали, что в интервале температур от 200 до 1000 К при давлениях $P \leq 1000$ атм., зависимость $\ln P_{\text{H}_2} - 1/T$ хорошо аппроксимируется прямой линией.

Используем приведенное выше термодинамическое рассмотрение для анализа состояния тяжелых изотопов водорода-дейтерия и трития при фазовом равновесии с дейтеридами и тритидами металлов и ИМС.

При фазовом равновесии наиболее существенными величинами, в которых проявляются различия изотопов, являются равновесные давления P_{H_2} , P_{D_2} и P_{T_2} при одинаковой концентрации n_{H} , n_{D} и n_{T} в гидридах, дейтеридах и тритидах соответственно.

Для области разбавленных растворов в соответствии с уравнением (4) для отношения давлений легкого изотопа A_2 к тяжелому B_2 получим

$$\ln \left(\frac{P_{A_2}}{P_{B_2}} \right)^{1/2} = \frac{\Delta \bar{H}_A^0 - \Delta \bar{H}_B^0}{RT} - \frac{\Delta \bar{S}_A^0 - \Delta \bar{S}_B^0}{R}. \quad (13)$$

Разности энтальпий и энтропий растворения двух изотопов могут быть представлены в виде:

$$\Delta \bar{H}_A^0 - \Delta \bar{H}_B^0 = \bar{H}_A - \bar{H}_B - (H_{A_2}^0 - H_{B_2}^0)/2, \quad (14)$$

$$\Delta \bar{S}_A^0 - \Delta \bar{S}_B^0 = \bar{S}_A - \bar{S}_B - (S_{A_2}^0 - S_{B_2}^0)/2, \quad (15)$$

Теперь можно записать уравнение (13) в следующем виде

$$\ln \left(\frac{P_{A_2}}{P_{B_2}} \right)^{1/2} = \frac{\bar{H}_A - \bar{H}_B - 1/2 H_{A_2}^0 + 1/2 H_{B_2}^0}{RT} - \frac{\bar{S}_A - \bar{S}_B - 1/2 S_{A_2}^0 + 1/2 S_{B_2}^0}{R}. \quad (16)$$

Преобразуем уравнение (16) так, чтобы в первый член входили термодинамические характеристики газовой фазы, а во второй – твердой фазы:

$$\ln \left(\frac{P_{A_2}}{P_{B_2}} \right)^{1/2} = \left[\frac{1}{RT} (H_{B_2}^0 - H_{A_2}^0) - \frac{1}{2R} (S_{B_2}^0 - S_{A_2}^0) \right] + \left[\frac{1}{RT} (\bar{H}_A - \bar{H}_B) - \frac{1}{R} (\bar{S}_A - \bar{S}_B) \right]. \quad (17)$$

Первый член правой части уравнения (17) отражает разницу энергетических состояний двух изотопных разновидностей молекулярного водорода (против, дейтерия или трития), второй член относится к разнице энергетических состояний атомов изотопов, растворенных в кристаллической решетке металлов.

Химические потенциалы атомов в междоузлиях можно найти из соотношения $\mu_A = \bar{H}_A - T\bar{S}_A$, таким же соотношением связаны термодинамические параметры молекулярного водорода ($\mu_{A_2} = H_{A_2} - TS_{A_2}$). С учетом этих соотношений из уравнения (17) получим следующее выражение

$$RT \ln \left(P_{A_2} / P_{B_2} \right)^{1/2} = 1/2 (\mu_{B_2} - \mu_{A_2}) + (\mu_A - \mu_B). \quad (18)$$

Как было отмечено ранее, энергетическое состояние атомов водорода в решетке металла удовлетворительно описывается моделью Эйнштейна. Если не учитывать различия в составляющих химических потенциалов μ_A и μ_B определяемых разной энергией деформации решетки и ангармоничностью колебаний атомов A и B в междоузлиях (как было показано в работе [5] оба эти эффекта частично компенсируют друг друга), то уравнение (18) может быть записано следующим образом

$$\ln \left(\frac{P_{A_2}}{P_{B_2}} \right)^{1/2} = \frac{(\mu_{B_2} - \mu_{A_2})}{RT} + \frac{3(\theta_A - \theta_B)}{2T} + 3 \ln \left[\frac{(1 - e^{-\theta_A/T})}{(1 - e^{-\theta_B/T})} \right]. \quad (19)$$

Так как в модели Эйнштейна предполагается связь $\theta_A = \sqrt{m_B/m_A} \theta_B$, то, вводя приведенную температуру $U = \Theta/T$ получим:

$$\ln \left(\frac{P_{A_2}}{P_{B_2}} \right)^{1/2} = \frac{(\mu_{B_2} - \mu_{A_2})}{2RT} + 3 \ln \left[e^{U_{A/2}} - e^{U_{A/2}(m_B/m_A)^{1/2}} \right] + 3 \ln \left[\frac{1 - e^{-U_A}}{1 - e^{-U_A/(m_B/m_A)^{1/2}}} \right]. \quad (20)$$

Второй член в правой части уравнения (20) может быть записан с помощью гиперболического синуса $sh = (1 - e^{-U}) / 2e^{-U/2}$, тогда имеем:

$$\ln \left(\frac{P_{A_2}}{P_{B_2}} \right)^{1/2} = \frac{(\mu_{B_2} - \mu_{A_2})}{2RT} + 3 \ln \left\{ \frac{Sh[U_{B/2}]}{Sh[U_{A/2}(m_A/m_B)^{1/2}]} \right\}. \quad (21)$$

Для переходной области (см. уравнение 5), используя аналогичный подход и уравнение (10), получим с учетом ранее сделанных допущений

$$\ln \left(\frac{P_{A_2}}{P_{B_2}} \right)^{1/2} = \frac{1}{RT} [\Delta H_{\alpha-\beta}^A - \Delta H_{\alpha-\beta}^B] - \frac{1}{2R} [S_{A_2}^0 - S_{B_2}^0]. \quad (22)$$

Второй член правой части уравнения отражает разность энтропий изотопных разновидностей газообразного водорода и может быть определен по табличным данным [например, $(S_{T_2}^0 - S_{D_2}^0) / 2R = -0,50381$]. Представим правую часть уравнения (22) в виде двух членов, относящихся к газовой и твердой фазам. Для этого воспользуемся уравнениями (7–8) поделив их на 2, в которых H_{α} , H_{β} и S_{α} , S_{β} – парцально-молярные энтальпии и энтропии гидридов MeH_{α} и MeH_{β} соответственно.

Используя уравнения Гиббса–Дюгема, можно записать

$$S_i = n_i \bar{S}_i^H + \bar{S}_i^{Me}, \quad (23)$$

$$H_i = n_i \bar{H}_i^H + \bar{H}_i^{Me}. \quad (24)$$

Принимая, что для любой пары изотопов водорода $(n_{\beta} - n_{\alpha})^A = (n_{\beta} - n_{\alpha})^B$ и $[\bar{H}_i^{Me}]^A = [\bar{H}_i^{Me}]^B$, $[\bar{S}_i^{Me}]^A = [\bar{S}_i^{Me}]^B$, а также $n_{\beta} \gg n_{\alpha}$, получим для отношения давлений легкого изотопа A_2 к тяжелому B_2 в переходной области следующее выражение, аналогичное уравнению (17)

$$\ln \left(\frac{P_{A_2}}{P_{B_2}} \right)^{1/2} = \left[\frac{1}{2RT} (H_{B_2}^0 - H_{A_2}^0) - \frac{1}{2R} (S_{B_2}^0 - S_{A_2}^0) \right] + \left[\frac{1}{RT} (H_{\beta}^A - H_{\beta}^B) - \frac{1}{R} (S_{\beta}^A - S_{\beta}^B) \right]. \quad (25)$$

Значения H_{β}^A , H_{β}^B и S_{β}^A , S_{β}^B могут быть оценены с использованием модели решеточного газа [2], что позволяет представить уравнение (25) аналогично уравнению (21), отличающемуся тем, что значения U_A связаны с частотами колебаний атомов водорода в междоузлиях металла в β -фазе гидрида.

В тех случаях, когда $U_A^{\alpha} > U_A^{\beta}$, как, например у Pd [5, 6], величина $\ln P_{A_2}/P_{B_2}$ уменьшается в β -фазе.

Для большинства металлов $U_A^{\alpha} \approx U_A^{\beta}$ и значения $\ln P_{A_2}/P_{B_2}$ примерно одинаковы для α - и β -фаз.

Экспериментальные данные по фазовому равновесию изотопов водорода, в основном дейтерия, с металлами (ИМС) имеются для незначительного количества систем.

Трудности, связанные с созданием установки позволяющей проводить эксперименты с радиоактивным тритием и, в частности, с большим количеством трития $\sim 500-1000$ Ки, которое необходимо для изучения равновесия в области β -фазы, ограничили число работ по сорбции чистого трития.

Единственной системой, для которой имеются воспроизводимые данные по фазовому равновесию всех изотопов, является система Pd-H₂. Обобщенные результаты изучения системы изотопы водорода-палладий представлены в работах [7–10].

На рис. 1 представлены изотермы десорбции всех трех изотопов водорода.

Как видно из рис. 1, в изученном интервале температур $P_{T_2} > P_{D_2} > P_{H_2}$ при одинаковой емкости и $n_T < n_D < n_H$ при одинаковом давлении, что говорит о концентрировании тяжелых изотопов в газовой фазе.

Обобщенные литературные данные по взаимодействию изотопов водорода с металлами и ИМС приведены в табл. 1 и 2 [11].

Таблица 1

Термодинамические характеристики растворения изотопов водорода в металлах и ИМС

Me (ИМС)	$-\Delta\bar{H}_H^0$, кДж/моль	$-\Delta\bar{H}_D^0(-\Delta\bar{H}_T^0)$, кДж/моль	$-\Delta\bar{S}_H^0$, Дж/моль · К	$-\Delta\bar{S}_D^0(-\Delta\bar{S}_T^0)$, Дж/моль · К
Pd	19,3	15,3	107,1	106,2
	18,8	15,7	105,0	105,5
	–	(13,8)*	–	(103,8)*
V	54,2	(63,4)*	135,4	(152,4)*
	63,4	65,6	149,0	152,6
	60,4	63,2	145,4	150,2
Ta	72,0	79,2	100,0	112,0
Ti	88,8	84,6	54,5	74,6
	89,7	83,0	–	–

Окончание табл. 1

Me (ИМС)	$-\Delta\bar{H}_H^0$, кДж/моль	$-\Delta\bar{H}_D^0(-\Delta\bar{H}_T^0)$, кДж/моль	$-\Delta\bar{S}_H^0$, Дж/моль · К	$-\Delta\bar{S}_D^0(-\Delta\bar{S}_T^0)$, Дж/моль · К
Zr	103,9 116,5	103,9 121,5	99,6 –	– –
Nb	71,8	79,7	68,0	72,2
La	154,2	159,8 (142,5)*	–	–
TiCr _{1,8}	70,0	75,3	144,5	158,8
TiMo	86,5	97,5	–	–

Примечание: (*) – значения для трития.

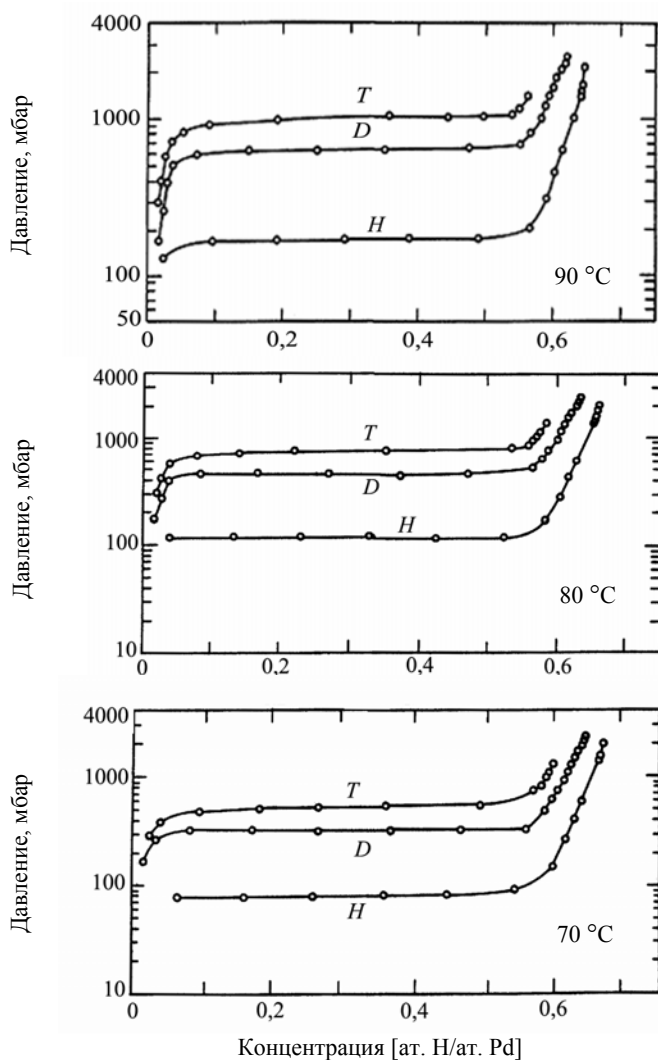


Рис. 1. Изотермы десорбции изотопов водорода на палладии [7]

Таблица 2

Термодинамические характеристики сорбции изотопов водорода металлами и ИМС

Me (ИМС)	$-\Delta\bar{H}_H^0$, кДж/моль	$-\Delta\bar{H}_D^0(-\Delta\bar{H}_T^0)$, кДж/моль	$-\Delta\bar{S}_H^0$, Дж/моль · К	$-\Delta\bar{S}_D^0(-\Delta\bar{S}_T^0)$, Дж/моль · К
Pd	39,0	37,2	91,2	97,8
	39,0	35,4 (33,3)*	92,5	93,4 (91,7)*
V	40,2	50,3	140,8	164,3
Nb	40,2	41,1	131,6	132,4
Ta	96,2	100,0	–	–
U	86,8	88,8 (90,7)*	116,2	116,2 (116,2)*
	125,3	132,0	179,3	196,1
La	199,0	203,2 (206,6)*	142,5	148,3 (153,4)*
LaNi ₅	30,9	35,2	109,2	122,9
	20,9	33,5 (34,4)*	108,0	125,0 (130,0)*
CaNi ₅	33,5	33,5	–	–
ZrCo	89,8	95,9	148,0	163,0
	116,4	84,5	–	–
ZrNi	47,3	48,7	–	–
	95,3	71,5	–	–

Примечание: (*) – значения для трития.

Можно видеть, что представленные табл. 1 и 2 термодинамические параметры сорбции изотопов водорода металлами и ИМС во всех случаях, кроме Pd, $|\Delta H_B| > |\Delta H_A|$ и всегда $|\Delta S_B| > |\Delta S_A|$. Необходимо отметить, что величины ΔS определялись графически в соответствии с уравнениями (4; 6), что, как правило, дает значительную погрешность. У разных авторов она колеблется от ± 1 до 5 Дж/моль · К, что подчас перекрывает разницу $|\Delta S_B| > |\Delta S_A|$. В соответствии с уравнением (13) во всех случаях, когда $\frac{\Delta\bar{H}_A - \Delta\bar{H}_B}{T} > \Delta\bar{S}_A - \Delta\bar{S}_B$, тяжелый изотоп концентрируется в твердой (конденсированной) фазе, и имеет место нормальный изотопный эффект; а когда $\frac{\Delta\bar{H}_A - \Delta\bar{H}_B}{T} < \Delta\bar{S}_A - \Delta\bar{S}_B$, легкий изотоп концентрируется в твердой фазе, и имеет место аномальный изотопный эффект. При равенстве этих величин изотопный эффект равен 1.

Таким образом, в области существования гидридов возможна температурная инверсия изотопного эффекта. Температурная инверсия экспериментально может быть определена по пересечению прямых для легкого и тяжелого изотопов, построенных в координатах $\ln P_{A_2(B_2)}$ от $1/T$. В случае Pd в широком температурном интервале имеет место аномальный изотопный эффект,

так как значения $\ln(P_{A_2}/P_{B_2})^{1/2}$ всегда отрицательны, то есть давление гидридообразования тяжелого изотопа всегда выше давления гидридообразования легкого изотопа при одинаковой емкости по водороду.

Связь фазового равновесия с термодинамическим изотопным эффектом (ТИЭ) [13–16]

Различие изотерм сорбции изотопов водорода на твердой фазе связано с ТИЭ. Количественной характеристикой ТИЭ является коэффициент разделения бинарной изотопной смеси, который представляет собой отношение относительных концентраций разделяемых изотопов в двух находящихся в равновесии фазах

$$\alpha = \frac{x/1-x}{y/1-y}, \quad (26)$$

где x, y – атомные доли тяжелого изотопа (дейтерия или трития) в гидридной и газовой фазах соответственно. В отличие от наиболее известного случая фазового равновесия в системе жидкость-пар, имеющей только одну степень свободы, в системе водород-гидридная фаза температура и давление являются независимыми параметрами сорбционного равновесия, и коэффициент разделения α может зависеть от количества сорбированного газа. Поэтому, учитывая, что сорбция водорода сопровождается диссоциацией на атомы, введем понятие дифференциального (характеризующего разделение на данном участке изотермы сорбции) коэффициента разделения, равного

$$\alpha_{\text{диф}} = (P_1/P_2)_n^{1/2}, \quad (27)$$

где P_1 и P_2 – равновесные давления чистых компонентов при одинаковом его заполнении, равном n .

Учитывая заполнение всех предыдущих участков изотермы, включая данный, можно получить следующее выражение для коэффициента разделения

$$\ln \alpha_{A-B}^0 = \frac{1}{n} \int_0^n \ln \alpha_{\text{диф}} dn = \frac{1}{2n} \int_0^n \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)_n dn, \quad (28)$$

где α_{A-B}^0 – коэффициент разделения при одинаковом соотношении изотопов водорода A и B (например, H и D) в газовой фазе.

С помощью соотношения (28) при наличии экспериментальных изотерм сорбции путем графического интегрирования можно определить α . Когда для изотерм сорбции имеются аналитические выражения, расчет α упрощается из-за возможности вычисления входящего в соотношение (28) интеграла. Особенностью рассматриваемых систем является явление гистерезиса, которое может осложнять расчет коэффициентов разделения.

Рассмотрим коэффициенты разделения, отвечающие трем характерным участкам изотермы сорбции: α -фазе, $\alpha - \beta$ – переходу и β -фазе.

α -фаза. В области малых концентраций водорода, когда растворение атомов не сопровождается существенным изменением кристаллической решетки, зависимость равновесного давления от состава описывается законом Сивертса:

$$\sqrt{P_{H_2}} = K_{S, H_2} n, \quad (29)$$

где K_S – константа Сивертса, n – концентрация водорода в гидридной фазе, выражаемая через атомное отношение H/Me.

Из соотношения (28) получаем, что в области α -фазы независимо от давления коэффициент разделения остается постоянным

$$\alpha_{\text{диф}} = \alpha_{A-B}^0 = K_{S, A_2} / K_{S, B_2}, \quad (30)$$

$\alpha - \beta$ – переход. В этой области отношение давлений изотопных форм водорода даже в широком интервале заполнений, как правило, изменяется незначительно. Если можно пренебречь этим изменением, то дифференциальный коэффициент разделения определяется по уравнению

$$\alpha_{\text{диф}, A-B} = \sqrt{P_{A_2} / P_{B_2}}, \quad (31)$$

где P_{A_2} и P_{B_2} – равновесное давление, отвечающее горизонтальному участку, на изотерме сорбции молекул водорода A_2 и B_2 (например, изотерм H_2 и D_2 для $\alpha_{\text{диф}, H-D}$, т.е. при определении дифференциального коэффициента разделения изотопов $H-D$, соответствующего их одинаковому содержанию в газовой фазе).

В случае незначительного содержания водорода при заполнении α -фазы коэффициент разделения α_{A-B}^0 можно оценить, исходя из уравнения (31).

При заметных различиях коэффициентов разделения в α - и β -фазах в переходной области эффективный коэффициент разделения $\bar{\alpha}$ может быть найден с учетом количеств атомов водорода в фазах этой области по уравнению

$$\bar{\alpha}_{A-B}^0 = \alpha_{A-B, \alpha}^0 \varphi + \alpha_{A-B, \beta} (1 - \varphi), \quad (32)$$

где φ – доля атомов водорода, остающихся в α -фазе гетерогенной области, от общего количества атомов водорода в области $\alpha - \beta$ – перехода.

β -фаза. Для этой области, представляющей наибольший интерес для разделения изотопов, характерно разнообразие видов зависимостей $n = f(P)$. Поэтому наиболее универсальным является использование при расчете $\bar{\alpha}$ графического интегрирования изотерм сорбции изотопных форм молекулярного водорода.

Изложенная связь между α и изотермами сорбции водорода позволяет, в случае определения α_{A-B}^0 экспериментальным методом, при наличии одной из изотерм определить давление $\alpha - \beta$ – перехода других изотопов. Например, имея значения α_{H-D}^0 и зная давление гидридообразования, можно определить давление дейтеридообразования. Особенно интересно рассчитать давление тритидообразования и зависимость его от температуры, поскольку прямое определение этих величин, как уже отмечалось выше, представляет трудную и дорогостоящую задачу, а оценка их необходима при расчетах хранилищ для трития и установок разделения изотопов.

Исследование фазового равновесия в системах изотопы водорода – гидриды ИМС [13–21]

Используя термодинамические параметры сорбции протия и дейтерия можно оценить температуру инверсии ($T_{\text{ИНВ}}$) изотопного эффекта для 50 % смеси $H_2 - D_2$ при уравнивании с гидридами ИМС, используя условие инверсии $|\Delta H_D - \Delta H_H| = T|\Delta S_D - \Delta S_H|$. Значения $T_{\text{ИНВ}}$ приведены в табл. 3.

Таблица 3

Термодинамические параметры сорбции протия и дейтерия

ИМС	$-\Delta H_H$, кДж/моль	$-\Delta H_D$, кДж/моль	$-\Delta S_H$, Дж/моль	$-\Delta S_D$, Дж/моль	$ \Delta H_D - \Delta H_H $, кДж/моль	$ \Delta S_D - \Delta S_H $, Дж/моль	$T_{\text{ИНВ}}$, К
LaNi ₅	29,2	33,5	108,0	125,0	4,3	17,0	253 (301)
SmCo ₅	30,2	33,1	113,1	121,0	2,9	7,9	367 (203)
LaNi ₄ Cu	32,0	36,0	112,0	126,0	4,0	14,0	286
LaNi ₄ Cr	33,0	38,0	112,2	126,2	5,0	14,0	357
LaNi ₃ Cu ₂	31,0	38,0	96,0	124,0	7,0	28,0	250
TiMn _{1,5}	23,5	28,1	99,5	112,5	4,6	13,0	353
TiMn _{1,4} Ni _{0,1}	26,2	30,2	103,3	113,0	4,0	9,7	442
TiCrMn	20,5	25,1	64,3	76,8	4,6	12,5	368
Ti _{0,8} Zr _{0,2} Cr _{1,8}	21,1	25,1	85,4	99,5	4,0	14,1	284
Ti _{0,8} Zr _{0,2} CrMn	28,2	32,5	116,1	126,1	4,3	10,0	430
ZrCr ₂	44,8	48,0	110,3	117,4	3,2	7,1	450
ZrMn ₂	30,5	32,8	82,6	88,0	2,3	5,4	426
ZrMn _{2,8}	25,7	28,5	80,1	86,6	2,8	6,5	431
ZrMn _{3,8}	22,1	24,6	77,8	83,3	2,5	5,4	463

Несмотря на оценочный характер значений $T_{\text{ИНВ}}$ (ошибка составляет ± 20 К), можно отметить, что в изученном нами интервале температур и давлений ($T \leq 300$ К, $P \leq 2$ МПа) инверсия изотопного эффекта наблюдается только у соединений АВ₅. При использовании уравнения (10) получим для оценки температуры инверсии

$$T_{\text{ИНВ}} = \Delta H_D - \Delta H_H / S_{D_2}^0 - S_{H_2}^0 = 0,07 |\Delta H_D - \Delta H_H|. \quad (33)$$

Из уравнения (33) видно, что в общем случае, чем больше разница теплот гидридо- и дейтеридообразования, тем больше изотопный эффект и выше температура инверсии. Величины $S_{D_2}^0$ и $S_{H_2}^0$ табличные [22], и их разница в интервале от 200 до 400 К изменяется незначительно и равна при 298,15 К 14,3 Дж/моль · К. Таким образом, имея более точно определенные, например, калориметрическим методом, значения ΔH_H и ΔH_D можно предварительно оценить величины ТИЭ и $T_{\text{ИНВ}}$.

Расчет коэффициентов разделения по индивидуальным изотермам сорбции протия и дейтерия

Анализ изотерм сорбции и десорбции протия и дейтерия в системах водород-ИМС в изученном интервале температур показывает, что дейтериды перечисленных ИМС более стабильны. Это значит, что при сорбции смеси изотопов водорода тяжелый изотоп будет концентрироваться в твердой фазе. Располагая индивидуальными изотермами сорбции различных изотопных разновидностей, можно рассчитать коэффициенты разделения, используя уравнения (27) и (28). Изотермы сорбции и десорбции водорода в системах водород-металл не имеют аналитического выражения зависимости заполнения от равновесного давления вплоть до предельной емкости, поэтому расчет коэффициентов разделения по уравнению (28) возможен только путем графического интегрирования. Рассчитанные значения α_{H-D}^0 в системах водород-ИМС приведены в табл. 4. Для сравнения в этой таблице приведены значения коэффициентов разделения некоторых металлов, рассчитанные по уравнению (27). Давления гидридо- и дейтеридообразования взяты из работ [23, 24].

Как видно из табл. 4, значения α_{H-D}^0 , определенные графическим интегрированием для всех изученных ИМС, кроме TiMn_{1,5}, удовлетворительно совпадают с величинами, полученными по уравнению (27). Основной причиной расхождений значений α_{H-D}^0 может быть заполнение с ростом давления междоузлий другого типа. Например, у TiMn_{1,5} до середины плато заполняются только междоузлия Ti₂Mn₂, а с ростом давления и TiMn₃. Таким образом, графическое интегрирование отражает реальную картину. Расчет по уравнению (27) будет оправдан, если известно, что атомы водорода на всем протяжении $\alpha \rightarrow \beta$ перехода и в β -фазе занимают один тип междоузлий или если при локализа-

ции атомов водорода в разных междоузлиях энергетическое состояние атомов меняется незначительно. Надежность и достоверность рассчитанных значений α_{H-D}^0 можно проверить экспериментально методом однократного уравнивания. Однако необходимо отметить, что литературные данные для металлов завышают значения α_{H-D}^0 по сравнению с полученными методом изотопного уравнивания и хроматографическим методом. Так, например, для ванадия значения колеблются от 1,1 до 1,5, что связано как раз с заполнением как тетраэдрических, так и октаэдрических междоузлий в зависимости от состава $VH_n (D_n)$.

Таблица 4

Расчет α_{H-D}^0 по индивидуальным изотермам сорбции противя и дейтерия-ИМС и металлами

ИМС	T, K	α_{H-D}^0 по (28)	α_{H-D}^0 по (27)
LaNi ₅	273	1,03	1,03
	253	1,07	1,06
	236	1,11	1,10
	218	1,25	1,21
	195	1,32	1,26
SmCo ₅	273	1,23	1,18
LaNi ₄ Cu	273	1,03	1,03
LaNi ₄ Cr	273	1,10	1,17
LaNi ₃ Cu ₂	233	1,16	1,15
TiMn _{1,5}	273	1,27	1,60
	228	1,49	1,96
	273	1,37	1,34
TiMn _{1,4} Ni _{0,1}	250	1,45	1,49
	195	1,85	1,88
TiCrMn	273	1,30	1,33
	250	1,49	1,58
	228	1,56	1,68
Ti _{0,8} Zr _{0,2} Cr _{1,8}	273	1,28	1,12
	228	1,49	1,33
Ti _{0,8} Zr _{0,2} CrMn	273	1,36	1,42
	228	1,68	1,71
ZrCr ₂	323	1,14	1,18
	293	1,20	1,25
ZrMn ₂	323	1,13	1,11
	293	1,21	1,16
ZrMn _{2,8}	323	1,16	1,13
	293	1,21	1,19
ZrMn _{3,8}	323	1,20	1,16
	293	1,24	1,21
V	313	–	1,73
Nb	333,6	–	1,15
Nb _{0,2} V _{0,8}	313,5	–	1,45
U	600	–	1,34

Данные, приведенные в табл. 3 и 4, позволяют сравнить между собой разные группы изученных ИМС.

1. Коэффициенты разделения α_{H-D}^0 при одинаковых температурах существенно выше у соединений AB_2 , чем у соединений AB_5 .

2. Температурная инверсия изотопного эффекта может наблюдаться у всех изученных ИМС, однако в практически значимом для разделения изотопов интервале температур (200–300 К) и давлений (0,1–1 МПа) это имеет место лишь для соединений AB_5 , что также подчеркивает преимущества ИМС типа AB_2 .

3. Теплоты гидридо- и дейтеридообразования ИМС AB_2 существенно ниже аналогичных величин ИМС AB_5 .

4. Емкость по водороду ИМС AB_2 выше ИМС AB_5 .

Таким образом, изучение фазового равновесия позволяет оценить перспективность использования тех или иных ИМС в качестве рабочих тел при разделении изотопов водорода.

Список литературы

1. Ivey D. G., Nortwood D. O. Review storing energy in metal hydrides: a review of the physical metallurgy // *J. Mater. Sci.* 1983. Vol. 18. P. 321.
2. Griessen R., Riesterer T. Heat of formation models // in *Topics Appl. Phys.* Vol. 63. Springer, Berlin, Heidelberg. 1988. P. 219.
3. Wang Y.-B., Nortwood D. O. Calculation of enthalpy of metal hydride formation and prediction of hydrogen site occupancy // *Mat. Sci. and Techn.* 1988. Vol. 4. P. 97.
4. Rudman P. S., Sandrock G. // *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1982. Vol. 12. P. 271.
5. Drexel W., Murani A., Tocchetti, Kley W., Sosnowska I., Ross D. K. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1976. Vol. 37. P. 1135.
6. Hunt D. G., Ross D. K. // *J. Less-Common Met.* 1976. Vol. 49. P. 169.
7. Lasser R., Klatt K.-H. Solubility of hydrogen isotopes in palladium // *Phys. Rev. B.* 1983. Vol. 28. P. 748.
8. Lasser R. Tritium in metals // *Z. Phys. Chem. N. F.* 1985. Bd. 143. S. 23.
9. Trentin V., Brossard Ph., Schweich D. // *Chem. Eng. Sci.* 1993. Vol. 48. P. 873.
10. Вике Э., Бродовский Х. Водород в палладии и сплавах палладия // *Водород в металлах. Т. 2.* – М.: "МИР", 1981. С. 91.
11. Andreev B. M., Magomedbekov E. P., Sicking G. H. Interaction of hydrogen isotopes with transition metals and intermetallic compounds // *S. T. M. P., Springer, Berlin Heidelberg.* 1996. Vol. 132. P. 168.
12. Sicking G., Magomedbekov E., Hempelmann R. Tracer experiments on the exchange equilibrium of tritium between hydrogen gas and the hydrogen-storage material $TiMn_{1,5}$ -hydride // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1981. Bd. 85. S. 686.
13. Andreyev B., Shitikov V., Magomedbekov E., Shafiev A. Isotopic effects in hydrogen-intermetallic compound systems // *J. Less-Common Met.* 1983. Vol. 90. P. 161.

14. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Шитиков В. В. Изотопное равновесие в системах водород-гидриды интерметаллических соединений // Атомная энергия. 1983. Т. 55. Вып. 2. С. 102.
15. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Шитиков В. В. Изотопные эффекты в системах водород-LaNi₅, SmCo₅ // Журн. Физ. Хим. № 10, 1984. Т. 58. С. 241.
16. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Полевой А. С. Изотопные эффекты водорода в системе газ-твердое тело // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1984. Вып. 130. С. 45.
17. Андреев Б. М., Добрянин О. В., Магомедбеков Э. П., Пак Ю. С., Шитиков В. В. Изучение взаимодействия водорода с интерметаллическим соединением TiMn_{1,5} // Журн. физ. хим. № 2, 1982. Т. 56. С. 463.
18. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Иванов С. М., Пак Ю. С. Изучение взаимодействия водорода с интерметаллическим соединением TiCrMn // Деп. ВИНТИ 4310-82. С. 11.
19. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Пак Ю. С., Заглиев М. Г. Влияние циркония и никеля на фазовое и изотопное равновесие в системах водород-гидриды ИМС на основе титана // Журн. физ. хим. № 10, 1984. Т. 58. С. 284.
20. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Заглиев М. Г., Никольский С. Ф. Фазовое и изотопное равновесие в системе водород-TiMn_{1,4}Ni_{0,1} // Деп. ВИНТИ 5292-83. С. 13.
21. Крупенченко А. В., Магомедбеков Э. П., Ведерникова И. И. Калориметрическое исследование термодинамических свойств системы ZrCr₂-водород // Журн. физ. хим. № 11, 1990. Т. 64. С. 2897.
22. Haar L., Fridman A. S., Beckett C. W. Ideal Gas Thermodynamic Functions and Isotope Exchange Functions for the Diatomic Hydrides, Deuterides, and Tritides // National Bureau of Standards, Monograf 20. 1961.
23. Wiswall R. H., Reilly J. J. Inverse hydrogen isotope effects in some metal hydride systems // Inorg. Chem. 1972. Vol. 11. P. 1691.
24. Tanabe T., Miura S., Imoto S. Isotope effect in dissociation of uranium // J. Nucl. Sci. Technol. 1979. Vol. 16. P. 690.