



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра химической технологии и новых материалов

**Клямкин С.Н., Вербецкий В.Н., Яковлева Н.А.,
Митрохин С.В., Бердоносова Е.А.**

**СИНТЕЗ ГИДРИДОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ (ИМС) И ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ В
СИСТЕМАХ ИМС-ВОДОРОД**

Методическое руководство

Москва 2008

ВВЕДЕНИЕ

Особый интерес к металл-водородным системам обусловлен тем, что присутствие водорода в металлической матрице даже при очень малых концентрациях способно кардинально менять свойства материала. Наиболее ярко это проявляется в появлении сверхпроводимости в металлах и сплавах, где без водорода она отсутствует, а также в существенной перестройке магнитных свойств. Образование гидридов металлов сопровождается значительным искажением кристаллической структуры исходного соединения и скачкообразным изменением характера электрической проводимости.

Дополнительное развитие химия гидридов получила в начале 70-х годов, когда была обнаружена уникальная способность ряда интерметаллических соединений (ИМС) обратимо поглощать значительное (до 1.5-2 масс.%) количество водорода в сравнительно мягких условиях. Новые материалы - гидриды ИМС - обеспечили возможность создания эффективных устройств для извлечения водорода из газовых смесей, его очистки, хранения и компремирования. Гидриды ИМС, активирующие молекулярный водород при низких температурах, являются также перспективными катализаторами гидрирования в различных процессах тонкого органического синтеза. В последние годы широкое практическое применение получили электрохимические источники тока, использующие в качестве отрицательного электрода материалы на основе гидридов ИМС - так называемые, никель-металлогидридные аккумуляторы.

Взаимодействие водорода с ИМС может протекать по нескольким направлениям. Наиболее термодинамически выгодным процессом (чему способствуют незначительные свободные энергии образования интерметаллических соединений по сравнению с бинарными гидридами) является реакция "гидрогенолиза", т.е. распад ИМС с образованием стабильного бинарного гидрида AH_x и нового ИМС AB_m , обогащенного компонентом В:



где Q - теплота реакции.

Однако, для многих ИМС практически необратимая реакция (1) реализуется лишь в сравнительно жестких условиях (при высоких температурах и давлениях водорода), а при более мягких параметрах взаимодействие протекает по реакции (2) с образованием

нового соединения с кристаллической структурой, отличной от исходного ИМС, либо твердого раствора водорода в ИМС:



Равновесие (2) обычно описывается p - C - T диаграммой, представляемой в виде изотерм абсорбции-десорбции водорода (рис.1). Отличительной особенностью всех металлогидридных систем, имеющей особое практическое значение, является заметное различие в значениях равновесных давлений абсорбции и десорбции водорода, называемое гистерезисом. Это явление, природа которого до настоящего времени полностью не раскрыта, связывают обычно с деформациями в металлической матрице, возникающими при поглощении и выделении водорода. Величина гистерезиса существенно меняется в зависимости от состава соединения (максимальные значения характерны, например, для систем $TiMn_2-H_2$ и $CeNi_5-H_2$), температуры, предварительной обработки ИМС и количества предшествующих циклов абсорбции-десорбции водорода.

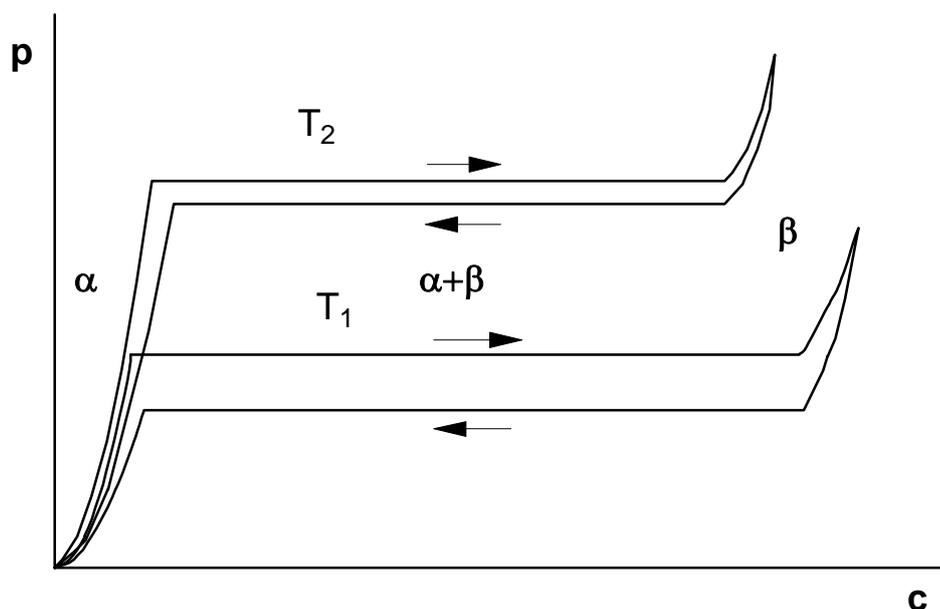


Рис. 1. p - C - T диаграмма идеальной системы ИМС-водород.

На диаграмме (1) могут быть выделены три характерных участка. Наклонные линии отвечают двухфазным областям существования газообразного водорода и твердых растворов его в ИМС (α) и в гидриде (β), а горизонтальный участок, называемый плато, трехфазному равновесию $\alpha+\beta+H_2$:



При каждой определенной температуре трехфазному равновесию в соответствии с правилом фаз отвечает постоянное давление, называемое равновесным давлением абсорбции (или десорбции) водорода. Зависимость равновесного давления от температуры описывается уравнением Вант-Гоффа:

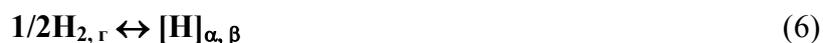
$$\ln(f_{\text{H}_2}) = A/T + B \quad (4),$$

где f_{H_2} - это летучесть водорода, а коэффициенты A и B определяются изменением энтальпии и энтропии реакции (3):

$$A = \Delta H/R, B = \Delta S/R. \quad (5)$$

Следует отметить, что с ростом температуры протяженность трехфазного участка на диаграмме сокращается и при достижении некоего значения $T_{\text{кр}}$ плато полностью вырождается, т.е. в системе не образуется индивидуальная гидридная фаза и вся область концентраций отвечает твердому раствору водорода в ИМС. Для различных ИМС величина $T_{\text{кр}}$ меняется в широких пределах: от 255 К для TiCr_2 до 500 К и более для соединений на основе циркония и РЗМ.

Реакция, протекающая в области твердых растворов описывается уравнением (6):



Константа равновесия этого процесса:

$$k = a_{[\text{H}]} / (f_{\text{H}_2})^{1/2} \quad (7)$$

где: $a_{[\text{H}]}$ - активность водорода, растворенного в α или β фазе,

f_{H_2} - летучесть газообразного водорода, находящегося в равновесии с твердой фазой.

В первом приближении, при допущении идеальности газообразного водорода и его раствора в твердой фазе величины $a_{[\text{H}]}$ и f_{H_2} можно принять равными соответственно концентрации водорода в α твердом растворе (или β гидриде) и его давлению. При этом участки на диаграмме "давление-состав", отвечающие реакции (6) будут представлять собой корневые зависимости $N_{\text{H}} = k \times p^{1/2}$. Однако это допущение справедливо лишь в случае разбавленных растворов и при низком давлении его в газовой фазе. Заметное отклонение водорода от идеальности при повышении давления (особенно выше 10 МПа) требует введения летучести во все термодинамические расчеты.

Летучесть водорода f_{H_2} рассчитывается, исходя из величины реального мольного объема водорода при данном давлении:

$$\ln(f) = \ln(p) - 1/RT \int_0^p (v_{ид.} - v_{реал.}) dp \quad (8),$$

где $v_{ид.} - v_{реал.}$ - отклонение мольного объема реального газа от идеального значения для данного давления. Величина $v_{ид.}$ рассчитывается по уравнению идеального газа Клапейрона-Менделеева:

$$v = nRT/p \quad (9)$$

Для определения мольного объема реального газа $v_{реал.}$ необходимо использование уравнений состояния реальных газов, адекватно описывающих $p-v-T$ соотношения для водорода в нужном интервале давлений. Наиболее простым уравнением реальных газов является уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$(p + a/v^2)(v - b) = RT \quad (10)$$

Это уравнение имеет кроме универсальной газовой постоянной R две константы (a и b), табулированные для каждого вещества. Область применимости уравнения Ван-дер-Ваальса различна для разных газов и для водорода ограничена давлением около 100 атм, причем вклад константы a в этом случае невелик и в диапазоне давлений до 50-70 атм им можно пренебречь.

Особую сложность вызывают расчеты в области давлений от сотен до нескольких тысяч атмосфер. Наилучший результат в этом случае дают различные модификации уравнения Ван-дер-Ваальса, учитывающие температурную и барическую зависимость констант a и b или вводящие дополнительные постоянные коэффициенты. Одним из таких уравнений является уравнение состояния для сильно сжатого водорода, модифицированное на основе экспериментальных данных по сжимаемости этого газа:

$$[p + a(p)/v^{\alpha(T)}] \times [v - b(p)] = RT \quad (11),$$

где $a(p)$, $b(p)$, $\alpha(T)$ представляют собой сложные функции, соответственно, давления и температуры:

$$a(p) = \exp[a_1 + a_2 \times \ln(p) - \exp(a_3 + a_4 \times \ln(p))]$$

$$b(p) = \sum b_i \times \ln(p)^i$$

$$\alpha(T) = \alpha_0 + \alpha_1 \times T + \alpha_2 \times T^2$$

Задача 4.1. Построение изотерм десорбции в системе ИМС - водород и расчет термодинамических параметров реакции гидрирования

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА

Схема экспериментальной установки приведена на рис.1. Установка состоит из автоклавов, манометров, вентилях, коммуникаций, стеклянной калиброванной емкости с вакуумметром.

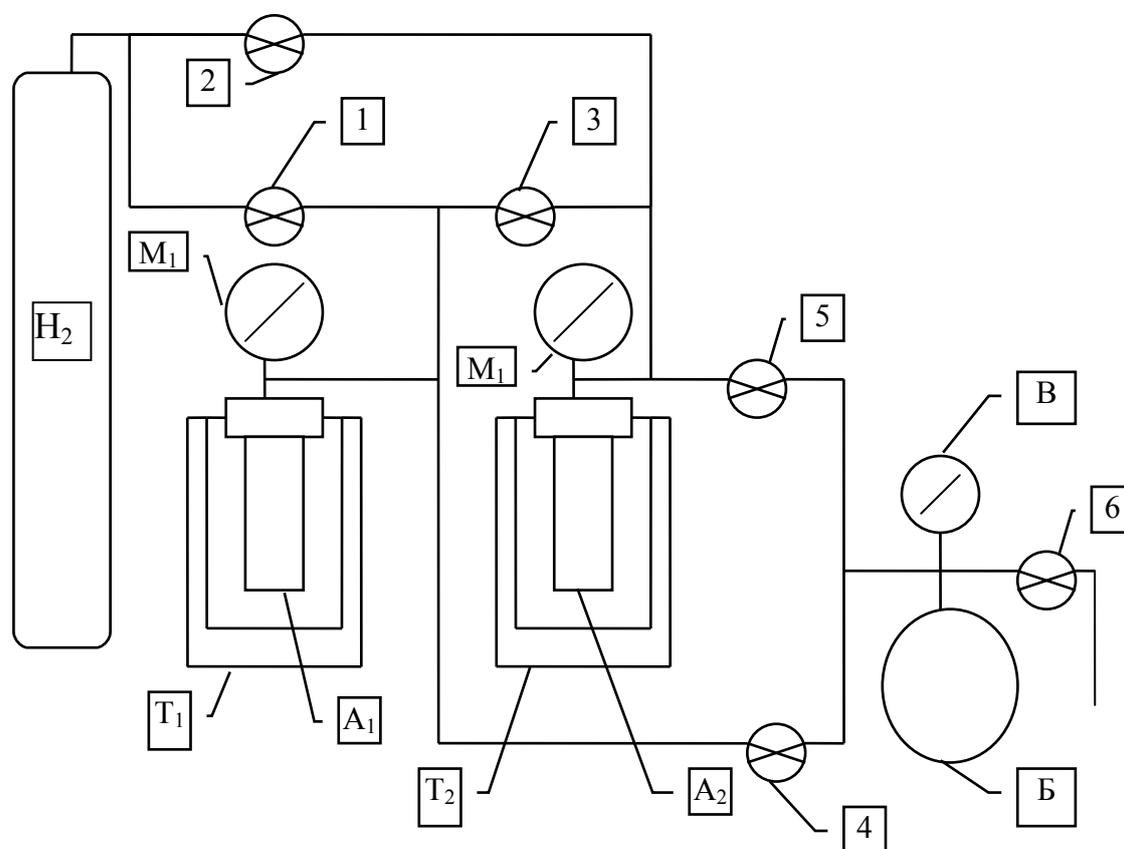


Рис. 2. Схема установки для исследования взаимодействия ИМС с водородом в области давлений до 100 атм.

1-5 - вентили, A1, A2 - автоклавы, M1, M2 - манометры, B - вакуумметр, T1, T2 - термостатирующие устройства, 6- стеклянный кран, Б - стеклянная калиброванная емкость.

Водород из баллона подается в автоклавы А1 и А2 через вентили 1 и 2, соответственно. Вентиль 3 служит для соединения автоклавов между собой. Вентили 4 и 5 позволяют соединять автоклавы со стеклянной вакуумной частью установки и вакуумным насосом. Требуемая температура эксперимента поддерживается с помощью термостатируемых стаканов (или печей сопротивления) T_1 и T_2 .

Для расчета количества поглощенного или выделившегося водорода необходимо знать начальное и конечное давление водорода в системе, температуры и объемы всех ее частей.

Определение объемов установки проводится следующим образом. Вся система вакуумируется. С помощью калиброванных колб известного объема, одеваемых на шпильку крана 6, определяется (по вакуумметру) величина давления, возникающего в системе при открывании крана 6. После проведения 6-7 измерений с различными колбами проводится расчет объемов по формуле :

$$p_0(v_{ki}+v_y) = p_i(v_x+v_y+v_{ki}) \quad (12)$$

где p_0 - атмосферное давление (мм.рт.ст.)

p_i - давление, полученное в системе с i -колбой (мм.рт.ст.)

v_{ki} - объем калиброванной i -й колбы (мл)

v_x - определяемый объем установки (мл)

v_y - определяемый объем крана 6 со шпилькой (мл)

ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫЕ ОПЕРАЦИИ И ПРОВЕДЕНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ

Перед проведением гидрирования корольки сплава массой 2-5 г отмывают от масла и очищают от окисной пленки, помещают в автоклав А1 и проводят "активацию" образца в вакууме 0.1 Па при температуре 700 К.

По окончании "активации" автоклав с образцом А1 термостатируют. В буферный автоклав А2 подают водород через вентиль 2 до давления p_0 . Раскрытием вентиля 3 автоклавы соединяют между собой. После окончания процесса поглощения водорода и установления равновесного давления p_e (отсутствие изменения величины давления водорода в автоклавах в течение 15-20 минут), начинают построение изотермы десорбции. Для этого вакуумируют буферный автоклав А2 через вентиль 5. Затем, открывая вентиль 3 перепускают часть водорода из автоклава А1 в буферный автоклав А2 и ждут установления равновесия.

Расчет количества поглощенного или выделившегося водорода проводят по уравнению Ван-дер-Ваальса.

$$\Delta n_2 = \left(\frac{P_1 V_1}{P_1 b + RT_1} + \frac{P_2 V_2}{P_2 b + RT_2} \right) - \left(\frac{P_3 V_2}{P_3 b + RT_3} + \frac{P_3 V_1}{P_3 b + RT_1} \right) \quad (13)$$

где P_1 — давление водорода в ячейке до опыта (атм)

P_2 — давление водорода в системе до опыта (атм)

P_3 — давление водорода в системе после опыта (атм)

T_1 — температура в калориметре (К)

T_2 — комнатная температура до опыта (К)

T_3 — комнатная температура после опыта (К)

V_1 — объем ячеек (мл)

V_2 — объем металлической части системы (мл)

V_3 — объем металлической и стеклянной частей системы (мл)

Расчет количества атомов водорода на формульную единицу ИМС проводят по формуле:

$$\text{Н/ИМС} = \frac{2\Delta n}{m}, \text{ где } m \text{ — количество молей ИМС, а } n \text{ — число молей}$$

поглощенного или выделившегося водорода.

После построения 3-4 изотерм при различных температурах по значениям равновесных давлений разложения гидридных фаз проводят расчет коэффициентов A и B в уравнении Вант-Гоффа (4) и термодинамических параметров реакции по формулам:

$$Z = \sum_{i=1}^n (\lg p_i - A - B/T_i)^2 \quad (14)$$

$$\frac{dZ}{dA} = 2 \sum_{i=1}^n (\lg p_i - A - B/T_i) = 0 \quad (15)$$

$$\frac{dZ}{dB} = 2 \sum_{i=1}^n \left(\frac{\lg p_i - A - B/T_i}{T_i} \right) = 0 \quad (16)$$

$$\Delta H = (2.303 \times 1.985 \times 4.186 \times A) / 1000 \quad (\text{кДж/моль } H_2)$$

$$\Delta S = 2.303 \times 1.985 \times 4.186 \times B \quad (\text{Дж/К} \times \text{моль } H_2)$$

Задача 4.2. Синтез гидридов ИМС и построение изотерм абсорбции и десорбции водорода в области давлений до 2000 атм

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА

Экспериментальная установка для синтеза гидридов в условиях высоких давлений и исследования равновесий в системах ИМС-водород (схема приведена на рисунке 2) состоит из следующих частей.

а. Система подготовки водорода, его очистки и предварительного сжатия. Основой системы является металлогидридный аккумулятор водорода (1), заполненный гидридообразующим сплавом типа LaNi_5 и помещенный в печь сопротивления. Аккумулятор насыщается водородом при комнатной температуре из газового баллона, а при нагреве до температуры около $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ выделяет водород чистотой 99.9999 % под давлением до 160 атм.

б. Калиброванная емкость низкого давления (2), снабженная образцовым манометром (9) и предназначенная для расчета количества водорода, вводимого в систему, а также для проведения исследований в области давлений до 160 атм.

в. Рабочий автоклав с образцом (3), снабженный тензометрическим датчиком высокого давления (10). Автоклав термостатируется при температуре эксперимента (от -195 до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$)

г. Система компрессии водорода состоит из масляной бомбы высокого давления (4) с расположенным в ней разделителем "масло-водород" (5). Предварительно разделитель заполняется водородом (поршень (6) в крайнем нижнем положении). Затем в бомбу подается масло от насоса высокого давления (8), под действием которого поршень (6) перемещается в верхнее положение, обеспечивая уменьшение объема газа и, соответственно, повышение давления в разделителе.

д. Вакуумная система (7) предназначена для дегазации исследуемого образца и всей газовой системы перед проведением эксперимента.

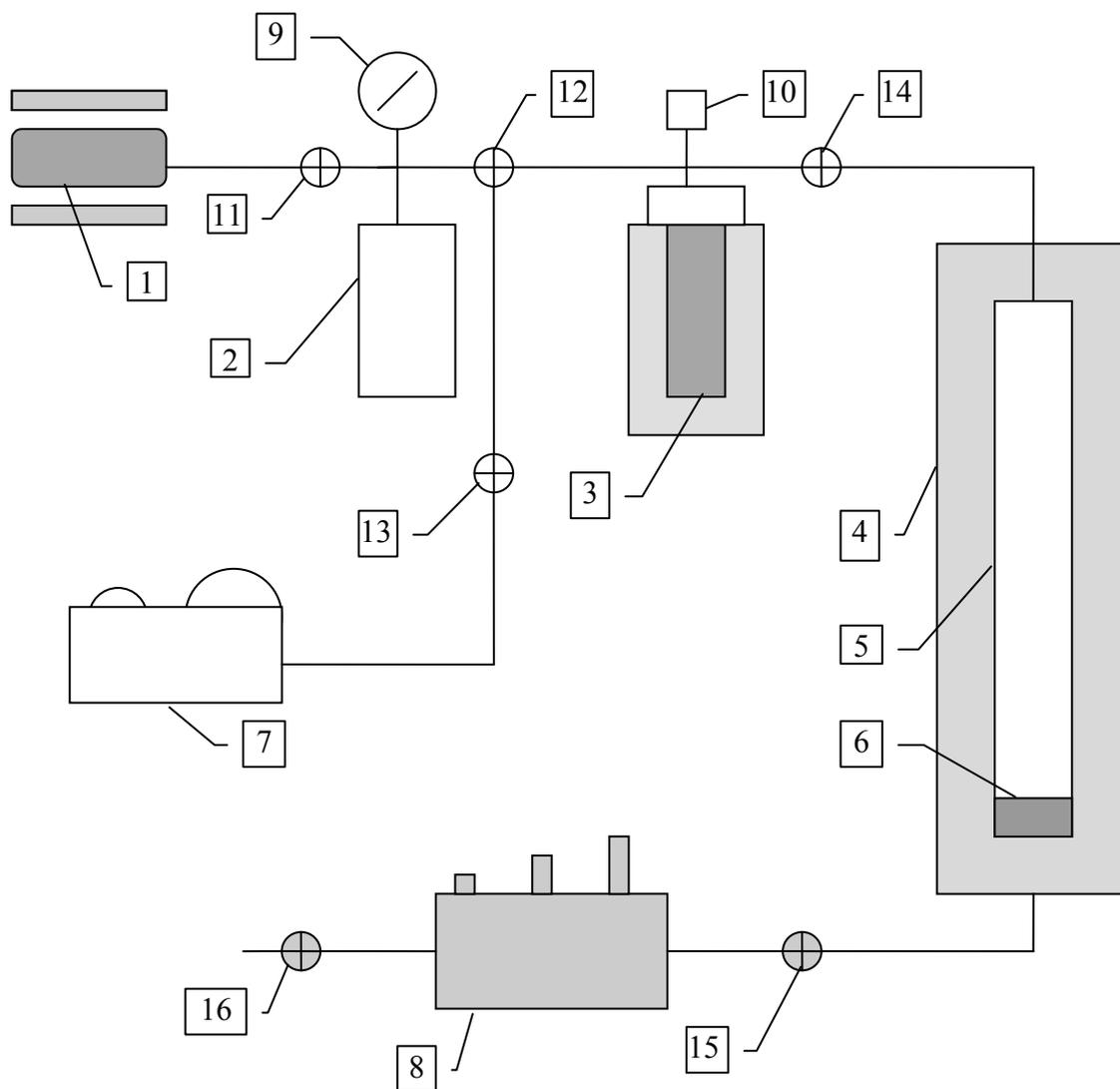


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для исследования равновесий в системах ИМС-водород при давлениях до 2000 атм.

1- металлогидридный аккумулятор, 2- буфер низкого давления, 3- термостатируемый автоклав с образцом, 4- масляная бомба высокого давления, 5- разделитель "масло-водород", 6- поршень разделителя, 7- вакуумный пост, 8- масляный насос высокого давления УНГР, 9- образцовый манометр низкого давления М160, 10- пьезоэлектрический датчик высокого давления Д2500, 11-14- газовые вентили, 15-16- масляные вентили.

ПРОВЕДЕНИЕ РАСЧЕТОВ.

Состав образующегося в ходе эксперимента гидрида определяется на основе волюмометрических измерений количества водорода в газовой фазе, поданного в систему и оставшегося после протекания реакции. На каждом этапе эксперимента фиксируются температура и давление (показания манометра и датчика давления) для всех частей системы, заполненных водородом. Для расчета количества водорода используется уравнение состояния (11).

Разница между расчетными значениями количества водорода в системе до (nH_0) и после (nH_1) протекания реакции относится к мольному количеству образца ($n_{ИМС}$):

$$N/ИМС = (nH_0 - nH_1) / n_{ИМС} \quad (17)$$

где $N/ИМС$ - это количество водорода в образце в атомах Н на формульную единицу ИМС.

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА.

1. **Подготовка образца.** Образец интерметаллического соединения измельчается до размера частиц 5-8 мм, взвешивается (около 10 грамм) и помещается в предварительно очищенный от механических загрязнений и обезжиренный автоклав. Автоклав тщательно закрывается и подсоединяется к установке высокого давления. По результатам взвешивания рассчитывается мольное количество ИМС ($n_{ИМС}$).

После подсоединения автоклава с образцом включается вакуумный насос (7), открываются вентили (12, 13, 14) и система дегазируется до остаточного вакуума 10^{-2} мм рт. ст. По достижении необходимого вакуума газовая система отсоединяется от вакуумного насоса (вентиль 13 закрыт).

2. **Активация образца.** Для получения воспроизводимых зависимостей "давление-состав" образец ИМС подвергается 2-3 активирующим циклам абсорбции-десорбции водорода. С помощью масляного насоса (8) бомба высокого давления (4) и разделить (5) заполняются маслом (вентиль 16 закрыт, вентиль 15 открыт) и поршень (6) переходит в верхнее положение. При закрытом вентиле (12) калиброванная емкость низкого давления (2) заполняется водородом. После десятиминутной выдержки регистрируется давление водорода по манометру (9), температура и рассчитывается количество водорода, поданное в систему (nH_0). Затем открывается вентиль (12) (вентиль 11 закрыт) и водород подается в рабочий автоклав с образцом. После завершения реакции рассчитывается остаточное количества водорода в системе

(nH_1) и состав образовавшегося гидрида по формуле (17). Образец вновь вакуумируется и операция повторяется 2-3 раза.

3. **Построение изотерм абсорбции и десорбции водорода.** При построении изотермы "давление-состав" водород подается в рабочий автоклав (3) из буферной калиброванной емкости (2) дискретными порциями при постоянно повышающемся давлении. Для проведения измерений при давлениях, превышающих предельное для буфера значение (160 атм), водородом заполняют разделитель (5) (вентили 15 и 16 открыты, поршень 6 находится в крайнем нижнем положении). Затем рабочий автоклав отсекается от буфера низкого давления (вентиль 12 закрыт) и от разделителя (вентиль 14 закрыт). Водород в разделителе сжимается масляным насосом высокого давления (8) (вентиль 16 закрыт, вентиль 15 открыт) и в дальнейшем используется для повышения давления водорода в рабочем автоклаве подачей его из разделителя с помощью вентиля (14).

При построении изотермы десорбции водород из рабочего автоклава выпускается дискретными порциями в предварительно вакуумированную буферную емкость (2).

Полученные в ходе эксперимента значения давлений водорода и отвечающие им рассчитанные по уравнению (2) составы гидрида представляются в виде таблицы и графика в координатах $\ln(p) - H/IMC$.

4. **Анализ синтезированных гидридов.** Для фиксации состава гидрида, насыщенного водородом под давлением, рабочий автоклав с образцом замораживают жидким азотом. Затем водород выпускают в буферную емкость (2) (открыть вентиль 12), автоклав отсоединяют от установки высокого давления и выдерживают в охлажденном состоянии в течение 2 часов. Поступающий в охлажденный рабочий автоклав воздух обеспечивает пассивацию поверхности гидрида, что стабилизирует гидрид с высоким давлением диссоциации. После такой выдержки образец извлекают из автоклава и подвергают рентгенофазовому анализу.

Задача 4.3. Исследование взаимодействия в системе $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ методом калориметрии Кальве.

Методика парциального гидрирования ИМС и сплавов в сочетании с дифференциальной теплопроводящей микрокалориметрией Тиана-Кальве позволяет получать данные, наиболее полно характеризующие взаимодействие в системе металл - H_2 на разных стадиях гидрирования.

Суть метода заключается в определении зависимости дифференциальной энтальпии гидрирования от количества поглощенного водорода. Для этого образец обрабатывается малыми порциями водорода и производится одновременное измерение количества поглощенного газа (по изменению давления в системе) и теплового эффекта, сопровождающего это поглощение (реакцию). Установка, используемая для реализации этой методики (рис. 4), представляет собой комбинацию калориметра и системы для точной и дозированной подачи газа.

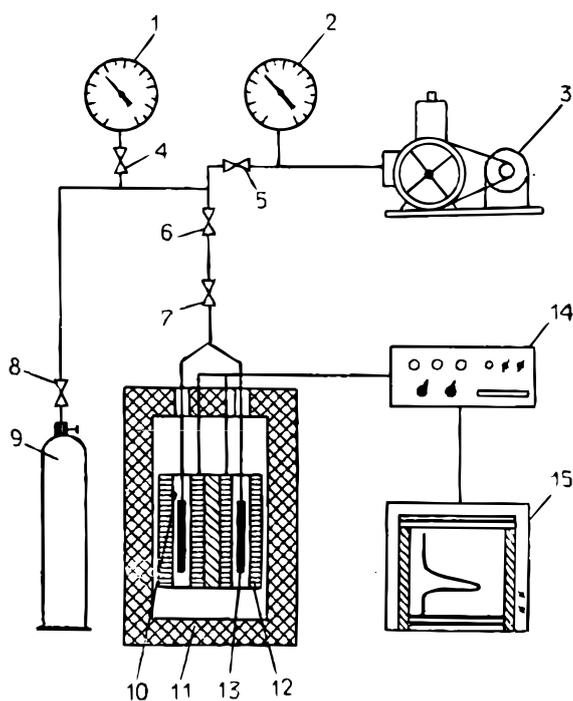


Рис. 4. Схема установки для калориметрических измерений.

1 - манометр, 2 - вакуумметр, 3 - насос, 4-8 - вентили, 9 - аккумулятор водорода, 10 - калориметрическая камера, 11 - металлическая оболочка, 12 - термоэлектрические батареи, 13 - ячейки, 14 - измерительный блок, 15 - система регистрации.

ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ТЕПЛОПРОВОДЯЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Теплопроводящие калориметры Тиана-Кальве обычно выделяют в отдельный класс приборов, отличных от классических калориметров. Это обусловлено тем, что:

1) несмотря на наличие внешних изолирующих оболочек, эти калориметры не адиабатичны, поскольку выделяющаяся в процессе опыта теплота выводится из калориметрической камеры и рассеивается в массивном металлическом блоке;

2) прибор нельзя считать строго изотермичным, хотя температура калориметрической камеры изменяется незначительно.

Наибольшая часть теплоты (~99%), выделившейся в реакционной камере, рассеивается в термостатированном блоке сразу же после выделения. Только около 1% теплоты остается в калориметрической камере, лишь незначительно изменяя ее температуру. При этом измеряется величина ЭДС, которая пропорциональна тепловой мощности, проходящей через поверхность ячейки и действующей на термопары.

Важной особенностью дифференциальных теплопроводящих калориметров является наличие двух измерительных калориметрических ячеек. При проведении эксперимента одна ячейка используется как рабочая, а вторая служит эталоном сравнения. Использование дифференциальной схемы позволяет исключить поправки на тепловой эффект ввода газа в систему и на изменение внешних условий при большой продолжительности опыта.

Для расчета тепловой мощности, выделяющейся (поглощающейся) в теплопроводящем калориметре, используется уравнение Тиана:

$$E = W \left(\Delta + \tau \frac{d\Delta}{dt} \right) \quad (18)$$

где E — тепловая мощность;

W — константа теплообмена;

Δ — отклонение регистрирующего прибора от нулевой линии в момент времени t ;

m — тепловое значение калориметрической ячейки;

τ — постоянная времени калориметрической ячейки, т.е. время, в течение которого отклонение регистрирующего прибора изменится в e раз;

t — текущее время.

Количество теплоты (Q), выделившееся (поглотившееся) за промежуток времени от t_1 (начало опыта) до t_2 (конец опыта):

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} E \times dt = W \times \int_{t_1}^{t_2} \Delta(t) \times dt + m \times \int_{t_1}^{t_2} d\Delta(t) \quad (19)$$

Интеграл $\int_{t_1}^{t_2} d\Delta(t)$ можно заменить на конечную разность $\Delta(t)_{t_2} - \Delta(t)_{t_1}$. В случае

выхода прибора в конце опыта на нулевую линию $\Delta(t)_{t_2} = \Delta(t)_{t_1}$. Тогда теплота изучаемого процесса:

$$Q = W \times \int_{t_1}^{t_2} \Delta(t) \times dt = W \times S \quad (20)$$

где: S — площадь, ограниченная кривой $\Delta(t)$ и осью времени.

Если в камеру калориметра вводится источник известной постоянной тепловой мощности E , то при установившемся тепловом режиме (когда $\frac{d\Delta}{dt} = 0$) имеем:

$$E = W \times \Delta \text{ откуда } W = \frac{E}{\Delta} \quad (21)$$

Величина $1/W$ характеризует чувствительность калориметра. Чувствительность калориметров обычно выражают В/Вт, А/Вт, а иногда в Дж/с•деление или в Вт/деление, что соответствует мощности, приводящей к отклонению указателя регистрирующего прибора на одно деление шкалы.

Постоянная времени калориметрической ячейки t характеризует тепловую инерцию прибора ($t = m/W$). Величина t определяется по кривой возврата к нулевой линии после выключения мощности E . Время, необходимое для того, чтобы отклонение регистрирующего прибора достигло $\Delta' = \Delta/2$, определяется из уравнения:

$$\Delta' = \Delta/2 = \Delta \times e^{-\frac{t_{1/2}}{\tau}} \quad (22)$$

откуда

$$\tau = t = \frac{t_{1/2}}{0.69} \quad (23)$$

Константу времени t выражают в единицах времени.

Тепловое значение калориметрической ячейки m легко получить из соотношения:

$$m = W \times t \quad (24)$$

Его выражают соответственно в Дж/В, Дж/А или Дж/деление.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Установка для калориметрического исследования взаимодействия LaNi_5 с водородом включает дифференциальный теплопроводящий калориметр ДАК-1-1А и систему для дозированной подачи водорода в калориметрическую ячейку.

Прибор (рис. 4) состоит из собственно калориметра (10), соединенного с системой регистрации (15), и измерительного блока (14).

В камеру калориметра (10) помещают ячейки (13) (рабочую и сравнения), рассчитанные на давление до 100 атм. Ячейки соединяются системой вентилях (4-8) с манометрами (1, 2) и источником водорода (9). Система может быть вакууммирована до $5 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Перед гидрированием компактный кусочек интерметаллида весом 1.0-1.5 г отмывают от масла органическим растворителем, тщательно очищают от оксидной пленки, измельчают на мелкие кусочки. Взвешивание проводят на аналитических весах типа ВРТ-200. Ошибка взвешивания ± 0.0001 г. Навеску исследуемого вещества помещают в рабочую ячейку калориметра, а в ячейку сравнения - равное по объему количество инертного материала с близкой теплоемкостью.

Ячейки закрывают и помещают в калориметр, затем всю систему вакуумируют. Для этого трехходовой кран ставят в нейтральное положение, включают тумблер, затем открывают кран на систему, заливают в стеклянную ловушку жидкий азот. Медленно открывают вентиль (5), связывающий стеклянную часть установки с металлической, затем открывают вентиль (7). Включают вакуумметр. После вакууммирования системы (показания вакуумметра) закрывают вентиль (7) и вентиль (5). Трехходовой кран ставят в нейтральное положение, выключают тумблер, пускают воздух в насос.

В процессе вакууммирования образец термостатируют при температуре эксперимента. Установление температурного равновесия в системе контролируют по выходу самописца на “нулевую линию”.

Для подачи водорода при открытых вентилях (4) и (8) заполняем манометр и всю систему водородом. Закрываем вентиль (8), записываем показания манометра и открываем вентиль (7) **обязательно** при включенном КСП-4. При подаче в ячейки

каждой порции водорода (0,0002-0,0003 моля) фиксируют три величины: равновесное давление водорода в системе, количество поглощенного газа и тепловой эффект.

В журнал записывают объемы отдельных частей системы (v_1, v_2, v_3) для дозированной подачи газа и показания манометров. Затем открывают вентиль (7) и снимают кривую тепловыделения. После выхода самописца на “нулевую линию” вентиль (7) закрывают и добавляют следующую порцию газа, затем открывают вентиль (7) и записывают следующую кривую тепловыделения и т.д.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Давление водорода измеряют в интервале 0.1-2.0 МПа образцовыми манометрами МО-10, МО-16, МО-25 (класс точности 0.4); ниже 0.1 МПа — образцовыми вакуумметрами ВО (класс точности 0.4). Для каждой порции водорода по значениям начального и равновесного давлений, температуры и с учетом объема системы определяют количество молей водорода, поглощенного образцом.

В области давлений $P > 0.1$ МПа количество поглощенного (выделившегося) водорода рассчитывают на основе уравнению состояния реальных газов Ван-дер Ваальса (25), при $P < 0.1$ МПа - по уравнению состояния идеального газа (26).

$$\Delta n_1 = \left(\frac{P_1 V_1}{P_1 b + RT_1} + \frac{P_2 V_2}{P_2 b + RT_2} \right) - \left(\frac{P_3 V_2}{P_3 b + RT_3} + \frac{P_3 V_1}{P_3 b + RT_3} \right) \quad (25)$$

$$\Delta n_1 = \left(\frac{P_1 V_1}{RT_1} + \frac{P_2 (V_2 + V_3)}{RT_2} \right) - \left(\frac{P_3 V_1}{RT_3} + \frac{P_3 (V_2 + V_3)}{RT_3} \right) \quad (26)$$

- где P_1 - давление водорода в ячейке перед началом опыта (атм),
 P_2 - давление водорода в системе перед началом опыта (атм),
 P_3 - давление водорода в системе после установления равновесия (атм),
 T_1 - температура в калориметре (К),
 T_2 - комнатная температура перед началом опыта (К),
 T_3 - комнатная температура в конце опыта (К),
 V_1 - объем ячеек (мл),
 V_2 - объем металлической части установки (мл),
 V_3 - объем стеклянной части установки (мл),
 b - константа в уравнении Ван-дер-Ваальса, 26,629 мл/моль.

Расчет состава образующегося гидрида (количество атомов водорода на формульную единицу ИМС) проводят по уравнению (27):

$$H/ИМС = 2\Delta n/m \quad (27)$$

где m - количество молей ИМС, Δn - количество молей поглощенного (выделившегося) водорода.

Количество тепла, выделившееся при поглощении известного количества водорода соответствует дифференциальной энтальпии абсорбции водорода для данного интервала концентраций водорода в кристаллической фазе. Дифференциальные мольные энтальпии растворения водорода в ИМС (ΔH_{dif}) определяют по тепловому эффекту при поглощении соответствующей порции водорода и рассчитывают по уравнению (28):

$$\Delta H_i = \frac{S_i A}{\Delta n_i}, \quad (28)$$

где S_i — площадь под кривой тепловыделения (теглопоглощения), мм^2 ; A — чувствительность прибора, определяемая из электрической калибровки для каждой температуры, мДж/мм^2 ; Δn_i — количество молей поглощенного (выделившегося) в данной порции водорода.

Площадь между кривыми тепловыделения и нулевой линией прибора определяют планиметрически и сравнивают с площадью под кривой тепловыделения, ограниченной калибровочной кривой и нулевой линией. Из пропорциональности площади кривых тепловыделения и калибровочных кривых определяют количество тепла, выделившегося в результате абсорбции (или поглотившегося в результате десорбции) известного количества молей водорода. Погрешность определения площади не более 3%.

Значение полной энтальпии гидрирования можно получить либо непосредственным гидрированием до конечного состава, либо суммированием величин, полученных при частичном гидрировании.

Тепловой эффект процесса q рассчитывается из уравнения:

$$q = W \cdot S \quad (29)$$

где S — площадь под кривой тепловыделения,

W — постоянная калориметра (определяется из результатов электрической калибровки по эффекту Джоуля).

Регистрируемый тепловой эффект соответствует уравнению:

$$q = \Delta H - (V_{\text{раб.амп.}} - V_{\text{амп.сравн.}}) \cdot \Delta p \quad (30)$$

где Δp — изменение давления в ходе опыта.

Вследствие того, что объемы ампул отличаются незначительно, поправкой на изменение давления можно пренебречь. Следовательно, непосредственно измеряемой величиной является изменение энтальпии:

$$\Delta H_{\text{диф.}} = \frac{q}{\Delta n} \text{ [кДж/моль H}_2\text{]}. \quad (31)$$

ЛИТЕРАТУРА.

1. Киреев В.А. Курс физической химии. М., 1975
2. Калашников Я.А. Физическая химия веществ при высоких давлениях. М., Высшая школа, 1987.
3. Маккей М. Водородные соединения металлов М., Мир. 1968.
4. Семененко К.Н. Водород - основа технологии и энергетики будущего. М., Знание, № 10, 1979.
4. Водород в металлах. 2. Прикладные аспекты. Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. М., Мир, 1981.
5. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М., Изд-во иностранной литературы, 1963.