

ЭЛЕМЕНТЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Каржавин В.К.

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты
 karzhavin@geoksc.apatity.ru

Ключевые слова: термодинамические величины, методы расчёта, элементы, палладий, родий, рутений, платина, иридий, осмий.

Термодинамическое моделирование сложных реагирующих химических систем нашло широкое применение в различных отраслях науки и техники. Однако достоверность получаемых результатов в значительной степени зависит от точности термодинамических свойств. Поэтому в процессе планирования теоретических исследований возникает необходимость использовать более точную информацию о термодинамических свойствах минералов, химических соединений и элементов, которые часто отсутствуют, или имеют значительный разброс их значений в многочисленной справочной и научной литературе [1-12]. Термодинамическое моделирование природных процессов позволяет оценить возможные условия образования (Р-Т параметры и флюидный режим), например, расслоенных интрузий, содержащих соединения элементов платиновой группы (ЭПГ). Однако результаты расчёта такой сложной природной системы будут определяться точностью используемых термодинамических свойств химических элементов и соединений. В процессе исследования были проанализированы опубликованные литературные данные термодинамических свойств ЭПГ (табл. 1). Из данной таблицы видно наличие значительного разброса величин у всех ЭПГ. Вместе с тем известно, что корректный выбор термодинамических величин имеет принципиальное значение для проведения прикладных и фундаментальных исследований исключая вероятность получить неверные выводы.

Таблица 1

Справочные данные элементов платиновой группы

Элементы	V_{298}^0 , Дж/бар	S_{298}^0 , Дж/моль·К	Cr_{298}^0 , Дж/моль·К
Ru	0,81181 – 0,82844	28,53 – 28,8696	24,0 – 24,267
Rh	0,823 – 0,82988	31,5055 – 31,7984	24,95 – 25,104
Pd	0,879 – 0,88667	37,202 – 37,907	25,857 – 25,983
Os	0,84123 – 0,846	32,60 – 32,65	23,86 – 24,71
Ir	0,84857 – 0,85812	35,45 – 36,4008	24,93 – 25,522
Pt	0,9074 – 0,90951	41,5471 – 41,84	25,81 – 26,57

В предлагаемой работе проведена оценка возможности установления более корректных термодинамических свойств и объёмных характеристик ЭПГ. Анализ существующих всевозможных методов теоретического прогноза термодинамических и объёмных величин показал необходимость привлечения каких-либо постоянных параметров исследуемых элементов и химических соединений с целью установления возможной корреляционной зависимости с их участием. В процессе исследования оценивалась и анализировалась возможная закономерность изменения стандартных значений энтропии (S_{298}^0), теплоёмкости (Cr_{298}^0) и молекулярного объёма (V_{298}^0) ЭПГ от величин их молекулярного веса (М), логарифма молекулярного веса (lgM), а также порядкового номера (N) в периодической системе элементов.

Метод сравнительного расчёта позволяет определять свойства вещества на основании данных для других веществ, близких ему по составу и строению [3,5]. Данный метод использующий изложенные подходы, позволяет также с относительно высокой точностью корректировать термодинамические свойства. Такие возможности метода были использованы для уточнения имеющихся в справочной литературе термодинамических величин ЭПГ. Объём использованной исходной информации оказался вполне достаточным для успешного использования метода сравнительного расчёта. Оценка рассчитанных величин энтропии, теплоёмкости и объёма кон-

тролировались коэффициентами уравнений множественной линейной регрессии, полученных методом наименьших квадратов. Проведённым исследованием установлено, что перечисленные выше закономерности имеют место, однако в форме характерных линейных зависимостей. Это нашло своё отражение в виде отдельного их описания, как для лёгких (Ru, Rh, Pd), так и тяжёлых (Os, Ir, Pt) ЭПГ. При наличии явной согласованности между постоянными и переменными параметрами были получены соответствующие интерполяционные уравнения, соответственно, как для лёгких, так и тяжёлых элементов платиновой группы.

Уравнения типа $V_{298}^0 = 0,21270/(2,26746 - \lg M)$ при коэффициенте корреляции равном 0,99484, $S_{298}^0 = M \cdot 1,74030 - 147,32945$ при коэффициенте корреляции равном 0,99997 и $Cr_{298}^0 = \lg M \cdot 79,88573 - 135,93305$ при коэффициенте корреляции равном 0,98597 отражают чёткую линейную зависимость между указанными параметрами с участием только лёгких элементов платиновой группы. Уравнения типа $V_{298}^0 = 0,12245/(2,42541 - \lg M)$ при коэффициенте корреляции равном 0,98687, $S_{298}^0 = M \cdot 1,82970 - 315,34570$ при коэффициенте корреляции равном 0,99996 и $Cr_{298}^0 = \lg M \cdot 137,95276 - 289,90937$ при коэффициенте корреляции равном 0,99456 отражают чёткую линейную зависимость между указанными параметрами для тяжёлых элементов платиновой группы.

Данные уравнения (при соответствующих коэффициентах корреляции) отражают относительно чёткую линейную зависимость между указанными параметрами для лёгких и тяжёлых ЭПГ.

Результаты проведённого исследования и решения данных уравнений в виде рекомендуемых величин энтропии, теплоёмкости и молекулярного объёма представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты расчёта величин термодинамических свойств и объёмные характеристики элементов платиновой группы

Элементы	V_{298}^0 , Дж/бар	S_{298}^0 , Дж/моль·К	Cr_{298}^0 , Дж/моль·К
Ru	0,80925	28,5627	24,2075
Rh	0,83406	31,7561	24,8322
Pd	0,88445	37,8385	25,9905
Os	0,83760	32,6632	24,5139
Ir	0,86440	36,3592	25,1402
Pt	0,90590	41,6105	26,0356

Вариация величин ошибок термодинамических свойств и объёмных характеристик ЭПГ находятся в пределах от -0,43% до +0,76%. Сопоставление приведённых в табл. 2 величин с литературными (см. табл. 1) позволяет считать представленные уравнения достаточно корректными.

Литература

1. Булах А.Г., Булах К.Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. Л.: Недра, 1978. 167 с.
2. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
3. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчёта физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 403 с.
4. Карпов И.К., Киселёв А.И., Летников Ф.А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М.: Недра, 1976. 256 с.
5. Киреев В.А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 519 с.
6. Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. М.: Мир, 1978. 366 с.
7. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
8. Справочник физических констант горных пород. М.: Мир, 1969. 543 с.
9. Термические константы веществ. Под ред. В.П. Глушко. Вып. VI. Ч. 1. М.: ВИНТИ. 1972. 369 с.

10. Platinum-group elements: mineralogy, geology, recovery. Ed. L.J. Cabri. Ontario, CIM Spec. V. 23. 1981. 267 p.
11. *Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and higher temperatures. Wash.: US. Government Print. Office, 1978. 456 p.
12. *Yokokawa H.* Tables thermodynamic properties of inorganic components. Spec. Issue J. Nat. Chem. Lab. Ind. 1988. V.83. P. 27-121.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/mineral-4.pdf

Опубликовано 15 июля 2003 г.

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна