

СУЛЬФИДЫ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Каржавин В.К.

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

Ключевые слова: термодинамические величины, методы расчёта, сульфиды, платина, палладий

Исследование зависимости между численными значениями термодинамических свойств и параметрами равновесия системы является основной задачей физико-химического анализа. Требования к теоретической обоснованности моделей, создаваемых на основе используемых термодинамических величин компонентов, выдвигаются на первый план. Проведение теоретических исследований без достаточно точной информации о термодинамических величинах элементов, соединений, ионов и т.д. является практически неосуществимыми, в противном случае полученные результаты расчётов будут далекими от истинных. Это обусловлено тем, что термодинамические величины минералов, химических соединений и элементов, либо отсутствуют, или имеют значительный разброс их значений в многочисленной справочной и научной литературе [1-10]. Анализ опубликованных литературных данных термодинамических величин сульфидов палладия и платины представлен в табл. 1. Из данной таблицы видно наличие значительного разброса у всех приведённых величин. Поэтому использование таких данных для теоретических модельных исследований исключено из-за возможного получения недостаточно корректных результатов. В связи с этим возникает необходимость провести ревизию имеющихся данных в справочной литературе и использовать возможные пути установления истинных значений термодинамических свойств и величин указанных соединений.

Таблица 1.

Справочные данные сульфидов палладия и платины

Сульфиды	V_{298}^0 , Дж/бар	S_{298}^0 , Дж/моль·К	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль
PdS	1,4218 – 2,0635	46,00 – 70,60	70,7096 – 76,9886	66,9440 – 73,0819
PdS ₂	3,00 – 3,16	78,69 – 106,90	78,2408 – 86,6088	74,0568 – 74,5000
PtS	2,215 – 2,2489	55,061 – 84,517	81,5880 – 87,0272	76,1000 – 90,3744
PtS ₂	2,91 – 3,34	72,954 – 74,684	108,7840 – 116,3152	99,5792 – 114,2232

В предлагаемой работе проведена оценка возможных путей установления более корректных термодинамических величин и объёмных характеристик сульфидов палладия и платины. Анализ существующих всевозможных методов теоретического прогноза термодинамических и объёмных величин показал необходимость привлечения каких-либо постоянных параметров исследуемых элементов и химических соединений с целью выявления корреляционной зависимости с их участием. В процессе исследования проведён корреляционный анализ установления закономерности изменения стандартных значений свободной энергии Гиббса (ΔG_{298}^0), энтальпии (ΔH_{298}^0), энтропии (S_{298}^0), теплоёмкости (Cp_{298}^0) и молекулярного объёма (V_{298}^0) сульфидов палладия и платины от величин их молекулярного веса (M), 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. 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. Объём исходной справочной информации оказался вполне достаточным для успешного использования метода сравнительного расчёта. Определение величин высокотемпературной теплоёмкости осуществлялось по стандартной энтропии и температуре плавления (разложения). Оценка рассчитанных величин энтальпии, свободной энергии Гиббса, энтропии, теплоёмкости и объёма контролировались коэффициентами уравнений множественной линейной регрессии, полученных методом наи-

меньших квадратов. Результаты исследования термодинамических величин сульфидов палладия и платины сведены в табл. 2.

Таблица 2.

Результаты исследования термодинамических величин сульфидов палладия и платины

	V_{298}^0 , дж/бар	S_{298}^0 , дж/моль·К	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль	$C_p = a + b \cdot T \cdot 10^{-3} + c \cdot T^{-2} \cdot 10^5$			Т К
					а	в	- с	
PdS	2,0635	57,6171	74,2650	70,7110	44,514	14,799	0,352	1243
PdS ₂	3,2482	78,6310	80,8475	74,1077	66,541	21,797	0,637	1245
PtS	2,2150	54,8654	83,5367	78,0376	44,935	13,185	0,612	1448
PtS ₂	3,5534	74,1736	110,4227	101,2293	67,180	18,750	1.172	1500

Вариация величин ошибок термодинамических свойств и объёмных характеристик сульфидов палладия и платины находятся в пределах $\pm 1\%$ от средних литературных значений, что позволяет их считать достаточно корректными.

Литература

1. Справочник физических констант горных пород. М.: Мир, 1969. 543 с.
2. Киреев В.А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 519 с.
3. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
4. Термические константы веществ. Вып. 6, часть 1. М.: ВИНТИ, 1972. 369 с.
5. Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. М.: Мир, 1978. 366 с.
6. Platinum-group elements: mineralogy, geology, recovery. Ed. L.J.Cabri. Ontario, CIM Spec. 1981. V. 23. 267 p.
7. Yokokawa H. Tables thermodynamic properties of inorganic components. Spec. Issue J. Nat. Chem. Lab. Ind. 1988. V.83. PP. 27-121.
8. Mountain B.W., Wood S.A. Chemical control on the solubility, transport and deposition of platinum and palladium in hydrothermal solution: a thermodynamic approach // Econom. Geol. 1988. V. 83. N 3. PP. 492-510.
9. Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperature // US Geol. Surv. Bull. 1995. V. 2131. 461 p.
10. The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements. Ed. L.J.Cabri. Ontario, CIM Spec. 2002. V. 54. 852 p.
11. Карпетянц М.Х. Метод сравнительного расчёта физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 403 с.
12. Ландия Н.А. Расчёт высокотемпературных теплоёмкостей твёрдых неорганических веществ по стандартной энтропии. Тбилиси: Изд-во АН ГССР, 1962. 221 с.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2004)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dggms/1-2004/informbul-1/mineral-5.pdf

Опубликовано 1 июля 2004 г.

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004

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