

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 536.75

РАСЧЕТ СТАНДАРТНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКСИДОВ ТРИАДЫ НИКЕЛЯ (Ni, Pd и Pt)

А.Г. Рябухин, М.А. Стенников

e-mail vic@fizchim.susu.ac.ru

Южно–Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 20 января 2004 г.

В последнее время металлы триады никеля находят все большее применение в технике. Так, никель является одним из важнейших легирующих компонентов сталей, придающих им жаростойкость, жаропрочность, ударную вязкость (особенно при температурах до $\sim 80^\circ\text{C}$), стойкость к коррозии и др. Наиболее богатыми источниками являются полиметаллические сульфидные медно–никелевые руды (до 5 % масс. Ni). Технологии получения металлов из таких руд включают окислительный обжиг, в процессе которого образуются оксиды различного состава, в частности, NiO, Ni₃O₄, Ni₂O₃ и NiO₂.

Палладий и платина относятся к «благородным» платиновым металлам (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt). Это редкие металлы, (общее содержание $\sim 3 \cdot 10^{-6}\%$ масс.), которые используются в специальных случаях (катализаторы, топливные элементы, системы автономного жизнеобеспечения и т. п.). В природе находятся в самородном состоянии, а также в составе медно–никелевых руд, например, (Pt, Pd, Ni)S — браггит.

В работах [1, 2] предложена математическая модель для определения стандартных теплоемкостей нестехиометрических соединений. Модель основана на надежно проверенной методике расчета интегральной величины (обычно экспериментально измеренной), исходя из дифференциальных значений компонентов системы [1–4]. Эта модель основана на представлении, что для всех параллельно протекающих процессов (встречные процессы также являются параллельными) справедлива аддитивность обратных величин. Иными словами, это линейная комбинация обратных величин, то есть гиперболическая взаимосвязь.

Элементы триады никеля находятся в VIII B группе Периодической системы и являются полными электронными аналогами (d^8s^2), а их однотипные оксиды кристаллизуются в одинаковых структурах. Так, эти металлы в стандартных условиях кристаллизуются в ГЦК структуре (Cu), а их низшие оксиды MeO — в ГЦК структуре типа NaCl. Оксиды Me₃O₄ кристаллизуются в кубической структуре типа шпинели (MgAl₂O₄), Me₂O₃ кристаллизуются в ГПУ структуре типа α -Al₂O₃. Высшие оксиды MeO₃ имеют моноклинные структуры типа MoO₃. Промежуточные оксиды MeO₂ имеют тетрагональную структуру типа MnO₂.

Каждой простой кристаллической структуре свойственна индивидуальная геометрическая характеристика — структурная постоянная, сложным образованиям — производная (комбинация) частных констант [1–4]. В этом случае для первой области твердых растворов Me—MeO (ГЦК — ГЦК) обобщенная структурная постоянная составляет $k = \sqrt{3}/2 = 0,8660254$.

В этой области твердых растворов (о. т. р.) кристаллообразователем является металл, следовательно, уравнение для теплоемкости принимает вид:

$$\frac{1}{C_p(\text{MeO}_x)} = \frac{1}{C_p(\text{Me})} - \frac{x}{\frac{1}{2}C_p(\text{O}_2) + (1+k)C_p(\text{Me})}. \quad (1)$$

После подстановки числовых значений в ур. (1) находим уравнения для теплоемкостей оксидов в первой области твердых растворов:

$$\frac{1}{C_p(\text{NiO}_x)} = 0,038338 - 0,015782x, \quad (2)$$

$$\frac{1}{C_p(\text{PdO}_x)} = 0,038453 - 0,015818x, \quad (3)$$

$$\frac{1}{C_p(\text{PtO}_x)} = 0,037487 - 0,015512x. \quad (4)$$

Во второй области твердых растворов величина постоянной k_1 зависит от выбора репера [1—4]. Триада никеля представляет исключительный интерес тем, что граница между областями проходит по стехиометрическому составу MeO . Поэтому в качестве репера для второй области твердых растворов можно принять MeO . В этом случае обобщенная структурная постоянная составит сумму (примитивная кубическая — ГПУ) $k_1 = \frac{4}{3}\sqrt{2} = 1,885618$. Уравнение для теплоемкости в этой области имеет вид:

$$\frac{1}{C_p(\text{MeO}_x)} = \frac{1}{C_p(\text{MeO}_{x_{\text{реп}}})} - \frac{x - x_{\text{реп}}}{C_p(\text{MeO}_{x_{\text{реп}}}) + C_p(\text{O}_2) + k_1 C_p(\text{MeO}_{x_{\text{реп}}})}. \quad (5)$$

После подстановки числовых значений в ур. (5) получим уравнения для теплоемкостей во второй области твердых растворов:

$$\frac{1}{C_p(\text{NiO}_x)} = 0,028913 - 0,006357x \quad (6)$$

$$\frac{1}{C_p(\text{PdO}_x)} = 0,029010 - 0,006375x \quad (7)$$

$$\frac{1}{C_p(\text{PtO}_x)} = 0,028198 - 0,006223x \quad (8)$$

Аналогично, при выборе в качестве репера оксида $\text{MeO}_{4/3}$ величина структурной постоянной k_1 составит $\frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot 6(\sqrt{2} - 1) = 1,64238$ (переход $\text{MeO} \rightarrow \text{Me}_3\text{O}_4$ (ГЦК — куб. шпинель)) и уравнения для теплоемкостей во второй области твердых растворов запишутся в виде:

$$\frac{1}{C_p(\text{NiO}_x)} = 0,028913 - 0,006357x \quad (9)$$

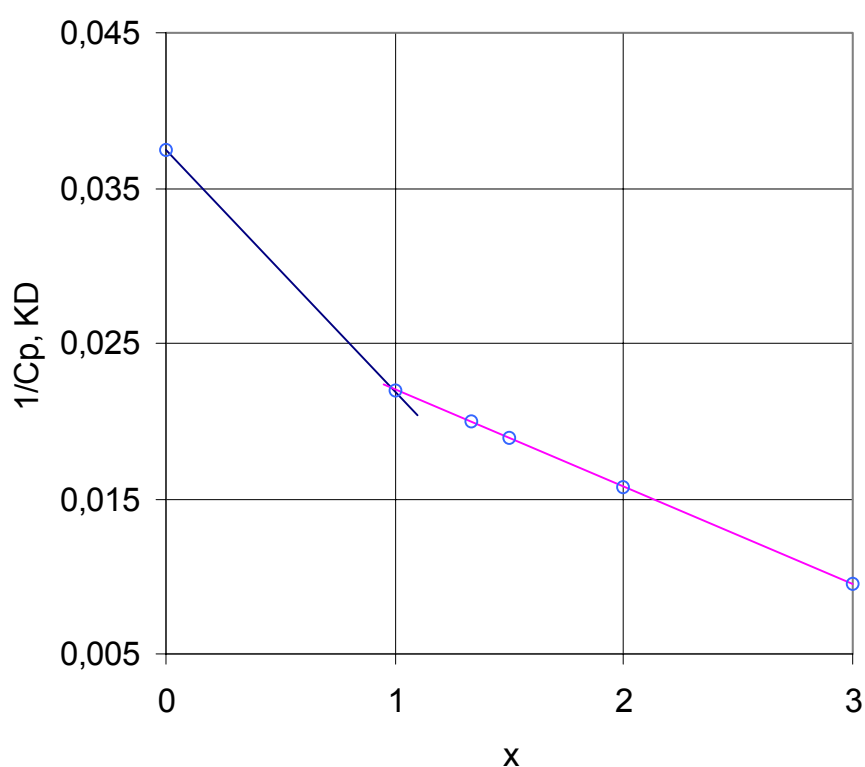
$$\frac{1}{C_p(\text{PdO}_x)} = 0,029011 - 0,006376x \quad (10)$$

$$\frac{1}{C_p(\text{PtO}_x)} = 0,028196 - 0,006221x \quad (11)$$

Результаты расчетов по уравнениям (2)—(4) и (6)—(11) приведены в табл. В верхних строках приведены экспериментально определенные значения [5—10], в нижних строках — рассчитанные теоретически по ур. (2 — 4) для первой о.т.р., для второй о. т. р. — по ур. (6)—(8) и (9)—(11). На рисунке результаты расчетов по уравнениям (2) и (11) для системы $\text{Pt} - \text{O}$ представлены графически. Для систем $\text{Ni} - \text{O}$ и $\text{Pd} - \text{O}$ они имеют аналогичный вид.

Теплоемкости оксидов Ni, Pd и Pt (Дж/моль·К)

	Me	MeO	$MeO_{4/3}$	$MeO_{1,5}$	MeO_2	MeO_3
Ni	$26,084 \pm 0,084$	$44,338 \pm 0,419$	$48,931$	$51,606$	$61,732$	
		$44,334$	$48,931$	$51,606$	$61,732$	
Pd	$26,006 \pm 0,126$	$44,187 \pm 0,419$	$48,757$	$51,420$	$61,501$	$101,163$
		$44,179$	$48,757$	$51,422$	$61,504$	$101,184$
Pt	$26,676 \pm 0,126$	$45,536 \pm 0,419$	$50,242 \pm 0,140$		$63,430 \pm 0,419$	
			$50,250$	$53,012$	$63,484$	$104,943$
		$45,506$	$50,248$	$53,010$	$63,476$	$104,899$



Зависимость стандартной келджи (обратной величины стандартной молярной теплоемкости) от состава оксида, отнесенной к одному молю платины.

Заключение

1. Математическая модель расчета теплоемкости проверена на оксидах никеля, палладия и платины. Наблюдается хорошее согласие экспериментальных и расчетных величин.
2. Получены уравнения для расчета теплоемкостей нестехиометрических оксидов в первой и второй областях твердых растворов.
3. Определены составы оксидов, соответствующих границам областей твердых растворов на диаграмме C_p^0 — x и найдены их теплоемкости.
4. Использование модели позволило предсказать неизвестные величины стандартных теплоемкостей в системах Ni, Pd, Pt — кислород.

Список литературы

1. Рябухин А.Г. Модель расчета стандартных теплоемкостей C_p^0 нестехиометрических соединений // Изв. ЧНЦ УрО РАН. 2003, № 4, С. 38—42.
2. Рябухин А.Г. Расчет молярных теплоемкостей C_p^0 нестехиометрических бинарных соединений (бертоллидов) // Вестник ЮУрГУ. В печати.
3. Рябухин А.Г., Стенников М. А. Расчет стандартных теплоемкостей нестехиометрических оксидов Ti, Zr и Hf // Изв. ЧНЦ УрО РАН. 2003, № 4, С. 43—46.
4. Рябухин А.Г., Стенников М.А. Расчет стандартных теплоемкостей нестехиометрических оксидов V, Nb и Ta // Изв. ЧНЦ УрО РАН. В печати.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под редакцией В.П. Глушко М.: Наука. 1978, Т. 1, кн. 2, 326 с.
6. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: АН СССР, ВИНТИ. 1972, Вып. VI, Ч. 1, 369 с.
7. Термические константы веществ. /Под ред. В.П. Глушко. М.: АН СССР, ВИНТИ. 1974, Вып. VII, Ч. 2, 343 с.
8. Некрасов Б. В. Курс общей химии. М.—Л.: Госхимиздат. 1952, 971 с.
9. Реми Г. Курс неорганической химии. Пер. с нем. М.: Мир, 1966. Т. 2. 836с.
10. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия. 1970, Т. 3, 413 с.

