

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

A. I. Zaitsev, Yu. A. Priselkov, A. N. Nesmeyanov,
Давление пара палладия,
TVT, 1982, Volume 20, Issue 3, 589–591

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt6343>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you
have read and agreed to these terms of use
<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.84

April 19, 2025, 02:09:12



ДАВЛЕНИЕ ПАРА ПАЛЛАДИЯ

Зайцев А. И., Приселков Ю. А., Несмеянов Ан. Н.

Приведенные в литературе значения давления насыщенного пара палладия в ряде случаев заметно различаются. В данной работе предпринята попытка уточнить абсолютные значения давления пара и его температурную зависимость.

В качестве объекта исследований использовался губчатый порошок палладия 99,94% -й чистоты. Основные примеси: железо - 0,013; кремний - 0,006; никель - 0,0008; летучих примесей - 0,05 мас. %.

Определение давления пара палладия проводилось интегральным вариантом метода эффузии на установке, описанной в работе [1]. Параметры эффузионной ячейки, а также методика измерений и схема расчета давления пара аналогичны приведенным в [2]. Количество элемента в конденсатах определялось спектрофотометрическим методом [3] и методом изотопного разбавления с использованием облученного на ядерном реакторе палладия [4].

При каждой температуре проводилось по три измерения давления пара (табл. 1). Сравнение дисперсий воспроизводимости логарифма давления пара при каждой температуре по критерию Кохрена с уровнем значимости 0,05 показало их однородность, поэтому применялась обычная схема регрессионного анализа. В результате обработки средних значений логарифмов давления как функции от обратной температуры методом наименьших квадратов получено уравнение

$$\ln p = 25,67 \pm 0,24 - (44\ 300 \pm 340) / T. \quad (1)$$

Для всех величин здесь использовался метод интервального оценивания с уровнем значимости 0,05.

Таблица 1

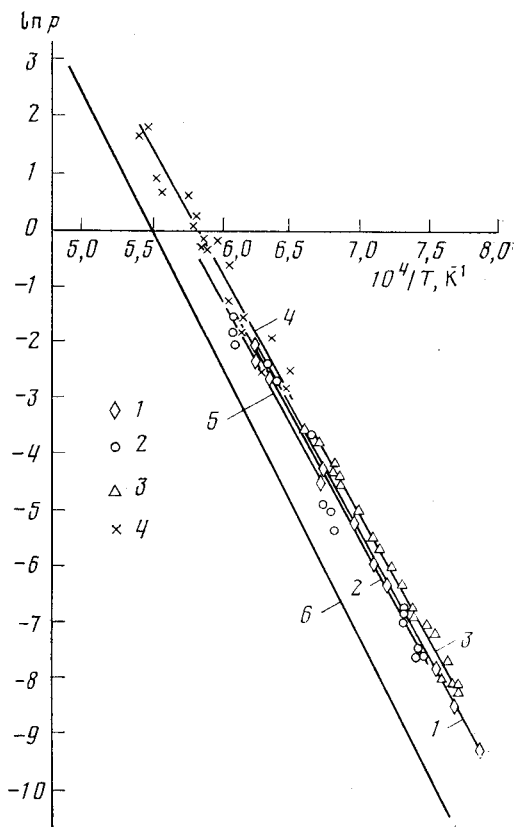
Давление пара палладия

T, К	p, Па	ΔH_{298}^0 (III), кДж/моль	T, К	p, Па	ΔH_{298}^0 (III), кДж/моль
1267	$8,96 \cdot 10^{-5}$	377,5	1432	$5,17 \cdot 10^{-3}$	377,3
1267	$9,03 \cdot 10^{-5}$	377,4	1432	$5,19 \cdot 10^{-3}$	377,3
1267	$9,26 \cdot 10^{-5}$	377,1	1432	$5,26 \cdot 10^{-3}$	377,1
1298	$2,11 \cdot 10^{-4}$	377,3	1480	$1,41 \cdot 10^{-2}$	377,3
1298	$2,09 \cdot 10^{-4}$	377,4	1480	$1,41 \cdot 10^{-2}$	377,3
1298	$2,07 \cdot 10^{-4}$	377,5	1480	$1,39 \cdot 10^{-2}$	377,5
1319	$3,67 \cdot 10^{-4}$	377,2	1513	$2,81 \cdot 10^{-2}$	376,9
1319	$3,73 \cdot 10^{-4}$	377,0	1513	$2,79 \cdot 10^{-2}$	377,0
1319	$3,70 \cdot 10^{-4}$	377,1	1513	$2,84 \cdot 10^{-2}$	376,7
1366	$1,22 \cdot 10^{-3}$	376,8	1550	$5,32 \cdot 10^{-2}$	377,6
1366	$1,22 \cdot 10^{-3}$	376,7	1550	$5,40 \cdot 10^{-2}$	377,5
1366	$1,19 \cdot 10^{-3}$	377,0	1550	$5,30 \cdot 10^{-2}$	377,7
1384	$1,78 \cdot 10^{-3}$	377,2	1571	$7,73 \cdot 10^{-2}$	377,7
1384	$1,75 \cdot 10^{-3}$	377,4	1571	$7,62 \cdot 10^{-2}$	377,9
1384	$1,78 \cdot 10^{-3}$	377,2	1571	$7,66 \cdot 10^{-2}$	377,8
1404	$2,67 \cdot 10^{-3}$	377,8	1598	$1,31 \cdot 10^{-1}$	377,0
1404	$2,71 \cdot 10^{-3}$	377,6	1598	$1,33 \cdot 10^{-1}$	376,9
1404	$2,69 \cdot 10^{-3}$	377,7	1598	$1,31 \cdot 10^{-1}$	377,1

Таблица 2

Теплоты сублимации палладия

Литература	Метод	Температурный интервал К	ΔH_T , кДж/моль	ΔH_{298}^0 (II), кДж/моль	ΔH_{298}^0 (III), кДж/моль	ΔH_{298}^0 , кДж/моль
Данная работа [6]	Кнудсена	1267-1598	$368,3 \pm 2,8$	376,9	$377,3 \pm 0,2$	378,0
	Масс-спектрометрический метод	1485-1710	376,6	-	$380,6 \pm 0,3$	-
[7]		1370-1785	357,1	-	$373,2 \pm 0,8$	-
[8]	Кнудсена	1294-1448	-	$381,6 \pm 1,3$	374,9	-
[9]		1537-1841	352,7	362,8	$375,7 \pm 3,8$	-
[10]	Ленгмюра	1220-1640	367,8	$376,6 \pm 8,4$	$380,7 \pm 3,3$	-
[11]		1273-2273	403,5	-	-	-



Давление пара палладия: 1 — данные авторов; 2 — [10]; 3 — [7]; 4 — [9]; 5 — [6]; 6 — [11]

Анализ погрешностей параметров, необходимых при определении давления пара, позволили заключить, что погрешность величины давления пара не превышает 3,8%, а стандартной теплоты сублимации ΔH_{293}^0 (III) — 1500 Дж.

По угловому коэффициенту уравнения (4) рассчитана теплота сублимации ΔH_T для середины исследованного температурного интервала. С помощью этой величины и данных по изменению энтальпии $H_T - H_{298}^0$ для конденсированной и газовой фаз [5] определена теплота сублимации ΔH_{298}^0 (II) (табл. 2). Анализ дисперсий воспроизводимостей значений ΔH_{298}^0 (III) при каждой температуре показал их однородность, поэтому сводная дисперсия рассчитана для среднего значения $\overline{\Delta H_{298}^0}$ (III).

Совпадение теплот сублимации ΔH_{298}^0 (II) и $\overline{\Delta H_{298}^0}$ (III) в пределах доверительных интервалов подтверждает точность выполненных измерений.

Полученные величины давления пара твердого палладия хорошо согласуются с приведенными в [10] (см. рисунок, табл. 2). Небольшое завышение значений давления пара [7, 9], по-видимому, может быть связано с частичным окислением образца во время экспериментов. Как замечено в [12], летучесть палладия слегка возрастает в атмосфере кислорода. Заниженные значения давлений пара и завышенная величина теплоты сублимации, полученные в [11], возможно, объясняются отсутствием равновесия в условиях эксперимента или переохлаждением поверхности испарения. Данные по давлению пара [13] сильно завышены и противоречат ранее проведенным масс-спектрометрическим исследованиям [8].

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило в редакцию 12.V.1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Приселков Ю. А., Померанцев А. П. Прибор для исследования испарения методом диффузии. — Деп. ВИНТИ № 2681-79 от 13.VII.1979.
2. Зайцев А. И., Приселков Ю. А., Несмеянов А. Н. Давление пара тербия и диспрозия. — ТВТ, 1982, т. 20, № 2.
3. Гинзбург С. И., Езерская Н. А., Прокофьева И. В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972, с. 310.

4. Северин В. И., Раковский Э. Е. Субстехиометрическое определение палладия с использованием диглдитиофосфата никеля.— Тр. ЦНИГРИ, 1974, т. 3, с. 118.
5. Hultgren R., Desai P. D., Hawkins D. T. et al. Selected values of the Thermodynamic Properties of the Elements. Ohio, 1973, p. 386.
6. Norman J. H., Staley H. G., Bell W. E. Mass Spectrometric Knudsen cell Measurements of the Vapor Pressure of Palladium and the Partial Pressure of Palladium Oxide.— J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 4, p. 1373.
7. Humpson R. F., Walker R. F. The vapor Pressure of Palladium.— J. Res. Natl. Bur. Standards., 1962, v. 66A, № 2, p. 177.
8. Trulson O. C., Schissel P. D. A Mass Spectrometric study of the Vaporisation of Palladium.— J. Less Common Metals, 1965, v. 8, p. 262.
9. Zavitsanos P. D. The vapor Pressure of Palladium.— J. Phys. Chem., 1964, v. 68, № 10, p. 2899.
10. Dreger L. H., Margrave J. L. Vapor pressures of platinum metals. I. Palladium and platinum.— J. Phys. Chem., 1960, v. 64, № 9, p. 1323.
11. Чегодаев А. И., Дубинин Э. Л., Тимофеев А. И. и др. Давление пара жидких металлов при высоких температурах.— ЖФХ, 1978, т. 52, № 8, с. 2124.
12. Alcock C. B., Hooper G. W. Thermodynamic of the gaseous oxides of the platinum-group metals.— Proc. Roy. Soc., 1960, v. A254, p. 551.
13. Новоселов Б. М., Дубинин Э. Л., Тимофеев А. И. Измерение давления пара чистых металлов при высоких температурах эффузионно-торзионным методом.— Изв. вузов, 1978, № 6, с. 41.

УДК 536.42+536.75

РАСЧЕТ ЛИНИЙ ПЛАВЛЕНИЯ ДВУХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Зубов В. И., Сулейман С. Ш.

Разработка строгой микроскопической теории плавления даже простейших веществ встречается с серьезными затруднениями [1], которые в значительной мере связаны с отсутствием единой статистической теории, достаточно точно описывающей обе сосуществующие фазы. В еще большей степени это относится к веществам, состоящим из атомов (ионов) нескольких сортов. Поэтому представляется оправданным использование различных полумпирических законов плавления [1–3], которые обычно формулируются на базе термодинамических функций только кристаллической фазы (их иногда называют обобщенными законами Линдмана [1, 2]).

В работе [4] для расчета линии плавления аргона использовались правило Росса, энтропийный и энергетический критерии плавления. Согласно первому [2], вдоль линии плавления

$$\rho(T, V_s) = \frac{\psi(T, V_s) - U_0(V_s)}{RT} = \rho_s = \text{const}, \quad (1)$$

где V_s — молярный объем кристалла в равновесии с жидкостью при температуре T
 $\psi(T, V) = F(T, V) - F_{\text{ид}}(T, V)$ — конфигурационная свободная энергия кристалла; $U_0(V)$ — потенциальная энергия статической решетки.

Энтропийный критерий [1, 5] утверждает, что на линии плавления

$$\sigma(T, V_s) = \frac{S - S_{\text{ид}}}{R} = -\frac{1}{R} \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_{V=V} = \sigma_s = \text{const}. \quad (2)$$

В соответствии с энергетическим критерием

$$\tau(T, V_s) = \frac{\bar{U}(T, V_s) - U_0(V_s)}{RT} = \tau_s = \text{const}. \quad (3)$$

Отметим, что в классическом квазигармоническом приближении соотношение (3) является тождеством ($\tau=1,5s$, где s — число ионов в элементарной ячейке), а (1) и (2) вытекают из правила Линдмана. Нетривиальным здесь является их выполнение на линиях плавления сильно агармонических кристаллов, для которых квазигармоническое приближение непригодно даже в качестве нулевого, причем в области, где их динамические свойства далеки от свойств инверсивной системы, т. е. системы, атомы которой взаимодействуют посредством парного потенциала $\Phi_m(r) = A/r^{-m}$. (Для нее, в силу автомодельности [1], эти соотношения на линии плавления должны выполняться точно.)