

На правах рукописи

Полотнянко Наталья Александровна

**Ключевые термодинамические величины
палладия и его неорганических соединений**

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования Московской области Международном университете природы, общества и человека «Дубна» и в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Ходаковский Игорь Львович
доктор химических наук
Гавричев Константин Сергеевич

Официальные оппоненты: член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор
Гехман Александр Ефимович

доктор химических наук, профессор
Горохов Лев Николаевич

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук (ИЭМ РАН)

Защита состоится «10» декабря 2013 г. в 11.00 час. на заседании диссертационного совета Д 002.021.02 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский пр., 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу: г. Москва, Ленинский пр., 31. Автореферат см. на сайте ВАК РФ и на www.igic.ras.ru

Автореферат разослан « ____ » _____ 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент

Л.И. Очертянова

Посвящаю своему научному руководителю

проф., д.х.н. И.Л. Ходаковскому

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Палладий - единственный элемент платиновой группы, более половины мирового производства которого обеспечивает Российская Федерация. Решение многих актуальных проблем науки и техники, связанных с получением палладия и его соединений, их применением (катализ, электроника, медицина и др.), а также переработкой используемых изделий, во многом определяется надежностью и полнотой термодинамической информации. В частности, достоверные термодинамические данные для веществ, образующихся в системе O-H-Cl-S(II)-Pd в водных растворах, позволяют провести физико-химическое моделирование процессов миграции палладия в природных гидротермальных источниках при образовании его месторождений и переноса радионуклида ^{107}Pd (период полураспада $6.5 \cdot 10^7$ лет) в подземных водах после захоронения радиоактивных отходов.

Однако до настоящего времени в мировой литературе отсутствовали обоснованные предложения по созданию системы ключевых термодинамических констант для палладия и его неорганических соединений, в том числе кристаллических оксида PdO и сульфида PdS, встречающихся в природе в виде минералов палладинита и высококита. Поэтому, определение взаимосогласованных значений термодинамических функций - энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$, энергии Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K})$, энтропии $S^\circ(298.15 \text{ K})$ - для базовых веществ и ионов Pd(cr), Pd(g), Pd²⁺(aq), PdO(cr), PdS(cr), PdCl₄²⁻(aq), входящих в наибольшее количество термодинамических циклов и влияющих на термодинамические свойства других веществ, содержащих палладий, представлялось актуальной задачей для исследования.

Одной из проблем обмена информацией между экспертами, исследующими термодинамические системы и составляющими компьютерные базы термодинамических данных, является отсутствие формализованной структуры представления первичных величин и результатов их численной обработки с открытым доступом к алгоритмам проводимых вычислений. Вариантом решения этой проблемы, в рамках развития Объединенной базы термодинамических данных "Joint-TDB" (научный руководитель проф. И.Л. Ходаковский), на примере приложения MS-Excel представлялась разработка унифицированных форматов хранения и согласования термодинамической информации, с апробацией на изучаемых системах, содержащих палладий.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 06-05-64513, 07-05-01108, 11-05-01034).

Цель работы. Проведение новых экспериментальных исследований и детальных экспертных оценок, позволяющих рекомендовать значения ключевых термодинамических величин для палладия и его неорганических соединений.

Основные задачи:

1. Экспериментальное определение температурной зависимости изобарной теплоемкости PdO(cr) и PdS(cr) методами адиабатической, релаксационной и дифференциальной сканирующей калориметрии, определение стандартных термодинамических функций для изучаемых соединений.

2. Выбор взаимосогласованных значений ключевых термодинамических величин палладия и его неорганических соединений.

3. Проведение локального анализа литературных термодинамических данных для изучаемых систем, содержащих палладий:

- по термическим константам веществ (энтальпия образования, энергия Гиббса образования, энтропия, теплоемкость), образующихся в системах Pd(cr)-Pd(aq), O-Pd, O-H-Pd, S-Pd, Cl-Pd;
- по константам устойчивости комплексных ионов в системах Cl-Pd(aq) и O-H-Pd(aq);
- по константам равновесия реакций растворения Pd(OH)₂(am), PdO(cr), PdS(cr) в водных растворах, по константам гидролиза иона Pd²⁺(aq), по изменениям энтальпии и энтропии в этих процессах;
- по электродным потенциалам реакций в водных растворах с участием Pd(II) в системах Pd(aq) и Cl-Pd, по изменениям энтальпии и энтропии в этих процессах.

4. Разработка, систематизация и апробация на примерах изучаемых систем основных правил создания файлов MS-Excel, предназначенных для одновременного хранения и согласования разнородной термодинамической информации.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования рассматривали простые, сложные вещества, ионы в водном растворе, а также химические реакции с их участием, для систем Pd(cr)-Pd(aq), O-Pd, O-H-Pd, S-Pd, Cl-Pd. Для измерений изобарной теплоемкости использовали образцы PdO(cr), PdS(cr).

Методы исследования. Для изучения температурной зависимости изобарной теплоемкости PdO(cr), PdS(cr) применяли методы адиабатической, релаксационной и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Выбор принятых значений термодинамических функций осуществляли с использованием последовательного (циклического) метода, суть которого заключается в применении независимых путей исследования термодинамических свойств веществ и реакций для отдельно взятой системы (*локальное* согласование) с дальнейшим согласованием всех полученных данных (*глобальное* согласование). Следуя циклическому методу, определяли свойства для Pd-содержащих систем, начиная с простых веществ и в дальнейшем переходя от одного соединения к другому.

Научная новизна. Впервые методами адиабатической и релаксационной калориметрии изучена температурная зависимость изобарной теплоемкости PdO(cr) и PdS(cr), рассчитаны их стандартные термодинамические функции для интервала от $T \rightarrow 0$ К до 345 К. По итогам согласования экспериментальных данных теплоемкости PdO(cr) с литературными данными высокотемпературных измерений рассчитаны его стандартные термодинамические функции для интервала 298.15–1065 К, получены коэффициенты в уравнениях температурной зависимости теплоемкости от комнатных температур до 1065 К.

Впервые методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучена температурная зависимость теплоемкости кристаллического моносulfида палладия, рассчитаны его стандартные термодинамические функции для интервала 298.15–845 К. По результатам согласования экспериментальных данных по низко- и высокотемпературной теплоемкости PdS(cr) вычислены коэффициенты в уравнении Майера–Келли при 295–845 К. Определены значения стандартных энтальпий образования PdO(cr) и PdS(cr) при 298.15 К по третьему закону термодинамики.

Проведены критический анализ и согласование термодинамических свойств веществ и реакций для нескольких систем, содержащих палладий: Pd(cr)-Pd(aq), O-Pd, O-H-Pd, S-Pd, Cl-Pd.

Впервые сформулированы основные правила создания структурированной системы файлов MS-Excel для хранения и согласования первичной термодинамической информации.

Практическая значимость. Полученные значения термодинамических функций для палладия и его неорганических соединений могут быть включены в справочные издания и учебные пособия по неорганической химии и химической термодинамике; использованы при планировании и моделировании различных химических процессов в рассматриваемых системах, в том числе реакций синтеза, для описания минеральных равновесий с участием палладия, и процессов его миграции в природных условиях.

Разработанные правила создания файлов MS-Excel использованы для развития Объединенной базы термодинамических данных "Joint-TDB" и могут применяться экспертами, исследующими термодинамические системы и составляющими компьютерные базы термодинамических величин.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментального исследования температурной зависимости изобарной теплоемкости кристаллических PdO и PdS: расчет стандартных термодинамических функций для области от $T \rightarrow 0$ К до 345 К, вывод уравнений температурной зависимости изобарной теплоемкости для интервала 289–1065 К (PdO), 295–845 К (PdS), расчет стандартных энтальпии образования и свободной энергии Гиббса образования при 298.15 К.
2. Результаты согласования термодинамических свойств веществ и реакций в системах Pd(cr)-Pd(aq), O-Pd, O-H-Pd, S-Pd, Cl-Pd с выбором рекомендованных термодинамических функций для палладия и его неорганических соединений.
3. Результаты локального критического анализа литературных термодинамических данных для систем Pd(cr)-Pd(aq), O-Pd, O-H-Pd, S-Pd, Cl-Pd. Обоснование недостаточной достоверности значения энергии Гиббса образования иона $\text{Pd}^{2+}(\text{aq})$, принятого в справочных изданиях, основанных исключительно на результатах экспериментальных определений величины электродного потенциала полуэлемента $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}(\text{cr})$ при 298.15 К.
4. Обоснование структуры системы файлов MS-Excel, предназначенных для хранения и обработки первичной термодинамической информации.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2007–2009, 2012, 2013), на XVII Международной конференции по химической термодинамике в России RCCT (Казань, 2009), Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2010), IX Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Пермь, 2010), 1st Russian-Swiss Seminar «Methods for modelling of geochemical processes: algorithms, data prediction, experimental validation, and relevant applications» (Moscow, 2011), на 3-й научной конференции с международным участием «Химия – 2013. Физическая химия. Аналитическая химия. Нанохимия. Теория, эксперимент, практика, преподавание» (Мытищи, 2013), на Научном семинаре, посвященном научной деятельности проф., д.х.н. И.Л. Ходаковского (Дубна, 2013), 2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and

Calorimetry (Vilnius, 2013), на XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (Санкт-Петербург, 2013).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 3 статьи в журналах, рекомендованных перечнем ВАК, 4 статьи в журналах, не входящих в перечень ВАК, а также 14 тезисов и материалов докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка используемой литературы, включающего 177 ссылок, и двух приложений. Работа изложена на 186 машинописных страницах, содержит 28 рисунков и 45 таблиц.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Исследование выполнено в рамках специальности 02.00.04 – «физическая химия». По своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует паспорту специальности п. 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов».

Благодарности. Автор выражает огромную благодарность безвременно ушедшему научному руководителю Игорю Львовичу Ходаковскому, чей профессионализм, трудолюбие, неиссякаемая энергия и преданность своему делу были постоянным примером для автора. Автор глубоко признателен второму научному руководителю Константину Сергеевичу Гавричеву. Автор также считает своим долгом выразить искреннюю благодарность Н.Н. Смирновой, Б.Р. Тагирову, Н.Д. Шикиной, А.В. Зотову, Н.Н. Акинфиеву, А.В. Тюрину, А.В. Хорошилову, Д.А. Чарееву, А.В. Криставчуку, П.Г. Колодиной за оказанную помощь и плодотворное сотрудничество; Е.Г. Осадчему, Е.В. Веницианову, П.П. Гладышеву, С.В. Моржухиной, Б.К. Зуеву, Е.М. Басовой и другим сотрудникам кафедры химии Университета «Дубна» за ценные замечания и поддержку при работе над текстом диссертации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *Введении* обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, изложены научная новизна и практическая значимость проведенного исследования.

Глава 1. Термодинамические свойства палладия и его неорганических соединений (обзор и критический анализ литературных данных)

Глава 1 посвящена детальному анализу и экспертной оценке литературных данных по термодинамическим свойствам изучаемых систем Pd(cr)-Pd(aq), O-Pd, O-H-Pd, S-Pd, Cl-Pd. Проведено локальное согласование и осуществлен предварительный выбор принятых термодинамических величин палладия и его

соединений. В качестве критериев для выбора наиболее надежных термодинамических данных применяли следующие показатели: чистота исследуемых веществ, их фазовое состояние, контроль условий эксперимента, методические особенности измерений, корректность методов обработки первичных данных, возможные источники случайных (инструментальных) и систематических ошибок, наличие и обоснованность оцененных авторами погрешностей, получение взаимосогласованных термодинамических характеристик. По результатам критического анализа для отдельных систем сделаны следующие выводы:

- 1) Системы Pd(cr), Pd(g) достаточно хорошо изучены, что подтверждается сходимостью значений $S^\circ(298.15 \text{ K})$, $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$, $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K})$ для газообразного и $S^\circ(298.15 \text{ K})$ для кристаллического палладия, приведенных в фундаментальных справочных изданиях и обзорных работах.
- 2) На основании электрохимических данных по термодинамической устойчивости металлического палладия разной степени дисперсности нами оценены стандартные термодинамические функции для нанокристаллического палладия.
- 3) Значение стандартного электродного потенциала полуэлемента Pd²⁺/Pd(cr), принятое в справочных изданиях при расчете $\Delta_f G^\circ(\text{Pd}^{2+}, \text{aq}, 298.15 \text{ K})$, не может считаться достоверным в связи с тем, что равновесие в изученной системе в разбавленных растворах HClO₄ не достигалось.
- 4) До наших исследований измерения низкотемпературных теплоемкостей PdO(cr), PdS(cr) и высокотемпературных теплоемкостей PdS(cr) не проводились.
- 5) По итогам согласования данных по термодинамическим свойствам веществ и частиц в водных растворах в гетерогенной системе PdO-H₂O рекомендованы константы равновесия реакций растворения оксида и гидроксида палладия и гидролиза иона Pd²⁺(aq).
- 6) На основании экспертных оценок литературных данных по термодинамическим свойствам веществ системы Cl-Pd рекомендованы константы устойчивости комплексных частиц состава [PdCl_n]²⁻ⁿ.
- 7) По данным экспериментальных измерений окислительно - восстановительных потенциалов определены значения стандартного электродного потенциала полуэлемента PdCl₄²⁻/Pd(cr) и $\Delta_f G^\circ(\text{PdCl}_4^{2-}, \text{aq}, 298.15 \text{ K})$. На основании калориметрических исследований рассчитана энтальпия образования иона PdCl₄²⁻(aq).

Глава 2. Экспериментальная часть

В Главе 2 приведены основные характеристики экспериментально изученных образцов, показано описание калориметрической аппаратуры, методик и методов

измерений, представлены результаты исследования температурной зависимости изобарной теплоемкости кристаллических оксида и моносulfида палладия (II).

2.1 Характеристики изученных образцов

PdO (палладинит). В качестве образца использовали отечественный препарат квалификации «ч». Соответствие структуры изучаемой фазы синтетическому палладиниту и химическая гомогенность образца подтверждены в лаборатории кристаллохимии минералов ИГЕМ РАН методами рентгеновской дифрактометрии и аналитической электронной микроскопии. Состав твердой фазы был уточнен с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционно связанной плазмой и спектральным методом, содержание основного компонента не менее 99.8 масс %.

PdS (высоцкит) был синтезирован Д.А. Чареевым и А.В. Криставчуком в лаборатории высокотемпературной электрохимии ИЭМ РАН (г. Черноголовка) методом сухого синтеза в вакуумированных (10^{-4} бар) ампулах из кварцевого стекла при температуре 550°C в горизонтальных печах сопротивления. Образец изучен методами рентгеновской порошковой дифрактометрии и рентгеноспектрального микроанализа. По результатам масс-спектрометрии общая доля примесей составила 0.3 масс%.

2.2 Калориметрическая аппаратура, методики экспериментальных измерений

Для изучения низкотемпературной теплоемкости PdO(cr) и PdS(cr) применяли установки БКТ-3 (АОЗТ "Термис", п. Менделеево Московской области) и PPMS-9 (Quantum Design). В высокотемпературной области для исследования образца PdS(cr) использовали синхронный термический анализатор с платиновой печью STA 449 F1 Jupiter® ("Netzsch-Geratebau GmbH", Германия).

Калориметрическая установка БКТ-3 представляла собой полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр с дискретным вводом энергии. Установка предназначена для измерения теплоемкости твердых веществ и состоит из миникриостата погружного типа с калориметрическим устройством, блока аналогового регулирования и компьютерно-измерительной системы "Аksamит АК-9".

Температуру ампулы с веществом измеряли железо-родиевым термометром сопротивления. Разность температур между ампулой и первым адиабатическим экраном контролировали медь-железо-хромелевой дифференциальной термопарой. Калориметрическая ампула представляла собой тонкостенный цилиндрический титановый контейнер (объем 1.0 см³, масса ~1.8 г).

Для проверки надежности работы калориметра проведены измерения теплоемкости эталонного образца бензойной кислоты марки К-2, эталонного корунда и особо чистой меди в области 5–350 К, установлено, что аппаратура и методика

измерений позволяют получать величины теплоемкости с погрешностью не более $\pm 2\%$ до 15 К, $\pm 0.5\%$ в интервале от 15 до 50 К и 0.2 % в интервале от 50–350 К.

Установка исследования физических свойств материалов PPMS-9 позволяет проводить измерения молярной теплоемкости с использованием усовершенствованного релаксационного метода в режиме нагревания платформы с образцом.

Продолжительность одного измерения составляла 10–15 мин, шаг изменения температуры 1 К. На измерительной ячейке образец закрепляли при помощи смазки Arizeon N. Экспериментальные данные обрабатывали с применением модели "два-тау". Для поверки прибора использовали эталонный корунд, относительная ошибка составила менее 2%, ее величина зависит от диапазона температур, в котором проводили измерения.

Синхронный термический анализатор STA 449 F1 Jupiter® представляет собой измерительный комплекс, в котором объединены функции ДСК и высокочувствительных аналитических весов, и позволяет проводить классические ДСК-измерения, а также измерения удельной теплоемкости веществ в конденсированном состоянии до 1500°C с погрешностью в среднем $\pm 2\%$.

При калибровке использовался синтетический сапфир $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в виде диска диаметром 6 мм и толщиной 0.5 мм, а при проведении экспериментов – пустой платиновый тигель, аналогичный по массе тиглю для образца. Калибровку прибора проводили по температуре и по чувствительности, используя в качестве стандартов $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ (99.5%), RbNO_3 (99.99%), KClO_4 ($\geq 99\%$), Ag_2SO_4 (99.999%), CsCl (99.999%) и BaCO_3 (99.98%). Результаты калибровки показали, что точность измерения температуры ± 2.6 К, расхождение между расчетной и экспериментальной чувствительностью не превысило $\pm 2.8\%$, что удовлетворяет требованиям методики. Эксперименты проводили в атмосфере гелия марки "6.0" (99.9999%). Расход газа составлял 30 мл/мин (продувочный) и 20 мл/мин (защитный). После термостатирования образец нагревали от комнатной температуры до 955 К со скоростью 20 К/мин. Теплоемкость определяли методом отношений $C_p = f(T)$, методика подробно описана на сайте Netzsch Software Proteus.

2.3 Результаты экспериментальных измерений

Результаты измерений теплоемкости PdO(cr) в ННГУ. Экспериментальное исследование низкотемпературной теплоемкости PdO(cr) проводилось на адиабатическом калориметре БКТ-3 в Нижегородском государственном университете (ННГУ) им. Н.И. Лобачевского под руководством проф., д.х.н. Н.Н. Смирновой. Теплоемкость была измерена в интервале 6–329 К (127 эксперим. точек),

экспериментальные значения приведены на рис.1. Значения C_p° ниже области измерений были получены экстраполяцией к 0 К экспериментальных значений теплоемкости по уравнению Дебая.

Для области от $T \rightarrow 0$ К до 330 К рассчитаны стандартные термодинамические функции теплоемкости $C_p^\circ(T)$, абсолютной энтропии $S^\circ(T)$, изменения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T) = -[G^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$. В табл. 1 представлены их значения при 298.15 К.

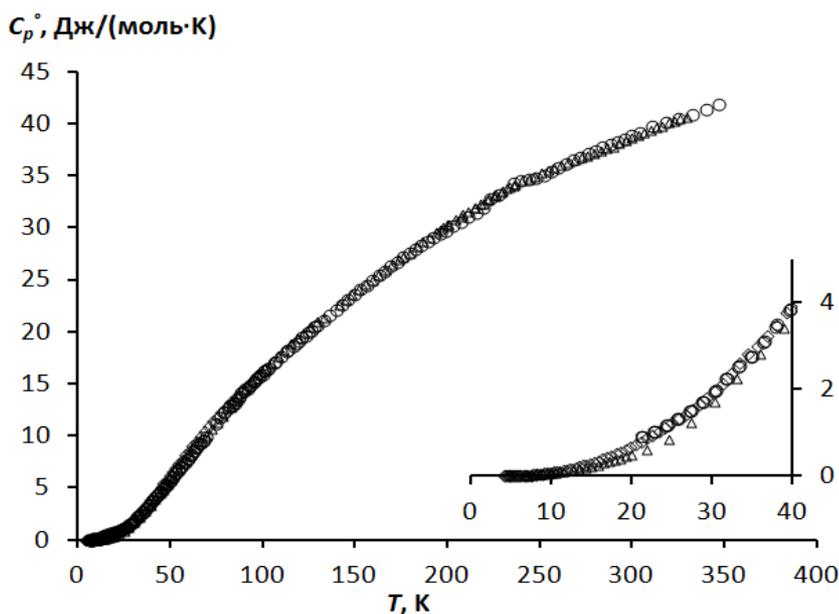


Рис. 1
Температурная зависимость
теплоемкости PdO(cr)
 Условные обозначения:
 ○ - БКТ-3 (ИОНХ РАН);
 Δ - БКТ-3 (ННГУ)
 ◇ - PPMS-9.

По результатам измерений теплоемкости методом адиабатической калориметрии при 289–329 К и литературным данным ДСК [1] рассчитаны коэффициенты в полуэмпирическом уравнении, предложенном И.Л. Ходаковским, для 289–1065 К:

$$C_p^\circ(\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})) = 3Rn(1 + c' \cdot T^{-2}) + b \cdot T = 3Rn(1 - (0.23 \pm 0.01) \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) + (4.93 \pm 2.05) \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (1)$$

где n – общее число атомов в химической формуле соединения, R - универсальная газовая постоянная, b и c' - эмпирические коэффициенты. Зависимость $C_p^\circ = f(T)$ по уравнению (1) представлена на рис.2.

Таблица 1 Термодинамические функции PdO(cr) при 298.15 К

Место эксперимента	C_p° , Дж/(моль·К)	S° , Дж/(моль·К)	$H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0)$, кДж/моль	Φ° , Дж/(моль·К)
ННГУ	38.61±0.10	39.58±0.15	6.46±0.02	17.91±0.04
ИОНХ РАН	38.90±0.08	39.70±0.08	6.44±0.01	18.08±0.04
среднее	38.76±0.13	39.64±0.17	6.45±0.02	18.00±0.04

Для увеличения достоверности полученных величин были проведены повторные измерения теплоемкости оксида палладия (с использованием того же образца) в лаборатории термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН.

Результаты измерений теплоемкости PdO(cr) в ИОНХ РАН. Теплоемкость PdO(cr) была изучена методами адиабатической калориметрии с помощью БКТ-3 в интервале температур 20–347 К (155 эксперим. точек) и релаксационной калориметрии на установке PPMs-9 при 4–101 К (100 эксперим. точек). Полученные экспериментальные значения C_p° приведены на рис. 1. Видно, что теплоемкость монотонно возрастает, не проявляя каких-либо аномалий.

Сглаживание экспериментальных значений теплоемкости проводили с использованием сплайн-аппроксимации по программе банка данных ИВТАНТЕРМО. По полученным коэффициентам сплайна были рассчитаны стандартные термодинамические функции для области от $T \rightarrow 0$ К до 345 К, значения функций при 298.15 К приведены в табл.1. Отметим хорошую сходимость экспериментальных данных и рассчитанных значений термодинамических функций, полученных по результатам измерений теплоемкости PdO(cr) в разных лабораториях (табл.1). Принятые ключевые величины для оксида палладия равны, соответственно, $C_p^\circ(298.15 \text{ К}) = 38.76 \pm 0.13 \text{ Дж}/(\text{моль К})$, $S^\circ(298.15 \text{ К}) = 39.64 \pm 0.17 \text{ Дж}/(\text{моль К})$, $H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0) = 6.45 \pm 0.02 \text{ кДж}/\text{моль}$, $\Phi^\circ(298.15 \text{ К}) = 18.00 \pm 0.04 \text{ Дж}/(\text{моль К})$.

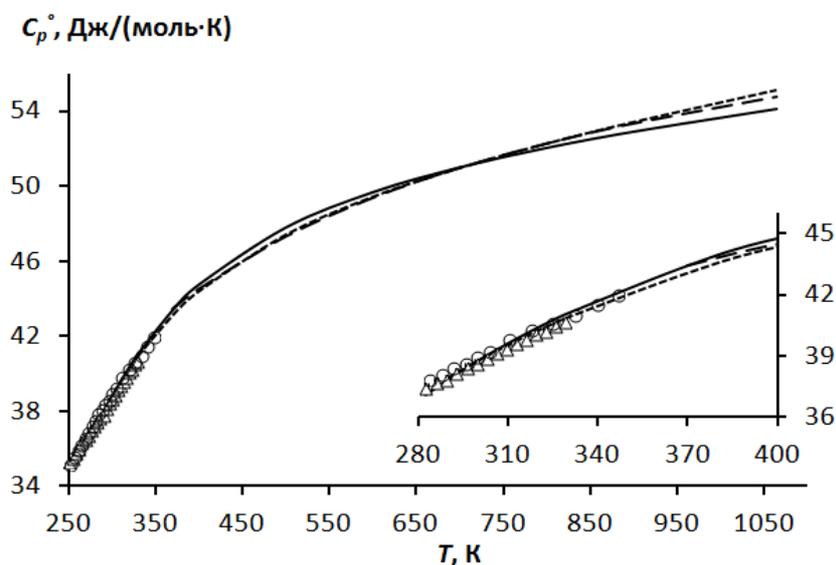


Рис. 2
Высокотемпературная зависимость теплоемкости PdO(cr)
 Условные обозначения:
 ○ - БКТ-3 (ИОНХ РАН);
 △ - БКТ-3 (ННГУ);
 - - данные авторов [1];
 — уравнение (1);
 уравнение (2).

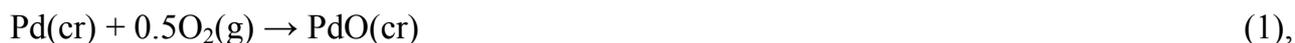
Использование экспериментальных значений низкотемпературной теплоемкости, полученных в настоящей работе, а также результатов высокотемпературных измерений авторов [1] позволило рассчитать коэффициенты в уравнении Майера - Келли в интервале температур 292–1065 К:

$$C_p^\circ(\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})) = a + bT + cT^2 = (47.2 \pm 0.4) + (8.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \cdot T - (9.7 \pm 0.3) \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad (2),$$

где a , b , c - эмпирические коэффициенты. Графическая зависимость (2) представлена на рис. 2.

Используя уравнение (2), фиксируя значение энтропии $S^\circ(298.15 \text{ K})$, с помощью численного интегрирования при соответствующей температуре, были рассчитаны значения термодинамических функций для PdO(cr): $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ K})$ и $\Phi^\circ(T)' = -[G^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ K})]/T$ для интервала до 1065 К.

Рекомендованные термодинамические величины для PdO(cr). На основании уравнений температурных зависимостей $\Delta_r G^\circ(298.15 \text{ K})$ для реакций:



определенных в экспериментальных работах, например [2-6], и уравнения (2), рассчитаны $\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ K})$ по второму закону термодинамики (табл. 2).

Таблица 2 Результаты определения изменения энтальпии реакций (1) и (2)

Ссылка	Интервал температур, К	$\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль		Δ , кДж/моль
		II закон	III закон	
Реакция (1); метод ЭДС				
[2]	850–1103	-114.60	-113.03	1.57
[3]	830–1020	-112.44	-112.46	0.02
[4]	900–1125	-115.54	-112.96	2.58
Реакция (2); метод термической диссоциации				
[5]	1020–1120	110.81	112.86	2.05
[6]	825–1145	111.33	112.74	1.41

Примечание: Δ показывает абсолютную разницу между значениями $\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ K})$, рассчитанными по второму и третьему законам термодинамики.

По итогам исследований [2-6] и других авторов, используя уравнение (2) с фиксацией значения $S^\circ(\text{PdO, cr, } 298.15 \text{ K})$, применяя уравнения температурной зависимости теплоемкости Pd(cr) и O₂(g) [7], $S^\circ(\text{O}_2, \text{ g, } 298.15 \text{ K})$ [8] и значения $S^\circ(\text{Pd, cr, } 298.15 \text{ K}) = 37.71 \pm 0.21 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$, принятого в настоящей работе, вычислены значения $\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ K})$ синтеза (1) и разложения (2) оксида палладия по третьему закону термодинамики, данные приведены в табл. 2.

По данным табл. 2 рассчитано значение $\Delta_r H^\circ(\text{PdO, cr, } 298.15 \text{ K}) = -112.76 \pm 0.32 \text{ кДж/моль}$. Рекомендованным значениям стандартных энтропии и энтальпии образования PdO(cr) соответствует $\Delta_r G^\circ(298.15 \text{ K}) = -82.77 \pm 0.35 \text{ кДж/моль}$.

Результаты измерений низкотемпературной теплоемкости PdS(cr).

Исследования моносульфида палладия проводились в ИОНХ РАН. Теплоемкость PdS(cr) измерена при 6–347 К (143 эксперим. точки) с помощью БКТ-3 и на установке

PPMS-9 в интервале 4–138 К (122 эксперим. точки). Экспериментальные значения приведены на рис. 3. На температурной зависимости теплоемкости в области 310 К наблюдается небольшая пологая аномалия, природа которой неизвестна.

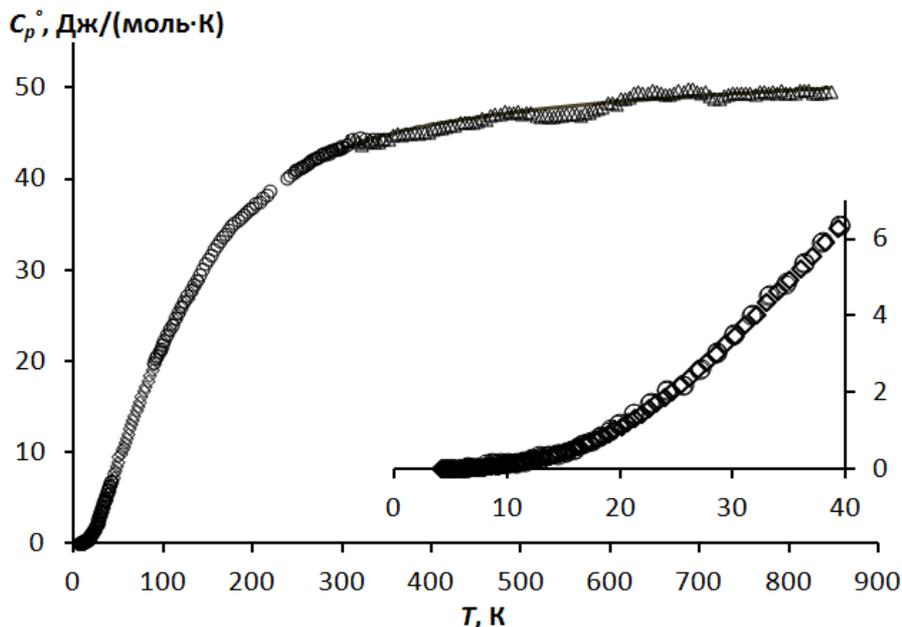


Рис. 3
Температурная
зависимость
теплоемкости PdS(cr)
 Условные обозначения:
 ○ - БКТ-3;
 ◇ - PPMS-9;
 △ - STA 449 F1 Jupiter®;
 — уравнение (3)

По результатам сплайн - аппроксимации для PdS(cr) рассчитаны стандартные термодинамические функции в интервале от $T \rightarrow 0$ К до 345 К, при температуре 298.15 К они равны, соответственно: $C_p^\circ(298.15 \text{ К}) = 43.65 \pm 0.09$ Дж/(моль К), $S^\circ(298.15 \text{ К}) = 51.98 \pm 0.10$ Дж/(моль К), $H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0) = 8.03 \pm 0.02$ кДж/моль, $\Phi^\circ(298.15 \text{ К}) = 25.03 \pm 0.05$ Дж/(моль К).

Результаты измерений высокотемпературной теплоемкости PdS(cr).

Теплоемкость PdS(cr) была измерена методом ДСК в интервале температур 305–955 К с помощью синхронного термического анализатора STA 449 F1 Jupiter®, экспериментальные значения представлены на рис. 3.

В области до плавления сульфида палладия при температуре 902.8 К наблюдали аномалию теплоемкости в виде острого пика, тепловой эффект которой составил $\Delta_{tr}H = 1713$ Дж/моль. Следовательно, $\Delta_{tr}S = \Delta_{tr}H/T_{tr} = 1.90$ Дж/(моль·К). Начиная с 983 К было зафиксировано постепенное снижение массы исследуемого образца, которое сопровождалось эндотермическим эффектом. На основании фазовой диаграммы системы S-Pd можно предположить, что при температуре выше 983 К началось разложение вещества с образованием Pd₄S(cr) и S₂(g).

По результатам измерений теплоемкости PdS(cr) методами адиабатической калориметрии и ДСК в интервале 295–845 К рассчитаны значения коэффициентов в уравнении Майера-Келли; графическая зависимость приведена на рис.3:

$$C_p^\circ(\text{Дж}/(\text{моль К})) = (47.3 \pm 0.1) + (3.9 \pm 0.8) \cdot 10^{-3} \cdot T - (4.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \quad (3).$$

Использование уравнения (3) с фиксацией значения $S^\circ(\text{PdS, cr, 298.15 K})$ позволило рассчитать значения термодинамических функций $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298.15 K)$ и $\Phi^\circ(T)'$ для PdS(cr) от 298.15 до 845 K.

Рекомендованные термодинамические величины для PdS(cr). В работе [9] изучено равновесие в гетерогенных системах S-H-Pd и определена температурная зависимость стандартной энергии Гиббса для реакции:



По данным [9] рассчитано значение $\Delta_r H^\circ(298.15 K) = -138.2$ кДж/моль реакции (3) по второму закону термодинамики. Применяя уравнение (3), уравнения температурной зависимости теплоемкости для Pd(cr) [7] и S₂(g) [10], значения абсолютной энтропии S₂(g) [8], при фиксации величины $S^\circ(\text{PdS, cr, 298.15 K})$, вычислено $\Delta_r H^\circ(298.15 K) = -138.4$ кДж/моль для реакции (3) по третьему закону термодинамики. Использование среднего значения $\Delta_r H^\circ(298.15 K) = -138.3$ кДж/моль и $\Delta_f H^\circ(\text{S}_2, \text{g, 298.15 K})$ [8], позволило получить $\Delta_f H^\circ(\text{PdS, cr, 298.15 K}) = -74.0 \pm 1.0$ кДж/моль, которому соответствует величина $\Delta_f G^\circ(\text{PdS, cr, 298.15 K}) = -68.7 \pm 1.0$ кДж/моль.

Глава 3. Результаты согласования термодинамической информации для систем Pd(cr)-Pd(aq), O-Pd, O-H-Pd, S-Pd, Cl-Pd.

По итогам проведенного локального согласования, представленного в Главе 1, и результатам собственных экспериментальных исследований, осуществлен выбор взаимосогласованных ключевых термодинамических величин $\Delta_r H^\circ(298.15 K)$, $\Delta_r G^\circ(298.15 K)$ и $S^\circ(298.15 K)$ для палладия и его неорганических соединений.

Термодинамические свойства изученных реакций, определенные с применением независимых путей исследования, представлены в табл. 3.

Таблица 3 Результаты локального согласования термодинамических функций систем Pd(cr)-Pd(aq), O-Pd, O-H-Pd, S-Pd, Cl-Pd при 298.15 K

Реакция	$\Delta_r S^\circ$, Дж/(моль·К)	$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r G^\circ$, кДж/моль
(4) $\text{Pd}^{2+} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Pd}(\text{cr}) + 2\text{H}^+$			-174.6±1.0
			-187.8±2.3
(1) $\text{Pd}(\text{cr}) + 0.5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{PdO}(\text{cr})$	-100.59±0.27	-112.76±0.32	-82.77±0.35
(5) $\text{PdO}(\text{cr}) + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Pd}^{2+} + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$			28.5±1.7
(6) $\text{Pd}(\text{OH})_2(\text{am}) \rightarrow \text{PdO}(\text{cr}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$			-11.9±1.9
(7) $\text{Pd}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Pd}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$			25.5±4.8
(8) $\text{Pd}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightarrow \text{PdCl}_4^{2-}$	65.2±6.8	-46.0±2.0	-65.44±0.37
(9) $\text{PdCl}_4^{2-} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Pd}(\text{cr}) + 4\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$			-124.6±1.4
(10) $\text{Pd}(\text{cr}) + \text{S}(\text{cr, rhomb}) \rightarrow \text{PdS}(\text{cr})$	-17.78±0.24	-74.0±1.0	-68.7±1.0

По данным экспериментального определения потенциала палладиевого электрода при 298.15 К, в том числе [11–13], в интервале ионной силы $I = 0\text{--}4.87$ м для реакции (4) (табл. 3), рассчитано значение $E^\circ(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}(\text{cr}), 298.15 \text{ K}) = 0.905 \pm 0.005$ В, что соответствует величине $\Delta_f G^\circ(\text{Pd}^{2+}, \text{aq}, 298.15 \text{ K}) = 174.6 \pm 1.0$ кДж/моль, последняя величина в пределах погрешностей хорошо согласуется со справочными данными, например [14]. Однако детальный анализ условий исследований (материал палладиевого электрода, время проведения эксперимента, среда, концентрация растворов и др.) и большой разброс величин потенциала полуэлемента $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}(\text{cr})$, полученных различными авторами, вычисленный по уравнению Дебая-Хюккеля эмпирический коэффициент $b' = (17.1 \pm 2.0) \cdot 10^{-3}$, существенно отличающийся от коэффициентов других двухвалентных переходных металлов, говорит о том, что равновесие не было достигнуто, и полученное нами значение $E^\circ(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}(\text{cr}), 298.15 \text{ K})$ требует уточнения.

При температурах выше 298.15 К воспроизводимость опытов в работе [11] была заметно выше, поэтому вероятность достижения равновесного состояния в этих условиях достаточно высока. Используя величины электродных потенциалов полуэлемента $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}(\text{cr})$, определенных при разных значениях температуры и ионных сил [11], рассчитали температурную зависимость коэффициента b' в интервале 323.15–373.15 К, экстраполяция которой при 298.15 К дает значение $b' = 2.8 \cdot 10^{-3}$. Предполагая, что при 298.15 К и концентрациях HClO_4 больше 3.5 м термодинамическое равновесие достигается, используя данные [12, 13, 15], и фиксируя значение коэффициента b' , по уравнению Дебая-Хюккеля рассчитаны $E^\circ(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}(\text{cr}), 298.15 \text{ K}) = 0.973 \pm 0.012$ В и $\Delta_f G^\circ(\text{Pd}^{2+}, \text{aq}, 298.15 \text{ K}) = 187.8 \pm 2.3$ кДж/моль, которые существенно отличаются от величин, вычисленных нами ранее.

Для устранения отсутствия согласованности в полученных величинах $\Delta_f G^\circ(\text{Pd}^{2+}, \text{aq}, 298.15 \text{ K})$ были выбраны независимые пути расчета термодинамических свойств иона палладия, используя экспериментальные данные для систем О-Н-Pd и Cl-Pd.

Использование значения $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K}) = 28.5 \pm 1.7$ кДж для реакции (5), рассчитанного по данным о растворимости оксида палладия [16], принятой величины $\Delta_f G^\circ(\text{PdO}, \text{cr}, 298.15 \text{ K})$, позволяет определить $\Delta_f G^\circ(\text{Pd}^{2+}, \text{aq}, 298.15 \text{ K}) = 182.9 \pm 1.7$ кДж/моль. Эта величина существенно отличается от значений, приведенных в термодинамических справочниках, например [14], что подтверждает наше предположение о недостоверности значения $\Delta_f G^\circ(\text{Pd}^{2+}, \text{aq}, 298.15 \text{ K}) = 174.6 \pm 1.0$ кДж/моль.

Для вычисления ключевых термодинамических величин для иона Pd^{2+} использовали результаты локального согласования термодинамических данных для веществ и реакций в системе Cl-Pd.

Критический анализ литературных данных показал, что значение $\Delta_r G^\circ(298.15 \text{ K}) = -65.44 \pm 0.37$ кДж/моль для реакции (8), определенное по общей константе устойчивости иона PdCl_4^{2-} $\lg \beta_4^\circ(298.15 \text{ K}) = 11.464 \pm 0.064$ [17], является наиболее надежным значением для термодинамики соединений палладия в водных растворах. Интерполяция из уравнений температурных зависимостей термодинамических констант устойчивости хлоридных комплексов палладия, определенных спектрофотометрическим методом [17], приводит к значению $\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ K}) = -46.0 \pm 2.0$ кДж/моль для реакции (8), что соответствует величине $\Delta_r S^\circ(298.15 \text{ K}) = 65.3 \pm 6.8$ Дж/(моль·К).

На основании литературных данных, в том числе [13, 15], определен стандартный потенциал $E^\circ(298.15 \text{ K}) = 0.646 \pm 0.007$ В для реакции (9). Последнему значению соответствуют $\Delta_r G^\circ(298.15 \text{ K}) = -124.6 \pm 1.4$ кДж/моль и $\Delta_r G^\circ(\text{PdCl}_4^{2-}, \text{aq}, 298.15 \text{ K}) = -400.4 \pm 1.4$ кДж/моль. Используя принятую величину $\Delta_r G^\circ(298.15 \text{ K})$ для реакции (8), рассчитали $\Delta_r G^\circ(\text{Pd}^{2+}, \text{aq}, 298.15 \text{ K}) = 190.1 \pm 1.4$ кДж/моль и $E^\circ(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}(\text{cr}), 298.15 \text{ K}) = 0.985 \pm 0.007$ В.

Наиболее надежное значение $\Delta_r H^\circ(\text{PdCl}_4^{2-}, \text{aq}, 298.15 \text{ K}) = -524.6 \pm 1.6$ кДж/моль получено по результатам работы [18], в которой калориметрическим методом определено $\Delta_r H^\circ((\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4, \text{cr}, 298.15 \text{ K})$. Достоверность принятого значения стандартной энтальпии образования иона $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$ подтверждает независимый расчет по данным определений электродного потенциала полуэлемента $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}(\text{cr})$ при температурах выше 298.15 К, в том числе по данным авторов [19]. Фиксируя $\Delta_r G^\circ(298.15 \text{ K})$ для реакции (9), получили величину $\Delta_r H^\circ(\text{PdCl}_4^{2-}, \text{aq}, 298.15 \text{ K}) = -527.6 \pm 5.4$ кДж/моль. Рекомендованному значению $\Delta_r H^\circ(\text{PdCl}_4^{2-}, \text{aq}, 298.15 \text{ K})$ соответствует $\Delta_r H^\circ(\text{Pd}^{2+}, \text{aq}, 298.15 \text{ K}) = 189.7 \pm 2.6$ кДж/моль.

Сопоставление результатов проведенного термодинамического анализа, полученного в разных системах, содержащих палладий, позволило рекомендовать $\Delta_r G^\circ(298.15 \text{ K}) = 190.1 \pm 1.4$ кДж/моль, $\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ K}) = 189.7 \pm 2.6$ кДж/моль, $S^\circ(298.15 \text{ K}) = -94.2 \pm 9.8$ Дж/(моль·К) для иона $\text{Pd}^{2+}(\text{aq})$. Значение $S^\circ(\text{Pd}^{2+}, \text{aq}, 298.15 \text{ K})$, определенное в настоящей работе, хорошо согласуется в пределах погрешности с величиной -88.3 Дж/(моль·К), полученной независимой оценкой, сделанной Шоком [20].

В табл. 4 показаны принятые в настоящей работе ключевые величины для Pd(cr), Pd(g), Pd²⁺(aq), PdO(cr), PdS(cr), PdCl₄²⁻(aq); для сравнения в таблице представлены значения термодинамических функций, опубликованные в справочном издании Термические константы веществ [14] и обзорной работе [20].

Таблица 4 Ключевые величины палладия и его неорганических соединений

Вещество	Ссылка	$S^{\circ}(298.15 \text{ K}),$ Дж/моль·К	$\Delta_f H^{\circ}(298.15 \text{ K}),$ кДж/моль	$\Delta_f G^{\circ}(298.15 \text{ K}),$ кДж/моль
Pd(cr)	настоящая работа	37.71±0.21	0.0	0.0
	[14]	37.66±0.21	0.0	0.0
	[20]	<u>37.82</u>	0.0	0.0
Pd(g)	настоящая работа	166.95±0.03	378.2±1.7	339.7±1.7
	[14]	166.95±0.03	372.3	333.736
Pd ²⁺ (aq)	настоящая работа	-94.2±9.8	189.7±2.6	190.1±1.4
	[14]	<i>-104.09±11.3</i>	173.2±3.3	176.6±0.4
	[20]	<u>-88.3</u>	177.987	176.6
PdO(cr)	настоящая работа	39.64±0.17	-112.76±0.32	-82.77±0.35
	[14]	<u>38.9±4.2</u>	-115.5±3.4	-85.287
	[20]	<u>55.2</u>	-85.35	-60.0
PdS(cr)	настоящая работа	51.98±0.10	-74.0±1.0	-68.7±1.0
	[14]	<u>56.5±8.4</u>	-77.0±2.9	-73.081
	[20]	<u>56.5</u>	-70.7	-66.9
PdCl ₄ ²⁻ (aq)	настоящая работа	197.7±7.1	-524.6±1.6	-400.4±1.4
	[14]	296.98±11.7	-522.2±1.3	-427.6±3.3
	[20]	<u>-49.0</u>	-625.382	-427.3

Примечание: Подчеркнуты значения, полученные путем оценки.

Курсивом даны значения, вычисленные по уравнению: $\Delta_f G^{\circ}(298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^{\circ}(298.15 \text{ K}) - 298.15 \cdot \Delta_f S^{\circ}(298.15 \text{ K})$. Эти величины, в соответствии с правилами справочника [14], «не округлялись вне зависимости от их погрешности, так как в противном случае между приведенными значениями не сохранялось бы точное согласование».

В рамках развития Объединенной базы термодинамических данных "Joint-TDB" на примерах изучаемых систем была разработана и обоснована структура электронных таблиц MS-Excel, применяемых для хранения и процедуры согласования термодинамической информации с выбором рекомендованных значений; сформулированы основные правила единообразного представления термодинамических данных - первичных и после их обработки - с открытым доступом к алгоритмам проводимых вычислений разного уровня сложности и текстам критического анализа.

ВЫВОДЫ

1. Впервые на основании экспериментально изученных методами адиабатической и релаксационной калориметрии температурных зависимостей изобарной теплоемкости в области температур от $T \rightarrow 0$ К до 345 К рассчитаны стандартные термодинамические функции оксида палладия PdO(cr) и сульфида палладия PdS(cr).
2. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии впервые исследована температурная зависимость теплоемкости PdS(cr) в интервале температур 305–955 К. По результатам низко- и высокотемпературных измерений для PdO(cr) и PdS(cr) с применением литературных данных получены эмпирические коэффициенты в уравнениях температурной зависимости изобарной теплоемкости в области высоких температур, вычислены значения стандартной энтальпии образования при 298.15 К по третьему закону термодинамики.
3. Проведен локальный критический анализ литературных термодинамических данных для систем Pd(cr)-Pd(aq), O-Pd, O-H-Pd, S-Pd, Cl-Pd. Показана недостаточная достоверность значения стандартного электродного потенциала полуэлемента $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}(\text{cr})$ при 298.15 К, принятого в фундаментальных справочных изданиях.
4. Проведено согласование термодинамических свойств веществ и реакций для нескольких систем, содержащих палладий - Pd(cr)-Pd(aq), O-Pd, O-H-Pd, S-Pd, Cl-Pd. Рекомендованы ключевые термодинамические величины для палладия и его неорганических соединений.
5. На примере палладия и его неорганических соединений разработана и обоснована структурированная система файлов MS-Excel, применяемых в Объединенной базе термодинамических данных «Joint-TDB» для одновременного хранения и обработки первичной термодинамической информации.

Публикации в изданиях, рекомендованных перечнем ВАК:

1. Смирнова Н.Н., Быкова Т.А., **Полотнянко Н.А.**, Шикина Н.Д., Ходаковский И.Л. Низкотемпературная теплоемкость и стандартная энтропия PdO(к) // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 11. С. 1851–1855.
2. Ходаковский И.Л., Смирнова Н.Н., Быкова Т.А., **Полотнянко Н.А.**, Криставчук А.В., Шикина Н.Д., Волченкова В.А., Каримова О.В., Мохов А.В. Высокотемпературная теплоемкость палладинита PdO(к) // Журн. Геохимия. 2011. Т. 49. № 5. С. 525–530.
3. Tagirov B.R., Baranova N.N., Zotov A.V., Akinfiyev N.N., **Polotnyanko N.A.**, Shikina N.D., Koroleva L.A., Shvarov Y.V. Bastrakov E.N. The speciation and transport of palladium in hydrothermal fluids: Experimental modeling and thermodynamic constraints //

Другие статьи, тезисы и материалы некоторых конференций:

4. Ходаковский И.Л., **Полотнянко Н.А.**, Криставчук А.В. Термодинамические свойства $\text{Pd}^{2+}(\text{aq})$, $\text{PdO}(\text{к})$ и $\text{Pd}(\text{OH})_2(\text{ам})$ при 25°C // Электрон. науч.-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН». 2007. М.: ИФЗ РАН. №1(25).
5. Ходаковский И.Л., Осадчий Е.Г., Девина О.А., Сергеева Э.И., Шикина Н.Д., Огородова Л.П., **Полотнянко Н.А.**, Ечмаева Е.А., Королева О.Н., Криставчук А.В., Викторов В.Н. Согласование и формы представления экспериментальной термодинамической информации в объединенной базе данных // Электрон. науч.-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН». 2008. М.: ИФЗ РАН. № 1(26).
6. Khodakovsky I.L., **Polotnyanko N.A.**, Sergeyeva E.I., Devina O.A., Medvedkina O.N. Joint thermodynamic data base: the bibliographic information storage and critical evaluation // Theses XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2009). Kazan. 2009. V. 1. P. 44.
7. **Polotnyanko N.A.** New standard data on thermodynamics of $\text{Pd}(\text{aq})$, O-Pd , $\text{Cl-Pd}(\text{aq})$, O-H-Pd and O-H-Cl-Pd systems // Theses XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2009). Kazan. 2009. V. 2. P. 78.
8. **Полотнянко Н.А.**, Медведкина О.Н., Буланова М.А., Иовлева Е.В., Корокин В.Ж., Ходаковский И.Л. Согласование физико-химической информации с использованием программы MS-Excel // Тез. докл. IX Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу. г. Пермь. 2010. С. 77.
9. **Полотнянко Н.А.**, Ходаковский И.Л. О растворимости оксида и гидроксида палладия при 25 °C // Электрон. науч.-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН». 2012. Т. 4. NZ 90013.
10. **Полотнянко Н.А.**, Ходаковский И.Л. Термодинамические свойства хлоридных комплексов палладия в водных растворах // Электрон. науч.-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН». 2012. Т. 4. NZ 90013.
11. **Полотнянко Н.А.**, Ходаковский И.Л. Термодинамические свойства соединений в системе $\text{PdO} - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °C // Тез. докл. Всеросс. ежегод. семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. г. Москва. 2012. С. 78.
12. **Полотнянко Н.А.**, Ходаковский И.Л. Термодинамические свойства хлоридных комплексов палладия и иона $\text{Pd}^{2+}(\text{aq})$ в водных растворах // Тез. докл. Всеросс. ежегод. семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. г. Москва. 2012. С. 78.

13. **Полотнянко Н.А.**, Гавричев К.С., Хорошилов А.В., Тюрин А.В. Теплоемкость и термодинамические свойства сульфида палладия // Тез. докл. Всеросс. ежегод. семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. г. Москва. 2013. С. 75–76.

14. Gavrichev K.S., **Polotnyanko N.A.**, Smirnova N.N., Tyurin A.V., Khoroshilov A.V. Calorimetric studies of palladium oxide PdO and palladium sulfide PdS // Book of abstracts of the 2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC2). Vilnius. Lithuania. 27–30 August. 2013. P. 322.

15. **Полотнянко Н.А.**, Гавричев К.С., Смирнова Н.Н., Тюрин А.В., Хорошилов А.В. Теплоемкость и термодинамические свойства палладинита и высококита // Труды XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013). СПбГПУ. г. Санкт-Петербург. 23–28 сентября 2013 г. С. 174–177.

Примечание:

В настоящее время 2 статьи приняты к печати в журнале, рекомендованном перечнем ВАК:

1) **Полотнянко Н.А.**, **Ходаковский И.Л.** Термодинамические свойства соединений в системе PdO–H₂O при 25 °C // Журн. Геохимия. 2013. № 11. С. 1012–1020.

2) **Полотнянко Н.А.**, **Ходаковский И.Л.** Термодинамические свойства хлоридных комплексов палладия и иона Pd²⁺(aq) в водных растворах // Журн. Геохимия. 2014. № 1.

Список цитируемой литературы:

1. Nell J., O'Neill H.St.C. Gibbs free energy of formation and heat capacity of PdO: A new calibration of the Pd-PdO buffer to high temperatures and pressures // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. № 14. P. 2487–2493.

2. Fouletier J., Vitter G., Kleitz M. Measurement and regulation of oxygen content in gases using solid electrolyte cells. III. Oxygen pump-gauge // J. Appl. Elektrochem. 1975. V. 5. P. 111–120.

3. Левицкий В.А., Нарчук П.Б., Ковба М.Л., Сколис Ю.Я. Твердые электролиты в термодинамических исследованиях. Термодинамические свойства PdO // Ж. Физ. хим. 1982. Т. LVI. № 10. С. 2405–2411.

4. Jacob K.T., Okabe T.H., Uda T., and Waseda Y. System Nd-Pd-O: Phase Diagram and Thermodynamic Properties of Oxides Using a Solid-State Cell with Advanced Features // Journal of Phase Equilibria 1999. V. 20. № 6. P. 553–564.

5. Schmahl N.G., Minzl E. Die untersuchung der (CuO, PdO)-Mischkristallbildung und ihre Beteiligung an den Gleichwichten des Systems Cu-Pd-O // Z. Physik. Chem. (Frankfurt). 1965. № 34. P. 142–163.

6. Bell W.E., Inyard R.E., Tagami M. Dissociation of Palladium Oxide // *J. Phys. Chem.* 1966. V. 70. № 11. P. 3735–3736.
7. Pankratz L.B. Thermodynamic Properties of Elements and Oxides // *U.S. Bur. Mines Bull.* 1982. № 672. P. 509.
8. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. CODATA Key values for thermodynamics // Hemisphere Publishing Corp. 1989. New York.
9. Niwa K., Yokokawa T., and Isoya T. Equilibria in the PdS-H₂-Pd₄S-H₂S and Pd₄S-H₂-Pd-H₂S systems. // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1962. V. 35. P. 1543–1545.
10. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин // М.: Атомиздат. 1971. 240 с.
11. Николаева Н.М., Погодина Л.П. Влияние температуры на стандартный потенциал системы Pd²⁺/Pd_к в водных растворах // *Изв. Сиб. Отд. АН СССР. Сер № 2 (химия).* 1980. Вып. 1. С. 130–134.
12. Izatt R.M., Eatough D., Morgan C.E., Christensen J.J. Half Cell Potential of the Pd, Pd²⁺ Couple in 3.94 m Perchloric Acid and the Entropy of Pd²⁺(aq) // *J. Chem. Soc. (A).* 1970. № 15. P. 2514–2515.
13. Templeton D.H., Watt G.W., Garner C.S. The formal Electrode Potentials of Palladium in Aqueous Hydrochloric and Perchloric Acid Solutions. Stability of Chloropalladate Ion // *J. Amer. Chem. Soc.* 1943. V. 65. P. 1608.
14. Медведев В.А., Бергман Г.А. и др. Термические константы веществ (ред. Глушко В.П.) // вып. VI. АН СССР. ВИНТИ. М. 1972.
15. Леванда О.Г., Моисеев И.И., Варгафтик М.Н. Потенциометрическое исследование комплексообразования палладия (II) с ионами хлора // *Изв. АН. СССР. Сер. Хим.* 1968. № 10. С. 2368–2370.
16. Королёва Л.А., Шикина Н.Д., Колодина П.Г., Зотов А.В., Тагиров Б. Р., Шваров Ю.В., Волчёнкова В.А., Шаззо Ю.К. Экспериментальное изучение гидролиза палладия в водных растворах при 25-70 °С // *Ж. Геохимия.* 2012. №10. С.949–956.
17. Boily J.-F., Seward T.M. Palladium(II) chloride complexation: Spectrophotometric investigation in aqueous solutions from 5 to 125°C and theoretical insight into Pd-Cl and Pd-OH₂ interactions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2005. V. 69. № 15. P. 3773–3789.
18. Evans A., Mortimer C.T. Enthalpy of formation of (NH₄)₂PdCl_{4(cr)} // *J. Chem. Thermodynamics.* 1976. V. 8. № 5. P. 499–501.
19. Белоусов О.В., Дорохова Л.И., Салтыков Ю.В. Окислительно - восстановительный потенциал системы PdCl₄²⁻/Pd⁰ в зависимости от дисперсности металлического палладия // *Вест. Краснояр. Гос. Унив. Ест. наук.* 2005. № 2. С. 18–21.
20. Sassani D.C., Shock E.L. Solubility and transport of platinum-group elements in supercritical fluids: Summary and estimates of thermodynamic properties for ruthenium, rhodium, palladium, and platinum solids, aqueous ions and complexes to 1000°C and 5 kbar // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1998. 62. P. 2643–2671.