

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭДС МЕТОДОМ СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ И ТРОЙНЫХ СУЛЬФИДОВ

В СИСТЕМЕ Ag-Au-S

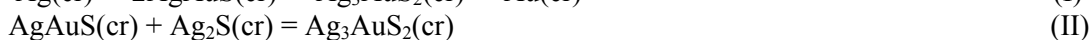
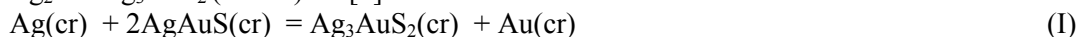
Раппо О.А. (Геологический ф-т МГУ, Москва), Тагиров Б.Р. (ИГЕМ РАН, Москва),

Осадчий Е.Г. * (ИЭМ РАН, Черноголовка)

mazarinne@yandex.ru, *euo@iem.ac.ru

В системе Ag-Au-S три стабильных сульфида при температурах ниже 386 К: акантит (Ag_2S), ютенбогаардит (Ag_3AuS_2) и петровскит (AgAuS).

Следующие реакции были исследованы для определения термодинамических свойств Ag_3AuS_2 и AgAuS в соответствии с фазовой диаграммой при температурах ниже эвтектида между Ag_2S и Ag_3AuS_2 (386 К) по [1]:



Нижний температурный предел для каждой реакции определялся воспроизводимостью значений ЭДС.

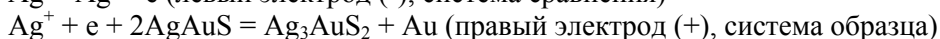
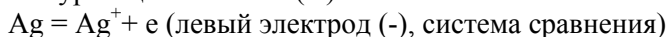
Все сульфиды в системе Ag-Au-S стабильны с элементарным золотом и серой, и наоборот, элементарное серебро реагирует со всеми фазами, кроме Ag_2S . Мы полагаем, что сечение Ag_2S - AgAuS является практически бинарной системой и область гомогенности ютенбогаардита и петровскита очень узкая.

Т.к. реакции не содержат чистой серы, то электрум любого состава также, как и чистое золото, могут присутствовать в реакциях (I) и (II) и могут быть использованы в ячейках (A) и (B). Однако, для уменьшения количества вспомогательных данных ячейки содержали только чистое золото.

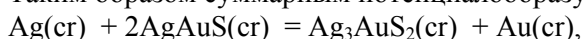
Реакции (I) и (II) были осуществлены в гальванических ячейках с Ag^+ проводимым суперионом Ag_4RbI_5 [2] в качестве твердого электролита:



Полуреакции в ячейке (A) можно описать как:



Таким образом суммарным потенциалообразующим процессом является реакция:



что идентично реакции (I). Электрохимические процессы в ячейке (B) идентичны.

Синтез и характеристика твердых фаз

Системы образца для ячеек (A) и (B) были приготовлены путем прямого синтеза смесей сульфидов (молярное отношение 1:1) из сплавов состава $\text{Ag}_{0.625}\text{Au}_{0.375}$. В тонко растертую смесь сульфидов был добавлен золотой порошок в мольном отношении сульфид : сульфид : золото = 2 : 2 : 1. Приготовленные смеси массой ~0.4 г прессовались под нагрузкой ~2 тонны, чтобы придать им форму таблетки 2 мм толщиной и 6 мм в диаметре.

Устройство ячейки

Платиновые электроды изготавливались в виде дисков толщиной 0.5 мм. Твердый электролит был вырезан в форме таблетки 2 мм высотой и 5-6 мм среднего диаметра из блока кристаллического желто-зеленого прозрачного Ag_4RbI_5 . Электроды полировались до зеркального блеска и собирались в столбик в кварцевой трубке и для улучшения контактов поджимались пружиной. Маленькое расстояние между электродами (меньше 1 см) приводит к уменьшению температурного градиента в ячейке.

Собранная таким образом ячейка была помещена в контейнер из кварцевого стекла с отро-сками для входа и выхода газа. Измерения проводились в постоянном токе сухого аргона со скоростью 0.5-1 cm^3 в минуту.

Операции с ячейками

Измерения проводились методом «температурного титрования». Этот метод состоит в изменении температуры на 5-20°C и ожидания равновесных значений ЭДС. Воспроизводимость

равновесия была подтверждена проведенными измерениями как в сторону повышения температуры, так и понижения. Достижение равновесия устанавливалось визуально, когда значения ЭДС не изменялись (± 0.03 mV) в течение 12 часов.

Фазовый состав систем образца был подтвержден РФА после эксперимента. Все системы ячеек остались в таком же состоянии, что и до опыта.

Результаты и вычисления

Экспериментальные данные описываются с помощью линейного уравнения $E = a + b \cdot T$, где $\Delta_r C_p$ постоянно, но не равно 0:

$$E(A)/\text{mV} = (79.267 \pm 0.77) + (0.229 \pm 2.273 \cdot 10^{-3}) \cdot T/K \quad (310 < T/K < 383, R^2 = 0.99955) \quad (1)$$

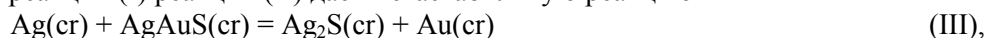
$$E(B)/\text{mV} = (32.40 \pm 1.31) + (0.047 \pm 0.093) \cdot T/K \quad (333 < T/K < 377) \quad (2)$$

Точность экспериментальных данных была определена методом наименьших квадратов ($\pm 2\delta$).

Изменение свободной энергии Гиббса и энтропии реакций может быть вычислено из ЭДС гальванической ячейки с помощью следующих основных термодинамических уравнений:

$\Delta_r G \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -n \cdot 10^{-3} \cdot F \cdot E$ и $\Delta_r S \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = n \cdot 10^{-3} \cdot F \cdot (dE/dT)$, где n - количество электронов, участвующих в реакции, F - константа Фарадея, равная $96484.56 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ и E - ЭДС ячейки в мВ.

Вычитание из реакции (I) реакции (II) дает метастабильную реакцию



для которой $\Delta_r G(\text{III}) = -n \cdot F \cdot \Delta E$,

$$\text{где } \Delta E = E(A) - E(B) = 46.9 + 0.18 \cdot T/K \quad (333 < T/K < 377) \quad (3).$$

Стандартные энергии Гиббса и стандартные энтропии при 298.15 K и давлении 1 bar для AgAuS(cr) и $\text{Ag}_3\text{AuS}_2\text{(cr)}$ были вычислены как:

$$\Delta_r G^\circ(\text{AgAuS, cr}) = \Delta_r G^\circ(\text{Ag}_2\text{S, cr}) - \Delta_r G^\circ(\text{III})$$

$$S^\circ(\text{AgAuS, cr}) = S^\circ(\text{Ag}_2\text{S, cr}) + S^\circ(\text{Au, cr}) - S^\circ(\text{Ag, cr}) - \Delta_r S^\circ(\text{III})$$

$$\Delta_r G^\circ(\text{Ag}_3\text{AuS}_2, \text{cr}) = \Delta_r G^\circ(\text{AgAuS, cr}) + \Delta_r G^\circ(\text{Ag}_2\text{S, cr}) + \Delta_r G^\circ(\text{II})$$

$$S^\circ(\text{Ag}_3\text{AuS}_2, \text{cr}) = S^\circ(\text{AgAuS, cr}) + S^\circ(\text{Ag}_2\text{S, cr}) + \Delta_r S^\circ(\text{II}).$$

Значения термодинамических функций реакций (I) - (III), вычисленные с помощью уравнений (1) - (3), перечислены в табл.1.

Таблица 1

Значения стандартных термодинамических функций при 298.15 K и давлении 1 bar для реакций (I) - (III), вычисленные из экспериментальных данных.

| Реакция/Уравнение | $\Delta_r G^\circ \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\Delta_r S^\circ \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\Delta_r H^\circ \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|-------------------|--|--|--|
| (I)/(1) | -14236 ± 72 | 22.095 ± 0.219 | -7648 |
| (II)/(2) | -4480 | 4.530 | -3130 |
| (III)/(3) | -9700 | 17.370 | -4530 |

Стандартные термодинамические свойства сульфидов в системе Ag-Au-S, полученные в настоящей работе для 298.15 K, 1 bar сравниваются с литературными данными в табл. 3. Эта таблица также содержит вспомогательные термодинамические данные для Ag(cr) , Au(cr) , S(rhomb) и $\text{Ag}_2\text{S(cr)}$, которые были использованы в вычислениях.

Таблица 3

Стандартные термодинамические свойства для кристаллических фаз в системе Ag-Au-S при 298.15 K и давлении 1 bar.

| Фаза | $\Delta_r G^\circ \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $\Delta_r H^\circ \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $S^\circ \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ | Источник* |
|--|--|--|---|-----------|
| Ag(cr) | 0 | 0 | 42.55 ± 0.21 | 1 |
| Au(cr) | 0 | 0 | 47.49 ± 0.21 | 1 |
| S(rhomb) | 0 | 0 | 32.05 ± 0.05 | 1 |
| Ag ₂ S, акантит | -39700 ± 1000 | -32000 ± 1000 | 142.9 ± 0.3 | 1 |
| Ag ₃ AuS ₂ , cr, low (ютенбогаардит) | -63440 ± 6280 | -40470 | 316.28 | 2 |
| | -74180 ± 200 | -62600 ± 200 | 277.91 ± 0.2 | 3 |
| AgAuS, cr, low (петровскаит) | -22250 ± 4190 | -1280 | 192.43 | 2 |
| | -30000 ± 210 | -27480 ± 210 | 130.47 ± 0.2 | 3 |

(*) 1 - [3]; 2 - [4]; 3 - настоящая работа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (по проектам № 03-05-64804 и 03-05-64380)

Литература

1. *Folmer J.C.W., Hofman P. and Wiegers G.A.* (1976) Order-disorder transitions in the system $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 1$). *Journal of the Less-Common Metals*, 48, 251-268.
2. *Деспотули А.Л., Загороднев В.Н., Личкова Н.В., Миненкова Н.А.* (1989) Новые высокопроводящие твердые электролиты: $\text{CsAg}_4\text{Br}_{3-x}\text{I}_{2+x}$ ($0.25 < x < 1$), *Физика твердого тела*, том 31, в. 9, 242-244.
3. *Robie R.A., Hemingway B.S.* (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) pressure and at high temperatures. *U.S. Geological Survey Bulletin* 2131.
4. *Barton M. D.* (1980) The Ag-Au-S system. *Economic Geology*, 75, 303-316.

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-12.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