

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФИШЕССЕРИТА (Ag_3AuSe_2) МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ

Раппо О.А. (ИЭМ РАН), Ечмаева Е.А., (ИЭМ РАН), Лунин С.Е. (ИЭМ РАН),
 Осадчий Е.Г. (ИЭМ РАН)
 euo@iem.ac.ru

В системе Ag-Au-Se известно 3 стабильных селенида (рис. 1): науманнит (Ag_2Se), фишессерит (Ag_3AuSe_2) и селенид золота (AuSe).

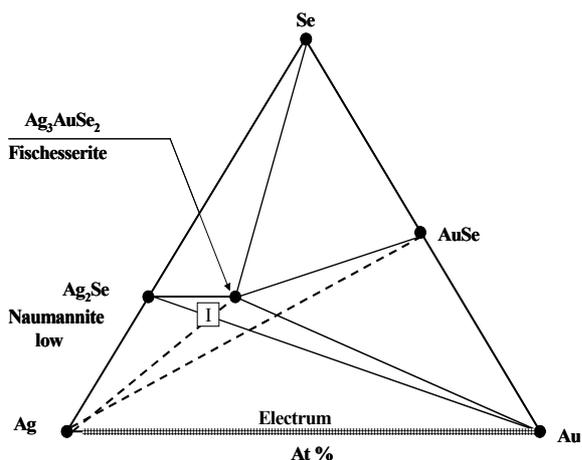


Рис. 1. Фазовая диаграмма Ag-Au-Se

Термодинамические свойства реакции



определялись в гальванической ячейке



с Ag_4RbI_5 (cr) в качестве Ag^+ ион проводящего твердого электролита в диапазоне температур 316–404 К в токе сухого аргона при атмосферном давлении. 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, собирались

в столбик в кварцевой трубке и для улучшения контактов поджимались пружиной (рис. 2). Небольшое расстояние между электродами (меньше 1 см) приводит к уменьшению температурного градиента в ячейке.

Ячейка нагревалась в вертикальной печи сопротивления (с постоянным током). Температура поддерживалась постоянной с помощью электронного терморегулятора «ПРОТЕРМ-00» и измерялась в середине ячейки термопарой К типа с точностью $\pm 0.1\text{K}$. Как температура, так и ЭДС измерялась автоматически с точностью $(0.01 \pm 0.005)\text{mV}$ с помощью мультисканального милливольтметра и записывались в компьютер. Каналы с входным сопротивлением ($\sim 10^{13}\ \Omega$) были использованы для измерений ЭДС.

Измерения проводились методом «температурного титрования». Метод состоит в изменении температуры на $5\text{--}20^\circ$ и ожидания равновесных значений ЭДС. Воспроизводимость равновесия была подтверждена проведенными измерениями, как в сторону повышения, так и в сторону понижения температуры. Достижение равновесия устанавливалось визуально, когда значения ЭДС не изменялись ($\pm 0.03\text{mV}$). Температурная зависимость ЭДС (E , мВ) ячейки (A) в предположении $\Delta_r C_p(1)=0$ получена в виде линейного уравнения $E=a+b \cdot T$:

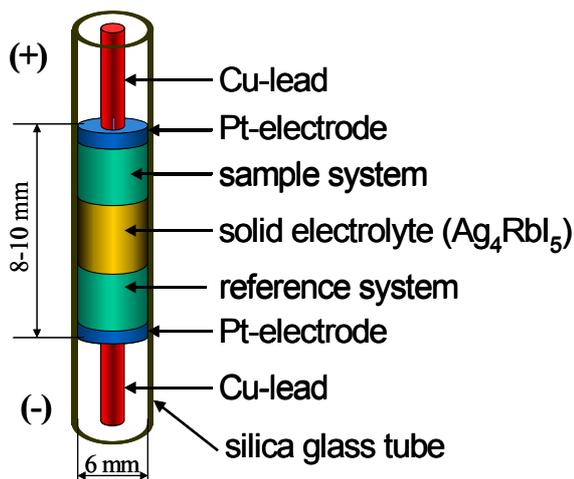


Рис. 2. Схема устройства ячейки.

$$E(\text{A}) = (85.86 \pm 1.72) + (0.1463 \pm 0.001) \cdot T/\text{K}, \quad (316 < T/\text{K} < 404), \quad R^2 = 0.988 \quad (1).$$

Полученная зависимость показана на рис.3.

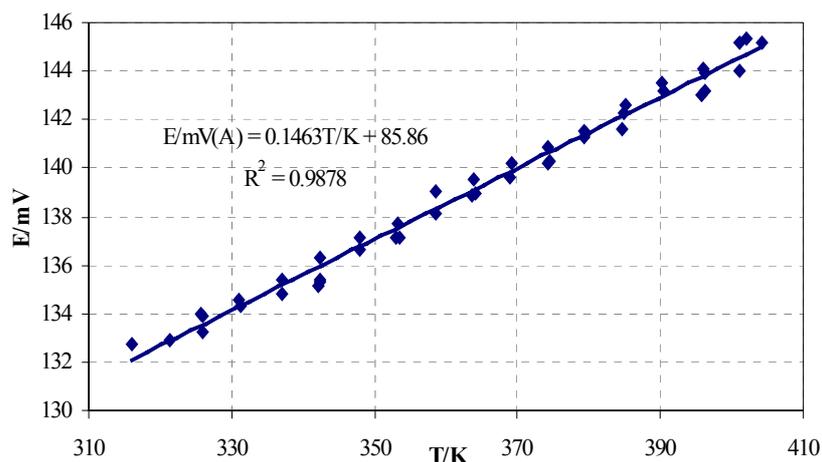


Рис. 3. Температурная зависимость ЭДС ячейки (А)

Используя основные уравнения термодинамики:

$$\Delta G = -nFE, \quad b \cdot F = \Delta S \quad \text{и} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2,3,4)$$

где $n=1$ – число электронов в электродном процессе $\text{Ag} = \text{Ag}^+ + e$,
 $F = 96484,56 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ – константа Фарадея,
 E – ЭДС в вольтах.

Рассчитаны стандартные термодинамические свойства реакции (I) с помощью данных [1], значения приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Стандартные термодинамические свойства фишессерита $\text{Ag}_3\text{AuSe}_2(\text{cr}, 298.15 \text{ K})$

$\Delta_r G^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta_r H^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
$-(12493 \pm 300)$	14.116 ± 0.008	$-(8284 \pm 300)$

В системе Ag-Au-Se методом твердофазного отжига в температурном диапазоне 373-673 К подтверждено существование единственного тройного соединения Ag_3AuSe_2 . Данные о существовании фазы AgAuSe являются ошибочными.

Грант РФФИ 03-05-64380

Литература

Ihsan Varin, Thermochemical Data of Pure Substances. – VCH, Weinheim, 1995.

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_dgggms/1-2004/informbul-1/mineral-13.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