

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕКЦИЙ
 В СИСТЕМЕ Fe-S-Ag В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ 560-660К
 МЕТОДОМ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ**

Чареев Д.А. (ИГЕМ РАН), Осадчий Е.Г. (ИЕМ РАН)

euo@iem.ac.ru

Ключевые слова: термодинамические свойства, гальванические ячейки, пирротин, пирит

В тройной системе Ag-Fe-S в данном интервале температур не существует тройных соединений, а имеются три совместно устойчивые бинарные фазы: аргентит Ag_2S , пирротин и пирит, а ниже 518K сосуществуют Ag и пирит, развивающиеся за счет сосуществующих β -пирротина и аргентита. Термодинамические свойства реакций



(где 'FeS' – твердый раствор стехиометрического гексагонального пирротина и гипотетического вещества $Va_{Fe}S_s$) были исследованы методом электродвижущих сил (ЭДС) в твердотельной гальванической ячейке, с общим газовым пространством, в которых внутреннее пространство заполнено инертным газом, с AgI твердым электролитом с Ag^+ ионной проводимостью в температурном диапазоне 560-660K и стандартном давлении



Электроды, спрессованные образы и электролит, имеющие форму таблеток, полировались до зеркального блеска и собирались в требуемой последовательности в кварцевой трубке и для улучшения контактов поджимались пружиной.

Измерения проводились методом «температурного титрования». Этот метод состоит в изменении температуры на 5-20K и ожидания равновесных значений ЭДС. Воспроизводимость равновесия была подтверждена проведенными измерениями в начале в сторону повышения температуры, затем при понижении. Значения температуры и ЭДС измерялись в автоматическом режиме с помощью компьютера. Достижение равновесия устанавливалось визуально, когда значения ЭДС не изменялись (± 0.03 mV) в течение 12 часов.

В зависимости потенциала от температуры существует характерный излом при температуре около 600K, который может быть объяснен фазовым переходом пирротина из β в γ -модификацию. Аппроксимация производилась с помощью двух линейных уравнений $E = a + b \cdot T$, взятых в предположении, что $\Delta_r C_p^\circ$ постоянно, и равно 0. Точка пересечения данных линий дала температуру фазового перехода.

Температурная зависимость ЭДС (E) для реакции с участием β -пирротина и γ -пирротина выражаются следующими уравнениями:

$$E(A, 1) / mV = -(223.4 \pm 6.9) + (0.457 \pm 0.012) \cdot T / K \quad (560 < T / K < 600),$$

$$E(A, 2) / mV = -(268.4 \pm 6.5) + (0.532 \pm 0.011) \cdot T / K \quad (600 < T / K < 660)$$

при условии $\Delta_r C_p$ равно нулю. Совместное решение уравнений 1 и 2 дает теплоту фазового перехода, составляющую $6513 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, который происходит при температуре 600.73K.

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

$$\Delta_r G (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -n \cdot 10^{-3} \cdot F \cdot E$$

$$\Delta_r S (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = n \cdot 10^{-3} \cdot F \cdot (dE/dT)$$

$$\Delta_r H (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -n \cdot 10^{-3} \cdot F \cdot (E - (dE/dT) \cdot T),$$

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.

Стандартные термодинамические свойства реакции (i)

Реакция	$\Delta_f G^\circ$ (J.mol ⁻¹)	$\Delta_f H^\circ$ (J.mol ⁻¹)	S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
1	12600	32330	66.18
2	15880	38840	77.06

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.segis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/mineral-15.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