

ОПРЕДЕЛЕНИЕ $\Delta_f G^\circ_T$ СФАЛЕРИТА И АКТИВНОСТИ ZnS В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ $(Fe_{0,3}Zn_{0,7})S$ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ

Осадчий Е.Г., Раппо О.А.*

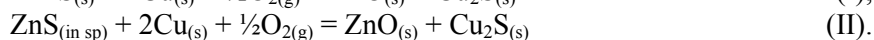
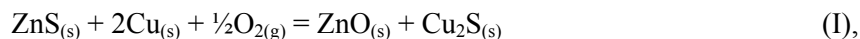
Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка Московской обл.
 euo@iem.ac.ru,

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет
 mazarinne@mail.ru

Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20)'2002

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#term-13

Методом высокотемпературной гальванической ячейки с использованием твердого электролита с кислород-ионной проводимостью определены парциальные давления кислорода в реакциях:



Вспомогательная система Cu/Cu_2S использовалась для стабилизации $p(SO_2)$. Эти равновесия показаны на диаграмме стабильности системы $Zn-Cu-S-O$ в координатах $\lg p(SO_2)$ и $\lg p(O_2)$ при $1000^\circ K$, рис.1.

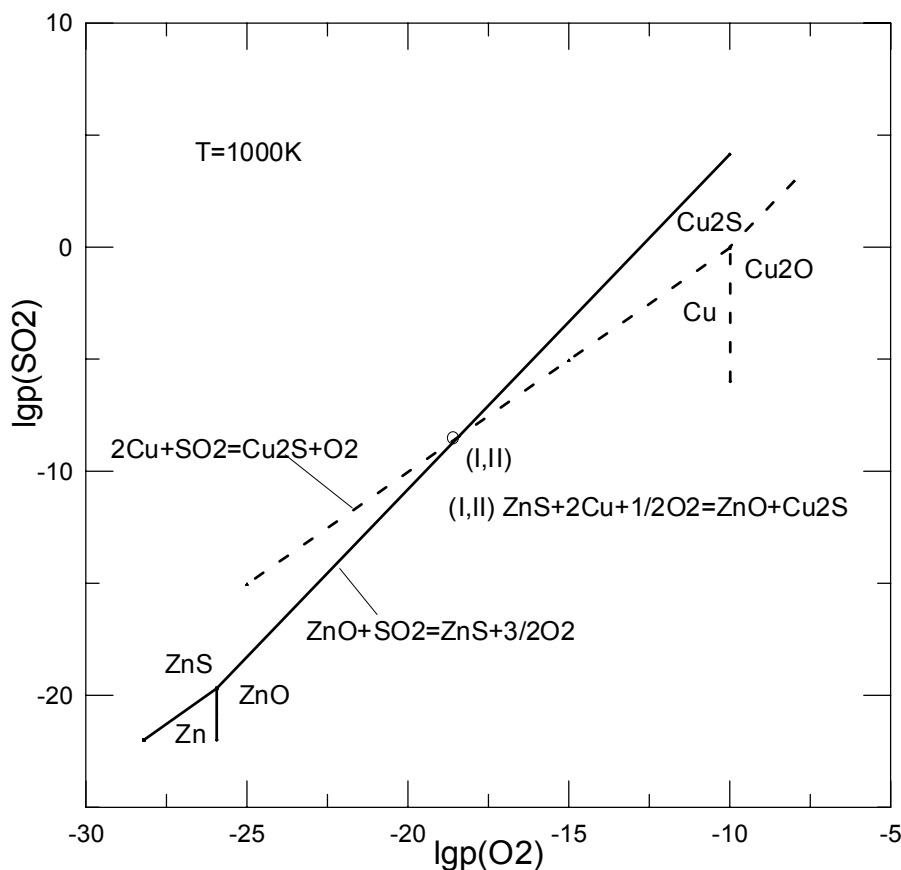
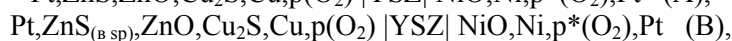


Рис.1. Диаграмма стабильности системы $Zn-Cu-S-O$.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Гальваническая ячейка. Для измерения давления кислорода в равновесии (I) и (II), были использованы следующие электрохимические ячейки:



где YSZ - кислородпроводящий твердый электролит на основе ZrO_2 стабилизированного Y_2O_3 , $p^*(O_2)$ - давление кислорода в системе стандарта.

Система образца представляла собой смесь тонких порошков сфалерита $ZnS(sp)$ или сфалеритового твердого раствора $(Fe_{0,3}Zn_{0,7})S(ss)$, сульфида меди Cu_2S , оксида цинка ZnO , меди металлической Cu в мольных соотношениях 1:1:1:2 общим весом 1,6 г. Система образца была помещена в кварцевый контейнер снаружи YSZ. Система сравнения (Ni , NiO) была приготовлена аналогичным образом и помещена внутри циркониевой трубки.

Условия эксперимента. Ячейка нагревалась в вертикальной печи сопротивления высотой 240 мм с «безградиентной зоной» 20-25 мм, в которой находилась рабочая часть ячейки с системами образца и стандарта. Значения ЭДС измерялись с помощью милливольтметра SCH304-2 с входным сопротивлением $10^{12} \Omega$ с точностью $\pm 0,01$ мВ. Температура поддерживалась с помощью терморегулятора ПРОТЕРМ-100 с точностью $\pm 0,3^\circ$. Для измерения температуры была использована термопара Pt/Pt (10% мас Rh). Значения E и T во время эксперимента отображались на компьютере. Равновесные значения ЭДС были получены методом температурного титрования, то есть при постоянной температуре ожидалось установление равновесных значений ЭДС. Равновесие достигалось при высоких температурах за 5-6 часов, при низких – в среднем за 24 часа. Эксперимент был проведен таким образом, что примерно половина точек была получена при повышении температуры относительно предыдущей точки, а другая половина точек – при понижении температуры относительно предыдущей точки. Встречающиеся в таблице 1 пары точек с близкими и почти одинаковыми значениями температуры были получены на разных стадиях эксперимента через значительный, иногда несколько недель, интервал времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫЧИСЛЕНИЯ

Полученные значения ЭДС. Все полученные значения ЭДС приведены в табл. 1.

Таблица 1

Температурные зависимости ЭДС (E/мВ) ячеек (A) и (B).

T/K	E(A)meas/ mV	$\Delta E(A)=E(A)_{meas}-$ $E(A)_{calc}/mV$	T/K	E(B)meas/ mV	$\Delta E(B)=E(B)_{meas}-$ $E(B)_{calc}/mV$
848,5	120,67	0,71	834,2	123,45	1,33
848,6	120,71	0,73	865,1	129,64	0,06
868,7	125,63	0,33	875,3	132,07	-0,05
888,4	130,64	0,14	885,2	135,81	-1,00
898,5	133,3	0,15	901,7	139,25	0,37
903,5	134,41	-0,06	917,4	143,625	-0,50
908,7	135,85	0,01	927,5	146,683	-1,09
918,9	138,54	0,01	937,7	149,859	-1,07
923,8	139,72	-0,09	947,9	152,09	-0,95
929,1	141,26	0,05	955,2	152,88	-0,44
939,2	143,9	0,04	961,2	154,81	-0,18
944,1	144,99	-0,16	962,4	155,55	0,20
944,6	144,73	-0,56	970,0	157,41	-0,09
949,7	145,95	-0,66	973,0	158,88	0,53
954,3	147,61	-0,21	980,7	160,79	0,24
959,6	148,52	-0,70	982,5	161,6	0,52
964,2	150,24	-0,18	992,0	164,64	0,80
969,8	151,24	-0,64	1000,1	166,99	0,75
974,5	152,86	-0,25	1001,5	167,01	0,36
979,6	154,17	-0,28	1011,9	170,34	0,60
979,7	154,21	-0,28	1021,1	172,7	0,17
984,3	155,46	-0,23	1032,8	176,3	0,21
989,7	156,88	-0,20	1042,4	179,66	0,59
994,5	158,06	-0,28	1053,1	181,98	-0,45
999,8	159,57	-0,15	1062,4	185,81	0,46
1004,3	160,67	-0,23	1070,8	188,13	0,08
1008,6	162,33	0,31	1082,3	191,3	-0,45
1014,3	163,26	-0,25	1090,1	194,24	-0,07
1019,4	165,05	0,21	1102,0	197,32	-0,93
1024,2	165,79	-0,31			

1029,4	167,7	0,25
1034,1	168,33	-0,33
1039,3	170,32	0,30
1044,2	170,9	-0,38
1048,7	172,87	0,42
1054,2	173,62	-0,27
1059,5	175,66	0,40
1069,5	178,31	0,46
1074,6	178,91	-0,27
1079,9	181,03	0,49
1089,5	183,52	0,50
1100,0	186,25	0,50
1109,1	188,85	0,77
1114,9	189,63	0,04
1130,0	194,06	0,59
1154,9	199,76	-0,12
1160,0	201,87	0,69
1220,2	216,58	-0,02
1269,3	228,64	-0,46
1288,8	233,76	-0,29
1308,9	238,86	-0,26

Температурные зависимости ЭДС (Е/мВ) описываются следующими уравнениями:

$$E(A) = (-1,31016E-5)T^2 + 0,287119T - 114,238 \pm 0,32, R^2 = 0,9998, (849 < T/K < 1309),$$

$$E(B) = 0,00017972T^2 - 0,0637246T + 50,2124 \pm 0,50, R^2 = 0,9991, (834 < T/K < 1102).$$

Вычисления значений давлений кислорода в реакции (I) и (II). Равновесные значения давлений кислорода ($p(O_2)/\text{атм}$) в изучаемых равновесиях связаны с ЭДС (Е/мВ), температурой (Т/К) и давлением кислорода в системе сравнения ($p^*(O_2)/\text{атм}$) следующим образом:

$$\lg p(O_2) = \lg p^*(O_2) - (nFE10^{-3})/(R \ln 10 T) \quad (1),$$

где количество электронов $n=4$ согласно электродной реакции $O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$; E – измеренная ЭДС/мВ; F – константа Фарадея, равная 96484,56 Кл/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31441 Дж·К⁻¹·моль⁻¹; T – абсолютная температура/К.

Данные для расчета давлений кислорода в системе сравнения, в которой осуществляется равновесие $Ni_{(s)} + 1/2O_{2(g)} = NiO_{(s)}$, были заимствованы из [1]:

$$\lg p^*(O_2) = 8,055 - 24274/(T/K) + 0,0984 \cdot \ln(T/K).$$

Температурные зависимости $\lg p(O_2)$ для равновесий (I) и (II) описываются следующими уравнениями:

$$\lg pO_2(I) = -22,3611(1000/T) + 3,60371, R^2 = 1, (849 < T/K < 1309),$$

$$\lg pO_2(II) = -21,997(1000/T) + 3,09288, R^2 = 0,9998, (834 < T/K < 1102).$$

Вычисление значений $\Delta_r G^0_T(I)$. В условиях термодинамического равновесия

$$\Delta_r G^0_T(I) = -\ln 10 RT \cdot \lg K \quad (2),$$

$$\text{где } K(I) = 1/pO_2(I)^{1/2} \quad (3).$$

Комбинируя (2) и (3), получаем следующее уравнение:

$$\Delta_r G^0_T(I) = 1/2 \ln 10 RT \cdot \lg p(O_2) \quad (4).$$

$$\Delta_r G^0_T(I) = 0,0691755T - 428,281 \text{ (кДж·моль}^{-1}\text{)}, R^2 = 0,9994, (849 < T/K < 1309).$$

Вычисление значений $\Delta_r G^0_T ZnS$.

Согласно реакции (I):

$$\Delta_r G^0_T(ZnS) = \Delta_r G^0_T(ZnO) + \Delta_r G^0_T(Cu_2S) - \Delta_r G^0_T(I) \quad (5),$$

в котором значения $\Delta_r G^0_T(ZnO)$ и $\Delta_r G^0_T(Cu_2S)$ были заимствованы из термодинамических данных [2].

$$\Delta_r G^0_T(ZnS) = 2,21151E-7T^3 - 0,000578658T^2 + 0,590369T - 400,219 \text{ (кДж·моль}^{-1}\text{)},$$

$$R^2 = 0,9997, (849 < T/K < 1309).$$

Вычисление активности ZnS в твердом растворе (Fe_{0,3}Zn_{0,7})S.

Так как в ячейках А и В измерения ЭДС проводились относительно одного стандарта, то $a(\text{ZnS в sp})$ можно рассчитать для «симметричной» ячейки, в которой системой стандарта является система с чистым сфалеритом ($a_{\text{ZnS}}=1$), а системой образца – система со сфалеритовым твердым раствором ($a_{\text{ZnS}}\neq 1$).

Так как в условиях равновесия константы реакций (I) и (II) выражаются следующим образом:

$$K(\text{I}) = 1/p\text{O}_2(\text{I})^{1/2}, \quad K(\text{II}) = 1/[p\text{O}_2(\text{II})^{1/2} \cdot a(\text{ZnS в sp})], \quad \text{то} \\ a(\text{ZnS в sp}) = [p\text{O}_2(\text{I})/p\text{O}_2(\text{II})]^{1/2} \quad (6).$$

С другой стороны

$$E(\text{B})-E(\text{A}) = (RT/4F) \cdot \ln[p\text{O}_2(\text{I})/p\text{O}_2(\text{II})] \quad (7).$$

Комбинируя (6) в (7), получаем:

$$\lg a(\text{ZnS в sp}) = 2F/R \cdot \Delta E/T \cdot 10^{-3}/\ln 10, \quad \text{где } \Delta E = E(\text{B})-E(\text{A}).$$

Температурные зависимости $a(\text{ZnS в sp})$ выражаются следующим уравнением:

$$a(\text{ZnS в sp}) = 5,24775E-6T^2 - 0,00974623T + 5,65769, \quad R^2 = 0,9996, \quad (849 < T/\text{K} < 1309).$$

Таблица 2.

Значения полученных термодинамических величин для фиксированных температур

T/K	lgpO ₂ (I)/atm	lgpO ₂ (II)/atm	$\Delta_r G^0_T(\text{ZnS})/$ kJ·m ⁻¹	$a_{\text{ZnS в}}$ (Fe _{0,3} Zn _{0,7})S	γ_{ZnS}
900	-21,242	-21,348	-176,381	1,137	3,789
1000	-18,757	-18,904	-167,357	1,159	3,864
1100	-16,725	-16,904	-156,637	1,287	4,289
1200	-15,031	-15,238	-142,895	1,519	5,063
1300	-13,597	-13,828	-124,803	1,856	6,188
средние отклонения	0,008	0,026	0,180	0,015	0,050

Литература

1. *Pejrid.L.* (1984) Acta Chem. Scand. A-38. P.242-246.
2. *Barin I.* (1995). Thermochemical Data of Pure Substances, VCH.