Электронный научно-информационный журнал «В	естник Отделения наук о Земле РАН» №1(22)'2004
URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h	dgggms/1-2004/informbul-1/mineral-14.pdf

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ Δ<sub>f</sub>G<sup>0</sup><sub>T</sub> СФАЛЕРИТА ЭДС МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТВЕР-ДОТЕЛЬНЫХ ГАЗОВЫХ БУФЕРОВ Аg/Ag<sub>2</sub>S И Cu/Cu<sub>2</sub>S Раппо О.А. (ИЭМ РАН), Осадчий Е.Г. (ИЭМ РАН)

Исследование термодинамических свойств велось в системе Zn-S-O. Фазовые отношения в системе Zn-Cu/Ag-S-O в координатах  $lgp(SO_2)$  и  $lgp(O_2)$  при 1000 К показаны на рис.1.



Cu/Ag-S-О при 1000 К.

Парциальные давления кислорода в реакциях:

ZnS(s)+2Ag(s)+1/2O<sub>2</sub>(g)=ZnO(s)+Ag<sub>2</sub>S(s)(I), ZnS(s)+2Cu(s)+1/2O<sub>2</sub>(g)=ZnO(s)+Cu<sub>2</sub>S(s)(II) были определены высокотемпературным ЭДС методом с использованием  $Y_2O_3$  стабилизированным ZrO<sub>2</sub> (YSZ) в качестве твердого электролита с кислород-ионной проводимостью в гальванических ячейках (система сравнения Ni/NiO):

Pt|Ni,NiO|YSZ|ZnS,ZnO,Ag,Ag<sub>2</sub>S,O<sub>2</sub>|Pt (A), Pt|Ni,NiO|YSZ|ZnS,ZnO,Cu,Cu<sub>2</sub>S,O<sub>2</sub>|Pt (B). Вспомогательные системы Ag/Ag<sub>2</sub>S и Cu/Cu<sub>2</sub>S были использованы для стабилизации  $p(SO_2)$  в реакциях (I) и (II).

### Условия эксперимента

Вакуумированная и заклеенная 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<sup>12</sup> Ω с точно-

стью  $\pm 0.01$  мВ. Температура поддерживалась при помощи терморегулятора ПРОТЕРМ-100 с точностью  $\pm 0.3^{\circ}$ . Для измерения температуры была использована термопара Pt/Pt (10% mass Rh). Регистрация данных (равновесных значений *E* (мВ) и *T* (K)) происходила с частотой раз в 1-5 мин, все считываемые значения во время эксперимента отображались на компьютере, на котором и фиксировались. Равновесные значения ЭДС получали 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 проводился таким образом, что примерно половину точек получили при повышении температуры относительно предыдущей точки, а другую половину точек – при понижении температуры относительно предыдущей точки.

#### Результаты и вычисления

Четкий обратимый фазовый переход первого рода при 1053 К наблюдался в равновесии (I) при высоких  $p(SO_2)$  (буфер Ag/Ag<sub>2</sub>S, *T* эвтектики 1079 К).

Экспериментально полученные температурные зависимости ЭДС (мВ) ячейки (А):

$$E(A) = -349,23 + 0,269 \cdot T/K, R^2 = 0,9999, (782,4 < T/K < 1053,1),$$

*E*(A)=-406,91+0,324·*T*/K, R<sup>2</sup>=0,9997, (1053,1<*T*/K<1109,9). Для условия ∆<sub>г</sub>*C*<sub>*p*</sub>=0.

 $\Delta_{trs}H=(5590 \pm 100)$ Дж/моль.

При более низких  $p(SO_2)$  (буфер Cu/Cu<sub>2</sub>S) указанный выше фазовый переход наблюдался при температуре 1144 К и он менее выраженный. Четкий переход вюртцит-сфалерит наблюдался при температуре (1293 ± 1) К, но термодинамических характеристик этого перехода получить не удалось. Экспериментально полученная температурная зависимость ЭДС (мВ) ячейки (В): E(B)=-101,94+0,262·T/K, R<sup>2</sup>=0,9996, (848,5<T/K<1144,3), (В)=-89,78+0,251·T/K, R<sup>2</sup>=0,9998, (1144,3<T/K<1308,9). Для условия  $\Delta_r C_p$ =0.  $\Delta_{trs} H$ =(1200±150) Дж/моль. Полученные зависимости показаны на рисунке 2.



**Рис.2.** *Е*/mV-*T*/K зависимости для ячеек (**A**) –с ZnS на буфере Cu/Cu<sub>2</sub>S и (B) – с ZnS на буфере с  $Ag/Ag_2S$ , и для ячейки (**B**) с шагом 1 градус при 1035-1059 К (дополнительные измерения).

# Определение $\Delta_{\mathbf{f}} G^{\mathbf{0}}{}_{T}$ фалерита

Давление кислорода в реакциях (I) и (II) определялось по уравнению Нернста:

$$lgp(O_2) = lgp^*(O_2) - (n \cdot F \cdot E \cdot 10^{-3})/(R \cdot ln 10 \cdot T)$$

(1),

(3).

где lgp\*(O<sub>2</sub>)-давление кислорода в системе сравнения; *n*-количество электронов, участвующих в процессе; *E*-измеренная ЭДС, мВ; F=96484,56 Кл/моль-константа Фарадея;

R=8,31 Дж/(К·моль)-универсальная газовая постоянная; *Т*-абсолютная температура.

В условиях термодинамического равновесия

$$\Delta_{\rm r}G^{\rm o}{}_{\rm T}({\rm I}/{\rm II}) = -{\rm ln}10\cdot{\rm R}\cdot T\cdot {\rm log}K \tag{2},$$

где 
$$K(I/II) = 1/pO_2(I/II)^{2}$$

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

$$\Delta_{\rm r} G^{\circ}{}_{T}({\rm I/II}) = \frac{1}{2} \ln 10 \cdot {\rm R} \cdot T \cdot \log p O_2({\rm I/II})$$
(4).

 $\Delta_{f}G^{o}_{T}$  сфалерита определялась с использованием справочных данных (Barin, 1995) для ZnO, Cu<sub>2</sub>S и Ag<sub>2</sub>S согласно реакциям (I) и (II):

$$\Delta_{\mathbf{f}} \mathbf{G}^{\circ}_{T}(\mathbf{Z}\mathbf{n}\mathbf{S}) = \Delta_{\mathbf{f}} \mathbf{G}^{\circ}_{T}(\mathbf{Z}\mathbf{n}\mathbf{O}) + \Delta_{\mathbf{f}} \mathbf{G}^{\circ}_{T}(\mathbf{C}\mathbf{u}_{2}\mathbf{S}) - \Delta_{\mathbf{r}} \mathbf{G}^{\circ}_{T}(\mathbf{I})$$

$$\tag{5}$$

$$\Delta_{f}G^{o}_{T}(ZnS) = \Delta_{f}G^{o}_{T}(ZnO) + \Delta_{f}G^{o}_{T}(Ag_{2}S) - \Delta_{r}G^{o}_{T}(II)$$
(6),

 $\Delta_{\rm f} G^{\rm o}_{\ T}({\rm ZnS})/{\rm kJ \cdot mol^{-1}(I)} = 0.0001 \cdot T^2 - 0.163 \cdot T - 136.67, \ {\rm R}^2 = 0.9987, \ (848.5 < T/{\rm K} < 1308.9), \\ \Delta_{\rm f} G^{\rm o}_{\ T}({\rm ZnS})/{\rm kJ \cdot mol^{-1}(II)} = 0.0001 \cdot T^2 - 0.137 \cdot T - 153.1, \ {\rm R}^2 = 0.9991, \ (782.4 < T/{\rm K} < 1052.6), \\ \Delta_{\rm f} G^{\rm o}_{\ T}({\rm ZnS})/{\rm kJ \cdot mol^{-1}(II)} = 0.0001 \cdot T^2 - 0.135 \cdot T - 151.76, \ {\rm R}^2 = 1, \ (1052.6 < T/{\rm K} < 1109.9).$ 

### Литература

1. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, 1989 (1885p.).

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-14.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