

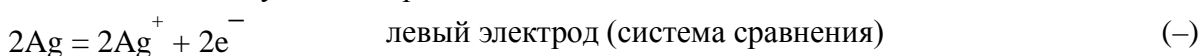
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАУМАННИТА (Ag₂Se) ЭДС-МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРА СОЛЕЙ В ГЛИЦЕРИНЕ

М. В. Воронин, Е. Г. Осадчий

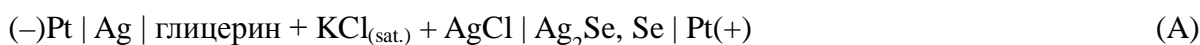
Институт Экспериментальной Минералогии РАН, г. Черноголовка, voronin@iet.ac.ru

Определению стандартных термодинамических свойств селенида серебра (науманнит) посвящены многочисленные измерения с использованием Ag⁺-проводящих (AgI, RbAg₄I₅) твердых электролитов [Osadchii, Echmaeva, 2007, с цитированной литературой]. В настоящее время можно считать, что свойства селенида серебра (Ag₂Se) надежно определены и пригодны для отработки методики ЭДС-измерений в глицериновых растворах солей.

Для реакции образования науманнита из элементов электрохимический процесс записывается следующим образом:



которая реализована в электрохимической ячейке:



в интервале температур 310–400 К и атмосферном давлении.

Температурная зависимость ЭДС ($E(\text{A})$, мВ) описывается линейным уравнением (2), что отвечает условию $\Delta_r C_p$ постоянно и равно нулю:

$$E(\text{A}), \text{ мВ} = 219.79 + 0.1177 \cdot T, \quad (310 < T/\text{K} < 400), \quad R^2 = 0.9856, \quad k = 32 \quad (2)$$

С использованием основных уравнений термодинамики [Kiukkola, Wagner, 1957] рассчитаны термодинамические свойства низкотемпературного науманнита при стандартных условиях (табл.).

Таблица

Сравнение значений стандартных термодинамических свойств науманнита

Соединение	$\Delta_f G^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	S° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	Ссылка
α -Ag ₂ Se	-49.47	149.99	-42.73	Osadchii, Echmaeva, 2007
α -Ag ₂ Se	-49.19	150.08	-42.41	новые данные

Полученные результаты свидетельствуют, что глицериновые растворы соли потенциалообразующего элемента насыщенные по KCl являются перспективными электролитами, которые применимы для изучения более широкого спектра систем.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (№№ 08-05-00564, № 08-05-00582) и программы № 7 ОНЗ РАН.

Литература

Kiukkola K., Wagner C. Measurements on galvanic cells involving solid electrolytes // Journal of the Electrochemical Society. 1957. V. 104. P. 379–386.

Osadchii E. G., Echmaeva E. A. The system Ag–Au–Se: Phase relations below 405 K and determination of standard thermodynamic properties of selenides by solid-state galvanic cell technique // American Mineralogist. 2007. V. 92. P. 640–647.