

СТАНДАРТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАВОНИТА (AgBi_3S_5), ОПРЕДЕЛЕННЫЕ ЭДС-МЕТОДОМ

М. В. Воронин, Е. Г. Осадчий

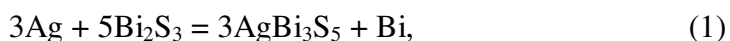
*Институт Экспериментальной Минералогии РАН, г. Черноголовка,
voronin@iem.ac.ru*

Сульфосоли серебра привлекают к себе пристальное внимание как возможный источник цветных металлов в комплексных рудных месторождениях. Для более глубокого понимания условий генезиса такого рода объектов необходимо знание термодинамических свойств минералов (фаз). В настоящее время имеющиеся термодинамические данные нельзя считать достаточно надежными, и они представляют собой разрозненную информацию. Поэтому целью данной работы является получение собственных экспериментальных данных для минералов системы Ag-Bi-S ЭДС-методом.

Данные по экспериментальным исследованиям фазовых отношений в системе Ag-Bi-S приводятся в [Craig, 1967]. На тройной фазовой диаграмме диагностированы два тройных соединения, лежащие на псевдобинарном сечении $\text{Ag}_2\text{S-Bi}_2\text{S}_3$. Оба тройные соединения известны как минералы. Минерал павонит (AgBi_3S_5) устойчив ниже температуры инконгруэнтного плавления 732 ± 4 °С и имеет моноклинную симметрию. Соединение AgBiS_2 имеет две модификации ниже температуры конгруэнтного плавления 801 ± 4 °С: высокотемпературная кубическая – минерал шапбахит и низкотемпературная гексагональная – минерал матильдит.

В системе Ag-Bi-S в твердофазной области могут быть изучены две электрохимические реакции с участием тройных фаз в равновесии с металлическим висмутом, реализованные в электрохимическом процессе с Ag^+ -проводящим твердым электролитом. Это полностью твердотельные гальванические ячейки с общим газовым пространством. В качестве системы электрода сравнения используется чистое серебро.

Для реакции с участием павонита (AgBi_3S_5) суммарный потенциалобразующий электрохимический процесс записывается следующим образом:



который реализуется в электрохимической ячейке:



где IE – инертный электрод (платина, графит и др.).

Образцы получены прямым синтезом, в виде смеси фаз, в ампулах из кварцевого стекла, из элементов, взятых в мольных соотношениях, попадающие в соответствующие треугольники на фазовой диаграмме.

Твердотельные гальванические ячейки были аналогичны таковым, детально описанным в [Osadchii, Rappo, 2004; Osadchii, Echmaeva, 2007]. Единственное отличие заключалось в использовании графита в качестве инертного электрода.

Измерения проводились с помощью универсальной многоканальной компьютерной системы [Жданов и др., 2005]. Опыты проводились методом «температурного титрования» [Osadchii, Rappo, 2004], т.е. ожиданием установления постоянного (равновесного) значения ЭДС при заданной температуре. Определение равновесных значений ЭДС проводились в режиме нагрева и охлаждения ячейки по методике, детально описанной в работе [Osadchii, Echmaeva, 2007]

Результаты измерений реакции (1) представлены в виде линейной зависимости ЭДС (E , мВ) от температуры при условии, что $\Delta_r C_p$ постоянно и равно нулю ($\Delta_r C_p = 0$):

$$E(A), \text{ мВ} = -23.65 + 0.3037 \cdot T, (305 < T/K < 402), R^2 = 0.9845, k = 29, \quad (2)$$

где k – количество экспериментальных точек, R^2 – коэффициент корреляции экспериментальных данных. Погрешности аппроксимации экспериментальных данных определены методом наименьших квадратов для доверительного интервала 2σ .

Энергия Гиббса, энтропия и энтальпия реакций вычислены с помощью основных уравнений термодинамики из температурных зависимостей ЭДС (E , мВ):

$$\Delta_r G \text{ (Дж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -n \cdot 10^{-3} \cdot F \cdot E;$$

$$\Delta_r S \text{ (Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = n \cdot 10^{-3} \cdot F \cdot (dE/dT);$$

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

где $n = 3$ – количество электронов в реакции (1) и $F = 96485.34$ Кл \cdot моль $^{-1}$ – константа Фарадея.

Расчет проводился с использованием вспомогательных данных для Ag, Bi, S и Bi_2S_3 из [Robie, Hemingway, 1995]. Результаты расчета стандартных термодинамических свойств павонита имеют следующие значения:

$$\Delta_f G^\circ(\text{AgBi}_3\text{S}_5, cr, 298.15\text{K}) = -227.12 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$S^\circ(\text{AgBi}_3\text{S}_5, cr, 298.15\text{K}) = 386.67 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{AgBi}_3\text{S}_5, cr, 298.15\text{K}) = -223.05 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Уравнение температурной зависимости энергии Гиббса для павонита, удобное для применения в геохимических расчетах, имеет следующий вид $\Delta_r G_T$ (кДж \cdot моль $^{-1}$) = $-223051 - 13.65 \cdot T$ в температурном интервале 305–402 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-05-01217, а также № 10-05-00328 и программы № 2 ОНЗ РАН.

Литература

Жданов Н. Н., Осадчий Е. Г., Зотов А. В. Универсальная измерительная система для электрохимических измерений в гидротермальных и конденсированных средах // Сборник материалов XV Российского Совещания по Экспериментальной Минералогии. Сыктывкар: Изд-во «Геопринт». 2005. С. 166-168.

Craig J. R. Phase relations and mineral assemblages in the Ag–Bi–Pb–S system // Mineralium Deposita. 1967. V. 1. P. 278–306.

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.

Osadchii E. G., Rappo O. A. Determination of standard thermodynamic properties of sulfides in the Ag–Au–S system by means of a solid-state galvanic cell // American Mineralogist. 2004. V. 89. P. 1405–1410.

Robie R. A., Hemingway B. S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at high temperatures. U. S. Geol. Survey Bull. 1995. 2131.