

Термодинамические свойства твердого раствора Ag_x-Au_{1-x} при 298К - 673К и давлении 1 атм

Е. Г. Осадчий¹, Я. И. Корепанов¹, К. А. Ионов²

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

²Международный университет природы, общества и человека «Дубна»

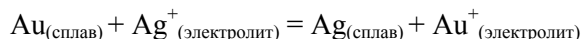
euo@iem.ac.ru, факс: 8 (496) 524 9687, тел.: 8 (496) 524 4425

Ключевые слова: Электрум, ЭДС-метод, активность.

Ссылка: Осадчий, Е. Г., Я. И. Корепанов, К. А. Ионов (2011), Термодинамические свойства твердого раствора Ag_x-Au_{1-x} при 298К - 673К и давлении 1 атм, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6075, doi:10.2205/2011NZ000205.

Наиболее значимой работой по термодинамике золото – серебряного твердого раствора является статья [White, et al., 1957] с цитируемой в ней литературой. Эта замечательная работа не потеряла своего значения и в настоящее время. Предложенная авторами интерпретация разрозненных и часто противоречивых литературных данных в совокупности с собственными экспериментальными данными по энтальпии образования сплавов в рамках модели квазирегулярного твердого раствора оказалась весьма убедительной. Полученные уравнения хорошо описывают раствор в твердом состоянии от 273 К до температур плавления и далее в жидком состоянии. Однако разброс использованных литературных данных настолько велик, что абсолютные значения выбранных величин термодинамических функций в статье [White, et al., 1957] можно считать талантливо предсказанными.

Целью данной работы является поиск экспериментального метода, позволяющего получить данные об активности в сплавах Ag–Au. Следует отметить, что йод, содержащийся в наиболее распространенном электролите (AgI , $RbAg_4I_5$), используемым для ЭДС измерений, реагирует с золотом сплава, что приводит к невозможности интерпретации результатов, так как происходит обменная реакция:



которую описал [White, et al., 1957] также наблюдаемая в наших экспериментах с йод содержащими твердыми электролитами. При использовании $AgCl$ твердого электролита такого рода обменной реакции не происходит.

Активности серебра для пяти составов Ag_x-Au_{1-x} твердого раствора $Ag_{0.1}Au_{0.9}$, $Ag_{0.3}Au_{0.7}$, $Ag_{0.5}Au_{0.5}$, $Ag_{0.7}Au_{0.3}$, $Ag_{0.9}Au_{0.1}$ определены методом твердотельной гальванической ячейки в температурном диапазоне 298–673К и атмосферном давлении аргона. В экспериментах по синтезу использовались золотая (99.9%) и серебряная (99.9%) фольга. Сплавы нужного состава были получены путем плавления смеси маленьких кусочков золотой и серебряной фольги ($\sim 1\text{мм}^2$) в вакуумированной ампуле в пламени газовой горелки.

На рис.1. приведена схема используемой гальванической ячейки. Серебряный электрод (электрод сравнения) был изготовлен из серебряного стержня 3–4 мм в длину и 6 мм в диаметре. Таблетка твердого электролита вырезалась из блока $AgCl$, полученного методом зонной плавки. Элементы ячейки (рис.1.) помещались в виде столбика держатель ячейки (6.5 мм внутренний диаметр) и поджимались пружиной для улучшения контакта. Наконец, держатель ячейки помещался в контейнер из кварцевого стекла с патрубками для ввода и вывода газа. Измерения производились в токе сухого аргона (скорость потока 0.5–1 см³/мин). Конструкция установки и методика проведения эксперимента подробно описаны в статье [Osadchi, Rappo, 2004].

Измерения производились методом температурного титрования с шагом 50 К. Достижение равновесного значения ЭДС занимало от 10 часов до 10 суток для различных температур и составов. Равновесие считалось достигнутым, когда значения ЭДС оставались неизменными в пределах ± 0.003 В в течение нескольких часов.

Температурные зависимости ЭДС определены в обратимой гальванической цепи



с $AgCl$ в качестве твердого электролита.

Активность серебра в сплаве определяется как:

$$\lg(a_{Ag}) = -nFE/RT \ln(10)$$

ОСАДЧИЙ И ДР.: ТВЕРДЫЙ РАСТВОР Ag_x-Au_{1-x}

где $n = 1$ – количество электронов участвующих в реакции, F – постоянная фарадея, E – ЭДС в вольтах, R – универсальная газовая постоянная, T – температура в кельвинах.

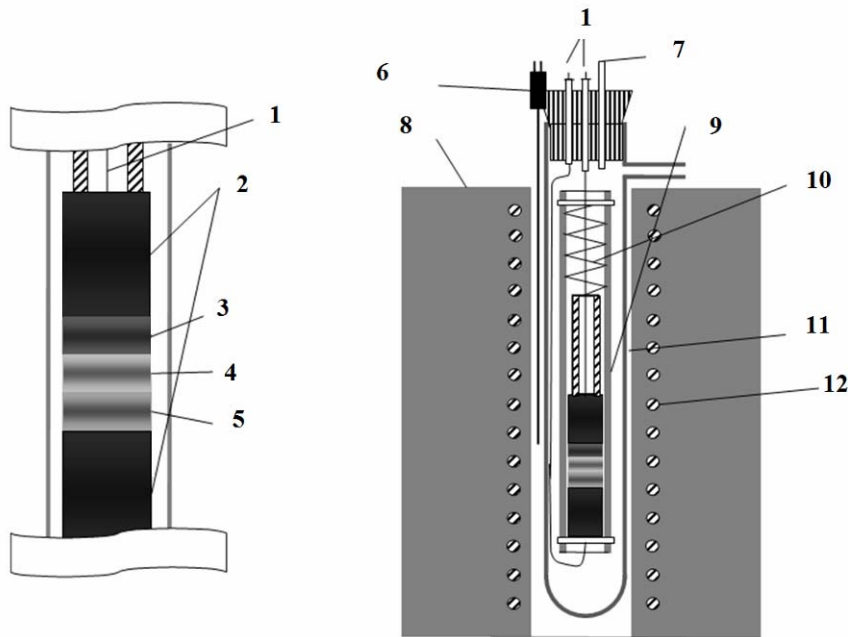


Рис.1. Схема твердотельной гальванической ячейки. (1 – Au-проволока, 2 – графит, 3 – система образца, 4 – твердый электролит ($AgCl$), 5 – система сравнения, 6 – термопара, 7 – ввод газа, 8 – печь накаливания, 9 – фиксатор ячейки, 10 – пружина, 11 – тело ячейки, 12 – нагревательный элемент)

Полученные данные хорошо описываются линейными уравнениями $E = a + b(x)*T$, что позволило уточнить модель [White, et al., 1957].

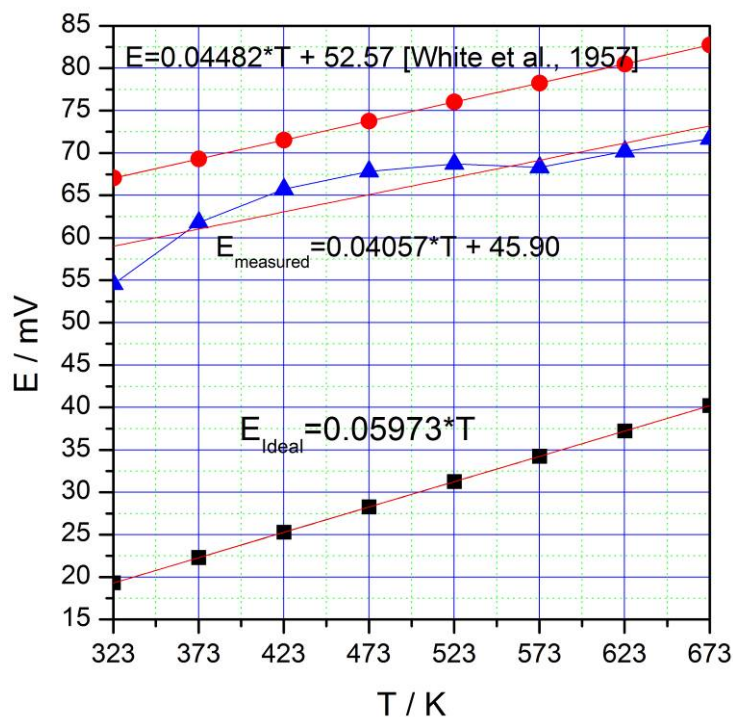


Рис.2. Сравнение значений ЭДС для состава $Ag_{0.5}Au_{0.5}$, по экспериментальным данным, данным [White, et al., 1957] и для идеального твердого раствора

Результаты наших измерений (рис.2) показывают систематическое отклонение величин ЭДС в сторону уменьшения по сравнению с таковыми, рассчитанными по модели [White, et al., 1957] для всех составов.

Результаты эксперимента описаны в рамках модели квазирегулярного твердого раствора, заимствованной из работы [White, et al., 1957]. Термодинамические активности компонентов как функции состава (x – мольная доля серебра) и абсолютной температуры описываются уравнениями:

$$a_{Ag} = x \cdot \exp[-(2190 - 430(1-x) - 0.873T) \cdot (1-x)^2 / T] \quad (1)$$

$$a_{Au} = (1-x) \cdot \exp[-(1960 - 430x - 0.873T) \cdot x^2 / T] \quad (2)$$

Изначальная модель [White, et al., 1957] в принятых нами формульных выражениях выглядит следующим образом:

$$a_{Ag} = x \cdot \exp[-(2840 - 810(1-x) - 0.691T) \cdot (1-x)^2 / T]$$

$$a_{Au} = (1-x) \cdot \exp[-(2440 - 810x - 0.691T) \cdot x^2 / T]$$

Указанные уравнения (1) и (2) применимы в температурном диапазоне 273–773К.

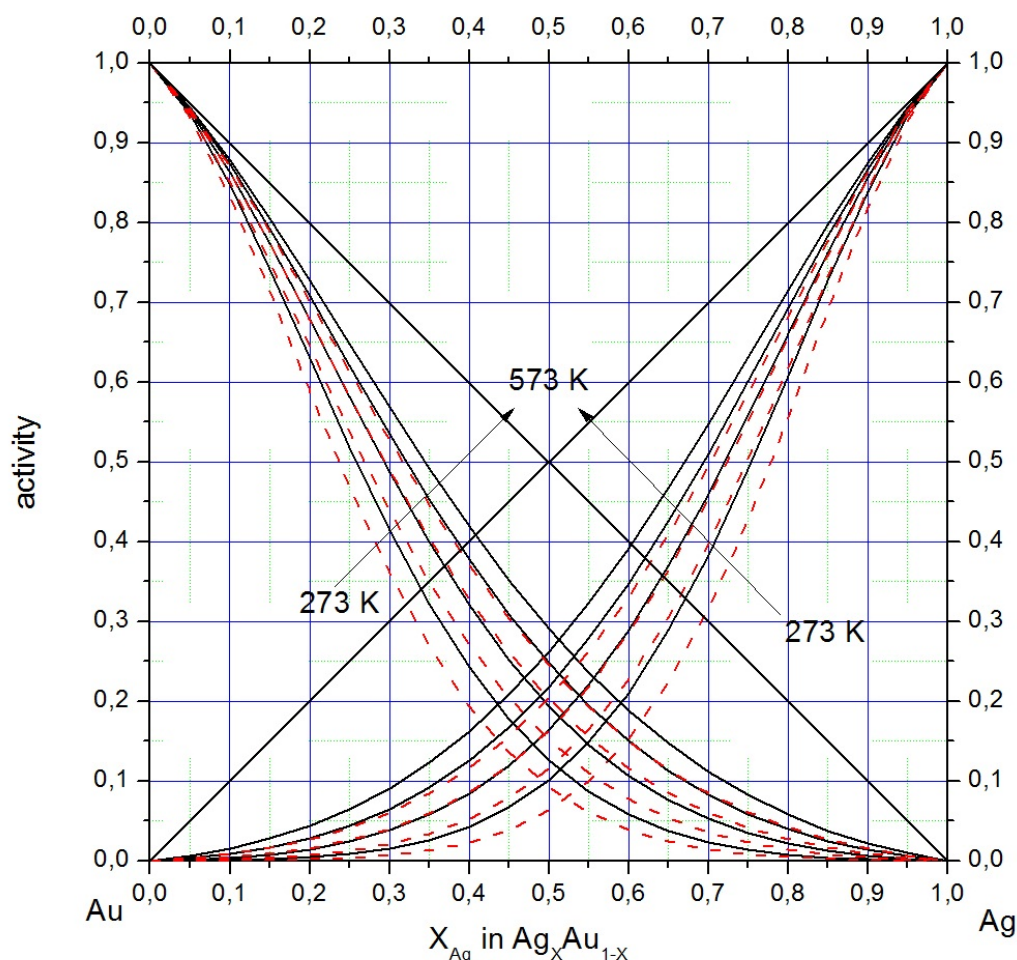


Рис.3. Изотермы активности серебра и золота в сплаве (пунктиром обозначены данные [White, et al., 1957], сплошными экспериментальные данные)

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант №№ 10-05-00328) и программы № 2 ОНЗ РАН.

Литература

White, J. L., R. L. Orr and R. Hultgren (1957), The thermodynamic properties of silver-gold alloys: *Acta Metallurgica*, v. 5, pp. 747–760.

Osadchii, E. G. and O. A. Rappo (2004), Determination of Standard Thermodynamic Properties of Sulfides in the Ag–Fe–S System by Means of a Solid-State Galvanic Cell. *Am. Mineral.*, v. 89, pp. 1405–1410.