

冶炼工艺

Sn、SnS、Cu、Cu₂S 分解、挥发及相互反应的热力学分析与讨论

张 博^{1,2,3,5}, 刘大春^{2,3}, 熊 恒^{2,3}, 周正恩⁴, 邓 勇^{2,3}, 杨 斌^{2,3},
李 玲^{2,3}, 徐宝强^{2,3}

(1. 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093;

2. 昆明理工大学 真空冶金国家工程实验室, 云南 昆明 650093;

3. 云南省有色金属真空冶金重点实验室, 云南 昆明 650093;

4. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083; 5. 北京安泰科信息股份有限公司, 北京 100083)

[摘 要] 本文采用经典热力学计算方法计算了不同条件下 Sn、SnS、Cu、Cu₂S 分解、挥发及其相互反应 ΔG - T 关系, 以及锡的饱和蒸气压等数据, 通过对数据的分析与讨论, 探讨 Sn、SnS、Cu、Cu₂S 发生分解、挥发及相互反应的理论实验条件; SnS(s, l) 分解的温度与压强呈负相关性, SnS(s, l) 在标准状态下的分解反应不会发生, SnS(g) 的分解反应不可能发生; Cu₂S(s, l) 分解的温度与压强呈负相关性; 标准状态下, 当温度大于 690 K (约 417 °C) 时, SnS 与 Cu 即可发生反应; 真空条件下, Cu₂S 和 Sn 很容易发生反应。

[关键词] 经典热力学; 相图分析; 热力学状态参数; 分解反应; 分解温度; 挥发; 饱和蒸气压

[中图分类号] TF801⁺.1; TF81 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)06-0016-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.06.004

标准吉布斯自由能 $\Delta_r G^\theta$ 和吉布斯自由能 $\Delta_r G$ 是确定反应过程进行方向的主要热力学量^[1]。通过标准吉布斯自由能 $\Delta_r G^\theta$ 和吉布斯自由能 $\Delta_r G$ 的计算结果, 不仅可以预测材料制备和冶金过程中反应的基本规律, 还可作为相关工艺的理论基础。饱和蒸气压是纯物质的特性, 可用来作为纯物质挥发性判断的依据^[2]。本文采用经典热力学计算了不同条件下 Sn、SnS、Cu、Cu₂S 分解、挥发及相互反应 ΔG - T 关系, 以及锡的饱和蒸气压等数。

[收稿日期] 2021-07-16 [修订日期] 2021-09-04

[录用日期] 2021-09-06 [出版日期] 2021-12-28

[作者简介] 张博(1993—), 男, 山西大同人, 硕士, 从事有色金属行业产业研究咨询方面的工作。

[基金项目] 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室自主课题研究课题(CNMRCUTS1701); 国家自然科学基金项目(51874156); 国家自然科学基金项目(51964033)

[引用格式] 张博, 刘大春, 熊恒, 等. Sn、SnS、Cu、Cu₂S 分解、挥发及相互反应的热力学分析与讨论[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(6): 16-21.

1 理论基础

1.1 吉布斯自由能

吉布斯自由能在冶金过程中有重要的地位。在冶金和材料热力学分析中, 标准吉布斯自由能的计算是主要的指标。它是判断和控制相关反应在一定条件下发生的趋势、方向以及达到平衡的重要参数^[3-6]。一般用范特霍夫化学反应等温方程式, 计算推导实际条件下反应的吉布斯自由能变化 $\Delta_r G$, 可以判断反应过程进行的方向, 计算公式见式(1)~(3)。

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\theta + RT \ln Q \quad (1)$$

$$\Delta_r G^\theta = -RT \ln K^\theta \quad (2)$$

$$\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T \Delta_r S^\theta \quad (3)$$

式中: K^θ 为标准平衡常数; $\Delta_r G^\theta$ 为标准状态下的吉布斯自由能变化; Q 为实际条件下反应前后物质的

压力或浓度(活度)之比; $\Delta_r G$ 为实际条件下的吉布斯自由能变化。

当 $\Delta_r G$ 为负值且其数值越大时,反应向指定方向进行的可能性就越大。 $\Delta_r G^\theta$ 负值越大,表明生成的化合物越稳定,也表示在标准状态下反应自发进行的可能性越高。由 $\Delta_r G^\theta$ 可以求出标准平衡常数 K^θ ,从而知道反应进行的程度^[3,7]。

对于一个化学反应,判断该反应是否达到平衡,是通过反应物之间的相关关系确认^[2-3]。若参与反应的物质中有任何两个物质不能共存时,则该反应未能达到平衡。判断化学反应是否达到热力学平衡,可采用以下方法:①相图分析;②热力学参数状态图分析;③热力学计算 $\Delta_r G^\theta$ 进行判断。

1.2 纯物质饱和蒸气压

纯物质在一定的温度和压强下有固定的蒸气压和分子结构,用克劳修斯-克莱普方程表示,见式(4)。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_g - V_l)}$$

(4)

在某一温度下,金属的饱和蒸气压越大,其越容易挥发,纯物质的温度与饱和蒸气压的关系式如式(5)所示。

$$\lg p = AT^{-1} + B\lg T + CT + D$$

式中 $A、B、C、D$ 均为常数^[8]。

2 结果与讨论

采用经典热力学方法,计算出各体系的 $\Delta G-T$ 关系,计算结果如表 1~9 所示。通过查阅数据,获得 Sn 的 $A、B、C、D$ 值,得到 Sn 的饱和蒸气压 $P-T$ 关系式。

2.1 SnS 分解与挥发的热力学分析与讨论

由表 1 绘制 SnS(s,l) 分解热力学平衡图,结果如图 1 所示,在图中可以直观看到参与反应各物质的稳定区域及稳定条件。

表 1 SnS(s,l)分解反应 $\Delta G-T$ 关系

方程式	$\Delta G-T$ 关系式	温度/K
$2\text{SnS(s)} = 2\text{Sn(s)} + \text{S}_2(\text{g})$	$344.574\,9 - 0.173\,8T$	298 ~ 505
	$355.155\,8 - 0.194\,9T$	505 ~ 800
$2\text{SnS(s)} = 2\text{Sn(l)} + \text{S}_2(\text{g})$	$350.218\,7 - 0.188\,5T$	800 ~ 875
	$345.178\,7 - 0.182\,9T$	875 ~ 1 154
$2\text{SnS(l)} = 2\text{Sn(l)} + \text{S}_2(\text{g})$	$269.893\,0 - 0.118\,0T$	1 154 ~ 1 483

直线上方区域内,任一温度下,实际硫压高于平衡线上相同温度时的平衡硫分压,故平衡线上方区域为 SnS 的稳定区,下方为 Sn 的稳定区。图中绘出两个相变点,1 154 K 时 SnS 的熔点和 505 K 时 Sn 的熔点,以及 $\text{SnS(s)}、\text{SnS(l)}、\text{Sn(s)}、\text{Sn(l)}$ 的稳定区。由图 1 可判断各物质稳定存在的条件,如:505 K 时,若 SnS(s) 发生分解,则有 $\lg(P_{\text{S}_2}/P_\theta) < 1.02 \times 10^{-26}$,即硫分压小于 1.02×10^{-27} MPa (1.021×10^{-21} Pa);1 154 K 时,若 SnS(l) 发生分解,需要压力小于 1.02×10^{-7} MPa (0.102 1 Pa)。

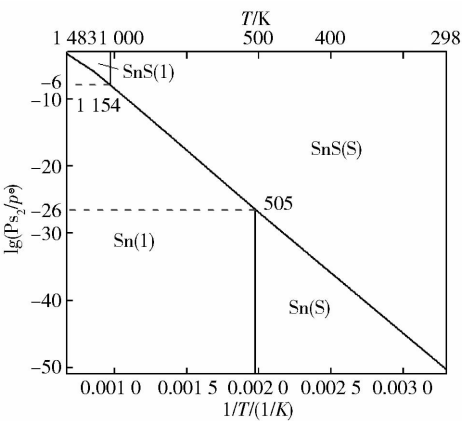


图 1 Sn-S 系平衡图

由图 1 可见, SnS(s,l) 分解的温度与压强呈负相关性。随着压强的增大, SnS(s,l) 发生分解所需要的温度也越低,当 SnS(s,l) 在 1 154 K 发生分解,此时需要的压强为 0.102 1 Pa,远远小于标准大气压,故认为 SnS(s,l) 在标准状态下的分解反应不会发生。

表 2 SnS(g)分解反应 $\Delta G-T$ 关系

方程式	$\Delta G-T$ 关系式	温度/K
$2\text{SnS(g)} = 2\text{Sn(s)} + \text{S}_2(\text{g})$	$-79.890\,5 + 0.148\,8T$	298 ~ 505
	$-60.268\,3 + 0.110\,0T$	505 ~ 800
$2\text{SnS(g)} = 2\text{Sn(l)} + \text{S}_2(\text{g})$	$-51.816\,3 + 0.099\,8T$	800 ~ 2 000

由表 2 绘制气态 SnS 分解反应热力学平衡图,结果如图 2 所示。

根据图 2 及等温方程可以判断各物质存在的稳定区域,标准状态下,SnS 的沸点是 1 503 K。由图 2 可以看出:当温度 $T > 1\,503$ K 时,SnS 为气态,此时气态的 SnS 若发生分解反应,其平衡常数小于 1 (平衡常数大于 1,反应才会发生),故气态 SnS 的分解反应不可能发生。

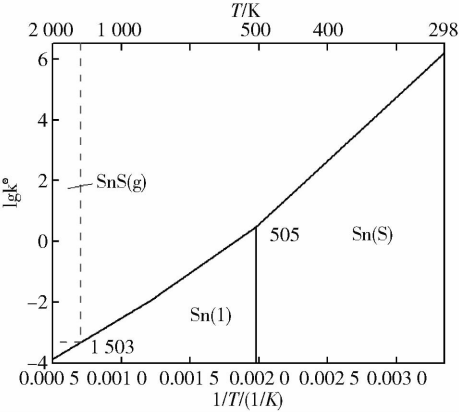


图2 气态 SnS 分解反应平衡图

由表3 绘制得 SnS(s,l)挥发热力学平衡图,结果如图3 所示。

表3 SnS(s,l)挥发反应 ΔG-T 关系

方程式	ΔG-T 关系式	温度/K
$\text{SnS(s)} = \text{SnS(g)}$	$209.5975 - 0.1549T$	298 ~ 875
$\text{SnS(s)} = \text{SnS(g)}$	$199.1715 - 0.1422T$	875 ~ 1154
$\text{SnS(l)} = \text{SnS(g)}$	$158.5158 - 0.1070T$	1154 ~ 1483

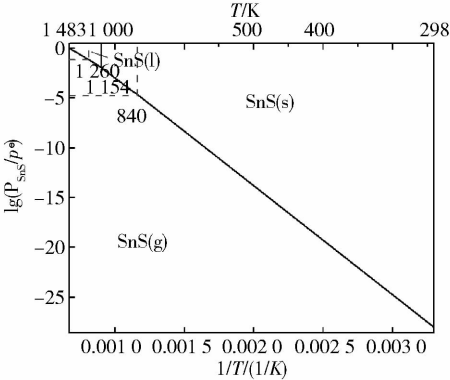


图3 SnS 挥发热力学平衡图

平衡线下方区域为 SnS(g) 的稳定区,上方为 SnS(l)、SnS(s) 的稳定区。图中绘出一个相变点,1154 K 时 SnS 的熔点。由图3 可判断各物质稳定存在的条件,如:当 $T = 1260\text{ K}$ 时,若 SnS 挥发,需要 $\lg(P_{\text{S}_2}/P_\theta) < 1.02 \times 10^{-1}$,即压力小于 $1.02 \times 10^{-2}\text{ MPa}$ ($1.02 \times 10^4\text{ Pa}$);当 $T = 840\text{ K}$ 时,若 SnS 挥发,需要 $\lg(P_{\text{S}_2}/P_\theta) < 1.02 \times 10^{-5}$,即压力小于 $1.02 \times 10^{-6}\text{ MPa}$ (1.02 Pa)。

由图3 可见,SnS(s,l)挥发的温度与压强呈负相关性。随着压强的增大,SnS(s,l)挥发所需要的温度

也越低,当压强为 1.02 Pa ,SnS(s,l)在 840 K 时会挥发,当压强为 $1.02 \times 10^4\text{ Pa}$,SnS(s,l)在 1260 K 时会挥发,故认为 SnS(s,l)在真空条件下的挥发容易。

2.2 Cu₂S 分解与挥发的热力学分析与讨论

由表4 绘制 Cu₂S(s,l) 分解反应热力学平衡图,结果如图4 所示。

表4 Cu₂S(s,l) 分解反应 ΔG-T 关系

方程式	ΔG-T 关系式	温度/K
	$286.4774 - 0.1448T$	298 ~ 376
$2\text{Cu}_2\text{S(s)} = 4\text{Cu(s)} + \text{S}_2(\text{g})$	$271.1256 - 0.0755T$	376 ~ 623
	$254.9968 - 0.0505T$	623 ~ 1357
$2\text{Cu}_2\text{S(s)} = 4\text{Cu(l)} + \text{S}_2(\text{g})$	$300.9012 - 0.0837T$	1357 ~ 1403
$2\text{Cu}_2\text{S(l)} = 4\text{Cu(l)} + \text{S}_2(\text{g})$	$274.6209 - 0.0651T$	1403 ~ 2000

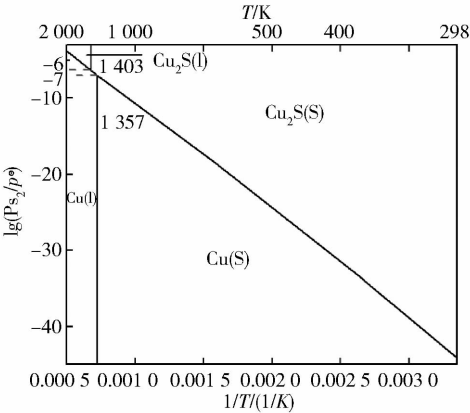


图4 Cu-S 系平衡图

平衡线上方区域为 Cu₂S 的稳定区,下方为 Cu 的稳定区。图中绘出两个相变点,1357 K 时 Cu 的熔点和 1403 K 时 Cu₂S 的熔点,及 Cu₂S(s)、Cu₂S(l)、Cu(s)、Cu(l)的稳定区。由图4 可判断各物质稳定存在的条件,如:1403 K 时,若 Cu₂S(l) 发生分解, $\lg(P_{\text{S}_2}/P_\theta) < 1.02 \times 10^{-6}$,即 S 分压小于 $1.02 \times 10^{-7}\text{ MPa}$ (0.102 Pa);1357 K 时,Cu₂S(s) 发生分解需要压力小于 $1.02 \times 10^{-8}\text{ MPa}$ ($1.02 \times 10^{-2}\text{ Pa}$)。

由图4 可见,Cu₂S(s,l)分解的温度与压强呈负相关性。随着压强的增大,Cu₂S(s,l)发生分解所需要的温度也越低,当 Cu₂S(s,l)在 1357 K 发生分解,此时需要的压强为 0.0102 Pa ,远远小于标准大气压,故认为 Cu₂S(s,l)在标准状态下的分解反应不会发生。

由表5 绘制 Cu₂S 挥发热力学平衡图,结果如图5 所示。

表 5 Cu₂S(s,l)挥发反应 ΔG-T 关系

方程式	ΔG-T 关系式	温度/K
Cu ₂ S(s) = Cu ₂ S(g)	443.505 6 - 0.138 5T	298 ~ 1 403
Cu ₂ S(l) = Cu ₂ S(g)	402.024 3 - 0.107 3T	1 403 ~ 2 000

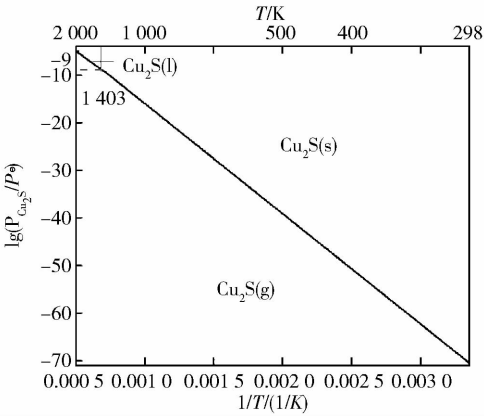


图 5 Cu₂S 挥发热力学平衡图

平衡线下方区域为 Cu₂S(g) 的稳定区,上方为 Cu₂S(s)、Cu₂S(l) 的稳定区。图中绘出一个相变点,1 403 K 时 Cu₂S 的熔点。由图 5 可判断各物质稳定存在的条件,如:当 $T = 1\,403\text{ K}$ 时,若 Cu₂S 挥发,需要 $\lg(\text{PCu}_2\text{S}/P_\theta) < 1.02 \times 10^{-9}$,即压力小于 $1.02 \times 10^{-10}\text{ MPa}$ ($1.02 \times 10^{-4}\text{ Pa}$)。

由图 5 可见,Cu₂S(s,l)挥发的温度与压强呈负相关性。随着压强的增大,Cu₂S(s,l)挥发所需要的温度也越低,当压强为 $1.02 \times 10^{-4}\text{ Pa}$,Cu₂S(s,l)在 1 403 K 时会挥发,其压强远远小于标准大气压,故认为 Cu₂S(s,l)在标准状态下的挥发不发生。

2.3 Cu、Sn 挥发的热力学分析与讨论

2.3.1 Cu 挥发的热力学分析与讨论

由表 6 绘制 Cu(s,l)挥发的热力学平衡图,如图 6 所示。

表 6 Cu(s,l)挥发反应 ΔG-T 关系

方程式	ΔG-T 关系式	温度/K
Cu(s) = Cu(g)	335.610 3 - 0.128 0T	298 ~ 1 357
Cu(l) = Cu(g)	310.301 6 - 0.109 4T	1 357 ~ 2 483

平衡线下方区域为 Cu(g) 的稳定区,上方为 Cu(s)、Cu(l) 的稳定区。图中绘出一个相变点,1 357 K 时 Cu 的熔点。由图 6 即可判断各物质稳定存在的条件。如:当 $T = 1\,357\text{ K}$ 时,若气态 Cu 存

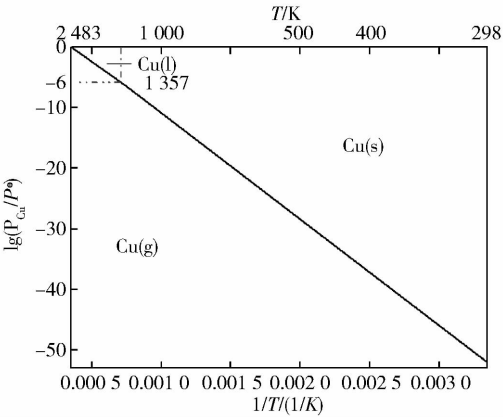


图 6 Cu 挥发的热力学平衡图

在,需要 $\lg(\text{PCu}/P_\theta) < 1.02 \times 10^{-6}$,即压力小于 $1.02 \times 10^{-7}\text{ MPa}$ (0.102 Pa)。

由图 6 可见,Cu(s,l)挥发的温度与压强呈负相关性。随着压强的增大,Cu(s,l)挥发所需要的温度也越低,当压强为 0.102 Pa 时,Cu(s,l)在 1 357 K 会挥发,故认为 Cu(s,l)在标准状态下的挥发不会发生。

2.3.2 Sn 挥发的热力学分析与讨论

由表 7 绘制 Sn 的 P-T 图,结果如图 7 所示。

表 7 Sn 饱和蒸汽压(P-T 关系)

金属	方程式	温度/K
Sn	$\text{Lg}P = -15\,500T^{-1} + 10.35$	505 ~ 2 896

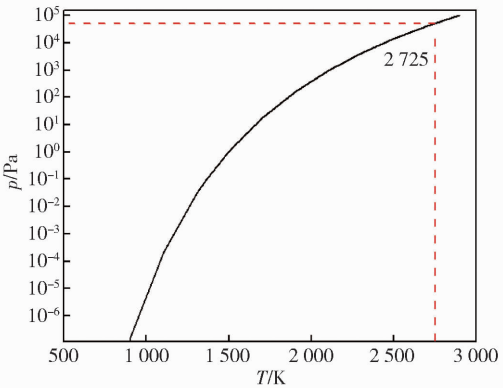


图 7 Sn 的 P-T 图

图 7 是 Sn 的饱和蒸汽压曲线。由图 7 中可以得到:在 $T = 2\,725\text{ K}$ 时,Sn 的饱和蒸汽压小于标准大气压。Sn 的饱和蒸汽压与温度成正相关性,随着温度降低,Sn 的饱和蒸汽压也随之降低。因此在 Sn 标准状态下很难挥发。

2.4 SnS、Cu、Sn 与 Cu₂S 交互反应的热力学分析与讨论

2.4.1 SnS 与 Cu 反应的热力学分析与讨论

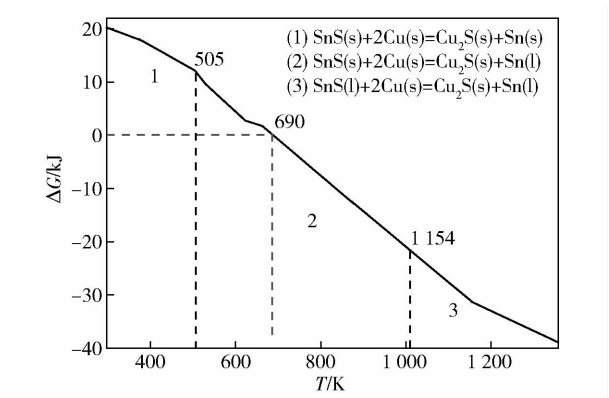
由表 8 绘制 SnS 与 Cu 反应的热力学 ΔG-T 图，

结果如图 8 所示。

图 8 是 SnS 与 Cu 标准状态下反应的热力学 ΔG-T 图,纵坐标是 ΔG 值,横坐标是温度,505 K、1 154 K 分别是 Sn、SnS 的熔点。由图 8 可以得出:标准状态

表 8 SnS 与 Cu 反应的 ΔG-T 关系

编号	方程式	ΔG-T 关系式	温度/K
1	SnS(s) + 2Cu(s) = Cu ₂ S(s) + Sn(s)	29.129 9 - 0.029 8T	298 ~ 376
	SnS(s) + 2Cu(s) = Cu ₂ S(s) + Sn(s)	34.980 1 - 0.045 2T	376 ~ 505
2	SnS(s) + 2Cu(s) = Cu ₂ S(s) + Sn(l)	48.692 2 - 0.073 7T	505 ~ 623
	SnS(s) + 2Cu(s) = Cu ₂ S(s) + Sn(l)	46.767 6 - 0.067 9T	623 ~ 800
	SnS(s) + 2Cu(s) = Cu ₂ S(s) + Sn(l)	46.520 8 - 0.067 6T	800 ~ 875
	SnS(s) + 2Cu(s) = Cu ₂ S(s) + Sn(l)	45.784 5 - 0.066 7T	875 ~ 1 154
3	SnS(l) + 2Cu(s) = Cu ₂ S(s) + Sn(l)	11.886 0 - 0.037 4T	1 154 ~ 1 357



下,SnS 和 Cu 发生反应的吉布斯自由能随着温度的升高,ΔG 值逐渐减小;在 T = 690 K 时,ΔG = 0, T > 690 K 时,ΔG 恒小于零。因此,标准状态下,SnS 与 Cu 发生反应时的温度大于 690 K(约 417 ℃)。

2.4.2 Sn 与 Cu₂S 反应的热力学分析与讨论

由表 9 计算结果绘制了 Sn 与 Cu₂S 反应的热力学 ΔG-T 图,结果如图 9 所示。

由图 9 可以得出:Sn 与 Cu₂S 反应的热力学 ΔG 值随着温度 T 值的升高而降低,且在不同的压强、同一温度下,ΔG 值的变化明显。说明真空条件下 Cu₂S 和 Sn 的反应容易发生,而且随着压强的减小,

图 8 SnS 与 Cu 反应的 ΔG 与温度 T 的关系

表 9 Sn 与 Cu₂S 反应的 ΔG-T 关系

方程式	ΔG-T 关系式	温度/K
Cu ₂ S(s) + Sn(s) = SnS(g) + 2Cu(s)	183.934 4 - 0.134 0T	273 ~ 376
Cu ₂ S(s) + Sn(s) = SnS(g) + 2Cu(s)	176.382 8 - 0.114 2T	376 ~ 505
Cu ₂ S(s) + Sn(l) = SnS(g) + 2Cu(s)	162.952 8 - 0.087 1T	505 ~ 623
Cu ₂ S(s) + Sn(l) = SnS(g) + 2Cu(s)	159.385 2 - 0.082 5T	623 ~ 800
Cu ₂ S(s) + Sn(l) = SnS(g) + 2Cu(s)	152.440 6 - 0.074 3T	800 ~ 1 357

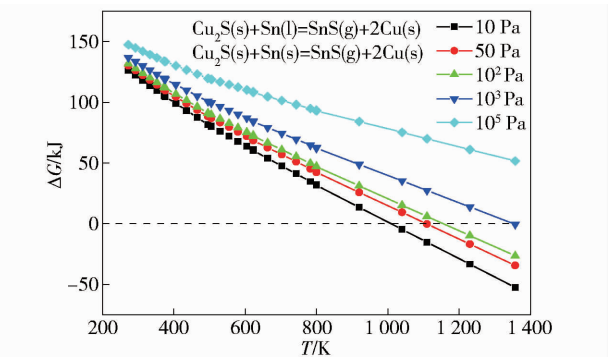


图 9 Sn 与 Cu₂S 反应的 ΔG 与温度 T 的关系

所需的反应温度也随之降低。

3 结论

本文通过对 Sn、SnS、Cu、Cu₂S 分解、挥发反应及相互反应 ΔG-T 关系的热力学计算,及 Sn 的饱和蒸气压的分析与讨论,得到以下结论。

1) SnS(s,l) 分解的温度与压强呈负相关性。随着压强的增大,SnS(s,l) 发生分解所需要的温度也越低,当 SnS(s,l) 在 1 154 K 发生分解,此时需要的

压强为 0.102 1 Pa, 远远小于标准大气压, 故 SnS(s,l) 在标准状态下的分解反应不会发生; SnS(g) 的分解反应不可能发生; 当压强为 1.02 Pa 时, SnS(s,l) 在 840 K 会挥发, 当压强为 1.02×10^4 Pa 时, SnS(s,l) 在 1 260 K 会挥发, 故 SnS(s,l) 在真空条件下的挥发容易。即 SnS 在真空条件下有较强的挥发性。

2) Cu₂S(s,l) 分解的温度与压强呈负相关性。随着压强的增大, Cu₂S(s,l) 发生分解所需要的温度也越低, 当 Cu₂S(s,l) 在 1 357 K 发生分解, 此时需要的压强为 0.010 2 Pa, 远远小于标准大气压, 故认为 Cu₂S(s,l) 在标准状态下的分解反应不会发生; Cu₂S(s,l) 挥发的温度与压强呈负相关性, 随着压强的增大, Cu₂S(s,l) 挥发所需要的温度也越低, 当压强为 1.02×10^{-4} Pa, Cu₂S(s,l) 在 1 403 K 时会挥发, 其压强远远小于标准大气压, 故认为 Cu₂S(s,l) 在标准状态下的挥发不发生。

3) 标准状态下, 当温度大于 690 K (约 417 °C) 时, SnS 与 Cu 即可发生反应; 真空条件下, Cu₂S 和

Sn 的反应很容易发生 (如 20 Pa, 777 °C 时); 随着压强的减小, 硫化亚铜和 Sn 发生反应所需温度随之降低。

[参考文献]

- [1] 翟秀静. 重金属冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011.
- [2] 黄位森. 锡[M] 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [3] 毛村, 刘立斌, 章立钢. Bi-Te 二元体系的热力学优化[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2017, 22(5): 602-607.
- [4] Najafpour M M, Amorphous manganese oxide-coated montmorillonite as an efficient catalyst for water oxidation[J]. New Journal of Chemistry, 2012, 36(12): 2514-2519.
- [5] Hamma H, Rasmussen S B, Rogez J, et al. Conductivity, calorimetry and phase diagram of the NaHSO₄-KHSO₄ system[J]. Thermochimica Acta, 2006, 440(2): 200-204.
- [6] KHAN M N, TLILI I. Innovative thermodynamic parametric investigation of gas and steam bottoming cycles with heat exchanger and heat recovery steam generator: energy and exergy analysis[J]. Energy Reports, 2018, 4(11): 497-506.
- [7] BRACCO S, SIRI S. Exergetic optimization of single level combined gas-steam power plants considering different objective functions[J]. Energy, 2010, 35(12): 5365-5373.
- [8] 许志宏. 无机热化学数据库[M]. 北京: 科学出版社, 1987.

Thermodynamic analysis and discussion on decomposition, volatilization and interaction of Sn, SnS, Cu, Cu₂S

ZHANG Bo, LIU Da-chun, XIONG Heng, ZHOU Zheng-en, DENG Yong, YANG Bin, LI Ling, XU Bao-qiang

Abstract: In this paper, the decomposition and volatilization of Sn, SnS, Cu, Cu₂S and their mutual reaction ΔG -T under different conditions are calculated by using tclassical thermodynamic calculation method, as well as the stats such as saturated vapor pressure of tin. The theoretical experimental conditions of decomposition, volatilization and mutual reaction of Sn, SnS, Cu and Cu₂S are studied through data analysis and discussion as following: the decomposition temperature and pressure of SnS(s, l) are negatively correlated, and the decomposition reaction of SnS(s, l) does not occur in the standard conditions, and the decomposition reaction of SnS(g) is impossible; the decomposition temperature of Cu₂S(s, l) is negatively correlated with the pressure; In standard conditions, when the temperature is higher than 690 K (about 417 °C), SnS reacts with Cu; In vacuum, Cu₂S and Sn react easily.

Key words: classical thermodynamics; phase diagram analysis; thermodynamic state parameters; decomposition reaction; decomposition temperature; volatilization; saturated vapor pressure