

تحديد المجال الحراري المناسب للتفاعل التلقائي لتشكيل مركب تيتانات الرصاص

بدر محمد الأعرج *

لين محمد اسماعيل **

(تاريخ الإبداع 2022 /2 /21 – تاريخ النشر 2022 /4 /11)

□ ملخص □

تم في هذا البحث تحضير عينة من تيتانات الرصاص $PbTiO_3$ انطلاقاً من أكسيد الرصاص وثاني أكسيد التيتانيوم باستخدام طريقة تفاعل الحالة الصلبة. بعد ذلك عولج المسحوق الناتج عن الخلط في المجال الحراري (600 – 1400) K داخل المرمدة. ولوحظ أن قيم السعة الحرارية للمكونات الداخلة والناتجة عن التفاعل تتراوح بين $0.0032 - 0.0096$ kJ/mol K في المجال الحراري المذكور، بينما يتناقص تغير طاقة جيبس الحرة بمقدار 1137.56 kJ/mol بالاتجاه السالب عند زيادة درجة الحرارة بخطوة 298 K ابتداءً من 375 K، مما يدل على عملية استقرار التفاعل، أما تغير قيم الانتروبية فحصل في المجال $[-0.115, -0.118]$ kJ/mol.K. الكلمات المفتاحية: تفاعل تلقائي، تيتانات الرصاص، طاقة جيبس الحرة، الانتروبية، الانتالبية، السعة الحرارية.

*أستاذ -قسم الفيزياء -كلية العلوم -جامعة تشرين -اللاذقية -سورية، email: badr.alaaraj59@gmail.com

**طالبة دكتوراه -قسم الفيزياء -كلية العلوم -جامعة تشرين -اللاذقية -سورية، email: leenismaeel81@gmail.com

Determination of the Appropriate Temperature Range for the Spontaneous Reaction to form a Compound of Lead Titanate

Badr Mohammad Al aaraj*

Leen Mohammad Ismaeel**

(Received 21/2/2022.Accepted 11/4/2022)

□ABSTRACT □

PbTiO₃ powder was prepared using the solid–state reaction method starting with PbO/TiO₂ powder mixtures. After that, the resultant powder was treated in the temperature range (600 – 1400) K inside electric Oven. It is noticed that the heat capacity under constant pressure for input – and output components in reaction take values in the interval (0.0032 – 0.0096) kJ/mol K in the above–mentioned range, while the Gibbs free energy changes decrease by value 1137.56 kJ/mol in negative direction When increasing the temperature by a step of 298 K starting from 375 K, which indicates the stationary of reaction process but the changes of entropy have been taken values in the range [-0.115 , -0.118] kJ/mol.K.

Keywords: Spontaneous reaction, lead titanate, Gibbs free energy, entropy, enthalpy, heat capacity.

*Professor, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria email: badr.alaaraj59@gmail.com

**Postgraduate Student, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria,email:

leenismaeel81@gmail.com

مقدمة:

طاقة جيبس الحرة هي مقياس لإمكانية الغمل العكسي أو الأقصى التي يمكن القيام به بواسطة نظام في درجة حرارة وضغط ثابتين، وهي خاصية ثيرموديناميكية تجمع بين انتروبية وانتالبية الجملة من أجل تحديد ما إذا كان تفاعل ما تلقائياً أم لا. يرمز لطاقة جيبس الحرة بالرمز (G) وتعطى بدلالة الانتالبية H والانتروبية S ودرجة الحرارة T بالعلاقة:

$$G = H - TS \quad (1)$$

وهذه كميات تخص الجملة فقط.

يمكن كتابة التغير في طاقة جيبس الحرة (التغير في الطاقة الحرة):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

وبما أن (S,H) تابعان للحالة فإن (G) تابع للحالة أيضاً، أي أنها تعتمد فقط على الحالة الابتدائية والنهائية للجملة، أي أن:

$$\Delta G = G_f - G_i \quad (3)$$

حيث أن: G_i هي طاقة جيبس الحرة عند الحالة الابتدائية للجملة، و G_f هي طاقة جيبس الحرة عند الحالة النهائية للجملة.

- لكي يكون تفاعل ما تلقائياً يجب أن تكون قيمة (G_f) أصغر من قيمة (G_i) أي أن قيمة (ΔG) سالبة [1,2].
التنبؤ بتلقائية التفاعل:

بالاعتماد على المعادلة (2) يمكن التنبؤ بتلقائية التفاعل من عدمه [1,2]:

(a)

إذا كانت قيمة ΔH سالبة و قيمة ΔS موجبة، أي إذا كان التفاعل مصحوباً بانخفاض في الإنتالبية ΔH وزيادة في الأنتروبية ΔS عندئذ:

$$\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0$$

وبالتالي فإن قيمة (ΔG) سالبة، وهذا يعنى أن التفاعل يحدث تلقائياً عند جميع درجات الحرارة.

(b)

إذا كانت قيمة ΔH موجبة و قيمة ΔS سالبة، أي إذا كان التفاعل مصحوباً بزيادة في الإنتالبية ΔH وانخفاض في الأنتروبية ΔS عندئذ:

$$\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) > 0$$

وبالتالي فإن قيمة (ΔG) موجبة، وهذا يعنى أن التفاعل سيكون غير تلقائي عند جميع درجات الحرارة.

(c)

إذا كانت قيمة كل من ΔH و ΔS موجبة، فإن قيمة درجة الحرارة تلعب دوراً في تحديد ما إذا كان التفاعل تلقائياً أم لا على النحو الآتي:

1- إذا كانت درجة الحرارة (T) مرتفعة بشكل يكون الحد $(T\Delta S)$ أكبر من الحد (ΔH) ، بالتالي:

$$\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0$$

أي أن قيمة ΔG سالبة، بالتالي فإن التفاعل يحدث تلقائياً.

2- إذا كانت درجة الحرارة (T) منخفضة بشكل يكون الحد $(T\Delta S)$ أصغر من الحد (ΔH) ، بالتالي:

$$\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) > 0$$

أي أن قيمة ΔG موجبة، وبالتالي فإن التفاعل غير تلقائي.

(d)

إذا كانت قيمة كل من ΔH و ΔS سالبة، فإن قيمة درجة الحرارة تلعب دوراً في تحديد ما إذا كان التفاعل تلقائياً أم لا، وفق الآتي:

1- فإذا كانت درجة حرارة (T) منخفضة بشكل يجعل الحد (TΔS) أكبر من الحد (ΔH)

عندئذ:

$$\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0$$

أي أن قيمة ΔG سالبة، وبالتالي فإن التفاعل يحدث تلقائياً.

2- فإذا كانت درجة حرارة (T) مرتفعة بشكل يجعل الحد (TΔS) أقل من الحد (ΔH):

$$\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) > 0$$

أي أن قيمة ΔG موجبة، وبالتالي فإن التفاعل غير تلقائي.

(e)

إذا كانت قيمة ΔG مساوية للصفر، فإن هذا يعني أن التفاعل ليس لديه القابلية أن يحدث سواء في الإتجاه المباشر أو الإتجاه المعاكس، أي أن التفاعل في حالة توازن.

حيث يوصف التغير التفاضلي لكمية الحرارة المقدمة للجلمة dQ بدلالة تغير الطاقة الداخلية dU وتغير

العمل $dW = pdV$ بثبات الضغط أو ثبات الحجم بالعلاقتين الآتيتين على الترتيب:

$$dQ = dU + pdV \quad (4)$$

$$dQ = dH - VdP = TdS \quad (5)$$

أما السعة الحرارية عند ثبات متحول ما x (الضغط أو الحجم)، فتعطى بالصيغ التالية:

$$C_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_x \quad (6)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (7)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (8)$$

ونحصل على تغيرات الانتالبية والانثروبية للمكونات الداخلة في التفاعل بالعلاقات التالية [3]:

$$\Delta H_T = \Delta H_{RT}^0 + \int_{RT}^T C_p dT \quad (9)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{RT}^0 + \int_{RT}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (10)$$

حيث: $RT = 298K^0$ ترمز إلى درجة حرارة الغرفة، و C_p تعني السعة الحرارية النوعية تحت ضغط

ثابت، وتعطى بالعلاقة [3] :

$$C_p = a + b * 10^{-3}T - \frac{c*10^5}{T^2} \quad (11)$$

حيث: a , b , c ثوابت خاصة لكل مركب ناتج من التفاعل (جدول 2).

ويعطى تغير الانتالبية وتغير الانثروبية للتفاعل بالعلاقتين الآتيتين على الترتيب:

$$\Delta H_R = \sum H_{product} - \sum H_{reactant} \quad (12)$$

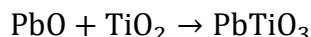
$$\Delta S_R = \sum S_{product} - \sum S_{reactant} \quad (13)$$

وأخيراً نحصل على تغير طاقة جيبس للتفاعل عند أية درجة حرارة من العلاقة:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T\Delta S_R \quad (14)$$

أهمية البحث وأهدافه:

الهدف من هذا البحث هو تحديد إشارة تغير طاقة جيبس الحرة لتفاعل المكونات الداخلة في مركب تيتانات الرصاص (أوكسيد الرصاص وثاني أوكسيد التيتانيوم):



وذلك في مرحلة التكليس Calcination التي تعني تسخين المادة بوجود هواء أو أوكسجين والتي تفيد في إزالة الشوائب المتطايرة، ومرحلة التليد Sintering التي تعني تجمع واندماج جسيمات المسحوق من خلال عملية الانتشار بارتفاع درجة الحرارة.

وتبرز أهمية هذا البحث من خلال دراسة سلوك التفاعل و استقراره وحدوثه بشكل تلقائي.

طرائق البحث ومواده:

تحضير المركب PbTiO_3 :

لتحضير مركب تيتانات الرصاص يؤخذ وزناً مولياً بنسبة 1:1 من أوكسيد الرصاص PbO و ثاني أوكسيد التيتانيوم TiO_2 (وذلك بأخذ أكاسيد نقية جداً 99.9%)، وفق التفاعل السابق؛ يحتوي الجدول (1) أوزان المواد الزولية المطلوبة لتحضير عينة المركب PbTiO_3 :

الجدول (1): الوزن الجزيئي والوحدة الوزنية للمكونين الداخليين C_1, C_2 في التفاعل من أجل 1 gr.

Materials	$C_1: \text{PbO}$	$C_2: \text{TiO}_2$
Mwt (g)	$W_1=223.200$	$W_2 = 79.867$
Total Weight	$W_T=303.067$	
Weight Fraction Unit $U_i = \frac{W_i}{W_T}; i=1, 2$	$u_1=0.74$	$u_2=0.26$

للحصول على عينة من تيتانات الرصاص وزنها خمس غرامات نضرب الوحدة الوزنية U_i لكل أوكسيد بالوزن المطلوب.

• مراحل تحضير مسحوق العينة:

نخلط المساحيق المأخوذة من كل أكسيد مع بعضها البعض، ثم نضع المسحوق الناتج في وعاء فيه مغناطيس. ويوضع الوعاء على الخلاط المغناطيسي. بعد ذلك تتم عملية الخلط لمدة أربع ساعات من أجل الحصول على تجانس في عملية المزج والخلط للمكونات بعضها مع بعض، حيث نقوم بمزج المسحوق بالماء المقطر [4].

بعد ذلك يوضع المسحوق على سخان كهربائي على تماس مباشر مع الهواء حتى يتبخر الماء (عملية الحرق بالهواء) ثم تجرى عملية تسخين أولية (Pre-sintering) داخل الفرن عند درجة حرارة (900°C). عندما تصل درجة حرارة الفرن إلى (900°C) يتم تثبيت هذه الدرجة لمدة أربع ساعات، ثم يطفأ الفرن أي نوقف عملية التسخين، وتترك العينة داخل الفرن حتى تبرد وتصبح بدرجة حرارة الغرفة، وعندها تكون العينة قد تخلصت من الشوائب التي تتبخر عند درجات الحرارة العالية. بعد ذلك يتم طحن المسحوق الناتج عن التسخين بالمرحلة الأولى لمدة لا تقل عن أربع ساعات، ويغربل الناتج في منخل دقيق جداً من رتبة الميكرون.

يوضع المسحوق في الخلاط مع مازج (ماء مقطر) من أربع إلى ست ساعات، ثم يجفف بتماس مع لاهواء (على السخان). ومن ثم يسخن ثانية (Sintering) عند درجة حرارة تصل إلى (900°C) ليتم الحصول على البنية البلورية للمركب بشكل صحيح.

بعد ذلك يضغط الخليط على هيئة أقراص قطرها 10 mm وسماكتها 1 mm عند ضغط 10 ton/cm². من ثم توضع الأقراص في الفرن الحراري عند الدرجة 1200°C لمدة أربع ساعات [4].

النتائج والمناقشة:

تم أخذ البيانات الترموديناميكية المعيارية لمكونات التفاعل من المراجع [5, 6]، وهي مدونة في الجدول (2).

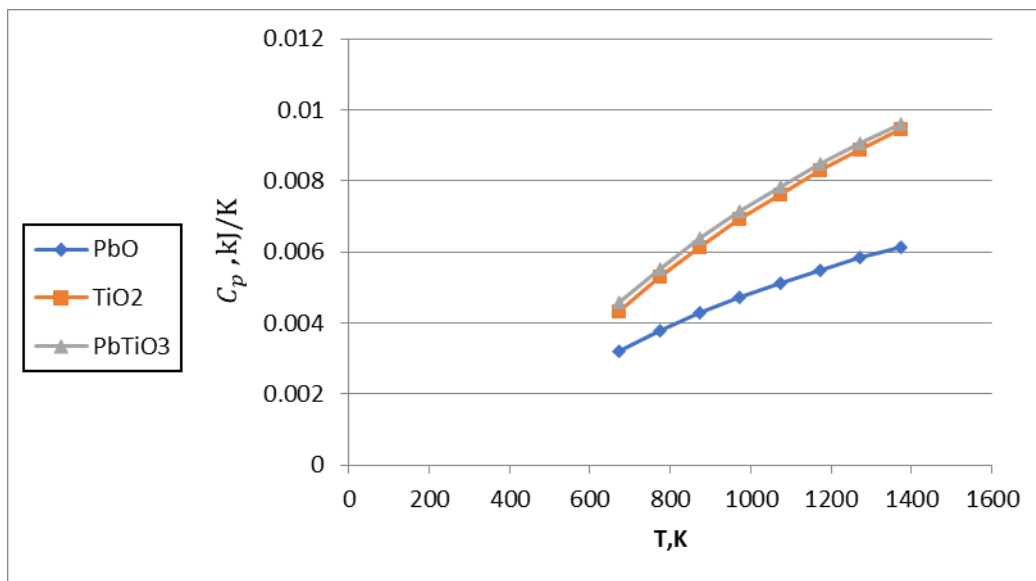
الجدول (2): يتضمن الثوابت a, b, c، والانتروبية والانتالبية عند درجة حرارة الغرفة RT لتفاعل تشكيل PbTiO₃.

Substance	Constants			Specific Entropy at 298K	Enthalpy at 298K
	a	b	c	S _{RT} kJ/mol.K	H _{RT} kJ/mol
PbO	9.58	2.01	0.33	0.093215	-219.4010
TiO ₂	17.83	0.50	4.23	0.050285	-943.8440
PbTiO ₃	17.19	1.92	3.18	0.031463	-1196.41205

بالاستفادة من الجدول السابق تم حساب قيم الانتالبية والانتروبية عند درجات حرارة مختلفة للمواد الداخلة

في تفاعل الحالة الصلبة لتشكيل المركب . PbTiO₃

يبين الشكل (1) تغيرات السعة الحرارية تحت ضغط ثابت C_p بدلالة درجات حرارة التليد للمكونات الداخلة في التفاعل والنتيجة عنه.



الشكل (1): تغيرات السعة الحرارية تحت ضغط ثابت C_p بدلالة درجات حرارة التليد للمجموعة المدروسة

قمنا بدراسة تغير السعة الحرارية لمركباتنا بتابعة تغير درجة الحرارة بخطوة 298 K ابتداءً من 375 K فلو حظ

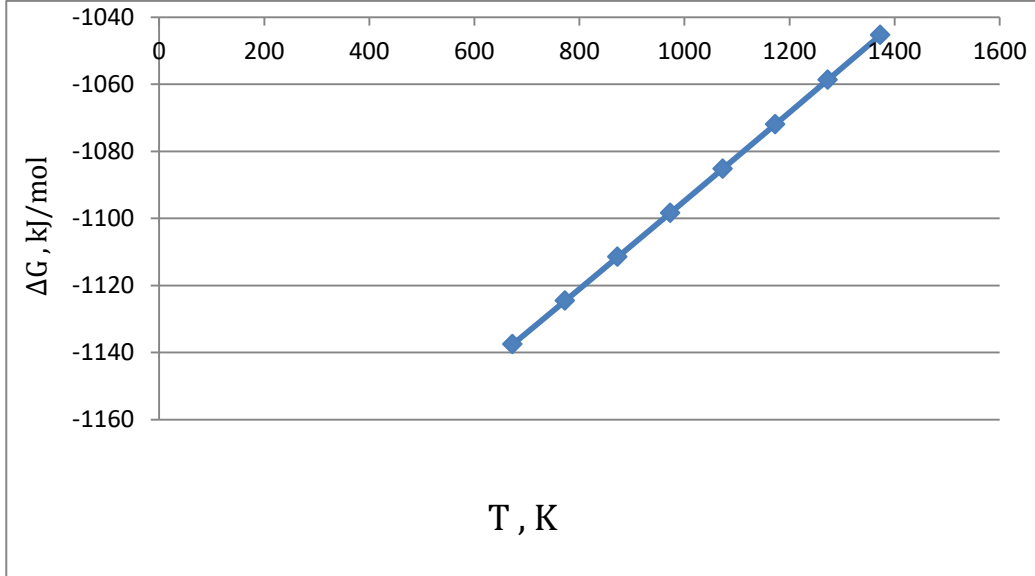
الآتي من الشكل (1):

-زيادة في السعة الحرارية لأوكسيد الرصاص قدرها 0.0032 kJ/K ابتداءً من درجة الحرارة 673 K وذلك نتيجة التفاعل. ومعامل الارتباط الخطي موجب وقيمه 0.9950 (باستخدام معامل بيرسون للارتباط الخطي) وهو ارتباط طردي قوي يشير إلى تابعة السعة الحرارية لأوكسيد الرصاص لدرجة الحرارة.

-أما بالنسبة لأوكسيد التيتانيوم يلاحظ زيادة في السعة الحرارية لأوكسيد التيتانيوم قدرها 0.0045 kJ/K ابتداءً من درجة الحرارة 673 K وذلك نتيجة التفاعل. ومعامل الارتباط الخطي موجب وقيمه 0.9961 (باستخدام معامل بيرسون للارتباط الخطي) وهو ارتباط طردي قوي الذي يشير أيضاً إلى تابعة السعة الحرارية لأوكسيد التيتانيوم لدرجة الحرارة.

-وبالنسبة لتيتانات الرصاص زيادة في السعة الحرارية لأوكسيد الرصاص قدرها 0.0050 kJ/K ابتداءً من درجة الحرارة 673 K وذلك نتيجة التفاعل. ومعامل الارتباط الخطي موجب وقيمه 0.9958 (باستخدام معامل بيرسون للارتباط الخطي) وهو ارتباط طردي قوي يشير بدوره إلى تابعة السعة الحرارية لتيتانات الرصاص لدرجة الحرارة [7, 8].

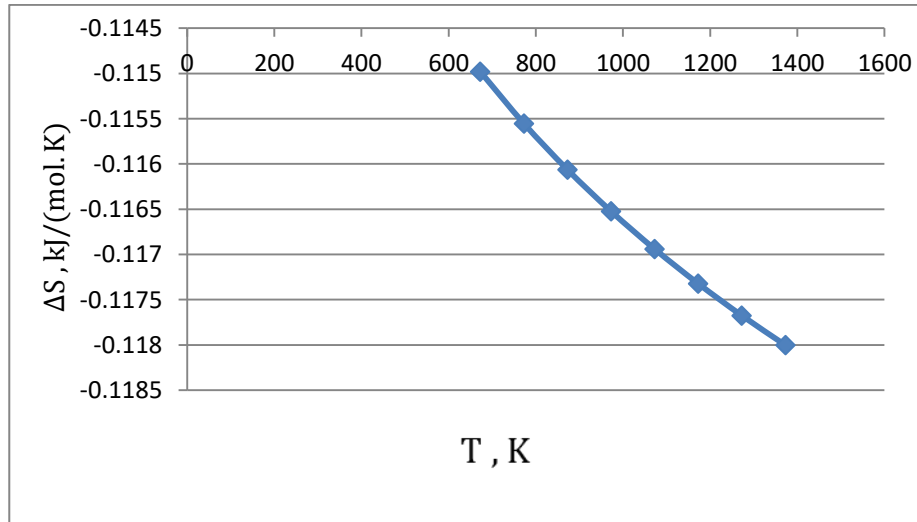
يوضح الشكل (2) أن قيم تغير طاقة جيبس ΔG سالبة مما يشير إلى حدوث التفاعل واستقراره في هذا المجال من درجات الحرارة.



الشكل (2): تغيرات طاقة جيبس الحرة بدلالة درجات الحرارة لتفاعل PbO و TiO_2 أثناء الكلسنة.

حيث يسيطر الحد الثاني من معادلة تغير طاقة جيبس الحرة (14) عند درجات الحرارة العالية خلال التفاعل حيث معامل الارتباط الخطي سالب. وبدراسة تغير درجة الحرارة بخطوة 298 K ابتداءً من 375 K يلاحظ من الشكل (2) أن درجة حرارة التشكل هي 673 K ويقابل هذه الدرجة من الحرارة تناقص لتغير طاقة جيبس الحرة لجملة التفاعل قدرها $1137,56 \text{ kJ/mol}$ [9]، ومعامل الارتباط الخطي موجب وقيمته 0.9999 (باستخدام معامل بيرسون للارتباط الخطي) وهو ارتباط طردي قوي.

أما الشكل (3) فيوضح تغيرات طاقة الانتالبية بتابعة درجات الحرارة الخاصة بالتفاعل.



الشكل (3): تغيرات الانتروبية بدلالة درجات الحرارة لتفاعل PbO و TiO_2 أثناء الكلسنة.

يبين الشكل (3) دور الحد الثالث من المعادلة (11) في علاقة السعة الحرارية تحت ضغط ثابت لأنه يتناسب عكساً مع مكعب درجة الحرارة الذي ينحرف عن العلاقة الخطية [10]. حيث تتأرجح تغيرات الانتروبية في المجال $[-0.115, -0.118] \text{ kJ/(mol.K)}$ ، ومعامل الارتباط الخطي سالب وقيمته -0.9955 (باستخدام معامل بيرسون للارتباط الخطي) وهو ارتباط عكسي قوي.

الاستنتاجات والتوصيات:

نستج من هذا العمل النقاط التالية:

- 1- تبلغ درجة حرارة تشكل المركب $PbTiO_3$ ، $T = 673 K$.
- 2- يزداد تشكل هذا المركب بارتفاع درجة حرارة التليد.
- 3- يسيطر الحد الخطي في تغيرات السعة الحرارية تحت ضغط ثابت بتابعة درجة الحرارة.
- 4- تغيرات طاقة جيبس سالبة وتدل القيمة الصغرى للتغير إلى استقرار التفاعل وحدثه بشكل تلقائي.
- 5- يبين الرسم البياني $\Delta G = f(T)$ إلى إبراز دور كلاً من حد تغير الانتالبية وحد تغير الانتروبية (العلاقة 14) في حدوث التفاعل وتلقائيته.

المراجع:

- [1] Autorenkollektiv, *Ausgewählte Untersuchungsverfahren in der Metallkunde*. 1982, VEB Deutscher Verlag der Grundstoffindustrie, Leipzig.
- [2] Pillai S.O., *Rudiments of Materials Science*. 2007, New Age International Publishers, Second Edition, New Delhi.
- [3] Kolthoum Ismail Osman, *Synthesis and Characterization of BaTiO₃ Ferroelectric Material*. 2007, Faculty of Engineering ,Cairo University, Giza, Egypt.
- [4] Rawa'a Ali Saleem, *Preparation of ferrite composite and study its properties for industrial and medical applications*. 2020, Doctorate Dissertation, Tishreen University, Syria.
- [5] M. Mostafa; Z.A. Alrowaili; G.M. Rashwan; M.K. Gerges; *Ferroelectric behavior and spectroscopic properties of La-Modified lead titanate nanoparticles prepared by a sol-gel method*. 6 (2020), Heliyon ScienceDirect.
- [6] Eman Abdul Rahman Assirey; *Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application*. May 2019, Saudi Pharmaceutical Journal- Production and hosting by Elsevier B.V. on behalf of King Saud University.
- [7] A.M.A. Henaish; A.H. Ashour; D.E. El Refaay; O.M. Hemeda; *Enhancement of Electrical and Magnetic Properties of Nanocomposite BaTiO₃ - NiZnFe₂O₄ Irradiated by Gamma Ray*. Vol. 52, 2, 112-124 (2019), Arab J. Nucl. Sci. Appl.,
- [8] O.M. Hemeda; A. Tawfik; M.M. El-Shahawy,a; and K.A. Darwish; *Enhancement of piezoelectric properties for [poly (vinylidene fluoride)/barium zirconate titanate] nanocomposites*. 132: 333, 2017, Eur. Phys. J. Plus.
- [9] Mohammad Deeb; Rasha Hosam Saleh; *A study of the phases equilibrium in the diagram system of manganese dioxide and sodium meta vanadate MnO₂-NaVO₃*. 2018, Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies.
- [10] Ali Z. Manshad; Bahjat B. Kadhim; *Structural properties of perovskite thin film*. NO1, 2019, Department of Physics, mustansiriyah University, Iraq, journal of college of education.