

УДК 544.31.031+546.87

Расчет термодинамических свойств висмутатов свинца

Н.В. Белоусова, Е.О. Архипова*

Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹

Received 3.08.2009, received in revised form 7.09.2009, accepted 14.09.2009

Для соединений системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ с помощью полуэмпирических методов рассчитаны ΔH°_{298} , S°_{298} , $C^\circ_{p,298}$, ΔH и ΔS фазовых переходов; коэффициенты в уравнении температурной зависимости теплоемкости; $C_p(T)$ при $T > T_{пл}$. Проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными, полученными другими авторами.

Ключевые слова: теплоемкость, термодинамические характеристики, система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$.

Экспериментальное исследование фазовых равновесий и термодинамики образования соединений в системах на основе оксида висмута затруднено из-за химической агрессивности жидкого оксида висмута по отношению к тигельным материалам и элементам измерительных устройств и осложняется формированием метастабильных фаз, а также присутствием полиморфных форм соединений. Сложная природа систем обуславливает появление в литературе противоречивой информации по составу и числу фаз, температурам и характеру фазовых превращений.

Проблемы недостатка информации, касающейся конкретной системы или необходимости коррекции имеющихся данных, встают очень часто, несмотря на достаточно большой объем термодинамических свойств в базах данных. Экспериментальные исследования, как правило, требуют больших затрат времени, дороги и при этом не всегда дают

достоверные результаты. Альтернативным источником получения новой информации и ревизии существующей является применение расчетных методов, в основе которых лежат представления о термодинамическом подобию, связывающем физико-химические свойства системы с ее составом.

В данной работе проведены полуэмпирические расчеты термодинамических свойств ряда соединений, образующихся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$. Часть полученных термодинамических характеристик сравнена с экспериментальными данными, известными на сегодняшний день.

В литературе [1] есть указания на существование семи соединений указанной системы, среди которых два стабильных, сохраняющихся при комнатной температуре – $\text{PbBi}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}$, а также устойчивые в узком интервале температур: $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$, $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$ [2], $\text{Pb}_7\text{Bi}_6\text{O}_{16}$, $\text{PbBi}_8\text{O}_{13}$ и $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ (три последних не отмечены на наиболее полной на сегодняшний

* Corresponding author E-mail address: evg9042@yandex.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

день диаграмме состояния $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ [2], и их существование ставится под сомнение). Уже первые работы по исследованию физических свойств соединений этой системы выявили перспективы их практического применения как материала для литиевых батарей, пьезоэлектрических датчиков поверхностно акустических волн и др. [1].

Термодинамические свойства перечисленных двойных оксидных соединений изучены крайне недостаточно, имеются только отдельные данные для $\text{PbBi}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}$ [3,4].

Все расчеты, представленные в данной статье, приведены для соединения $\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}$, для остальных соединений вычисления производились аналогичным образом.

Результаты и обсуждение

1. Полуэмпирический расчет термодинамических свойств висмутатов свинца

Информация о свойствах Bi_2O_3 и PbO заимствована из БД АСТРА.BAS [5].

1. Стандартная энтальпия образования, ΔH_{298}^0

Стандартная энтальпия образования рассчитана по формуле, применяемой для оценки теплоты соединений, которые можно представить как псевдобинарные или псевдотройные [6]:

$$\Delta H_{298}^0(j) = \sum_{i=2}^n n_i \Delta H_{298}^0(i) + \Delta H_{298}^0(\text{ox}), \quad (1)$$

где $\Delta H_{298}^0(i)$, n_i - стандартная теплота образования и число молей i -го соединения в j -м сложном; $\Delta H_{298}^0(\text{ox})$ - СЭО сложного соединения из более простых, ее величина определяется с применением различных расчетных методов.

В данном случае в соответствии с формулой (1) можно записать

$$\Delta H_{298}^0(\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}) = 5 \cdot \Delta H_{298}^0(\text{PbO}) + 4 \cdot \Delta H_{298}^0(\text{Bi}_2\text{O}_3) + \Delta H_{298}^0(\text{ox}).$$

Для оценки величины $\Delta H_{298}^0(\text{ox})$ сложных оксидов была использована эмпирическая зависимость [6]

$$\Delta H_{298}^0(\text{ox}) \approx (-16,0485 \pm 5,145) \cdot m_{\text{O}},$$

где m_{O} — число атомов кислорода в формуле соединения.

В результате получили $\Delta H_{298}^0(\text{ox}) = 272,82 \pm 87,47$ кДж/моль и $\Delta H_{298}^0(\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}) = -3658,66 \pm 87,47$ кДж/моль.

2. Стандартная энтропия образования, S_{298}^0

Стандартная энтропия (S_{298}^0) рассчитана тремя методами: аддитивно по правилу Коппа – Неймана с использованием S_{298}^0 простых оксидов [7], методом Герца [6] и методом инкрементов Кумока [6].

Аддитивный метод вычисления S_{298}^0 основан на сложении S_{298}^0 простых оксидов, входящих в состав соединения в мольном соотношении:

$$S_{298}^0 = n \cdot S_{298}^0(\text{PbO}) + m \cdot S_{298}^0(\text{Bi}_2\text{O}_3),$$

$$S_{298}^0(\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}) = 949,48 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

В методе Герца стандартная энтропия вычисляется по формуле

$$S_{298}^0(j) \approx K_{\Gamma} (M/C_{\text{P},298})^{1/3} \cdot m, \\ \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}),$$

где M – молекулярная масса соединения, m – число атомов в соединении, K_{Γ} – постоянная Герца, равная 19,18. Отсюда

$$S_{298}^0(\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}) = 933,24 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

Метод инкрементов Кумока предполагает вычисление по схеме

$$S_{298}^0 = \Delta S_{\text{k}} \cdot n_{\text{k}} + \Delta S_{\text{a}} \cdot n_{\text{a}},$$

где $-\Delta S_{\text{k}}$ и S_{a} инкременты катионов и анионов, соответственно, n_{k} и n_{a} – число составляющих соединения катионов и анионов.

Для $Pb_5Bi_8O_{17}$ S^0_{298} по методу инкрементов Кумока составила 934,30 Дж/(моль·К).

Среднеарифметическая величина стандартной энтропии равна 939,01 Дж/(К·моль).

3. Энтропия плавления, $\Delta S_{пл}$

Для оценки ΔS плавления использована приближенная зависимость [6]

$$\Delta S_{пл}(Pb_5Bi_8O_{17}) \approx 5 \cdot \Delta S_{пл}(PbO) + 4 \cdot \Delta S_{пл}(Bi_2O_3).$$

В результате

$$\Delta S_{пл}(Pb_5Bi_8O_{17}) \approx 171,1 \text{ Дж/(К·моль)}$$

и

$$\Delta H_{пл} = T_{пл} \cdot \Delta S_{пл} = 171,7 \cdot 929 \approx 158,92 \text{ кДж/моль.}$$

(Температуры фазовых переходов взяты по данным [2].)

$\Delta H_{пл}$, рассчитанная аддитивным методом, составила 194,55 кДж/моль.

В результате средняя $\Delta H_{пл}(Pb_5Bi_8O_{17}) = 176,74$ кДж/моль.

4. Стандартная теплоемкость, $C^0_{p,298}$

Стандартная теплоемкость, рассчитанная по правилу Коппа – Неймана [7]

$$C^0_{p,298} = n \cdot C^0_{p,298}(PbO) + k \cdot C^0_{p,298}(Bi_2O_3),$$

составила 683,00 Дж/(моль·К), по зависимости [7]:

$$C^0_{p,298}(j) \approx K \cdot m / T_{пл}^{1/4}, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

где $K = 138$ [6] составила 750,00 Дж/(моль·К). Методом инкрементов Кумока

$$C^0_{p,298} = \Delta C^0_{p,298k} \cdot n_k + \Delta C^0_{p,298a} \cdot n_a,$$

где $\Delta C^0_{p,298k}$ и $\Delta C^0_{p,298a}$ инкременты катионов и анионов, соответственно, n_k и n_a – число составляющих соединение катионов и анионов, получено значение теплоемкости 662,40 Дж/(моль·К).

Среднее значение 698,47 занесено в табл. 1.

5. Температурная зависимость теплоемкости, $C_p(T)$

Температурную зависимость теплоемкости рассчитывали тремя способами, для $Pb_5Bi_8O_{17}$ данные имеют следующий вид:

а) аддитивным методом с использованием данных по простым оксидам [7]

$$C_p(T) = (5 \cdot a_{PbO} + 4 \cdot a_{Bi_2O_3}) + (5 \cdot b_{PbO} + 4 \cdot b_{Bi_2O_3}) \cdot T + (5 \cdot c_{PbO} + 4 \cdot c_{Bi_2O_3}) \cdot T^2$$

получено

$$C_p(T) = 639,94 + 198,32 \cdot 10^{-3} T - 14,44 \cdot 10^5 T^2; \quad (2)$$

б) по формулам [8]:

$$c = 4,19 \cdot 10^5 m,$$

$$b = (25,64m + 4,19 \cdot 10^5 m T^2_{пл} - C^0_{p,298}) / (T_{пл} - 298),$$

$$a = C^0_{p,298} - 298b + 4,71m,$$

где m – число атомов в соединении, $C_p(T)$ имеет вид

$$C_p(T) = 799,55 + 134,96 \cdot 10^{-3} T - 125,70 \cdot 10^5 T^2; \quad (3)$$

в) по методу [6]:

$$a = 5,5,$$

$$b = 0,125 / \tau,$$

$$c = (5,5 + 37,25 / \tau - C^0_{p,298}) 298^2,$$

где $\tau = 0,0798 \cdot T_{пл}$, температурная зависимость теплоемкости для $Pb_5Bi_8O_{17}$ имеет вид:

$$C_p(T) = 690,82 + 211,80 \cdot 10^{-3} T - 49,08 \cdot 10^5 T^2. \quad (4)$$

Уравнение температурной зависимости теплоемкости со среднеарифметическими значениями численных коэффициентов, полученных из уравнений (2) – (4):

$$C_p(T) = 710,10 + 181,69 \cdot 10^{-3} T - 62,67 \cdot 10^5 T^2.$$

Теплоемкость $Pb_5Bi_8O_{17}$ в жидком состоянии оценили по зависимости [6]

$$C_p(l) \approx C_p(T_{пл}) + \frac{1}{4} \Delta S$$

и получили 954,77 Дж/(К·моль).

Все рассчитанные свойства соединений представлены в табл. 1.

Таблица 1. Термодинамические данные, полученные полуэмпирическими методами

Соединение	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/мольК	$T_{ф.п.}^*$, К	$\Delta H_{ф.п.}$, кДж/моль	C_p , Дж/(мольК)			$C_{p,298}^0$, Дж/мольК	C_p при $T > T_{пл}$
					a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$		
$PbBi_{12}O_{19}$	$-3966,28 \pm 97,76$	959,75	1013	120,45	749,16	183,34	64,69	734,79	1001,17
$Pb_2Bi_6O_{11}$	$-2334,30 \pm 56,60$	583,43	961	93,76	447,47	113,47	39,29	439,71	600,04
$Pb_5Bi_8O_{17}$	$-3658,66 \pm 87,47$	939,01	929	176,74	710,10	181,69	62,67	698,47	954,77
$Pb_3Bi_2O_6$	$-1324,36 \pm 30,87$	355,70	913	83,77	262,45	66,59	23,98	258,50	354,73

*Были взяты значения температур появления жидкой фазы.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения $C_p(T) = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T - c \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ и значения теплоемкости при 298 и 600 К.

Соединение	Коэффициенты температурной зависимости теплоемкости			C_p , Дж/моль·К при 298 К*	C_p , Дж/моль·К при 600 К*
	a	b	c		
$Pb_5Bi_8O_{17}$	710,10	181,69	62,67	693,67	801,70
	700,02 [3]	161,58 [3]	128,50 [3]	603,47 [3]	761,28 [3]
$PbBi_{12}O_{19}$	749,16	183,34	64,69	730,95	841,20
	791,68 [3]	112,18 [3]	135,80 [3]	672,19 [3]	821,27 [3]

*Значения получены расчетом по представленным уравнениям.

Таблица 3. Результаты расчетов энергий Гиббса

Соединение	ΔG_{800} , кДж/моль	ΔG_{800} [3], кДж/моль
$Pb_5Bi_8O_{17}$	- 4626,9	- 4828,3
$PbBi_{12}O_{19}$	- 4960,7	- 5246,1

Результаты, полученные для соединений $Pb_5Bi_8O_{17}$ и $PbBi_{12}O_{19}$, были сравнены с данными работы [4] (табл. 2).

Несмотря на некоторые различия коэффициентов, значения теплоемкости, полученные из экспериментальных данных, отличаются от рассчитанных полуэмпирическими методами, в зависимости от температуры (600 и 298 К), на 5,3 – 13,0 % и 2,4 – 8,0 % для $Pb_5Bi_8O_{17}$ и $PbBi_{12}O_{19}$, соответственно.

Также в работе [3] приведены уравнения зависимости энергии Гиббса:

$${}_fG_m^{\circ} < Pb_5Bi_8O_{17} > = -3463,8 + 1,7056T \text{ (K)} \\ (668 - 837 \text{ K}),$$

$${}_fG_m^{\circ} < PbBi_{12}O_{19} > = -3743,4 + 1,8784T \text{ (K)} \\ (784 - 849 \text{ K}).$$

В табл. 3 представлены результаты расчетов энергий Гиббса образования указанных соединений при 800 К по этим уравнениям и на основании наших данных с использованием общеизвестных термодинамических соотношений.

Разница между нашими значениями ΔG_{800} и результатами расчетов по данным

[3] составляет 4,4 % для $Pb_5Bi_8O_{17}$ и 5,8 % для $PbBi_{12}O_{19}$.

Проведенные исследования показали удовлетворительную сходимость теоретических значений с данными, полученными авторами работ [3,4]. Это позволяет рекомендовать рас-

четные методы для оценки термодинамических свойств соединений системы Bi_2O_3 - PbO и использовать расчетные данные в качестве справочных, по крайней мере до тех пор, пока не появится другая, достоверно установленная информация относительно этой системы.

Список литературы

1. Бордовский Г.А. Новые полупроводниковые материалы с позиционной неупорядоченностью кристаллической решетки // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 4. С. 106.
2. Biefeld R.M., White S.S. Temperature/Composition phase diagram of the system Bi_2O_3 - PbO // J. Am. Ceram. Soc. 1981. V. 64. № 3. P.182.
3. Ganesan R., Gnanasekaran T., Srinivasa R.S. Standard molar Gibbs energy of formation of $Pb_5Bi_8O_{17}$ and $PbBi_{12}O_{19}$ and phase diagram of the Pb - Bi - O system // J. Nucl. Mater. 2008. № 375. P.229.
4. Ganesan R., Venkatakrishnan R., Asuvathraman R., Nagarajan K., Gnanasekaran T., Srinivasa R.S. Heat capacities of $PbBi_{12}O_{19}(s)$ and Φ - $Pb_5Bi_8O_{17}(s)$ // J. Thermochimica Acta. 2005. № 439. P.27.
5. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 353 с.
6. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.
7. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Некоторые закономерности изменения и методы расчета термодинамических свойств неорганических соединений. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 135 с.
8. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. М.: Металлургия, 1993. 416 с.

The Calculation of Lead Bismuthates Thermodynamic Properties

Natalia V. Belousova and Evgeniya O. Arkhipova
Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041Russia

ΔH_{298}° , S_{298}° , $C_{p,298}^\circ$ ΔH and ΔS of phase transitions; coefficients of the equation of thermal capacity temperature dependence; $C_p(T)$ at $T > T_m$ for the Bi_2O_3 - PbO system compounds were calculated by semiempirical methods. Obtained data were compared with available experimental ones received by other authors.

Key words: thermal capacity, thermodynamic properties, Bi_2O_3 - PbO system.
