

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕРМАНАТА СВИНЦА

Казаченко Е.А.

Научный руководитель – профессор, д.х.н. Денисов В.М.

Сибирский федеральный университет

Полярные и особенно сегнетоэлектрические стеклокерамические структуры материалов системы PbO-GeO_2 очень интересны в связи с перспективностью использования их химических и физических свойств в электронике.

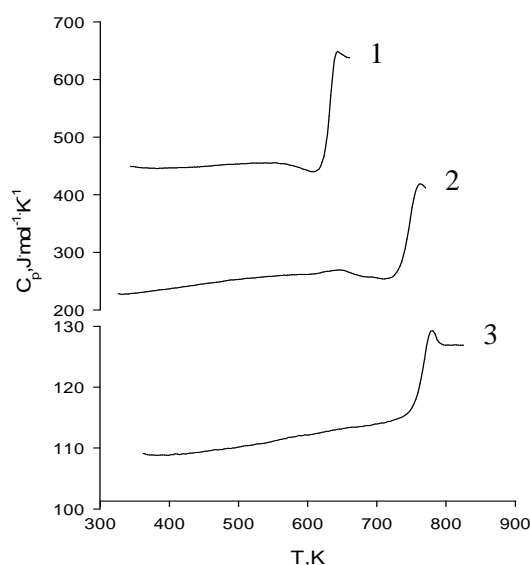
Выполнено множество работ по исследованию структуры, диэлектрических, пьезо- и пироэлектрических, оптических, механических и других свойств этой системы. Известно, что $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ перспективен для применений в качестве пироэлектрического материала, элементов сегнетоэлектрической памяти, материала для записи и считывания голограмм, но в системе PbO-GeO_2 есть другие сегнетоэлектрики. В частности, тетрагерманат свинца PbGe_4O_9 выглядит более многообещающим для производства сегнетоэлектрической стеклокерамики из-за ее более высокой стеклообразующей способности по сравнению с $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. Данные о теплоемкости этой системы ограничиваются только результатами измерений на кристаллах $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ в области 2-80 и 300-670К, данные о температурной зависимости теплоемкости других соединений этой системы отсутствуют. Эти знания важны для анализа свойств стекол и особенностей их изменений с температурой. В частности они представляют интерес для интерпретации пироэлектрических свойств кристаллов и для выяснения природы наблюдаемых в них аномальных изменений диэлектрических свойств.

Данная работа посвящена определению термодинамических свойств германатов свинца, а именно измерению температурных зависимостей теплоемкости стекол составов $x\text{PbO}(1-x)\text{GeO}_2$ ($x = 0,25; 0,5$ и $0,625$), которая является наиболее трудоемким в определении и с практической точки зрения важна для расчетов энергетических балансов процессов в химических реакторах и других аппаратах химического производства. Экспериментальное измерение теплоемкости для разных интервалов температур от предельно низких до высоких необходимо для определения термодинамических свойств веществ.

Составы исследуемых образцов были выбраны согласно диаграмме состояния бинарной системы PbO - GeO_2 предложенной в статье Сперанской Е.И.

Измерение удельной теплоемкости проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе STA 449C Jupiter. Эксперименты проводили при скорости нагрева 5, 10 и 15 К/мин в потоке аргона со скоростью подачи газа 25 мл/мин. В качестве вещества сравнения использовали сапфир Al_2O_3 .

На рисунке представлены температурные зависимости теплоемкости стекол PbGe_3O_7 , $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ и PbGeO_3 , на каждой из которых имеется резкое возрастание теплоемкости соответствующие размягчению стекла. Для стекла $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ температура размягчения составляет 640К, изменение теплоемкости равно $\Delta C_p = 205,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, для стекла PbGeO_3 температура размягчения составляет 690К, а изменение теплоемкости равно $\Delta C_p = 39,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, для стекла PbGe_3O_7 температура размягчения составляет 750К, изменение теплоемкости равно $\Delta C_p = 166,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, кроме того здесь наблюдается излом при 650К, причина которого не ясна, но предполагается, что это происходит в результате структурной перестройки.



1 – $Pb_5Ge_3O_{11}$; 2 - $PbGe_3O_7$; 3 - $PbGeO_3$

Рисунок - Температурные зависимости теплоемкости для стекол системы $PbO - GeO_2$

Температурная зависимость теплоемкости для исследуемых соединений в области ниже температуры плавления представлена в аналитическом виде в уравнениях (1-3):

$$C_p(Pb_5Ge_3O_{11}) = 430,6 + 50,15 \cdot 10^{-3}T - 7,681 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad (1)$$

$$C_p(PbGe_3O_7) = 2342 + 65,7 \cdot 10^{-3}T - 37,06 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad (2)$$

$$C_p(PbGeO_3) = 95,12 + 28,8 \cdot 10^{-3}T + 3,9 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad (3)$$

Рассчитаны стандартные значения теплоемкости стекол:

$$C_p^0(Pb_5Ge_3O_{11}) = 436,89 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}); \quad (4)$$

$$C_p^0(PbGe_3O_7) = 205,9 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}); \quad (5)$$

$$C_p^0(PbGeO_3) = 103,7 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}); \quad (6)$$

Из уравнений (4), (5) и (6) следует, что значение теплоемкости тем больше, чем больше суммарное число атомов в молекуле соединения.

Рассчитаны термодинамические функции для исследуемых стекол. Результаты представлены в таблице.

Таблица – Термодинамические функции, рассчитанные на основе экспериментальных данных для стекол системы $PbO - GeO_2$

Вещества	$\Delta S^0(T)$, Дж/моль·К	$\Delta H^0(T)$, кДж/моль	ΔG , кДж/моль
$Pb_5Ge_3O_{11}$	164,00	76,61	48,71
$PbGe_3O_7$	187,00	94,17	24,01
$PbGeO_3$	61,50	30,94	13,87

Методом ДСК измерено значение теплоемкости стекол PbGe_3O_7 , $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ и PbGeO_3 , определены коэффициенты в уравнении теплоемкостей и рассчитаны стандартные значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для исследуемых стекол.