

## Calculations of some thermodynamic parameters during heat treatment to form barium titanate

Dr. Ibrahim Ali\*

(Received 20 / 12 / 2021. Accepted 18 / 4 /2022)

### □ ABSTRACT □

BaTiO<sub>3</sub> powder was prepared using the solid-state reaction method starting with BaCO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> powder mixtures. After that, the resultant powder was treated in the temperature range (600 – 1400) K<sup>o</sup> inside electric Oven. It is noticed that the heat capacity under pressure constant for input – and output components in reaction take values in the interval (10 – 37 ) kJ/ K<sup>o</sup> in the above-mentioned range, while the free Gibbs energy changes decrease by value 0.47 kJ/mol in negative direction which indicates the stationary of reaction process but the changes of entropy have been taken values in the range (-0.0028 , -0.0055) kJ/mol.K<sup>o</sup>.

**Keywords:** thermodynamic parameters, Barium Titanate, free Gibbs energy changes, entropy changes.

---

\* Associate Professor, Physics Department, Faculty of Science, Tishreen university, Lattakia, Syria.  
ibrahemali@tishreen.edu.sy

## حساب بعض البارامترات الترموديناميكية أثناء المعالجة الحرارية لتشكيل مركب تيتانات الباريوم

د. ابراهيم علي\*

(تاريخ الإيداع 20 / 12 / 2021. قُبِلَ للنشر في 18 / 4 / 2022)

### □ ملخص □

تم في هذا البحث تحضير عينة تيتانات الباريوم  $BaTiO_3$  انطلاقاً من كربونات الباريوم وثاني أكسيد التيتانيوم باستخدام طريقة تفاعل الحالة الصلبة. بعد ذلك عولج المسحوق الناتج من الخلط في المجال الحراري  $K^0$  (600 – 1400) داخل المرمدة. ولوحظ أن قيم السعة الحرارية للمكونات الداخلة والنااتجة عن التفاعل تحت ضغط ثابت تتراوح بين  $(10 - 37) \text{ kJ/K}^0$  في المجال الحراري المذكور، بينما يتناقص تغير طاقة جيبس الحرة بمقدار  $0.47 \text{ kJ/mol}$  بالاتجاه السالب عند زيادة درجة الحرارة بخطوة  $298 \text{ K}^0$  مما يدل على عملية استقرار التفاعل. أما تغير قيم الانتروبية حصل في المجال  $(-0.0028, -0.0055) \text{ kJ/mol.K}^0$  ،

**الكلمات المفتاحية:** المعاملات الترموديناميكية، تيتانات الباريوم، تغير طاقة جيبس الحرة، تغير الانتروبية.

\*أستاذ مساعد -قسم الفيزياء -كلية العلوم -جامعة تشرين -اللاذقية -سورية [ibrahemali@tishreen.edu.sy](mailto:ibrahemali@tishreen.edu.sy)

## مقدمة

انطلاقاً من طاقة الانتالبية الحرة (كمون Gibbs)،  $G$  للجملة المدروسة تحت المعالجة الحرارية نحصل على بارامترات الحالة الداخلية للجملة من خلال الاشتقاق الجزئي للانتالبية الحرة بالنسبة إلى البارامترات الخارجية  $(P, T)$ .

- بارامترات الحالة الداخلية: هي الحجم  $V$ ، الانتروبية  $S$ ، الاستقطاب الكهربائي  $P$ ، الاستقطاب المغناطيسي  $M$ .
- بارامترات التأثير الخارجية (متحولات الحالة): تتضمن الضغط  $p$ ، درجة الحرارة  $T$ ، الإجهاد الميكانيكي الغير متمائل المناحي  $\sigma$ ، تركيز المادة  $C$ ، الحقل الكهربائي  $E$ ، الحقل المغناطيسي  $H$ .

يبين الجدول (1) الربط بين مشتقات طاقة الانتالبية بالنسبة لمتحولات الحالة بحيث نحصل على بارامترات الحالة الداخلية [1, 2].

الجدول (1): المشتقات الجزئية لـ  $G$  وبارامترات الحالة الداخلية.

$\frac{\partial G}{\partial T} = -S$	$\frac{\partial G}{\partial P} = V$	$\frac{\partial G}{\partial E} = -VP$	$\frac{\partial G}{\partial H} = -VM$
--------------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------

يوصف التغير التفاضلي لكمية الحرارة المقدمة للجملة  $dQ$  بدلالة تغير الطاقة الداخلية  $dU$  وتغير العمل  $dW=pdV$  بثبات الضغط أو ثبات الحجم بالعلاقتين:

$$dQ = dU + pdV \quad (1)$$

$$dQ = dH - VdP = TdS \quad (2)$$

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

$$C_x = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_x \quad (3)$$

من المعادلتين (1) و (2) وشرط ثبات احد المتحولين (الحجم أو الضغط) نجد العلاقتين:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (4)$$

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (5)$$

- ترموديناميك التفاعلات الكيميائية: تستند التفاعلات الكيميائية على عملية توازن الطاقة بين نواتج التفاعل والمكونات الداخلة فيه. وتظهر هذه الحالة في مخطط تقانة التحليل الحراري التفاضلي DTA، حيث تشاهد العمليات الناشئة للحرارة exothermic، والعمليات الماصة للحرارة endothermic.

إذا كانت إشارة تغير طاقة الانتالبية لتفاعل الجملة  $\Delta G$  سالبة يحدث تفاعل تلقائي. ويشمل تغير طاقة جيبس على حين، حد تغير الانتالبية  $\Delta H$ ، وحد تغير الانتروبية  $\Delta S$ :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

إن إشارة  $\Delta H$  تحدد إشارة  $\Delta G$  عند درجات الحرارة المنخفضة بينما يحدد الحد  $T\Delta S$  إشارة  $\Delta G$  عند درجات الحرارة العالية.

ويحدث تفاعل عندما تكون إشارة  $\Delta G$  سالبة التي تشير إلى التوازن، أي أن  $G$  في حالتها الدنيا. نحصل على تغيرات الانتالبية والانتروبية للمكونات الداخلة في التفاعل وفق العلاقات التالية [3]:

$$\Delta H_T = \Delta H_{RT}^0 + \int_{RT}^T C_p dT \quad (7)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{RT}^0 + \int_{RT}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (8)$$

حيث:  $RT = 298^{00}$  ترمز إلى درجة حرارة الغرفة، أما  $C_p$  تعني السعة الحرارية تحت ضغط ثابت، وتعطى بالعلاقة:

$$C_p = a + b \times 10^{-3} T - \frac{c \times 10^5}{T^2} \quad (9)$$

حيث:  $a$  ,  $b$  ,  $c$  ثوابت خاصة لكل مركب ناتج من التفاعل. ويعطى تغير الانتالبية، وتغير الانتروبية للتفاعل بالعلاقتين:

$$\Delta H_R = \sum H_{\text{product}} - \sum H_{\text{reactant}} \quad (10)$$

$$\Delta S_R = \sum S_{\text{product}} - \sum S_{\text{reactant}} \quad (11)$$

حيث أن reactant و product يشيران إلى المكونات الداخلة في التفاعل والناجئة عنه. وأخيراً نحصل على تغير طاقة جيبس للتفاعل عند أية درجة حرارة من العلاقة:

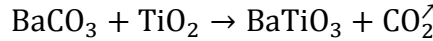
$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \Delta S_R \quad (12)$$

• **تغيرات طاقة Gibbs بدلالة درجة الحرارة:** توصف طاقة جيبس بدلالة متحولات الحالة، الطاقة الحرة  $F$  وطاقة الانتالبية بالصيغ التالية:

$$G = U - TS + PV = F + PV = H - TS \quad (13)$$

### أهمية البحث وأهدافه

يهدف البحث إلى تحديد إشارة تغير طاقة جيبس الحرة لتفاعل كربونات الباريوم مع ثاني أكسيد التيتانيوم والتي تمثل المكونات الداخلة في مركب تيتانات الباريوم:



وذلك في مرحلة الكلسنة Calcination التي تعني تفكك المادة حرارياً إلى غاز ومادة أخرى، وكذلك أيضاً في مرحلة التلييد Sintering التي تعني تجمع واندماج جسيمات المسحوق من خلال عملية الانتشار بارتفاع درجة الحرارة.

### طرائق البحث ومواده:

#### تحضير المركب $\text{BaTiO}_3$ :

لتحضير مركب تيتانات الباريوم نأخذ وزناً مولياً بنسبة 1:1 من كربونات الباريوم  $\text{BaCO}_3$  مع ثاني أكسيد التيتانيوم  $\text{TiO}_2$  ، وفق التفاعل السابق:

يحتوي الجول (2) طريقة تحضير العينة  $\text{BaTiO}_3$ :

الجدول (2): الوزن الجزيئي والوحدة الوزنية للأكاسيد الداخلة في التفاعل.

Materials	No(1): BaCO <sub>3</sub>	No(2): TiO <sub>2</sub>
Mwt (g)	W <sub>1</sub> =194.34	W <sub>2</sub> = 77.88
Total Weight	W <sub>T</sub> =272.22	
Weight Fraction Unit $U_i = \frac{W_i}{W_T}$ ; $i=(1, 2)$	u <sub>1</sub> =0.72	u <sub>2</sub> =0.28

للحصول على عينة من تيتانات الباريوم وزنها خمس غرامات نضرب الوحدة الوزنية  $U_i$  لكل أكسيد بخمسة.

• **مراحل تحضير مسحوق العينة:**

نخلط المساحيق المأخوذة من كل أكسيد مع بعضها البعض، ثم نضع المسحوق المختلط في وعاء ضمنه مغناطيس، ونضعه على المخلط المغناطيسي. بعد ذلك نقوم بالخلط لمدة أربع ساعات من أجل الحصول على تجانس في عملية المزج والخلط للمكونات بعضها مع بعض، حيث نقوم بمزج المسحوق بالماء المقطر قدره 100 mL [4].

بعد ذلك يوضع المسحوق الممزوج بالماء المقطر على مسخن على تماس مباشر مع الهواء حتى يتبخر الماء (عملية الحرق بالهواء) ثم نجري عملية حرق أولية (Pre-sintering) داخل الفرن عند درجة حرارة (900°C). وعندما تصل درجة حرارة الفرن إلى (900°C) نثبت هذه الدرجة لمدة أربع ساعات، ثم نطفئ الفرن أي نوقف عملية الحرق، ونترك العينة داخل الفرن حتى تبرد وتصبح بدرجة حرارة الغرفة، وتكون العينة عندئذ قد تخلصت من الشوائب التي تتبخر عند درجات الحرارة العالية.

بعد ذلك نقوم بطحن المسحوق المحروق في بوتقة من العقيق باستخدام هاون بالمرحلة الأولى لمدة لا تقل عن أربع ساعات، ويغربل الناتج في منخل دقيق أبعاده 1 mm جدا.

الآن نضع المسحوق في الخلاط مع مازج (ماء مقطر) من أربع إلى ست ساعات، ثم نقوم بعد ذلك بالتجفيف بتماس مع الهواء (على السخان).

ومن ثم نجري عملية حرق ثانية (Sintering) أي نضع المسحوق الناتج بالفرن عند درجة حرارة تصل إلى (900°C) لكي نحصل على البنية البلورية للمركب بشكل صحيح.

بعد ذلك يضغط كل مخلوط على هيئة أقراص قطرها 10 mm وسماكتها 1 mm عند ضغط  $10 \text{ ton} / \text{cm}^2$ . من ثم توضع الأقراص في الفرن الحراري عند الدرجة  $1200^\circ \text{C}$  لمدة أربع ساعات من أجل تلييد العينة.

### النتائج والمناقشة:

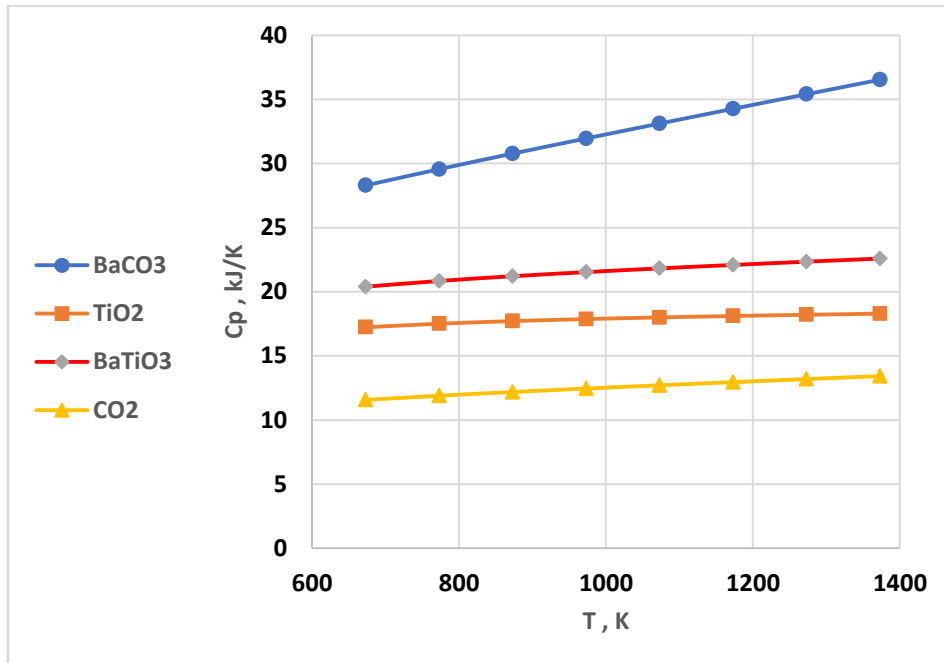
تم أخذ البيانات الترموديناميكية المعيارية لمكونات التفاعل من المراجع [5, 6]، وهي مدونة في الجدول (3)

جدول (3): يتضمن الثوابت a, b, c، والانتروبية والانتالبية عند درجة حرارة الغرفة RT.

Substance	Constants			Specific Entropy at 298K <sup>o</sup>	Enthalpy at 298K <sup>o</sup>
	a	b	c	S <sub>RT</sub> KJ/mol.K	H <sub>RT</sub> KJ/mol
BaCO <sub>3</sub>	21.50	11.06	2.96	0.112024	-1218.88800
TiO <sub>2</sub>	17.83	0.50	4.23	0.050285	-943.84400
BaTiO <sub>3</sub>	20.03	2.04	4.58	0.107927	-1659.79440
CO <sub>2</sub>	10.57	2.16	2.06	0.213472	-394.00262

حيث الانتالبية والانتروبية عند درجات حرارة مختلفة للمواد الداخلة في تفاعل الحالة الصلبة لتشكيل المركب BaTiO<sub>3</sub>.

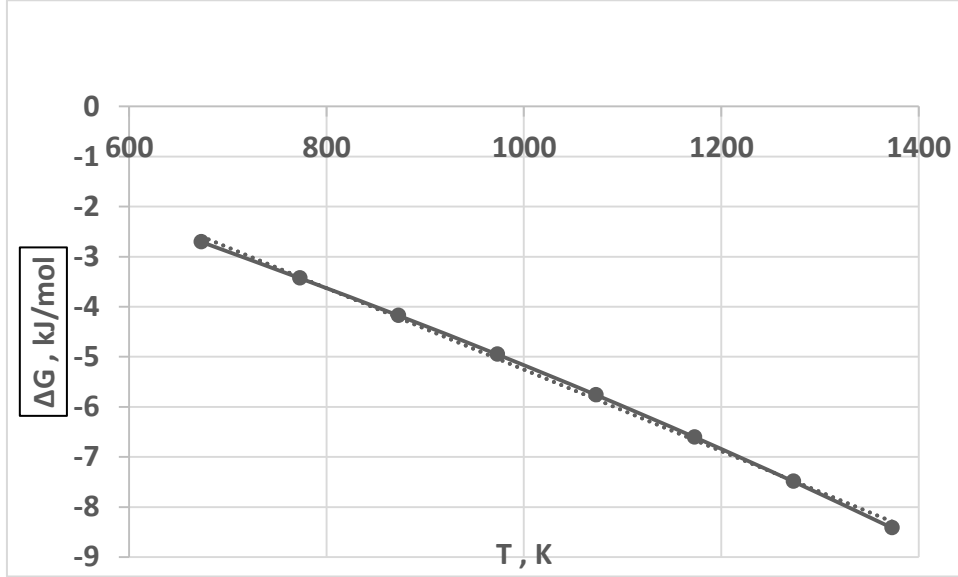
يبين الشكل (1) تغيرات السعة الحرارية تحت ضغط ثابت C<sub>p</sub> بدلالة درجات حرارة التليد للمكونات الداخلة في التفاعل والنتيجة عنه.



الشكل (1): تغيرات السعة الحرارية تحت ضغط ثابت C<sub>p</sub> بدلالة درجات حرارة التليد للمجموعة المدروسة

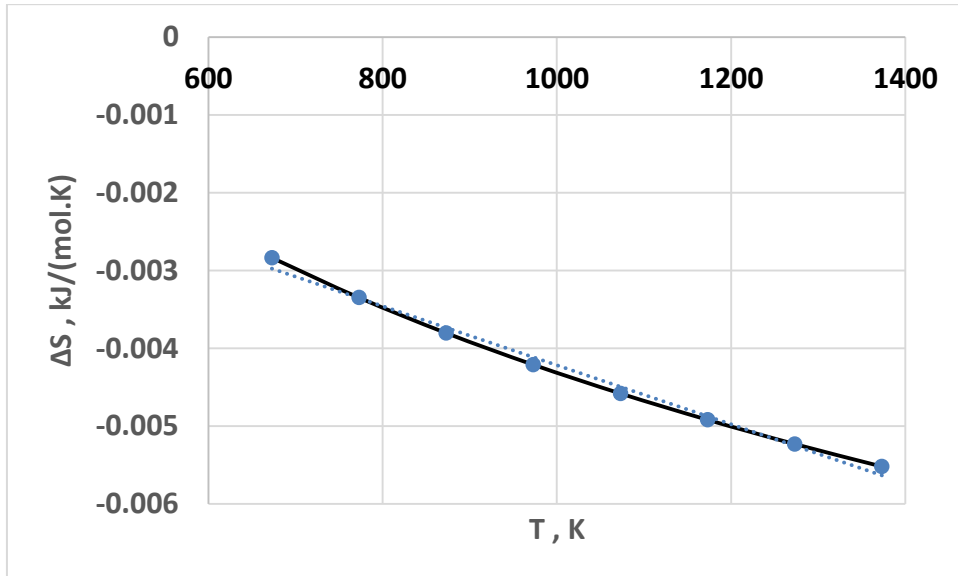
يلاحظ من الشكل أن تغير درجة الحرارة بخطوة 298K<sup>o</sup> يقابلها زيادة في السعة الحرارية لكريونات الباريوم قدرها 1.27 kJ/K. ومعامل الارتباط الخطي موجب الذي يشير الى تابعة السعة الحرارية لكريونات الباريوم مع درجة الحرارة بالمقارنة مع بقية الاكاسيد الداخلة في التفاعل [7, 8].

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



الشكل (2): تغيرات طاقة جيبس الحرة بدلالة درجات الحرارة لتفاعل  $\text{BaCO}_3$  و  $\text{TiO}_2$  أثناء الكلسنة.

حيث يسيطر الحد الثاني من معادلة تغير طاقة جيبس الحرة علاقة (12) عند درجات الحرارة العالية خلال التفاعل حيث معامل الارتباط الخطي سالب. يلاحظ من الشكل أن تغير درجة الحرارة بخطوة درجة حرارة الغرفة  $298\text{K}^0$  يقابلها تناقص لتغير طاقة جيبس الحرة لجملة التفاعل قدرها  $0.26 \text{ kJ/mol}$  [9]. أما الشكل (3) يوضح تغيرات طاقة الانتالبية بتابعية درجات الحرارة الخاصة بالتفاعل.



الشكل (3): تغيرات الانتروبية بدلالة درجات الحرارة لتفاعل  $\text{BaCO}_3$  و  $\text{TiO}_2$  أثناء الكلسنة.

يبين الشكل (3) دور الحد الثالث في علاقة السعة الحرارية تحت ضغط ثابت لأنه يتناسب عكسا مع مكعب درجة الحرارة الذي ينحرف عن العلاقة الخطية [10]، حيث تتأرجح تغيرات الانتروبية في المجال  $[-0.003 - -0.0055] \text{ kJ}/(\text{mol.K})$ .

### الاستنتاجات والتوصيات:

نستج من هذا العمل النقاط التالية:

- 1- تبلغ درجة حرارة تشكل المركب  $\text{BaTiO}_3$  ،  $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$
- 2- يزداد تشكل هذا المركب بارتفاع درجة حرارة التخليق.
- 3- تغيرات طاقة جيبس سالبة وتدل القيمة الصغرى للتغير إلى استقرار التفاعل، وحدث التفاعل التلقائي.
- 4- يبين الرسم البياني  $\Delta G = f(T)$  إلى إبراز دور كلاً من حد تغير الانتالبية، وحد تغير الانتروبية العلاقة (12).
- 5- يسيطر الحد الخطي في تغيرات السعة الحرارية تحت ضغط ثابت بتابعية درجة الحرارة.

### Reference

- [1] Autorenkollektiv, Ausgewählte Untersuchungsverfahren in der Metallkunde, VEB Deutscher Verlag der Grundstoffindustrie, Leipzig 1982.
- [2] Pillai S.O., Rudiments of Materials Science, New Age International Publishers, Second Edition, New Delhi, 2007.
- [3] Kolthoum Ismail Osman, Synthesis and Characterization of  $\text{BaTiO}_3$  Ferroelectric Material, Faculty of Engineering, Cairo University, Giza, Egypt, 2011.
- [4] Rawa'a Ali Saleem, Preparation of ferrite composite and study its properties for industrial and medical amplifications', Doctorate Dissertation, Tishreen University, Syria, 2020.
- [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. Heliyon 6 (2020), ScienceDirect.
- [6] Eman Abdul Rahman Assirey; Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. Saudi Pharmaceutical Journal. May 2019 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  $\text{BaTiO}_3 - \text{NiZnFe}_2\text{O}_4$  Irradiated by Gamma Ray. Arab J. Nucl. Sci. Appl., Vol. 52, 2, 112-124 (2019).
- [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. Eur. Phys. J. Plus (2017) 132: 333
- [9] Mohammad Deeb; Rasha Hosam Saleh; A study of the phases equilibrium in the diagram system of manganese dioxide and sodium meta vanadate  $\text{MnO}_2\text{-NaVO}_3$ . 2018, Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies.
- [10] Ali Z. Manshad; Bahjat B. Kadhim; Structural properties of perovskite thin film. Department of Physics, mustansiriyah University, Iraq, JOURNAL OF COLLEGE OF EDUCATION. 2019. NO1.