

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 74 – 78

**Zh.I. Sagintaeva¹, Sh.B. Kasenova¹, M.A. Issabayeva²,
B.K. Kasenov¹, E.E. Kuanyshbekov³**

¹ J. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan, kasenov1946@mail.ru;

² S.Toraigyrov Pavlodar State University, Pavlodar, Kazakhstan

³ E.A. Buketov Karaganda State University, Karaganda, Kazakhstan

HEAT CAPACITY AND THERMODYNAMIC FUNCTIONS FERRO-CHROME-MANGANITE NdNaFeCrMn_{6,5},

Abstract. In the article the results of calorimetric investigations of the specific heat and the calculation of the thermodynamic functions of ferro-chrome-manganite.

The method of dynamic calorimetry on the device the IT-400 in the range 298.15-673 K. The temperature dependence of the heat capacity of ferro-chrome-manganite NdNaFeCrMnO_{6,5}. As a result of calorimetric study of the heat capacity in the range 298.15-673 To the compound on the curve C⁰_p~f(T) detected X-shaped II-kind phase transitions at temperatures of 373 K and 473 K, given that derive equations of the temperature dependence of the heat capacity. The temperature dependences of the thermodynamic functions S⁰(T), H⁰(T)-H⁰(298.15) and Φ^{xx}(T) of the test ferro-chrome-manganite.

Keywords: Ferro-chromium-manganite, heat, temperature, thermodynamics, dependence

УДК 536.36+544.31+546.65:33:72:76:711/.717

**Ж.И. Сагинтаева, Ш.Б. Касенова, М.А. Исадаева,
Б.К. Касенов, Е.Е. Куанышбеков**

¹ Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева;

² Павлодарский государственный университет им. С. Торайырова;

³ Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ФЕРРО-ХРОМО-МАНГАНИТА NdNaFeCrMnO_{6,5},

Аннотация. В статье результаты калориметрических исследований теплоемкости и расчет термодинамических функций ферро-хромо-манганита.

Методом динамической калориметрии на приборе ИТ-С-400 в интервале 298.15-673 К исследованы температурные зависимости теплоемкости ферро-хромо-манганита NdNaFeCrMnO_{6,5}. В результате калориметрического изучения теплоемкости в интервале 298.15-673 К у соединения на кривой зависимости C⁰_p~f(T) обнаружены λ-образные фазовые переходы II-рода при температурах 373 К и 473 К, с учетом которых выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости. Рассчитаны температурные зависимости термодинамических функций S⁰(T), H⁰(T)-H⁰(298.15) и Φ^{xx}(T) исследуемого ферро-хромо-манганита.

Ключевые слова: ферро-хромо-манганит, теплоемкость, температура, термодинамика, зависимость.

Изучению физико-химических свойств сложных металлооксидов на основе переходных металлов в настоящее время уделяется большое внимание [1–8]. Интерес к данным объектам обусловлен с их высокой электропроводностью, особыми магнитными свойствами и заметной катализитической активностью.

Если до настоящего времени отдельно исследовались манганиты, хромиты и ферриты РЗЭ, то определенное значение имеет получение и исследование физико-химических свойств соединений, являющихся одновременным сочетанием манганитов, хромитов и ферритов РЗЭ, легированных легкими металлами [9-13].

В связи с вышеизложенным целью данной работы является экспериментальное исследование теплоемкости нового ферро-хромо-манганита $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5}$ и вычисление температурных зависимостей их термодинамических функций.

Данный ферро-хромо-манганит был синтезирован нами ранее методом керамической технологии из оксидов Nd, Fe(III), Cr(III), Mn(III) и карбоната натрия, который кристаллизуется в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5}$ – $a=20,066\pm 0,024 \text{ \AA}$, $Z=8$, $V^o=8079,46\pm 0,07 \text{ \AA}^3$, $V^o_{\text{эл.яч.}}=1009,93\pm 0,02 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,11$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,13\pm 0,01 \text{ г/см}^3$ [14-16].

Измерение удельной теплоемкости $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5}$ проводили на калориметре ИТ-С-400 в интервале температур 298,15-673 К, а затем из них рассчитаны мольные теплоемкости. Продолжительность измерений во всем температурном интервале с обработкой экспериментальных данных составляла не более 2,5 часов. Предел допускаемой погрешности $\pm 10\%$ [17, 18].

Перед проведением экспериментов проводилась градуировка прибора, которая заключалась в экспериментальном определении тепловой проводимости тепломера K_t . Для этого проводились пять параллельных экспериментов с медным образцом и столько же с пустой ампулой. Работа прибора проверена определением стандартной теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, значение которой [76,0 Дж/(моль К)] удовлетворительно согласуется с его рекомендованной величиной [79,0 Дж/(моль К)] [19]. При каждой температуре (через 25 К) проводились по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики [18, 20] (табл.1.).

Для усредненных значений удельных теплоемкостей рассчитаны их среднеквадратичные отношения ($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности.

Таблица 1 – Экспериментальные значения теплоемкостей ферро-хромо-манганита $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5}$
[$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/г; $C^o \pm \bar{\Delta}$, Дж/(моль·К)]

T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C^o \pm \bar{\Delta}$	T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C^o \pm \bar{\Delta}$
298,15	0,6146±0,0152	267±14	498	0,9560±0,0143	415±22
323	0,7976±0,0213	346±18	523	1,0006±0,0160	434±23
348	0,9372±0,0290	407±22	548	1,0365±0,0258	450±24
373	1,1240±0,0145	488±26	573	1,0465±0,0162	454±24
398	1,0698±0,0286	464±25	598	1,0701±0,0296	464±25
423	0,9400±0,0119	408±22	623	1,1190±0,0161	486±26
448	0,9676±0,0156	420±22	648	1,1686±0,0136	507±27
473	1,0135±0,0177	440±23	673	1,2079±0,0158	524±28

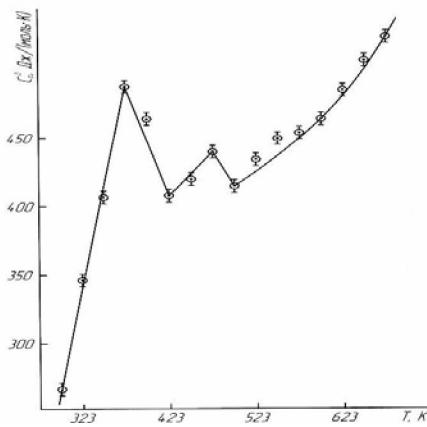
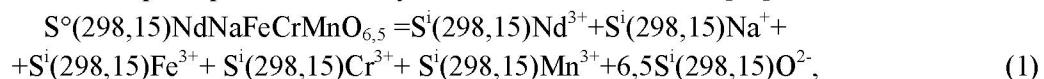


Рисунок – Температурная зависимость теплоемкости $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5}$

Из данных таблицы 1 и рисунка видно, что NdNaFeCrMnO_{6,5} при 373 К и 473 К претерпевает λ-образные фазовые переходы II-рода, которые могут быть связаны с эффектами Шоттки, точками Кюри, Нееля, изменениями диэлектрической проницаемости, электропроводности и другими особенностями.

Из-за технических возможностей калориметра ИТ - С- 400, которые не позволяют вычислить стандартную энтропию исследуемого соединения непосредственно из опытных данных по теплоемкостям, ее оценили с использованием системы ионных энтропийных инкрементов.

Расчет S°(298,15) ферро-хромо-мanganита согласно [21] проводили с учетом аддитивности ряда термодинамических характеристик по следующей схеме аналогично [22]:



где Sⁱ – энтропийные инкременты ионов. Для расчета S°(298,15) ферро-хромо-мanganита были использованы значения Sⁱ(298,15) следующих ионов: Na⁺=34,6; Nd³⁺=48,2; Fe³⁺=27,0; Cr³⁺=25,8; Mn³⁺=34,7; и O²⁻=11,7 Дж/(моль·К) [21]. Относительная погрешность расчета ионных энтропийных инкрементов согласно [21] ~ 3,0%.

С учетом температур фазовых переходов из экспериментальных данных, приведенных в таблице 1, выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости ферро-хромо-мanganита:

$$C_p^0(I)=-(611,76\pm32,61)+(2947,96\pm157,12)10^{-3}T, \quad (298-373 K)$$

$$C_p^0(II)=(1083,43\pm57,74)-(1596,78\pm85,10)10^{-3}T, \quad (373-423K)$$

$$C_p^0(III)=(138,28\pm7,37)+(637,61\pm33,98)10^{-3}T, \quad (423-473K)$$

$$C_p^0(IV)=(515,14\pm27,46)-(201,30\pm10,72)10^{-3}T, \quad (473-498K)$$

$$C_p^0(V)=-(513,99\pm27,39)+(1322,93\pm70,51)10^{-3}T+(669,86\pm35,70)10^5T^{-2}, \quad (523-673K) \quad (6)$$

Далее на основании опытных данных по теплоемкостям и расчетного значения стандартной энтропии шагом через 25 К вычислены температурные зависимости C_p⁰(T) и термодинамических функций S°(T), H°(T)-H°(298,15) и Φ^{xx}(T), которые представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Термодинамические функции ферро-хромо-мanganита в интервале 298,15-675 К

T, K	C° _p (T)±Δ, Дж/(моль·К)	S°(T)±Δ, Дж/(моль·К)	H°(T)-H°(298,15)±Δ, Дж/моль	Φ ^{xx} (T)±Δ, Дж/(моль·К)
298,15	267±14	246±7	-	246±7
300	272±14	248±21	540±30	246±20
325	346±18	272±23	8280±440	247±20
350	420±22	301±25	17860±950	250±21
375	493±26	332±28	29280±1560	254±21
400	445±24	363±30	40890±2180	261±22
425	405±21	389±32	51510±2740	267±22
450	425±23	413±34	61940±3300	275±23
475	419±22	436±36	72770±3880	283±23
500	414±22	457±38	83200±4430	291±24
525	423±22	477±40	93680±4990	299±25
550	435±23	497±41	104400±5560	307±25
575	449±24	517±43	115450±6150	316±26
600	466±25	536±45	126890±6760	325±27
625	484±26	556±46	138760±7400	334±28
650	504±27	575±48	151120±8050	343±28
675	526±28	595±49	164000±8740	352±29

Таким образом, впервые в интервале 298,15-673 К исследована теплоемкость ферро-хромоманганиита $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5}$, выявлены λ -образные эффекты, относящийся к фазовому переходу II-порда. Выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости и вычислены термодинамические функции $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$, $\Phi^{\infty}(T)$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Третьяков Ю.Д., Брылев О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Журнал Российского хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 2000. – Т. 45, № 4. – С. 10-16.
- [2] Балакирев В.М., Бархатов В.П., Голиков Ю.М., Майзель О.Г. Манганиты: равновесие и нестабильные состояния.– Екатеринбург, 2000. – 398 с.
- [3] Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. – Л., 1983. – 256 с.
- [4] Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. – М.: Металлургия, 1979. – 473 с.
- [5] Гильдерман В.К., Земцова В.И., Пальгуев С.Ф. Электропроводность и термо – э.д.с. ортохромитов редкоземельных элементов подгруппы церия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1987. – Т. 23, № 6. – С. 1001-1004.
- [6] Супоницкий Ю.Л. Термическая химия оксосоединений РЗЭ и элементов VI-группы: автореферат дисс. докт. хим. наук. – Москва, 2001. – 40 с.
- [7] http://perst.issssph.kiae.ru/inform/perst/4_23/index.htm
- [8] Пальгуев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. – М.: Наука, 1990. – 198 с.
- [9] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т. и др. Двойные и тройные манганиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «Тенгри», 2012. – 317 с.
- [10] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С., Ермагамбет Б.Т., Касенова Ш.Б., Давренбеков С.Ж., Сагинтаева Ж.И., Абыльдаева А.Ж., Едильбаева С.Т., Сергазина С.М., Толоконников Е.Г., Жумадилов Е.К. Рентгенография, термодинамика и электрофизика двойных ферритов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «Тенгри», 2012. – 112 с.
- [11] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С., Касенова Ш.Б., Ермагамбет Б.Т., Сагинтаева Ж.И., Жумадилов Е.К. Двойные и тройные хромиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «TENGRI Ltd», 2013. – 172 с.
- [12] Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Абыльдаева А.Ж. Синтез и рентгенографическое исследование манганито-ферритов $\text{LaM}_{1,5}^{\text{II}}\text{MnFeO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) // Журнал неорган. химии.– 2014. – Т. 59, № 4. – С. 531-533.
- [13] Касенов Б.К., Мустафин Е.С., Сагинтаева Ж.И., Исабаева М.А., Давренбеков С.Ж., Касенова Ш.Б., Абыльдаева А.Ж. Рентгенографические характеристики новых хромито-манганитов $\text{LaMe}_3^{\text{I}}\text{CrMnO}_6$ и $\text{LaMe}_3^{\text{II}}\text{CrMnO}_{7,5}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}; \text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}$) // Журнал неорган. химии.– 2013. – Т. 58, № 2. – С. 243-245.
- [14] Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Сейсенова А.А., Куанышбеков Е.Е. Новые наноразмерные ферро-хромо-манганиты $\text{NdMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) и их рентгенографическое исследование // Известия НАН РК. Серия химии и технологии.– 2015. – № 5 (413). – С. 57-62.
- [15] Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1969. – 232 с.
- [16] Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. – М.: Стандартгиз, 1959. – 191с.
- [17] Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В. и др. Теплофизические измерения и приборы – Л.: Машиностроение, 1986. 256 с.
- [18] Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск. Актюбинский завод «Эталон», 1986. – 48с.
- [19] Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 and (10^5 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. – Washington, 1978. – 456 p.
- [20] Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 221 с.
- [21] Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 108-123.
- [22] Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Касенов Б.К., Ермагамбетов К.Т., Куанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А., Смагулова Д.И. Калориметрия и термодинамические свойства наноструктурированного купрато-манганита лантана и стронция $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ //Изв. НАН РК. Серия химии и технологии.– 2013. – № 6. – С. 3-6.

REFERENCES

- [1] Tret'jakov Ju.D., Brylev O.A. Zhurnal Ross. khim. obshchestva im. D.I. Mendeleeva. – 2000, 45, 4, 10-16 (In Russ.).
- [2] Balakirev V.M., Barhatov V.P., Golikov Ju. M., Maizel' O.G. Manganites: balance and unstable states. Ekaterinburg, 2000, 398p. (In Russ.).
- [3] Letjuk L.M., Zhuravljov G.I. Chemistry and technology of ferrites. L., 1983, 256p. (In Russ.).
- [4] Levin B.E., Tret'jakov Ju.D., Letjuk L.M. Physical and chemical bases of reception, properties and applications of ferrites. M.: Metallurgija, 1979, 473p. (In Russ.).
- [5] Gil'derman V.K., Zemcova V.I., Pal'guev S.F. Izv. AN SSSR. Neorgan. materialy. – 1987, 23, 6, 1001-1004 (In Russ.).

- [6] Suponickij Ju.L. Termicheskaja himija oksosoedinenij RZJe i jelementov VI-gruppy: avtoreferat diss. dokt. him. nauk. *Moskva*, **2001**, 40 (In Russ.).
- [7] http://perst.isspph.kiae.ru/inform/perst/4_23/index.htm
- [8] Pal'guev S.F., Gil'derman V.K., Zemtsov V. I. Oxide electronic conductors for electrochemical arrangement in high temperature *M.: Nauka*, **1990**, 198 (In Russ.).
- [9] Kasenov B.K., Bekturgenov N.S., Ermagambet B.T. i dr. Double and triple manganites alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «Tengri»*, **2012**, 317 (In Russ.).
- [10] Kassenov B.K., Bekturgenov N.S., Mustafin E.S. i dr. Radiography, thermodynamics and electrophysics double iron alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «Tengri»*, **2012**, 112 (In Russ.).
- [11] Kassenov B.K., Bekturgenov N.S., Mustafin E.S. i dr. Double and triple chromite alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «TENGRI Ltd»*, **2013**, 172 (In Russ.).
- [12] Kassenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Abil'daeva A.Zh. *Zhurnal neorgan. himii*. **2014**, 59, 4, 531-533 (In Russ.).
- [13] Kassenov B.K., Mustafin E.S., Sagintaeva Zh.I., Isabaeva M.A., Davrenbekov S.Zh., Kasenova Sh.B., Abil'daeva A.Zh. *Zhurnal neorgan. himii*. **2013**, 58, 2, 243-245 (In Russ.).
- [14] Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Sejsenova A.A., Kuanyshbekov E.E. *Izvestija NAN RK. Serija himii i tehnologii*, **2015**, 5 (413), 57-62 (In Russ.).
- [15] Kovba L.M., Trunov V.K. X-ray analysis. *M.: Izd-vo MGU*, **1969**, 232 (In Russ.).
- [16] Kivilis S.S. Technique measuring the density of liquids and solids. *M.: Standartgiz*, **1959**, 191 (In Russ.).
- [17] Platunov E. S., Buravoi S. E., Kurepin V. V., Petrov G. S. in Thermophysical Measurements and Devices. *L.: Mashinostroyeniye*, **1986**, 256. (In Russ.).
- [18] Technical Description and Operating Instructions for IT-S-400. *Aktyub. Zavod "Etalon", Aktyubinsk*, **1986**. (In Russ.).
- [19] Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 and (10^5 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. – *Washington*, **1978**, 456 (in Eng.).
- [20] Spiridonov V. P. and Lopatkin A. A. Mathematical processing of Physicochemical data. *M.: Izd-va MGU*, **1970**, 221 (in Russ.).
- [21] Kumok V. N. In direct and inverse problems of chemical thermodynamics. – The collection of articles. *Nauka, Sib. Otd., Novosibirsk*, **1987**, 108-123 (In Russ.).
- [22] Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Kasenov B.K., Ermaganbetov K.T., Kuanyshbekov E.E., Sejsenova A.A., Smagulova D.I. *Izv. NAN RK. Serija himii i tehnologii*, **2013**, 6, 3-6 (In Russ.).

Ж.И. Сагынтаева¹, Ш.Б. Қасенова¹, М.А. Исабаева², Б.Қ. Қасенов¹, Е.Е. Қуанышбеков³

¹ - Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды қ.

² - С.Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік университеті, Павлодар қ.

³ - Е.А. Бекетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды қ.

NdNaFeCrMnO_{6,5} ФЕРРО-ХРОМО-МАНГАНИТТІҢ ЖЫЛУ СЫЙЫМДЫЛЫҒЫ МЕН ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ФУНКЦИЯЛАРЫ

Аннотация. Макалада ферро-хром-манганиттерді калориметрлік тұрғыдан зерттеу мен олардың термодинамикалық функцияларының есептеу нәтижелері көлтірілген.

Динамикалық калориметрия әдісімен ИТ-С-400 құралында 298,15-673 К аралықта NdNaFeCrMnO_{6,5} ферро-хромо-манганиттің жылу сыйымдылығының температураға тәуелділігі зерттелінді.

Жылу сыйымдылықтың 298,15-673 К аралықтағы калориметрлік зерттеу нәтижелерінде қосылыстың $C_p^0 \sim f(T)$ тәуелділік қисығында 373 және 473 К температураларда λ -тәріздес екінші текті фазалық ауысулар байқалып, оларды ескере отырып, жылу сыйымдылықтардың температураға тәуелділік теңдеулері қорытылып шығарылды.

Зерттеліп отырған ферро-хром-манганиттің термодинамикалық функцияларының $S^0(T)$, $H^0(T)$ - $H^0(298,15)$ және $\Phi^{xx}(T)$ температурага тәуелделіктері есептелді.

Түйін сөздер: ферро-хромо-манганит, жылу сыйымдылығы, температура, термодинамика, тәуелділік.

Работа выполнена в рамках проекта «Разработка технологии получения наноразмерных ферро-хромо-манганитов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, обладающих перспективными электрофизическими свойствами», входящего в НПП «Научно-технологическое обеспечение рационального использования минерально-сырьевых ресурсов и технологических отходов черной и цветной металлургии с получением воспребованной отечественной промышленностью продукции» финансируемого согласно договора № 94 от 21 апреля 2016г. между Комитетом науки МОН РК и филиала РГП «НЦ КПМС РК» «химико-металлургический институт им. Ж. Абшиева».