

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 118 – 124

UDC 536.36+66-971+546.72:76:711/.717:654:4

**B.K. Kasenov¹, Zh.I. Sagintaeva¹, Sh.B. Kasenova¹,
E.E. Kuanyshbekov¹, M.A. Isabaeva²**

¹ J. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan;

² S. Toraihyrov Pavlodar State University, Pavlodar

kasenov1946@mail.ru

**EVALUATION STANDARD THERMODYNAMIC FUNCTIONS
FERRO-CHROME-MANGANITE $\text{LnMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ AND
 $\text{LnMe}^{\text{II}}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ (Ln – La, Nd; Me^{I} – Li, Na, K; Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba)**

Annotation. In developed an optimal technique for the first time to calculate the standard enthalpy of formation of ferro-chrome-manganite from simple substances [$\Delta_f H^\circ(298,15)$] (kJ/ mol): $\text{LaLiFeCrMnO}_{6,5} = -3285,2$; $\text{LaNaFeCrMnO}_{6,5} = -3356,3$; $\text{LaKFeCrMnO}_{6,5} = -3438,5$; $\text{LaMg}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3289,9$; $\text{LaCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3500,3$; $\text{LaSr}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3593,5$; $\text{LaBa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3606,3$; $\text{NdLiFeCrMnO}_{6,5} = -3284,4$; $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5} = -3356,3$; $\text{NdKFeCrMnO}_{6,5} = 3439,1$; $\text{NdMg}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3289,1$; $\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3500,0$; $\text{NdSr}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3593,2$ and $\text{NdBa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3606,5$. Also approximate methods to calculate the standard heat capacity and standard entropy studied ferro-chromium manganites.

Keywords: Ferro-chromium-manganite, alkaline, alkaline earth metals, lanthanum, neodymium, thermodynamic.

УДК 536.36+66-971+546.72:76:711/.717:654:4

**Б.К. Касенов¹, Ж.И. Сагинтаева¹, Ш.Б. Касенова¹,
Е.Е. Куанышбеков¹, М.А. Исабаева²**

¹ – Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда;

² – Павлодарский государственный университет, им. С. Торайгырова, г. Павлодар

**ОЦЕНКА СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ
ФЕРРО-ХРОМО-МАНГАНИТОВ СОСТАВОВ $\text{LnMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ И
 $\text{LnMe}^{\text{II}}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ (Ln – La, Nd; Me^{I} – Li, Na, K; Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba)**

Аннотация. По разработанной оптимальной методике впервые вычислены стандартные энтальпии образования ферро-хромо-манганитов из простых веществ [$\Delta_f H^\circ(298,15)$] (кДж/моль): $\text{LaLiFeCrMnO}_{6,5} = -3285,2$; $\text{LaNaFeCrMnO}_{6,5} = -3356,3$; $\text{LaKFeCrMnO}_{6,5} = -3438,5$; $\text{LaMg}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3289,9$; $\text{LaCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3500,3$; $\text{LaSr}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3593,5$; $\text{LaBa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3606,3$; $\text{NdLiFeCrMnO}_{6,5} = -3284,4$; $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5} = -3356,3$; $\text{NdKFeCrMnO}_{6,5} = 3439,1$; $\text{NdMg}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3289,1$; $\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3500,0$; $\text{NdSr}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3593,2$ и $\text{NdBa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3606,5$. Также приближенными методами рассчитаны стандартные теплоемкости и стандартные энтропии исследуемых ферро-хромо-манганитов.

Ключевые слова: ферро-хромо-манганит, щелочные, щелочноземельные металлы, лантан, неодим, термодинамика.

Манганиты, хромиты и ферриты обладают уникальными физико-химическими свойствами, они широко используются в электронике, материаловедении, медицине и др. [1-3]. Определенный

интерес вызывает сочетание манганитов, хромитов и ферритов в одном соединении в виде ферро-хромо-манганитов. В связи с этим в данной работе приводятся результаты расчетов стандартных термодинамических свойств ферро-хромо-манганитов составов $\text{LnMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ и $\text{LnMe}^{\text{II}}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ (Ln – La, Nd; Me^{I} – Li, Na, K; Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba), которые впервые получены в виде наноразмерных частиц в лаборатории термохимических процессов Химико-металлургического института им. Ж.Абишева (г. Караганда). О синтезе ряда соединений указанного состава нами опубликовано в [4]. Следует отметить, что представленные в данной работе результаты исследований является продолжением наших работ в области синтеза и физико-химии манганитов, хромитов и ферритов [5-8].

Для физико-химического моделирования процессов получения и направленного синтеза ферро-хромо-манганитов важное значение имеет знание их термодинамических свойств, особенно такой энергетической характеристики, как стандартная энтальпия образования.

Для расчета стандартных энтальпий образования исследуемых ферро-хромо-манганитов наиболее приемлемым оказался разработанный нами метод вычисления стандартных энтальпий образования тройных манганитов редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов [5, 9].

Суть расчета заключается в следующем.

1. Находим коэффициент подобия K_1 из соотношения

$$K_1 = \Delta_f H^\circ_{298} \text{Ln}(\text{MnO}_4)_3 / \Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{Ln}(\text{MnO}_4)_3, \quad (1)$$

где $\Delta_f H^\circ_{298} \text{Ln}(\text{MnO}_4)_3$ – стандартная энтальпия образования перманганата редкоземельного металла из простых веществ, $\Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{Ln}(\text{MnO}_4)_3$ – сумма энтальпии образования из простых оксидов или условно принятая стандартная энтальпия образования перманганата редкоземельного металла из оксидов, равная

$$\Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{Ln}(\text{MnO}_4)_3 = 0,5 \Delta_f H^\circ_{298} \text{Ln}_2\text{O}_3 + 1,5 \Delta_f H^\circ_{298} \text{Mn}_2\text{O}_7 \quad (2)$$

2. Далее вычисляем коэффициент подобия K_2 по уравнению

$$K_2 = \Delta_f H^\circ_{298} \text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4 / \Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4 \quad (3)$$

где $\Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4$ – стандартная энтальпия образования перманганата щелочного металла из оксидов, равная

$$\Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4 = \Delta_f H^\circ_{298} \text{Me}_2\text{O} + 0,5 \Delta_f H^\circ_{298} \text{Mn}_2\text{O}_7 \quad (4)$$

3. Коэффициент подобия K_3 находим из соотношения

$$K_3 = \Delta_f H^\circ_{298} \text{Me}^{\text{II}}(\text{MnO}_4)_2 / \Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{Me}^{\text{II}}(\text{MnO}_4)_2 \quad (5)$$

где $\Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{Me}^{\text{II}}(\text{MnO}_4)_2$ – стандартная энтальпия образования перманганата щелочноземельного металла из оксидов, равная

$$\Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{Me}^{\text{II}}(\text{MnO}_4)_2 = \Delta_f H^\circ_{298} \text{MeO} + \Delta_f H^\circ_{298} \text{Mn}_2\text{O}_7 \quad (6)$$

4. Определяем средний коэффициент подобия \bar{K} :

$$\bar{K} = (K_1 + K_2 + K_3) / 3 \quad (7)$$

5. Вычисляем $\Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{LnMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$:

$$\Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{LnMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12} = 0,5 \Delta_f H^\circ_{298} \text{Ln}_2\text{O}_3 + 1,5 \Delta_f H^\circ_{298} \text{Me}_2\text{O} + 3 \Delta_f H^\circ_{298} \text{MeO} + 2 \Delta_f H^\circ_{298} \text{Mn}_2\text{O}_7 \quad (8)$$

6. Аналогично уравнениям (1, 3, 5) можно описать соотношение:

$$\bar{K} = \Delta_f H^\circ_{298} \text{LnMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12} / \Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{LnMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12} \quad (9)$$

из которого получаем

$$\Delta_f H^\circ_{298} \text{LnMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12} = \bar{K} \Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{LnMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12} \quad (10)$$

С учетом соотношений (9, 10) для ферро-хромо-манганитов редкоземельных и щелочных металлов можно записать следующее уравнение:

$$\Delta_f H^\circ_{298,15} \text{LnMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12} / \Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298,15} \text{LnMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12} = \Delta_f H^\circ_{298,15} \text{LnMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5} / \Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298,15} \text{LnMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}, \quad (11)$$

а для ферро-хромоманганитов редкоземельных и щелочноземельных металлов следующее соотношение:

$$\frac{\Delta_f H^\circ(298,15) \text{LnMe}^I_3 \text{Me}^{II}_3 \text{Mn}_4 \text{O}_{12}}{\Delta_f H^\circ(298,15) \text{LnMe}^I_3 \text{Me}^{II}_3 \text{Mn}_4 \text{O}_{12}} = \frac{\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{LnMe}^I_3 \text{Me}^{II}_3 \text{Mn}_4 \text{O}_{12}}{\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{LnMe}^I_3 \text{Me}^{II}_3 \text{Mn}_4 \text{O}_{12}} = \bar{K}_{\text{ср}} \quad (12)$$

где $\Delta_f H^\circ(298,15)$ – стандартная энтальпия образования из простых веществ, $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)$ – стандартная энтальпия образования из оксидов, Me^I – щелочные, Me^{II} – щелочноземельные металлы, Ln – La, Nd. В таблице 1 приведены термодинамические характеристики веществ, использованные для расчета $\Delta_f H^\circ(298,15)$ ферро-хромоманганитов.

Таблица 1 – Исходные данные для расчета стандартных энтальпий образования цинкато-манганитов

№ п.п	Соединение	$-\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)$, кДж/моль	$\bar{K}_{\text{ср}}$	$-\Delta_f H^\circ(298,15)$, кДж/моль	Литература
1	2	3	4	5	6
1	LaLi ₃ Mg ₃ Mn ₄ O ₁₂	5514,4	1,2375	6824,1	[5, 9, 10]
2	LaNa ₃ Ca ₃ Mn ₄ O ₁₂	5340,5	1,3084	6987,5	-/-
3	LaK ₃ Sr ₃ Mn ₄ O ₁₂	5127,3	1,3545	6944,8	-/-
4	LaRb ₃ Ba ₃ Mn ₄ O ₁₂	4965,6	1,3703	6804,3	-/-
5	NdLi ₃ Mg ₃ Mn ₄ O ₁₂	5521,1	1,2341	6813,4	-/-
6	NdNa ₃ Ca ₃ Mn ₄ O ₁₂	5347,2	1,3050	6977,9	-/-
7	NdK ₃ Sr ₃ Mn ₄ O ₁₂	5134,0	1,3510	6936,0	-/-
8	NdRb ₃ Ba ₃ Mn ₄ O ₁₂	4972,0	1,3669	6796,0	-/-
9	Li ₂ O			593,94	[10]
10	Na ₂ O			414,84	[10]
11	K ₂ O			362,33	[11]
12	MgO			601,49	[12]
13	CaO			635,09	[12]
14	SrO			590,10	[12]
15	BaO			548,10	[12]
16	La ₂ O ₃			1794,94	[13]
17	Nd ₂ O ₃			1808,32	[13]
18	Fe ₂ O ₃			822,16	[14]
19	Cr ₂ O ₃			1140,56	[15]
20	Mn ₂ O ₃			957,72	[15]

Из данных таблицы 1 вычисляем значения $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{LnMe}^I \text{FeCrMnO}_{6,5}$ и $\text{LnMe}^{II} \text{FeCrMnO}_{6,5}$ и с использованием величин $\bar{K}_{\text{ср}}$ вычисляем $\Delta_f H^\circ(298,15)$ ферро-хромоманганитов (таблица 2).

Расчет $\Delta_f H^\circ(298,15)$ ферро-хромоманганитов можно показать на примере LaLiFeCrMnO_{6,5}.

$$1. \quad 0,5\text{La}_2\text{O}_3 + 0,5\text{Li}_2\text{O} + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + 0,5\text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{LaLiFeCrMnO}_{6,5}$$

$$\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{LaLiFeCrMnO}_{6,5} = 0,5\Delta_f H^\circ(298,15) \text{La}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 0,5\Delta_f H^\circ(298,15) \text{Li}_2\text{O}(\text{тв.}) + 0,5\Delta_f H^\circ(298,15) \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 0,5\Delta_f H^\circ(298,15) \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 0,5\Delta_f H^\circ(298,15) \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{тв.}) = 0,5(1794,94) + 0,5(-593,94) + 0,5(-822,16) + 0,5(-1140,56) + 0,5(-957,72) = -2654,66 \text{ кДж/моль} \quad (13)$$

Подставляя $\Delta_f H^\circ(298,15)$ оксидов, приведенных в таблице 2 получаем $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{LaLiFeCrMnO}_{6,5}$, равную - 2654,7 кДж/моль. Из данных таблицы 1 и уравнения (11) получаем, что:

$$\Delta_f H^\circ(298,15) \text{LaLiFeCrMnO}_{6,5} / \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{LaLiFeCrMnO}_{6,5} = 1,2375 \quad (14)$$

или
$$\Delta_f H^\circ(298,15) \text{LaLiFeCrMnO}_{6,5} = 1,2375 \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{LaLiFeCrMnO}_{6,5} \quad (15)$$

Подставляя значение $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)$ получаем: $\Delta_f H^\circ(298,15) \text{LaLiFeCrMnO}_{6,5} = -2654,7 \times 1,2375 = -3285,2 \text{ кДж/моль}$.

Аналогичным образом рассчитываем значения стандартных энтальпий образования других ферро-хромоманганитов, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Стандартные энтальпии образования ферро-хромо-манганитов

№ п.п.	Соединение	$-\Delta_{\text{ок}}H^{\circ}(298,15)$, кДж/моль	$-\Delta_f H^{\circ}(298,15)$, кДж/моль
1	LaLiFeCrMnO _{6,5}	-2654,7	-3285,2
2	LaNaFeCrMnO _{6,5}	-2565,2	-3356,3
3	LaKFeCrMnO _{6,5}	-2538,9	-3438,9
4	LaMg _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	-2658,5	-3289,9
5	LaCa _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	-2675,3	-3500,3
6	LaSr _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	-2653,0	-3593,5
7	LaBa _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	-2631,8	-3606,3
8	NdLiFeCrMnO _{6,5}	-2661,4	-3284,4
9	NdNaFeCrMnO _{6,5}	-2571,8	-3356,3
10	NdKFeCrMnO _{6,5}	-2545,6	-3439,1
11	NdMg _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	-2665,2	-3289,1
12	NdCa _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	-2682,0	-3500,0
13	NdSr _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	-2659,7	-3593,2
14	NdBa _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	-2638,5	-3606,5

Резюмируя вышеизложенное можно сказать, что впервые приближенным методом вычислены стандартные энтальпии образования 14 ферро-хромо-манганитов составов $\text{LnMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ и $\text{LnMe}^{\text{II}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ (Ln – La, Nd; Me^I – щелочные, Me^{II} – щелочноземельные металлы).

В работах [4, 16] нами экспериментально в интервале 298,15-673 К исследованы теплоемкости $\text{LaM}^{\text{II}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ (M^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba) и $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5}$, рассчитаны температурные зависимости термодинамических функций и установлены значения их стандартной теплоемкости. Определенный интерес вызывает оценка стандартных теплоемкостей и стандартных энтропий исследуемых ферро-хромо-манганитов независимыми методами и сравнение их с опытными данными.

Наиболее простым методом расчета $C_p^{\circ}(298,15)$ является правило Коппа-Неймана, согласно которому мольная теплоемкость определяется суммой атомных теплоемкостей, которые для отдельных элементов принимаются равными: В-3; В-2,7; С-1,8; О-4; F-5; Si-3,8; P-5,4; S-5,4 остальные элементы – 6,2 кал/(моль град) [17, 18]. Например, $C_p^{\circ}(298,15)$ $\text{LaLiFeCrMnO}_{6,5}$ рассчитывается следующим образом:

$C_p^{\circ}(298,15)\text{LaLiFeCrMnO}_{6,5} = C_p^{\circ}\text{La} + C_p^{\circ}\text{Li} + C_p^{\circ}\text{Fe} + C_p^{\circ}\text{Cr} + C_p^{\circ}\text{Mn} + 6,5C_p^{\circ}\text{O} = 6,2 \times 5 + 6,5 \times 4 = 31 + 26 = 57,0$ кал/(моль град) $\times 4,184 = 238,49$ Дж/(моль К). (16)

Рассчитанные аналогичным образом $C_p^{\circ}(298,15)$ ферро-хромо-манганитов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Стандартные теплоемкости ферро-хромо-манганитов, рассчитанные по правилу Коппа-Неймана

№ п.п.	Соединение	$C_p^{\circ}(298,15)$, Дж/(моль К)	№ п.п.	Соединение	$C_p^{\circ}(298,15)$, Дж/(моль К)
1.	LaLiFeCrMnO _{6,5}	238,49	8.	NdLiFeCrMnO _{6,5}	238,49
2.	LaNaFeCrMnO _{6,5}	238,49	9.	NdNaFeCrMnO _{6,5}	238,49
3.	LaKFeCrMnO _{6,5}	238,49	10.	NdKFeCrMnO _{6,5}	238,49
4.	LaMg _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	225,52	11.	NdMg _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	225,52
5.	LaCa _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	225,52	12.	NdCa _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	225,52
6.	LaSr _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	225,52	13.	NdSr _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	225,52
7.	LaBa _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	225,52	14.	NdBa _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	225,52

Также относительно удобным способом расчета стандартных теплоемкостей неорганических веществ является метод ионных инкрементов. Кумок В.Н. разработал систему ионных инкрементов, согласно которому мольная теплоемкость вещества равна сумме инкрементов теплоемкости ионов его составляющих [19]. Для расчета $C_p^{\circ}(298,15)$ ферро-хромо-манганитов нами использованы следующие значения ионных инкрементов теплоемкости (C_p°): Li⁺ - 20,7; Na⁺ - 26,8; K⁺ - 28,0; Mg²⁺ - 22,2; Ca²⁺ - 27,3; Sr²⁺ - 29,3; Ba²⁺ - 28,4; La³⁺ - 29,3; Nd³⁺ - 28,3; Fe³⁺ - 26,2; Cr³⁺ - 29,1; Mn³⁺ - 25; O²⁻ - 16,7 Дж/(моль К).

Ниже в таблице 4 приведены значения $C_p^{\circ}(298,15)$ ферро-хромо-манганитов, рассчитанные с использованием метода Кумока.

Таблица 4 – Стандартные теплоемкости ферро-хром-манганитов, рассчитанные с использованием ионных инкрементов теплоемкости Кумока

№ п.п.	Соединение	$C_p^{\circ}(298,15)$, Дж/(моль·К)	№ п.п.	Соединение	$C_p^{\circ}(298,15)$, Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5	6
1.	LaLiFeCrMnO _{6,5}	238,85	8.	NdLiFeCrMnO _{6,5}	237,85
2.	LaNaFeCrMnO _{6,5}	244,95	9.	NdNaFeCrMnO _{6,5}	243,95
3.	LaKFeCrMnO _{6,5}	246,15	10.	NdKFeCrMnO _{6,5}	245,15
4.	LaMg _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	229,25	11.	NdMg _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	228,25
5.	LaCa _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	231,80	12.	NdCa _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	230,80
6.	LaSr _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	232,80	13.	NdSr _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	231,80
7.	LaBa _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	232,35	14.	NdBa _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	231,35

Для сравнения расчетных значений $C_p^{\circ}(298,15)$ (таблицы 3, 4), в таблице 5 приводим значения опытных данных по $C_p^{\circ}(298,15)$ ферро-хром-манганитов [4, 16].

Таблица 5 – Опытные значения стандартных теплоемкостей ферро-хром-манганитов, полученные калориметрическим путем [4, 16]

№ п.п.	Соединение	$C_p^{\circ}(298,15)$, Дж/(моль·К)
1.	LaMg _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	229±13
2.	LaCa _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	232±13
3.	LaSr _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	229±13
4.	LaBa _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	232±13
5.	NdNaFeCrMnO _{6,5}	267±14

Сравнение опытных данных по $C_p^{\circ}(298,15)$ (таблица 5) с расчетными (таблицы 3, 4) показывает, что практически все значения $C_p^{\circ}(298,15)$ ферро-хром-манганитов удовлетворительно согласуется между собой в пределах погрешностей экспериментов и расчетов, т.е. полученные данные являются достоверными и корректными.

В [4, 16] при расчете температурной зависимости и термодинамических функций $S^{\circ}(T)$ и $\Phi^{**}(T)$ были использованы значения стандартных энтропий ферро-хром-манганитов, рассчитанные по системе [19]. Ниже в таблице 6 приведены значения $S^{\circ}(298,15)$ ферро-хром-манганитов, вычисленные по [19].

Таблица 6 - Стандартные энтропии ферро-хром-манганитов, вычисленные с применением системы Кумока [19]

№ п.п.	Соединение	$S^{\circ}(298,15)$, Дж/(моль·К)	№ п.п.	Соединение	$S^{\circ}(298,15)$, Дж/(моль·К)
1.	LaLiFeCrMnO _{6,5}	218±6	8.	NdLiFeCrMnO _{6,5}	226±7
2.	LaNaFeCrMnO _{6,5}	238±7	9.	NdNaFeCrMnO _{6,5}	246±7
3.	LaKFeCrMnO _{6,5}	251±8	10.	NdKFeCrMnO _{6,5}	259±8
4.	LaMg _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	212±6	11.	NdMg _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	220±7
5.	LaCa _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	220±7	12.	NdCa _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	228±7
6.	LaSr _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	226±7	13.	NdSr _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	233±7
7.	LaBa _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	231±7	14.	NdBa _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	238±7

Для сравнения значений $S^{\circ}(298,15)$ ферро-хром-манганитов, приведенных в таблице 6, приводим данные по стандартным энтропиям ферро-хром-манганитов, рассчитанные нами по системе Келли по схеме:

$$S^{\circ}(298,15)\text{LaLiFeCrMnO}_{6,5} = S^i\text{La}^{3+} + S^i\text{Li}^{+} + S^i\text{Fe}^{3+} + S^i\text{Cr}^{3+} + S^i\text{Mn}^{3+} + 6,5S^i\text{O}^{2-} = \\ = 64,43 + 22,18 + 41,0 + 42,68 + 55,23 + 6,5 \times 0 = 225,52 \text{ Дж/(моль·К)}. \quad (17)$$

Необходимые данные по $S^i(298,15)$ ионов для расчета $S^{\circ}(298,15)$ ферро-хром-манганитов по уравнению (17), и приведенных в таблице 7, заимствованы из [20, 21].

Ниже в таблице 7 приведены значения $S^\circ(298,15)$ ферро-хромо-манганитов, рассчитанные с использованием метода Келли.

Сравнение расчетных значений $S^\circ(298,15)$ ферро-хромо-манганитов с двумя независимыми методами (таблицы 5, 6) показывает, что они хорошо согласуются между собой.

Таблица 7 – Стандартные энтропии ферро-хромо-манганитов, рассчитанные с использованием ионных инкрементов теплоемкости Келли

№ п.п.	Соединение	$S^\circ(298,15)$, Дж/(моль·К)	№ п.п.	Соединение	$S^\circ(298,15)$, Дж/(моль·К)
1.	LaLiFeCrMnO _{6,5}	225,52	8.	NdLiFeCrMnO _{6,5}	238,08
2.	LaNaFeCrMnO _{6,5}	243,51	9.	NdNaFeCrMnO _{6,5}	256,07
3.	LaKFeCrMnO _{6,5}	253,97	10.	NdKFeCrMnO _{6,5}	266,53
4.	LaMg _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	216,69	11.	NdMg _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	229,55
5.	LaCa _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	224,26	12.	NdCa _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	238,12
6.	LaSr _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	230,54	13.	NdSr _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	244,40
7.	LaBa _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	235,56	14.	NdBa _{0,5} FeCrMnO _{6,5}	249,42

Таким образом, впервые по разработанной модели вычислены стандартные энтальпии образования и приближенными методами рассчитаны стандартные теплоемкости и стандартные энтропии ферро-хромо-манганитов составов $\text{LnMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ и $\text{LnMe}^{\text{II}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ (Ln – La, Nd; Me^I – Li, Na, K; Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba).

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

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Смит Я., Вейн Х. Ферриты. – М.: Изд-во иностр. литературы, 1962. – 504 с.
- [2] 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.
- [3] Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.
- [4] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Сейсенова А.А., Куаньшбеков Е.Е. Синтез и рентгенографическое исследование наноразмерных частиц ферро-хромо-манганитов //Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2016. – №1(415). – С. 73-78.
- [5] 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.
- [6] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С., Ермагамбет Б.Т., Касенова Ш.Б., Давренбеков С.Ж., Сагинтаева Ж.И., Абильдаева А.Ж., Едилбаева 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.
- [7] 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: «TENGR I Ltd», 2013. – 172 с.
- [8] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Исабаева М.А. Манганиты, хромиты и ферриты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: ТОО «Litera», 2016. – 616 с.
- [9] Оралова А.Т. Касенов Б.К., Едилбаева С.Т., Касенова Ш.Б. и др. Оценка термодинамических свойств манганитов $\text{LnMe}_3\text{Me}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (Ln – La, Nd, Dy; Me – щелочные, Me₃ – щелочноземельные металлы) // Вестник КазНУ им. Аль-Фараби. Серия хим. – 2007. – №2(46). – С.150-156.
- [10] Термические константы веществ. /Справочник под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1981. - Вып.10. Ч.1. – 300 с.
- [11] Термические константы веществ. /Справочник под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1982. - Вып.10. Ч.2. – 444 с.
- [12] Термические константы веществ. /Справочник под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1979. – Вып.9. – 576 с.
- [13] Термические константы веществ. /Справочник под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978. – Вып.8. Ч.1. – 536 с.
- [14] Термические константы веществ. /Справочник под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1972. – Вып.6. Ч.1. – 370 с.
- [15] Термические константы веществ. /Справочник под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1974. – Вып.7. Ч.1. – 344 с.
- [16] Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Исабаева М.А., Касенов Б.К., Куаньшбеков Е.Е. Теплоемкость и термодинамические функции ферро-хромо-манганита $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5}$ //Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2016. – №5(419). – С.74-78.

- [17] Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартным энтропиям. – Тбилиси: АН Груз. ССР, 1962. – 222 с.
- [18] Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ /Справочник. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
- [19] Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 108-123.
- [20] Морачевский А.С., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии / Справочник. – М.: Металлургия, 1985. – 137 с.
- [21] Касенов Б.К., Алдаберген М.К., Папинкин А.С. Термодинамические методы в химии и металлургии. – Алматы: Изд-во «Рауан», 1994. – 256 с.

REFERENCES

- [1] Smit Ja., Vejn H. Ferrite. *M.: Izd-vo inostr. literatury*, 1962, 504 (In Russ.).
- [2] Tret'jakov Ju.D., Brylev O.A. //Zhurnal Rossijskogo him. obshhestva im. D.I. Mendeleeva. **2000**, 45, 4, 10-16 (In Russ.).
- [3] Portnoj K.I., Timofeeva N.I. Oxygen compounds of rare earth elements. *M.: Metallurgija*, 1986, 480 (In Russ.).
- [4] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Sejsenova A.A., Kuanyshbekov E.E. //Izvestija NAN RK. Serija himii i tehnologii, **2016**, 1(415), 73-78 (In Russ.).
- [5] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Ermagambet B.T. i dr. Double and triple manganites alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «Tengri»*, **2012**, 317 (In Russ.).
- [6] Kassenov B.K., Bekturganov 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.).
- [7] Kassenov B.K., Bekturganov N.S., Mustafin E.S. i dr. Double and triple chromite alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «TENGRİ Ltd »*, **2013**, 172 (In Russ.).
- [8] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Ermagambet B.T., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Isabaeva M.A. Manganites, ferrites and chromites alkali, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: TOO «Litera»*, **2016**, 616 (In Russ.).
- [9] Oralova A.T. Kasenov B.K., Edil'baeva S.T., Kasenova Sh.B. i dr. // Vestnik KazNU im. Al'-Farabi. Serija him, **2007**, 2(46), 150-156 (In Russ.).
- [10] Termicheskie konstanty veshhestv. /Spravochnik pod red. V.P. Glushko. *M.: Nauka*, **1981**, 10, 1, 300 (In Russ.).
- [11] Termicheskie konstanty veshhestv. /Spravochnik pod red. V.P. Glushko. *M.: Nauka*, **1982**, 10, 2, 444 (In Russ.).
- [12] Termicheskie konstanty veshhestv. /Spravochnik pod red. V.P. Glushko. *M.: Nauka*, **1979**, 9, 576 (In Russ.).
- [13] Termicheskie konstanty veshhestv. /Spravochnik pod red. V.P. Glushko. *M.: Nauka*, **1978**, 8, 1, 536 (In Russ.).
- [14] Termicheskie konstanty veshhestv. /Spravochnik pod red. V.P. Glushko. *M.: Nauka*, **1972**, 6, 1, 370 (In Russ.).
- [15] Termicheskie konstanty veshhestv. /Spravochnik pod red. V.P. Glushko. *M.: Nauka*, **1974**, 7, 1, 344 (In Russ.).
- [16] Sagintaeva Zh.I., Kasenova Sh.B., Isabaeva M.A., Kasenov B.K., Kuanyshbekov E.E. //Izvestija NAN RK. Serija himii i tehnologii, **2016**, 5(419), 74-78 (In Russ.).
- [17] Landija N.A. Calculation of high-temperature heat capacities of solid inorganic substances at the standard enthalpy. *Tbilisi: AN Gruz. SSR*, **1962**, 222 (In Russ.).
- [18] Verjatın U.D., Mashirev V.P., Rjabcev N.G. i dr. Thermodynamic properties of inorganic substances /Spravochnik. *M.: Atomizdat*, **1965**, 460 (In Russ.).
- [19] Kumok V. N. In direct and inverse problems of chemical thermodynamics. The collection of articles. *Nauka, Sib. Otd., Novosibirsk*, **1987**, 108-123 (In Russ.).
- [20] Morachevskij A.S., Sladkov I.B. Thermodynamic calculations in metallurgy /Spravochnik. – М.: Metallurgija, **1985**, 137 (In Russ.).
- [21] Kasenov B.K., Aldabergenov M.K., Pashinkin A.S. Thermodynamic methods in chemistry and metallurgy. *Almaty: Izd-vo «Rauan»*, **1994**, 256 (In Russ.).

Б.Қ. Қасенов¹, Ж.И. Сағынтаева¹, Ш.Б. Қасенова¹, Е.Е. Қуанышбеков¹, М.А. Исабаева²

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

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

LnMe^IFeCrMnO_{6,5} ЖӘНЕ LnMe^{II}_{0,5}FeCrMnO_{6,5} (Ln – La, Nd; Me^I– Li, Na, K; Me^{II}– Mg, Ca, Sr, Ba)

**ҚҰРАМДЫ ФЕРРО-ХРОМО-МАНГАНИТТЕРДІҢ СТАНДАРТТЫ
ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ФУНКЦИЯЛАРЫН БАҒАЛАУ**

Аннотация. Жасалған тиімді әдіспен алғаш рет ферро-хром-манганиттердің жай заттардан стандартты түзілу энтальпиялары есептелді, $[\Delta_f H^\circ(298,15)]$ (кДж/моль): LaLiFeCrMnO_{6,5} = -3285,2; LaNaFeCrMnO_{6,5} = -3356,3; LaKFeCrMnO_{6,5} = -3438,5; LaMg_{0,5}FeCrMnO_{6,5} = -3289,9; LaCa_{0,5}FeCrMnO_{6,5} = -3500,3; LaSr_{0,5}FeCrMnO_{6,5} = -3593,5; LaBa_{0,5}FeCrMnO_{6,5} = -3606,3; NdLiFeCrMnO_{6,5} = -3284,4; NdNaFeCrMnO_{6,5} = -3356,3; NdKFeCrMnO_{6,5} = 3439,1; NdMg_{0,5}FeCrMnO_{6,5} = -3289,1; NdCa_{0,5}FeCrMnO_{6,5} = -3500,0; NdSr_{0,5}FeCrMnO_{6,5} = -3593,2 және NdBa_{0,5}FeCrMnO_{6,5} = -3606,5. Сонымен қатар жуықталған әдістермен зерттеліп отырған ферро-хром-манганиттердің стандартты жылу сыйымдылықтары мен стандартты энтропиялары есептелді.

Тірек сөздер: ферро-хром-манганит, сілтілі, сілтілі-жер металдар, лантан, неодим, термодинамика