

УДК 536.6+66-971+546.711/.717+546.654:3

Б. К. КАСЕНОВ, С. Н. МЕРКУРЬЕВА, Р. Ш. ЕРКАСОВ,
Ш. Б. КАСЕНОВА, С. Т. ЕДИЛЬБАЕВА, Ж.И. САГИНТАЕВА, М.А. ИСАБАЕВА

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ МАНГАНИТОВ $\text{LaMe}^{\text{I}}_3\text{Mn}_2\text{O}_6$ ($\text{Me}^{\text{I}} - \text{Na, K}$) В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 173-673 К

Методом динамической калориметрии в интервале температур 173 – 673 К экспериментально исследованы теплоемкости манганитов $\text{LaMe}^{\text{I}}_3\text{Mn}_2\text{O}_6$ ($\text{Me}^{\text{I}} - \text{Na, K}$), выведены уравнения, описывающие зависимости $C_p^\circ \sim f(T)$, рассчитаны термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^{**}(T)$. На кривой зависимости теплоемкости обнаружены фазовые переходы II рода.

Исследование физико-химических свойств манганитов, образующихся в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Me}^{\text{I}}_2\text{O} - \text{Mn}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} - \text{p.з.э.}$, $\text{Me}^{\text{I}} - \text{щелочные металлы}$) представляет определенный научный и практический интерес для направленного синтеза соединений с заданными свойствами.

Цель настоящей работы – калориметрическое исследование манганитов лантана состава $\text{LaNa}_3\text{Mn}_2\text{O}_6$ и $\text{LaK}_3\text{Mn}_2\text{O}_6$. Исследуемые манганиты синтезированы твердофазным взаимодействием соответствующих по стехиометрии смесей оксидов La_2O_3 марки ос.ч., Mn_2O_3 и карбонатов щелочных металлов Na, K квалификации ч.д.а. Образование равновесных фаз манганитов установлено методом рентгенофазового анализа и определены типы их сингонии и параметры решеток. Выявлено, что соединения данного состава кристаллизуются в кубической сингонии.

Теплоемкость манганитов исследовали методом динамической калориметрии на серийном приборе ИТ-С-400 в интервале температур 173 – 673 К. Опыты проводились в режиме монотонного, близкого к линейному разогрева образца со средней скоростью около 0,1 К в секунду. Максимальная погрешность измерения теплоемкости на приборе ИТ С-400, согласно паспортным данным составляет $\pm 10\%$ [1, 2]. Принцип работы калориметра основывается на сравнительном методе динамического с-калориметра с тепломером. Исследуемый образец, помещенный в металлическую ампулу измерительной ячейки, разогревался непрерывно тепловым потоком через тепломер. Через каждые 25°C разогрева с помощью микровольтамперметра Ф-136 и секундомера СЭЦ-100 измеряли временное запаздывание температуры ампулы по отношению к тем-

пературе основания. Предварительно производилась градуировка измерителя, которая заключается в определении тепловой проводимости калориметра K_T . Затем определялась теплоемкость стандартного медного образца, удельные и мольные теплоемкости исследуемого вещества.

Тепловая проводимость тепломера определялась по формуле:

$$K_T = \frac{C_{\text{обр.м.}}}{\bar{\tau}_{\text{т.м.}} - \bar{\tau}_T^0}, \quad (1)$$

в которой $C_{\text{обр.м.}}$ – полная теплоемкость медного образца в Дж/К, $\bar{\tau}_{\text{т.м.}}$ – среднее время запаздывания на тепломере в опытах с медным образцом в с, $\bar{\tau}_T^0$ – среднее время запаздывания на тепломере в экспериментах с пустой ампулой в с.

Полную теплоемкость медного образца вычисляли по уравнению:

$$C_{\text{обр.м.}} = C_m \cdot m_{\text{обр.}}, \quad (2)$$

где C_m – табличное значение удельной теплоемкости меди в Дж/(кг·К), $m_{\text{обр.}}$ – масса медного образца в кг.

Значение удельной теплоемкости исследуемого вещества рассчитывали по формуле:

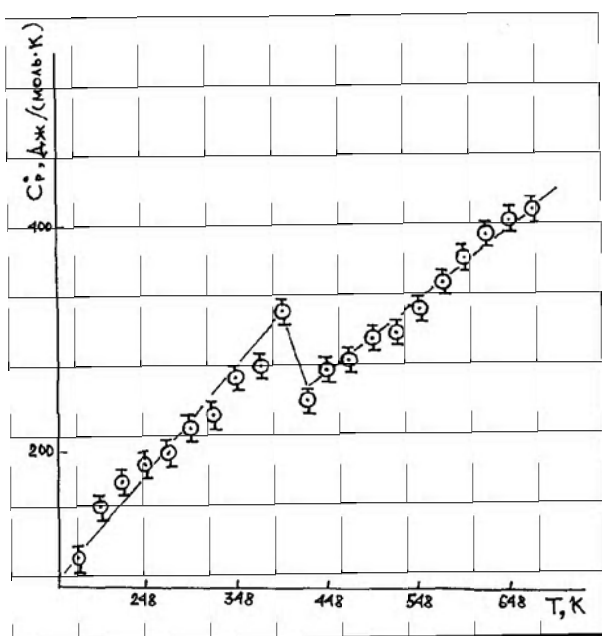
$$C_{\text{уд.}} = \frac{K_T}{m_0} (\Phi_T - \Phi_T^0), \quad (3)$$

где K_T – тепловая проводимость тепломера, m_0 – масса исследуемого вещества в кг, τ_T – время запаздывания температуры на тепломере в с, τ_T^0 – время запаздывания температуры на тепломере в экспериментах с пустой ампулой в с.

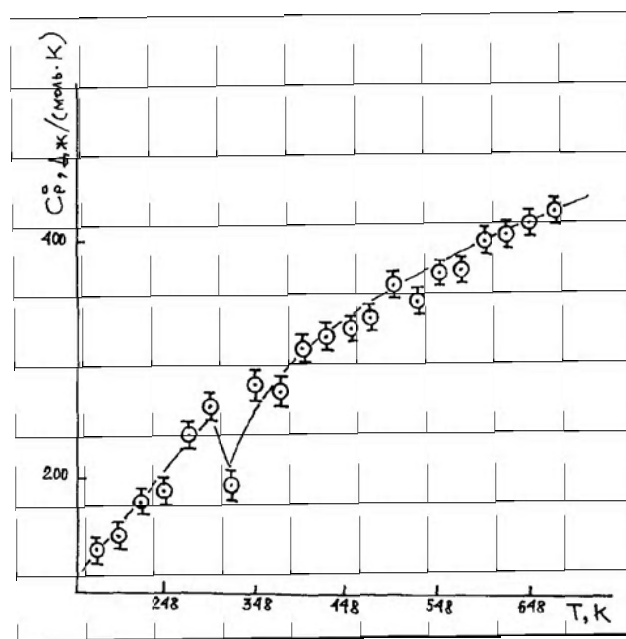
Для каждого диапазона температур образца проводилось по пять опытов. Полученные результаты времени запаздывания на тепломере усред-

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкостей манганитов

T, K	$C_p \pm \bar{\delta},$ Дж/(г·К)	$C_p \pm \bar{\Delta},$ Дж/(моль·К)	T, K	$C_p \pm \bar{\delta},$ Дж/(г·К)	$C_p \pm \bar{\Delta},$ Дж/(моль·К)
LaNa₃Mn₂O₆					
173	0,2588±0,0056	107±6	448	0,6648±0,0179	275±21
198	0,3749±0,0087	155±10	473	0,6858±0,0128	284±15
223	0,4262±0,0137	176±16	498	0,7315±0,0160	303±18
248	0,4610±0,0092	191±11	523	0,7497±0,0174	310±20
273	0,4889±0,0108	202±12	548	0,7963±0,0198	330±23
298	0,5382±0,0127	223±12	573	0,8541±0,0145	353±17
323	0,5720±0,0139	237±16	598	0,9092±0,0205	376±24
348	0,6488±0,0149	268±17	623	0,9599±0,0157	397±18
373	0,6719±0,0185	278±21	648	0,9858±0,0172	408±20
398	0,7839±0,0135	324±16	673	1,0150±0,0214	420±25
423	0,6017±0,0134	249±15			
LaK₃Mn₂O₆					
173	0,2988±0,0122	138±6	448	0,7034±0,0206	3628±27
198	0,3218±0,0096	149±12	473	0,7291±0,0145	337±19
223	0,3908±0,0102	181±13	498	0,7885±0,0162	364±21
248	0,4110±0,0104	182±13	523	0,7612±0,0119	352±15
273	0,5113±0,0133	236±17	548	0,8182±0,0146	376±19
298	0,5714±0,0161	264±21	573	0,8255±0,0122	381±16
323	0,4241±0,0111	196±14	598	0,8734±0,0131	404±17
348	0,6080±0,0138	281±18	623	0,8924±0,0130	412±17
373	0,6008±0,0147	278±19	648	0,9110±0,0124	421±16
398	0,6717±0,0137	310±18	673	0,9387±0,0179	434±23
423	0,6955±0,0190	321±24			



а



б

Зависимость теплоемкости манганитов от температуры: а-LaNa₃Mn₂O₆, б-LaK₃Mn₂O₆

Таблица 2. Уравнения температурной зависимости теплоемкости манганитов $\text{LaNa}_3\text{Mn}_2\text{O}_6$ и $\text{LaK}_3\text{Mn}_2\text{O}_6$

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^{-2}$, Дж/(моль·К)			ΔT , К
	a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
$\text{LaNa}_3\text{Mn}_2\text{O}_6$	15,18±0,93	798,70±48,88	- 13,84±0,85	173 – 398
	1524,32±93,29	-3015,06±184,52	-	398 – 423
	9,81±0,60	624,0±38,17	-44,38±2,72	423 – 673
$\text{LaK}_3\text{Mn}_2\text{O}_6$	-110,95±6,64	1214,56±72,63	11,64±0,69	173 – 298
	1075,58±64,32	-2723,30±162,85	-	298 – 323
	493,36±29,50	8,94±0,55	-313,29±18,73	323 – 673

Таблица 3. Термодинамические функции $\text{LaNa}_3\text{Mn}_2\text{O}_6$ и $\text{LaK}_3\text{Mn}_2\text{O}_6$ в интервале температур 298,15 – 675 К

T, К	$C_p^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$S^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \Delta$, Дж/моль	$\Phi^{**}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
$\text{LaNa}_3\text{Mn}_2\text{O}_6$				
298,15	238±15	284±9	-	284±26
300	239±15	285±26	477±29	284±26
325	262±16	305±28	6741±413	285±26
350	283±17	326±30	13556±830	287±26
375	305±19	346±32	20910±1280	290±26
400	326±20	366±33	29390±1799	293±27
425	243±15	383±35	36405±2228	298±27
450	269±16	398±36	42895±2625	303±28
475	287±18	413±38	49836±3050	308±28
500	304±19	428±39	57219±3502	314±29
525	321±20	444±40	65037±3980	320±29
550	338±21	459±42	73283±4485	326±30
575	355±22	474±43	81952±5015	332±30
600	372±23	490±45	91040±5572	338±31
625	388±24	505±46	98769±6045	347±32
650	405±25	521±48	110462±6760	351±32
675	421±26	536±49	120789±7392	358±33
$\text{LaK}_3\text{Mn}_2\text{O}_6$				
298,15	264±16	322±10		322±29
300	264±16	323±29	523±31	322±29
325	191±11	341±31	6136±367	323±29
350	241±14	358±32	11660±697	324±29
375	274±16	376±34	18108±1083	327±29
400	301±18	394±35	25307±1513	331±30
425	324±19	413±37	33126±1981	335±30
450	343±21	432±39	41463±2480	340±31
475	359±21	451±40	50236±3004	345±31
500	373±22	470±42	59381±3551	351±32
525	384±23	488±44	68846±4117	357±32
550	395±24	506±45	78588±4700	364±33
575	404±24	521±47	88571±5297	370±33
600	412±25	542±49	98766±5906	377±34
625	419±25	559±50	109148±6527	384±35
650	425±25	578±52	121625±7273	391±35
675	431±26	591±53	130394±7798	398±35

нялись и обрабатывались методами математической статистики. Для усредненных значений удельных теплоемкостей при каждой температуре рассчитывались среднеквадратичные отклонения ($\bar{\delta}$, Дж/(г·К)), а для усредненных величин мольных теплоемкостей рассчитаны случайные составляющие погрешности (Δ , Дж/(моль·К)) [3].

Проверка прибора производилась путем измерения стандартной теплоемкости α -Al₂O₃. Полученное значение $C_p^\circ(298,15)\text{Al}_2\text{O}_3$ [76,0 Дж/моль·К] удовлетворительно согласуется с рекомендованным [79,0 Дж/моль·К] [4].

На рисунке и в таблице 1 приведены результаты калориметрического определения теплоемкостей манганитов LaNa₃Mn₂O₆ и LaK₃Mn₂O₆.

При исследовании теплоемкости манганитов лантана были обнаружены аномальные пики на кривых зависимостях $C_p^\circ \sim f(T)$, вероятно, относящиеся к фазовым переходам II-рода: LaNa₃Mn₂O₆ (398 К), LaK₃Mn₂O₆ (298 К) (рис.). Эти переходы могут быть связаны с катионными перераспределениями, с изменениями коэффициентов термического расширения и изменениями магнитных моментов синтезированных манганитов.

Математической обработкой экспериментальных данных выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости манганита для соответствующих диапазонов температур ΔT (табл. 2).

В связи с тем, что технические характеристики калориметра ИТ-С-400 не позволяют вычислить значения стандартных энтропий соединений из опытных данных по теплоемкостям, они были оценены с использованием системы ионных энтропийных инкрементов [5]. Погрешности температурной зависимости термодинамических функций вычисляли с учетом средней погрешности теплоемкости и точностью расчета энтропии (~3%). Далее по известным соотношениям из опытных данных по $C_p^\circ \sim f(T)$ и расчетных значений $S^\circ(298,15)$ вычислены температурные за-

висимости термодинамических функций $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^{**}(T)$ (табл. 3).

Таким образом, впервые в интервале температур 173–673 К экспериментально определены изобарные теплоемкости манганитов LaNa₃Mn₂O₆ и LaK₃Mn₂O₆. Выведены уравнения, описывающие их зависимости от температуры. В ходе изменения теплоемкости от температуры у LaNa₃Mn₂O₆ при 398 К, LaK₃Mn₂O₆ – 298 К обнаружены л – образные эффекты, вероятно относящиеся к фазовым переходам II- рода. Рассчитаны значения термодинамических функций $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^{**}(T)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. Л.: Машиностроение, 1986. 256 с.
2. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. 48 с.
3. Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970. 221 с.
4. Robie R. A., Hewingway B. S., Fisher J. K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (10⁵ Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. Washington: United states government printing office, 1978. 456 p.
5. Кумок В.П. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск, 1987. С.108.

Резюме

173-673 К температуралар аралығында динамикалық калориметрия әдісімен LaNa₃Mn₂O₆ және LaK₃Mn₂O₆ қосылыстарының жылу сыйымдылықтарының температураға тәуелділігі зерттелді. $C_p^\circ \sim f(T)$ тәуелділік қисықтарында II – текті фазалық ауытқуға жататын л – типтес шындардың бар екендігі байқалды.

Фазалық ауытқу температураларын ескере отырып, тәжірибелік мәліметтерден жылу сыйымдылықтың температураға тәуелділігін сипаттайтын теңдеулері қорытылып шығырылды. $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$ және $\Phi^{**}(T)$ функциялары есептелінді.

АО «Научно-производственный центр «Фитохимия», г. Караганда

Поступила 28.01.2008 г.