

*Ш.Б. КАСЕНОВА**, *Ж.И. САГИНТАЕВА**, *Б.К. КАСЕНОВ**,
*К.Т. ЕРМАГАНБЕТОВ***, *Е.Е. КУАНЫШБЕКОВ**, *А.А. СЕЙСЕНОВА**, *Д.И.*
*СМАГУЛОВА**

(* - Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда.)

(** - Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, г.Караганда.)

КАЛОРИМЕТРИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КУПРАТО-МАНГАНИТА ЛАНТАНА И СТРОНЦИЯ $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$

Аннотация

Методом динамической калориметрии в интервале 298.15-673 К исследована теплоемкость новых наноструктурированных частиц купрато-манганита $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$, полученного методом керамической технологии в интервале 800-1200°C из оксидов лантана, меди (II), марганца (III) и карбоната стронция. Наноструктурированные частицы данного купрато-манганита получены на вибрационной мельнице MM301 (компания Retsch, Германия) и их размеры определены на электронном микроскопе TESCAN. На кривой зависимости $C_p^\circ \sim f(T)$ в указанном интервале температур обнаружен λ - образный эффект при 373 К, относящийся, вероятно, к фазовому переходу II - рода. Определена фундаментальная константа – стандартная теплоемкость $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$, равная 278 ± 20 Дж/(моль К). Приближенным методом оценена его стандартная энтропия, равная 268 ± 8 Дж/(моль К). На основании опытных данных выведены уравнения, описывающие зависимости $C_p^\circ \sim f(T)$ и вычислены температурные зависимости термодинамических функций $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ исследуемого купрато-манганита лантана и стронция.

Ключевые слова: калориметрия, теплоемкость, технологии, уравнения.

Тірек сөздер: калориметрия, жылу сыйымдылық, технологиялар, теңдеулер.

Keywords: calorimetry, thermal capacity, technologies, equations.

В последние годы расширение круга неорганических материалов привело к обнаружению широкого класса веществ, для которых фононная, электронная и спиновая подсистемы сильно связаны и, следовательно, в таких соединениях невозможно возбудить одну из подсистем, не возмущив при этом остальные. При этом сильное взаимодействие подсистем обеспечивает практически важные функциональные свойства таких

материалов; в частности, сверхпроводимость высокотемпературных оксидных купратных сверхпроводников и эффект колоссального магнитосопротивления манганитов редкоземельных металлов (РЗМ), допированных оксидами щелочноземельных металлов [1].

В связи с вышеизложенными целью данной работы является калориметрическое исследование теплоемкости наноструктурированных частиц купрато-манганита $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ и расчет температурных зависимостей термодинамических функций. Исследование проводили на серийном калориметре ИТ-С-400 в интервале 298,15-673 К. Исследуемый купрато-манганит получен методом керамической технологии из оксидов La, Cu(II), Mn(III) и карбоната Sr и его наноструктурные и рентгенографические характеристики подробно описаны в [2].

Принцип работы прибора основывается на сравнительном методе динамического калориметра с тепломером. Измерительная схема прибора обеспечивает замер уровня температуры от “минус”100 до “плюс”400° С в фиксированных точках через 25° С при помощи встроенного в прибор потенциометра постоянного тока и переключателя. Объемный диапазон не менее $1 \cdot 10^6$ Дж/К·м³. Время, затрачиваемое на измерение во всем интервале температур, с обработкой экспериментальных данных, составляет не более 2,5 часов. Погрешности измерения на приборе ИТ-С-400 по паспортным данным не превышают 10%.

Градуировка прибора осуществлялась на основании определения тепловой проводимости тепломера K_T [3, 4]. Для этого было проведено несколько экспериментов с медным образцом и пустой ампулой. Тепловая проводимость тепломера определялась по формуле:

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

где $C_{\text{ОБР М}}$ – полная теплоемкость медного образца, Дж/(моль·К); $\bar{\tau}_{\text{ТМ}}$ -среднее значение времени запаздывания на тепломере в экспериментах с медным образцом, с; $\bar{\tau}_T^0$ - среднее значение времени запаздывания в экспериментах с пустой ампулой, с.

Полная теплоемкость медного образца вычислялась по формуле:

$$C_{\text{ОБР М}} = C_M \cdot m_{\text{ОБР}}, \quad (2)$$

где C_M - удельная теплоемкость меди (табличное значение), Дж/(моль·К); $m_{\text{ОБР}}$ – масса медного образца, кг.

Значение удельной теплоемкости вещества вычисляли по формуле:

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

где K_T –тепловая проводимость тепломера; m_0 –масса исследуемого образца; τ_T -время запаздывания температуры на тепломере, τ_T^0 -время запаздывания температуры на тепломере в экспериментах с пустой ампулой, с. Из удельной теплоемкости с учетом молярной массы вычислили значение мольной теплоемкости. При каждой температуре проводилось пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и

обрабатывались методами математической статистики. Ниже в таблице 1 и на рисунке представлены данные измерения теплоемкости.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости наноструктурированных частиц купрато-манганита $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ [$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г·К); $C_p^0 \pm \overset{\circ}{\Delta}$, Дж/(моль·К)]

Т, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \overset{\circ}{\Delta}$	Т, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \overset{\circ}{\Delta}$
298.15	0,5269±0,140	278±20	498	0,5254±0,0162	278±22
323	0,5860±0,0156	310±23	523	0,5405±0,0132	286±20
348	0,6194±0,0193	327±29	548	0,5964±0,0159	315±22
373	0,6416±0,0187	339±27	573	0,658±0,0176	348±24
398	0,5785±0,0164	306±24	598	0,6764±0,0185	357±28
423	0,5199±0,0143	275±22	623	0,7222±0,0174	382±27
448	0,4545±0,0143	240±22	648	0,7487±0,0253	396±36
473	0,4003±0,0123	212±17	673	0,7629±0,0243	403±36

При каждой температуре для усредненных значений удельной теплоемкости проводили оценку среднеквадратичного отклонения ($\bar{\delta}$) по [5]:

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}}, \quad (4)$$

где n – количество экспериментов, C_i – измеренное значение удельной теплоемкости, \bar{C} – среднее арифметическое из измеренных значений удельной теплоемкости.

Для усредненных значений мольной теплоемкости по [5] вычисляли случайную составляющую погрешности:

$$\overset{\circ}{\Delta} = \frac{\bar{\delta} \cdot t_p}{\bar{C}} \cdot 100, \quad (5)$$

где Δ - случайная составляющая погрешности в %, t_p – коэффициент Стьюдента (для $n = 5$, $t_p=2,75$ при $p=0,95$ доверительном интервале).

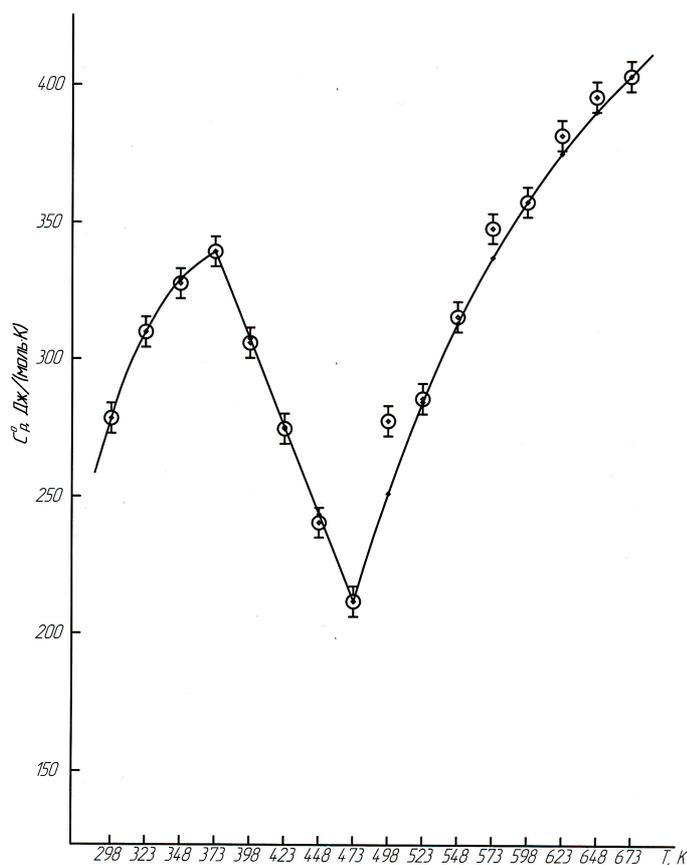


Рисунок - Температурная зависимость теплоемкости $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$

Из результатов, приведенных в табл. 1, и рисунка видно, что на кривой $C_p^0 \sim f(T)$ $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ при 373 К наблюдается λ -образный пик, вероятно, связанный с фазовым переходом II – рода.

С учетом выявленной температуры фазового перехода исследуемого купрато-манганита рассчитаны уравнения зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$, [Дж(моль·К)]:

$$C_p^0 = -(989 \pm 79) - (1074 \pm 85) \cdot 10^{-3}T - (347 \pm 27) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (298-373 \text{ K}) \quad (6)$$

$$C_p^0 = (815 \pm 65) - (1275 \pm 101) \cdot 10^{-3}T, \quad (373-473 \text{ K}) \quad (7)$$

$$C_p^0 = (748 \pm 59) - (182 \pm 14) \cdot 10^{-3}T - (1008 \pm 80) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (473-673 \text{ K}) \quad (8)$$

Для рассматриваемых интервалов температур при определении погрешности коэффициентов в уравнениях зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$ использовали величину средней случайной погрешности.

В связи с тем, что технические возможности калориметра не позволяют определить значение стандартной энтропии $S^\circ(298,15)$ исследуемых соединений из опытных данных, поэтому их оценили на основании системы энтропийных инкрементов Кумока [6]. Ее погрешность определяли из погрешностей энтропийных ионных инкрементов, входящих в состав соединения ($\pm 3\%$).

Далее на основании соотношений (9 – 11) вычислены температурные зависимости термодинамических функций $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$ и $\Phi^{xx}(T)$ (табл. 2):

$$H^\circ(T) - H^\circ(298,15) = \int_{298,15}^T \Delta C_p^0 dT, \quad (9)$$

$$S^\circ(T) = S^\circ(298,15) + \int_{298,15}^T (\Delta C_p / T) \cdot dT, \quad (10)$$

$$\Phi^{xx}(T) = S^\circ(T) - \frac{H^\circ(T) - H^\circ(298,5)}{T}. \quad (11)$$

Для всех значений теплоемкости и энтальпии во всем интервале температур оценили средние случайные составляющие погрешности, а для значений энтропии и приведенного термодинамического потенциала в оценку погрешности включили точность расчета энтропии ($\pm 3\%$).

Таблица 2. Температурные зависимости термодинамических функций наноструктурированных частиц купрато-манганита $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ [$C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^{xx}(T)$, Дж/(моль·К); $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, Дж/моль]

T, К	$C_p^\circ(T) \pm \Delta$	$S^\circ(T) \pm \Delta$	$H^\circ(T) - H^\circ(298,15) \pm \Delta$	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$
1	2	3	4	5
298.15	279±22	268±8	-	268±8
300	281±22	270±29	560±40	268±29
325	312±25	293±32	8000±640	269±29
350	330±26	317±35	16050±1280	271±30
375	340±27	340±37	24430±1940	275±30
400	305±24	361±39	32450±2580	280±31
425	273±22	379±41	39670±3150	285±31
450	241±19	393±43	46090±3660	291±33
475	209±17	405±44	51720±4110	297±32
500	254±20	418±46	57600±4580	302±33
525	287±23	431±47	64370±5120	308±34

550	315±25	445±49	71910±5720	314±34
575	339±27	459±50	80080±6370	320±35
600	359±28	474±52	88810±7060	326±36
625	376±27	489±53	98010±7790	332±36
650	391±31	504±55	107620±8550	339±37
675	404±32	519±57	117570±9350	345±38

Таким образом, впервые калориметрическим методом при $\Delta T=298,15-673$ К исследована теплоемкость наноструктурированных частиц купрато-манганита $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$. На кривой зависимости $C_p \sim f(T)$ был обнаружен λ - образный эффект, который указывает на наличие особых свойств. Рассчитаны $C_p^0(T)$ и термодинамические функции $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ исследуемого купрато-манганита $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 *Титова С.Г.* Особенности структуры и свойств материалов с сильным электрон-фононным взаимодействием. автореф. дисс. докт.... физ.-матем. наук : – Уфа, – 2007. – 47 с.
- 2 *Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Касенов Б.К., Куанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А., Смагулова Д.И.* Рентгенографические и спектроскопические характеристики новых наноразмерных частиц купрато-манганитов $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ и $\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$. //Известия НАН РК Серия химии и технологии. №3. 2013. С.11-15.
- 3 *Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С.* Теплофизические измерения и приборы. Л.: Машиностроение.- 1986. 256 с.
- 4 Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон».- 1986. 48 с.
- 5 *Спирidonov В.П., Лопаткин А.А.* Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970.- 221 с.
- 6 *Кумок В.Н.* Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик. // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука. - 1987. - С. 108-123.

REFERENCES

- 1 *Titova S.G.* Abstract theses on competition of a scientific degree of the doctor physical-mathematical sciences, Ufa, 2007, 47(in Russ.).
- 2 *Kassenova Sh. B., Sagintaeva Zh.I. Kassenov B. K. Kuanyshbekov E.E. Seysenova A.A. Smagulova D. I.* National academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. News chemistry and technology Series, 3, 2013, 11-15 (in Russ.).

3 *Platunov E.S., Buraboy S.E., Kurepin V. V., Petrov G. S. L.* Mechanical engineering, 1986, 256 (in Russ.).

4 Technical specification and IT-S-400 maintenance instructions. Aktyubinsk: Aktyubinsk plant "Etalon", 1986, 48.

5 *Spiridonov V.P., Lopatkin A.A.* M: Moscow State University publishing house, 1970, 221 (in Russ.).

6 *Kumok V. N.* Straight lines and return problems of chemical thermodynamics. Novosibirsk: Science, 1987, 108-123 (in Russ.).

Данная работа выполнена в рамках этапов грантового финансирования проекта «Новые наноструктурированные купрато-манганиты лантана, неодима и щелочноземельных металлов – перспективные материалы для микро- и оптоэлектроники» (Договор Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан с Химико-металлургическим институтом им. Ж. Абишева №551 от 15.04.13г.)

Ш.Б. Қасенова, Ж.И. Сағынтаева, Б.Қ. Қасенов, Қ.Т. Ермағанбетов,

Е.Е. Қуанышбеков, А.А. Сейсенова, Д.И. Смағұлова

(*Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды қ.)

(*Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды қ.)

НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ ЛАНТАН ЖӘНЕ СТРОНЦИЙ КУПРАТ-МАНГАНИТІНІҢ КАЛОРИМЕТРИЯСЫ МЕН ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Резюме

Керамикалық технология әдісімен 800-1200°C аралықта лантан, мыс (II), марганец (III) тотықтары және стронций карбонатынан алынған жаңа нанокұрылымды $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ купрат-манганиттің динамикалық калориметрия әдісімен 298,15-673 К аралықта жылусыйымдылығы зерттелді. Берілген купрат-манганиттің нанокұрылымды бөлшектері MM301 (Retsch компаниясы, Германия) вибрациялық диірменде алынып, олардың өлшемдері TESCAN электронды микроскопында анықталды. $C_p \sim f(T)$ тәуелділік қисығында берілген температуралық аралықта 373 К-де екінші текті фазалық ауысуға жататын λ – тәрізді әсерлер байқалды. Іргелі тұрақты $-\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ стандартты жылусыйымдылығы 278 ± 20 Дж/(моль К) анықталды. Жуықталған әдіспен қосылыстың 268 ± 8 Дж/(моль К) тең болатын стандартты энтропиясы бағаланды. Тәжірибелік мәліметтерге сүйене отырып, $C_p \sim f(T)$ тәуелділікті суреттейтін теңдеулер қорытылып шығарылды. Зерттеліп отырған лантан және стронций купрат-манганитінің $S^\circ(T)$, $H^\circ(T)$ –

$H^{\circ}(298.15)$ және $\Phi^{xx}(T)$ термодинамикалық функцияларының температураға тәуелділіктері есептелінді.

Тірек сөздер: калориметрия, жылусыйымдылық, технологиялар, теңдеулер.

Sh.B. Kasenova, Zh.I. Sagintaeva, B.K. Kasenov, K.T.Ermaganbetov,

E.E. Kuanishbekov, A.A. Seysenova, D.I. Smagulova

(*Chemical and metallurgical institute of. Z.Abisheva, Karaganda.)

(**The Karaganda state university of E.A.Buketova, Karaganda.)

CALORIMETRY AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED KUPRATO-MANGANITA OF LANTHANUM AND STRONTIUM $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$

Summary

The method of a dynamic calorimetry in the range of 298.15-673 K investigated a thermal capacity of the new nanostructured particles of the $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ kuprato-manganite received by a method of ceramic technology in an interval 800-1200 °C from oxides of lanthanum, copper (II), manganese (III) and a strontium carbonate. The nanostructured particles of this kuprato-manganite are received on a vibration mill of MM301 (company Retsch, Germany) and their sizes are determined on an electronic microscope of TESCAN. On curve dependence of $C_p^{\circ} \sim f(T)$ in the specified interval of temperatures it is found λ - figurative effect at 373 K, relating probably to phase transition of II - sorts. The fundamental constant – the standard thermal capacity of $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ equal to 278 ± 20 of J / (mol K) is defined. The approximate method estimated its standard entropy equal to 268 ± 8 of J / (mol K). On the basis of skilled data the equations describing dependences of $C_p^{\circ} \sim f(T)$ are removed and temperature dependences of the thermodynamic functions $S^{\circ}(T)$, $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298.15)$ and $\Phi^{xx}(T)$ of studied kuprato-manganite of lanthanum and strontium are calculated.

Keywords: calorimetry, thermal capacity, technologies, equations.

Поступила 10.10.2013 г.