

Б.К. КАСЕНОВ\*, Д.О. ТОКСАНБАЕВ\*\*,  
Ж.И. САГИНТАЕВА\*, Ш.Б. КАСЕНОВА\*, М.А. ИСАБАЕВА\*\*

(\* - Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда;  
\*\* - Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова)

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ХРОМИТО-МАНГАНИТОВ $NdNa_3Me^{II}_3CrMnO_9$ ( $Me^{II}$ – Sr, Ba) В ИНТЕРВАЛЕ 298,15-673К

### Аннотация

Методом динамической калориметрии в интервале 298,15-673К исследованы температурные зависимости теплоемкости хромито-манганитов  $NdNa_3Me^{II}_3CrMnO_9$  ( $Me^{II}$  – Sr, Ba). На основании экспериментальных данных установлено, что на кривой зависимости  $C_p^{\circ}/f(T)$  у  $NdNa_3Sr_3CrMnO_9$  при 423 К,  $NdNa_3Ba_3CrMnO_9$  – 373 и 423 К имеются аномальные λ-образные пики, вероятно, связанные с фазовыми переходами II – рода. На основе экспериментальных данных выведены уравнения температурных зависимостей теплоемкости хромито-манганитов. Рассчитаны значения  $C_p^{\circ}(T)$  и термодинамических функций  $H^{\circ}(T)$ - $H^{\circ}(298,15)$ ,  $S^{\circ}(T)$  и  $\Phi^{xx}(T)$ .

**Ключевые слова:** теплоемкость, хромито-манганиты, термодинамические функции, энталпия, энтропия.

**Тірек сөздер:** жылусыыйымдылық, хромит-манганиттер, термодинамикалық функциялар, энталпия, энтропия.

**Key words:** heat capacity, chromito-manganites, thermodynamic functions, enthalpy, entropy.

Хромиты и манганиты редкоземельных элементов обладают высокой огнеупорностью и хорошей проводимостью электронного типа и пригодны для изготовления нагревательных элементов [1].

Однако в литературе нет данных сведений о синтезе и физико-химических свойствах соединений, у которых в состав входят одновременно как манганиты, так и хромиты.

В связи с вышеизложенными синтез и исследование хромито - манганитов состава  $NdNa_3Me^{II}_3CrMnO_9$  ( $Me^{II}$  – Sr, Ba) представляют определенный интерес, т.к. хромито - манганиты обладают удачным сочетанием высоких магниторезистивных и механических свойств (прочности, микротвердости, низкой пористости др.).

Данная работа посвящена калориметрическому исследованию теплоемкости и термодинамических свойств хромито-манганитов неодима, бария и стронция.

Следовательно, целью работы является исследование теплоемкости хромито – манганитов состава  $NdNa_3Me^{II}_3CrMnO_9$  ( $Me^{II}$  – Sr, Ba). Твердофазным способом по керамической технологии из  $Nd_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$  и  $M^{II}CO_3$  ( $M^{II}$ -щелочноземельные металлы) (марки «ч.д.а.») впервые синтезированы соединения состава  $NdNa_3Me^{II}_3CrMnO_9$  ( $Me^{II}$  – Sr, Ba). Идентификация соединений производили методом рентгенофазового анализа.

Исследование изобарной теплоемкости хромито-манганитов  $NdNa_3Me^{II}_3CrMnO_9$  ( $Me^{II}$  – Sr, Ba) проводили в интервале 298,15-673К на калориметре ИТ-С-400. Продолжительность измерений во всем интервале температур обработки экспериментальных данных составляла около 2,5 ч. Предел допускаемой погрешности прибора по паспортным данным составляет  $\pm 10\%$ . Градуировка прибора осуществлялась на основании определения тепловой проводимости теплометра  $K_t$  [2, 3]. Для этого были проведены эксперименты с медным образцом и пустой ампулой. Работа прибора проверена определением теплоемкости  $\alpha-Al_2O_3$ . Полученное значение  $C_p^{\circ}(298,15) Al_2O_3$  [76,0 Дж/(моль К)] удовлетворительно согласуется с его справочными данными [79,0 Дж/(моль К)] [4]. При каждой температуре (через 25 К) проводились по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики [5]. Для значений удельных теплоемкостей рассчитывались среднеквадратичные отклонения ( $\bar{\delta}$ ), а для мольных теплоемкостей - случайные составляющие погрешности ( $\bar{\Delta}$ ). В наших экспериментах систематическая

погрешность и ошибки в измерении температуры не учитывались, так как они по сравнению со случайными составляющими погрешности были пренебрежительно малы.

Ниже в табл. 1 и на рисунке приведены результаты калориметрических исследований.

Таблица 1 - Экспериментальные значения теплоемкостей хромито – мanganитов  $\text{NdNa}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_9$  ( $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Sr, Ba}$ ),  $[C_p \pm \delta, \text{Дж/г}\cdot\text{К}; C_p^0 \pm \Delta, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}]$

T, K	$C_p \pm \delta$	$C_p^0 \pm \Delta$	T, K	$C_p \pm \delta$	$C_p^0 \pm \Delta$
$\text{NdNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$					
298.15	0,5518±0,0165	401±24	498	0,5839±0,0134	424±25
323	0,5286±0,015	384±23	523	0,641±0,0114	466±28
348	0,5211±0,0112	379±23	548	0,7131±0,0121	518±31
373	0,5178±0,0085	376±23	573	0,7616±0,014	554±33
398	0,6359±0,0115	462±28	598	0,8148±0,0172	592±36
423	0,5890±0,0095	428±26	623	0,8586±0,0133	624±37
448	0,5422±0,0173	394±24	648	0,897±0,0147	652±39
473	0,4941±0,0115	359±22	673	0,934±0,0284	679±41
$\text{NdNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$					
298.15	0,4575±0,0139	406±27	498	0,5699±0,0133	499±33
323	0,3406±0,0076	298±20	523	0,5956±0,0130	522±35
348	0,4358±0,0121	382±25	548	0,6084±0,0092	533±35
373	0,5135±0,0158	450±30	573	0,6268±0,0149	549±36
398	0,5758±0,0146	505±34	598	0,6417±0,0194	562±37
423	0,6255±0,0128	548±36	623	0,6556±0,0194	574±38
448	0,5406±0,0132	474±31	648	0,6744±0,0157	591±39
473	0,549±0,0098	481±32	673	0,6808±0,0105	597±40

Указанные фазовые переходы, вероятно, обусловлены эффектами Шоттки, переходом из полупроводниковой проводимости к металлической, а также с изменениями емкости, диэлектрической проницаемости (сегнетоэлектрическими переходами: точки Кюри, Нееля) и др.

С учетом выявленных температур фазового перехода рассчитаны уравнения зависимостей  $C_p^0 \sim f(T)$ , которые представлены в табл.2.

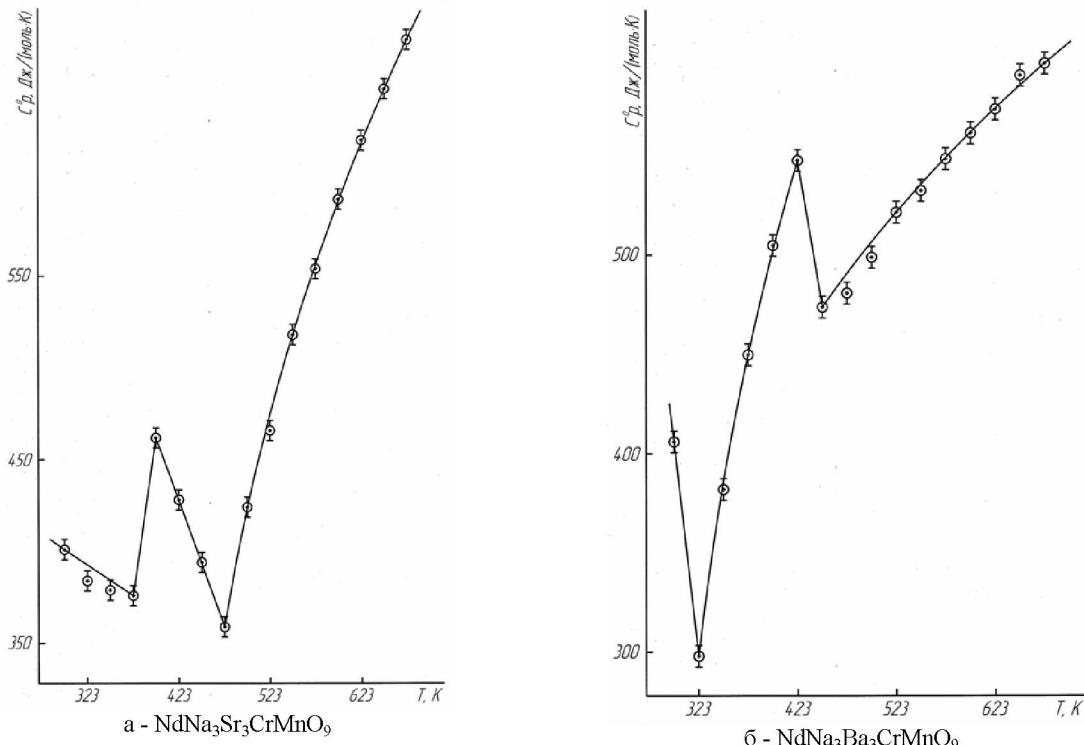


Рисунок – Температурная зависимость теплоемкости хромито-мanganитов

На основании экспериментальных данных, приведенных в табл. 1 и на рисунке, установлено, что на кривой зависимости  $C_p \sim f(T)$  у  $\text{NdNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$  при 423 К,  $\text{NdNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$  - 373 и 423 К, имеются аномальные  $\lambda$ -образные пики, вероятно, связанные с фазовыми переходами II – рода.

Таблица 2 - Уравнения температурной зависимости теплоемкости  $\text{NdNa}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_9$  ( $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$ )

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^2$ , Дж/(моль·К)			$\Delta T$ , К
	$a$	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
$\text{NdNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$	499,1±29,9	-(328,9±19,7)	-	298-373
	-(904,8±54,3)	3434,9±205,9	-	373-398
	1009,4±60,5	-(1374,6±82,4)	-	398-473
	862,7±51,7	147,9±8,9	-(1282,9±76,9)	473-673
$\text{NdNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$	1621,7±107,6	-(4096,17±271,7)	-	298-323
	927,1±61,5	-(53,4±3,5)	-(638,02±42,3)	323-423
	1806,8±119,9	-(2975,7±197,4)	-	423-448
	422,7±28,04	318,7±21,1	-(184,3±12,2)	448-673

Из-за технических возможностей калориметра ИТ - С- 400, которые не позволяют вычислить  $S(298,15)$  из опытных данных  $C_p^0(T)$  по исследуемых соединений, их оценили с использованием системы ионных энтропийных инкрементов [6]. Далее на основании опытных данных по теплоемкостям и расчетных значений по стандартным энтропиям хромито-манганитов вычислили температурные зависимости термодинамических функций, которые представлены в табл. 3.

Таблица 3 - Температурные зависимости термодинамических функций хромито-манганитов состава  $\text{NdNa}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_9$  ( $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ), [ $C_p \cdot ^\circ T$ ,  $S \cdot ^\circ T$ ,  $\Phi^{xx}(T)$ , Дж/(моль·К);  $H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$ , Дж/моль]

$T, K$	$C_p \cdot ^\circ T$	$S \cdot ^\circ T$	$H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$	$\Phi^{xx}(T)$
1	2	3	4	5
$\text{NdNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$				
298.15	400±27	479±46	-	479±46
300	393±26	481±46	790±50	479±46
325	290±19	509±49	9330±620	480±46
350	388±26	534±51	18040±1200	483±47
375	453±30	563±54	28580±1900	487±47
400	507±34	595±57	40610±2700	493±47
425	582±39	617±59	40610±2700	521±50
450	464±31	647±62	53690±3560	527±51
475	492±33	673±65	65780±4360	534±51
500	508±34	699±67	78300±5190	542±52
525	523±35	724±70	91190±6050	550±53
550	537±36	748±72	104450±6930	558±54
575	550±36	772±74	118040±7830	567±55
600	563±37	796±77	131950±8750	576±55
625	575±38	819±79	146170±9700	586±56
650	586±39	842±81	160680±10660	595±57
675	597±40	864±83	175480±11640	605±58
$\text{NdNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$				
298.15	401±24	447±40	-	447±40
300	400±24	449±40	800±50	447±40
325	392±24	481±43	10710±640	448±40
350	384±23	510±46	20410±1220	452±41
375	383±23	510±46	20410±1220	456±41
400	469±28	537±48	31070±1860	460±41
425	425±25	621±56	42130±2530	522±47
450	391±24	644±58	52330±3140	528±48
475	356±21	664±60	61670±3700	535±48

Продолжение таблицы				
1	2	3	4	5
500	423±25	638±57	71540±4290	494±44
525	475±28	659±59	82780±4960	502±45
550	520±31	683±61	95230±5710	510±46
575	560±34	707±64	108730±6520	518±47
600	595±36	731±66	123180±7390	526±47
625	627±38	756±68	138460±8300	535±48
650	655±39	781±70	154490±9260	544±49
675	681±41	807±73	171190±10270	553±50

Таким образом, впервые в интервале температур 298,15–673К экспериментально определены изобарные теплоемкости хромито-манганитов  $\text{NdNa}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_9$  ( $\text{Me}^{\text{II}}$  – Sr, Ba). Выведены уравнения, описывающие их зависимости от температуры. У исследуемых соединений обнаружены  $\lambda$  – образные эффекты:  $\text{NdNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$  при 423 К,  $\text{NdNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$  - 373 К и 423 К, относящиеся к фазовым переходам II- рода. Рассчитаны значения термодинамических функций  $H^{\circ}(T)$  -  $H^{\circ}(298,15)$ ,  $S^{\circ}(T)$ ,  $\Phi^{**}(T)$ .

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Супоницкий Ю. Л. Термическая химия оксосоединений РЗЭ и элементов VI группы: автореф.... докт. хим. наук. – Москва, 2002. – 40 с.
- 2 Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Термофизические измерения и приборы. Л.: Машиностроение, 1986. 256 с.
- 3 Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. 48 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, 1978. 456 р.
- 5 Спиридовон 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 Suponitsky Yu. L. Abstract.....doctor of chemical sciences. Moscow, 2002, 40. (in Russ.).
- 2 Platunov E.S., Buraboy S.E., Kurepin V. V., Petrov G. S. L. Mechanical engineering, 1986, 256 (in Russ.).
- 3 Technical specification and IT-S-400 maintenance instructions. Aktyubinsk: Aktyubinsk plant "Etalon", 1986, 48.
- 4 Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (10<sup>5</sup> Paskals) Pressure and at Higher Temperatures.- Washington, 1978, 456.
- 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.).

## Резюме

Б.Қ. Қасенов, Д.О. Тоқсанбаев, Ж.И. Сагынтаева, Ш.Б. Қасенова, М.А. Исабаева

(\* - Ж. Абішев атындағы Химия-металлургия институты, Караганда қ.;  
\*\* - С. Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік университеті, Павлодар қ.)

298,15-673К ИНТЕРВАЛЫНДА  $\text{NdNa}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_9$  ( $\text{Me}^{\text{II}}$  – Sr, Ba) ХРОМИТ-МАНГАНИТТЕРДІҢ ЖЫЛУСЫЙМДЫЛЫҚТАРЫ ЖӘНЕ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ФУНКЦИЯЛАРЫ

298,15-673К интервалында  $\text{NdNa}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_9$  ( $\text{Me}^{\text{II}}$  – Sr, Ba) хромит-манганиттер жылуусыймдылығының температуралық тәуелділіктері динамикалық калориметрия әдісімен зерттелді. Тәжірибелік мәліметтерге сүйене отырып,  $Cp \sim f(T)$  тәуелділік қисықтарында  $\text{NdNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$ , 423 К,  $\text{NdNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$  - 373 және 423 К температураларда II – текті фазалық ауысуға жататын  $\lambda$  – сияқты шындар байқалды. Тәжірибелік мәліметтер негізінде хромит-манганит жылуусыймдылықтарының температуралық

тәуелділіктерінің тендеулері шығарылды.  $C_p^{\circ}(T)$  мәні және  $H^{\circ}(T)-H^{\circ}(298,15)$ ,  $S^{\circ}(T)$  и  $\Phi^{xx}(T)$  термодинамикалық функциялары есептелінді.

**Тірек сөздер:** жылусыйымдылық, хромит-манганиттер, термодинамикалық функциялар, энталпия, энтропия

### **Summary**

*B.K. Kasenov, D.O. Toksanbaev, Zh.I. Sagintaeva, Sh.B. Kasenova, M.A. Isabaeva*

(\* - Chemical and metallurgical institute of Zh. Abishev, Karaganda;  
\*\* - The Pavlodar state university of S. Toraygyrov)

### **THERMAL CAPACITY AND THE $NdNa_3Me^{II}_3CrMnO_9$ ( $Me^{II}$ – Sr, Ba) CHROMITO-MANGANITES THERMODYNAMIC FUNCTIONS IN THE RANGE OF 298,15-673K**

The method of a dynamic calorimetry in the range of 298,15-673K investigated temperature dependences of a thermal capacity of  $NdNa_3Me^{II}_3CrMnO_9$  chromito-manganites ( $Me^{II}$  – Sr, Ba). On the basis of experimental data, that the curve of  $Cp \sim f(T)$  at  $NdNa_3Sr_3CrMnO_9$  at 423 K,  $NdNa_3Ba_3CrMnO_9$  - 373 and 423 K, there are abnormal  $\lambda$ -shaped peaks are probably related to the phase transitions II - sort of. On the basis of experimental data the equations of temperature dependences of a thermal capacity of chromito-manganites are removed. Values  $S^{\circ}(T)$  and thermodynamic functions  $H^{\circ}(T)-H^{\circ}(298,15)$ ,  $S^{\circ}(T)$  and  $\Phi^{xx}(T)$ .

**Key words:** heat capacity, chromito-manganites, thermodynamic functions, enthalpy, entropy.