

УДК 536.7+ 541.451+546.713/65/4/5

С.Н. МЕРКУРЬЕВА<sup>2</sup>, Б.К. КАСЕНОВ<sup>1</sup>, Ш.Б. КАСЕНОВА<sup>1</sup>,  
Р.Ш. ЕРКАСОВ<sup>2</sup>, Ж.И. САГИНТАЕВА<sup>1</sup>, Е.К. ЖУМАДИЛОВ<sup>1</sup>

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАНГАНИТОВ $\text{Nd}_2\text{Me}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (Me-Mg, Ca)

Экспериментально определены теплоемкости манганитов  $\text{Nd}_2\text{Me}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  (Me-Mg, Ca) в интервале 298,15-673 К. Выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости и на их основе вычислены термодинамические функции  $C_p^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $\Phi^{**}(T)$ .

Манганиты, образующиеся в системах, состоящих из оксидов РЗЭ, щелочноземельных металлов и марганца (III), представляют большой теоретический и практический интерес, т.к. могут обладать перспективными физическими и физико-химическими свойствами [1].

Поэтому целью данной работы является исследование теплоемкости манганитов  $\text{Nd}_2\text{Mg}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ca}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ .

Исследуемые соединения были получены твердофазным синтезом по обычной керамической технологии. Рентгенофазовый анализ показал, что манганит  $\text{Nd}_2\text{Mg}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  кристаллизуются в тетрагональной сингонии, а  $\text{Nd}_2\text{Ca}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  в кубической сингонии.

Для синтезированных манганитов  $\text{Nd}_2\text{Mg}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  и  $\text{Nd}_2\text{Ca}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  провели калори-

метрическое исследование с целью определения зависимости их теплоемкости от температуры. Теплоемкость исследовали на серийном приборе ИТ-С-400 в интервале температур 298-673К. Погрешность измерений  $\pm 10\%$ . Градуировка прибора осуществлялась на основании определения тепловой проводимости прибора  $K_\phi$  [2, 3]. Для каждого температурного диапазона проводились по пять параллельных измерений, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики. При каждой температуре для усредненных значений удельных теплоемкостей определяли среднеквадратичные отклонения ( $\bar{\delta}$ ), а для мольных значений – случайные составляющие погрешностей ( $\Delta$ ) [4]. Корректность полученных результатов подтвер-

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкостей манганитов  $\text{Nd}_2\text{Mg}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ca}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

$T, K$	$C_p \pm \bar{\delta}, \text{ Дж/(г·К)}$	$C_p \pm \Delta, \text{ Дж/(моль·К)}$	$T, K$ Дж/(г·К)	$C_p \pm \bar{\delta},$	$C_p \pm \Delta,$ Дж/(моль·К)
$\text{Nd}_2\text{Mg}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$					
298	0,5448±0,0077	421±16	498	0,7630±0,0115	590±25
323	0,5785±0,0087	447±19	523	0,8377±0,0134	648±29
348	0,6138±0,0081	475±17	548	0,8957±0,0142	693±30
373	0,6574±0,0103	508±22	573	0,9401±0,0168	727±36
398	0,6833±0,0123	528±16	598	0,9807±0,0245	758±53
423	0,5808±0,0079	449±17	623	1,0258±0,0196	793±42
448	0,6677±0,0086	516±18	648	1,0430±0,0183	806±39
473	0,7313±0,0089	565±19	673	1,0701±0,0275	827±59
$\text{Nd}_2\text{Ca}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$					
298	0,5063±0,0103	415±23	498	0,6431±0,0126	528±29
323	0,5319±0,0090	436±20	523	0,6849±0,0130	562±30
348	0,5588±0,0094	459±21	548	0,7455±0,0147	612±34
373	0,5918±0,0091	485±21	573	0,7874±0,0165	646±38
398	0,6123±0,0124	502±28	598	0,8268±0,0216	678±49
423	0,6570±0,0142	539±32	623	0,8815±0,0252	723±57
448	0,6916±0,0096	568±22	648	0,9212±0,0226	756±52
473	0,5878±0,0090	482±21	673	0,9530±0,0216	782±49

Таблица 2. Уравнения температурной зависимости теплоемкости манганитов  $\text{Nd}_2\text{Mg}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ca}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ 

Соединение	Коэффициенты уравнения			$\Delta T, \text{K}$
	$C_p^0 = a + bT + cT^{-2}, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$			
	a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
$\text{Nd}_2\text{Mg}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$	586,41±27,2	149,53±6,9	-186,28±8,6	298-398
	1789,81±82,9	-3169,60±146,8	-	398-423
	888,62±41,1	222,11±10,3	-954,58±44,2	423-673
$\text{Nd}_2\text{Ca}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$	-85,78±4,8	1364,81±76,2	83,91±4,7	298-448
	2093,35±116,8	-3406,00±190,1	-	448-473
	239,46±13,4	961,65±53,7	474,33±26,5	473-673

Таблица 3. Термодинамические функции  $\text{Nd}_2\text{Mg}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ca}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  в интервале температур 298,15 – 675 К

T, K	$C_p^0(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль·K)	$S^0(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль·K)	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \Delta,$ Дж/моль	$\Phi^{**}(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль·K)
$\text{Nd}_2\text{Mg}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$				
298,15	421±20	425±13	-	425±32
300	424±20	428±33	846±39	425±32
325	459±21	463±35	11898±551	427±33
350	487±23	498±38	23726±1099	431±33
375	510±24	533±41	36193±1676	436±33
400	530±25	566±43	49497±2278	443±34
425	443±21	596±45	61256±2836	451±34
450	517±24	624±48	73422±3399	460±35
475	571±26	653±50	87041±4030	470±36
500	618±29	683±52	101915±4719	480±37
525	659±31	715±55	117885±5458	490±37
550	695±32	746±57	134821±6242	501±38
575	728±34	778±59	152614±7066	512±39
600	757±35	809±62	171174±7925	524±40
625	783±36	841±64	190427±8817	536±41
650	807±37	872±67	210308±9737	548±42
675	829±38	903±69	230763±10684	561±43
$\text{Nd}_2\text{Ca}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$				
298,15	415±23	472±14	-	472±41
300	417±23	474±41	832±46	472±41
325	437±24	509±44	11502±642	473±41
350	460±26	542±47	22717±1268	477±41
375	486±27	574±49	34540±1927	482±41
400	513±29	607±52	47015±2623	489±42
425	541±30	639±55	60179±3358	497±43
450	570±32	670±57	74059±4133	506±43
475	476±27	698±60	87011±4855	515±44
500	531±30	724±62	99725±5565	525±45
525	572±32	751±64	113515±6334	535±46
550	612±34	779±67	128317±7160	546±47
575	649±36	807±69	144077±8040	556±48
600	685±38	835±72	160751±8970	567±49
625	719±40	864±74	178300±9949	579±50
650	752±42	893±77	199694±10976	590±51
675	785±44	922±79	215905±12048	602±52

ждается удовлетворительным совпадением опытного значения  $C_p^\circ(298,15)$   $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , равного  $76,0 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ , со справочными данными [ $79,0 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ ] [5]. Экспериментально определенные значения удельных и мольных теплоемкостей исследуемых манганитов приведены в таблице 1.

Данные таблицы 1 показывают изменение теплоемкости с ростом температуры. Наблюдаются резкие скачки при  $398 \text{ К}$  у  $\text{Nd}_2\text{Mg}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  и при  $448 \text{ К}$  у  $\text{Nd}_2\text{Ca}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , относящиеся к фазовым переходам II-рода.

На основании полученных данных, приведенных в таблице 1, выведены уравнения температурной зависимости теплоемкостей манганитов  $\text{Nd}_2\text{Mg}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  и  $\text{Nd}_2\text{Ca}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  (таблица 2).

Технические характеристики калориметра ИТ-С-400 не позволяют вычислить значения стандартных энтропий соединений из опытных данных по теплоемкостям. Поэтому они были оценены с использованием системы ионных энтропийных инкрементов Кумока [6]. Погрешности температурной зависимости термодинамических функций вычисляли с учетом средней погрешности теплоемкости и точности расчета энтропии (3%). По известным соотношениям из опытных данных по  $C_p^\circ \sim f(T)$  и расчетного значения  $S^\circ(298,15)$  были вычислены температурные зависимости 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  $298,15\text{--}673 \text{ К}$  экспериментально определены изобарные теплоемкости манганитов  $\text{Nd}_2\text{Mg}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ca}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ . Выведены уравнения, описывающие зависимости их теплоемкости от температуры. В ходе изменения теплоемкости от температуры у  $\text{Nd}_2\text{Mg}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  при  $398 \text{ К}$ , у  $\text{Nd}_2\text{Ca}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  при  $448 \text{ К}$  обнаружены скачки, вероятно, относящиеся к фазовым переходам II-рода. Эти переходы могут быть связа-

ны с катионными перераспределениями, с изменениями коэффициентов термического расширения и изменениями магнитных моментов синтезированных манганитов или с парамагнитностью ионов неодима. Рассчитаны значения термодинамических функций  $C_p^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $\Phi^{**}(T)$ .

#### 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. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические 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. Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970. 221 с.
5. 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 Temperature. Washington: united States government printing office, 1978. 456 p.
6. Кумок В.П. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик. // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск, 1987. С.108.

#### Резюме

$298,15\text{--}673 \text{ К}$  температуралар аралығында  $\text{Nd}_2\text{Me}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{Me}=\text{Mg}, \text{Ca}$ ) құрамды манганиттердің тәжірибе жүзінде жылусыйымдылықтары анықталды. Жылусыйымдылықтардың температураға тәуелділік тендеулері шығарылып, олардың негізінде көрсетілген аралықтағы термодинамикалық  $C_p(T)$ ,  $H(T) - H(298,15)$ ,  $S(T)$ ,  $\Phi^{**}(T)$  функциялары есептелінді.

АО «НПЦ «Фитохимия» МОН РК,

г. Караганда

Евразийский национальный

университет им. Л.Н. Гумилева,

г. Астана

Поступила 21.03.2009 г.