

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 66.021.2+546.711/.717:654:442+661.847.27

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНКАТО-МАНГАНИТОВ
СОСТАВА $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{ZnMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$)

© 2016 г. Б. К. Касенов*, Ш. Б. Касенова*, Ж. И. Сагинтаева*, А. А. Сейсенова*,
М. О. Туртубаева**, Е. Е. Куанышбеков**, К. Т. Ермаганбетов**

* Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан

** Карагандинский государственный технический университет им. Е. Букетова, Караганда, Казахстан

E-mail: kasenov1946@mail.ru

Поступила в редакцию 27.04.2015 г.

Экспериментальной калориметрией в интервале 298.15–673 К исследованы температурные зависимости теплоемкости новых цинкато-манганитов состава $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{ZnMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$). Установлено, что все соединения на кривой зависимости $C_p^\circ \sim f(T)$ имеют λ -образные эффекты, относящиеся к фазовым переходам II-рода. С учетом температур фазовых переходов вычислены уравнения температурной зависимости теплоемкости и на основе опытных данных по $C_p^\circ(T)$ и расчетного значения $S^\circ(298.15)$ рассчитаны термодинамические функции $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$, $S^\circ(T)$ и $\Phi^{\text{ex}}(T)$.

Ключевые слова: цинкато-манганит, калориметрия, теплоемкость, термодинамические функции.

DOI: 10.7868/S0044453716040117

В связи с открытием в манганитах редкоземельных элементов, допированных оксидами щелочноземельных металлов эффекта гигантского магнитного сопротивления резко возрос интерес к соединениям указанного типа. В работе [1] отмечено, что при оптимизации состава эффект колоссального магнитосопротивления может возникать при температурах, близких к комнатной.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы является исследование термодинамических свойств, а именно теплоемкости, впервые синтезированных нами цинкато-манганитов лантана и щелочно-земельных металлов состава $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{ZnMnO}_6$, где M^{II} – щелочно-земельные металлы. Цинкато-манганиты синтезированы нами по керамической технологии из оксидов La_2O_3 , ZnO , Mn_2O_3 и карбонатов щелочно-земельных металлов. Полученные все цинкато-манганиты кристаллизуются в кубической сингонии.

Исследование теплоемкости цинкато-манганитов проводили в интервале 298.15–673 К на калориметре ИТ-С-400. Предел допускаемой погрешности согласно паспортным данным составляет $\pm 10.0\%$. Градуировка прибора и проверка ее работы подробно описаны в [2–5]. При каждой температуре по техническим возможностям прибора через 25 К проводились по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись. Для значений удельных теплоемкостей вычисля-

лись среднеквадратичные отклонения ($\bar{\delta}$), а для молярных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности ($\bar{\Delta}$) [3, 6].

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

Данные табл. 1 и рисунка показывают, что все исследуемые цинкато-манганиты претерпевают аномальные λ -образные эффекты, вероятно, относящиеся к фазовым переходам II рода: $\text{LaMg}_2\text{ZnMnO}_6$ при 373 и 573 К, $\text{LaCa}_2\text{ZnMnO}_6$ – 373 К, $\text{LaSr}_2\text{ZnMnO}_6$ – 398 К и $\text{LaBa}_2\text{ZnMnO}_6$ – 398 К. Эти фазовые переходы, вероятно, обусловлены эффектами Шоттки, с изменениями емкости, диэлектрической проницаемости, переходом из полупроводниковой проводимости к металлической, появлениями точек Кюри, Нееля и др.

В табл. 2 приведены уравнения температурной зависимости теплоемкости цинкато-манганитов, выведенных из опытных данных с учетом температур фазовых переходов.

Так как возможности калориметра не позволяют вычислить стандартные энтропии цинкато-манганитов непосредственно из опытных данных, их вычислили с использованием системы ионных энтропийных инкрементов [7]. С использованием экспериментальных данных по $C_p^\circ(T)$ и расчетных значений $S^\circ(298.15)$ в интервале

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкостей цинкато-манганитов $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{ZnMnO}_6$ (M^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba) [$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г К); $C_p^\circ \pm \bar{\Delta}$, Дж/(моль К)]

T , К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^\circ \pm \bar{\Delta}$	T , К	$C_p \pm \bar{\delta}$,	$C_p^\circ \pm \bar{\Delta}$
$\text{LaMg}_2\text{ZnMnO}_6$					
298.15	0.506 ± 0.017	204 ± 19	498	0.553 ± 0.012	223 ± 14
323	0.578 ± 0.018	234 ± 21	523	0.594 ± 0.014	240 ± 15
348	0.616 ± 0.017	249 ± 19	548	0.559 ± 0.016	226 ± 18
373	0.629 ± 0.015	254 ± 17	573	0.517 ± 0.014	209 ± 16
398	0.474 ± 0.016	191 ± 18	598	0.554 ± 0.016	224 ± 18
423	0.404 ± 0.014	163 ± 16	623	0.627 ± 0.013	253 ± 15
448	0.388 ± 0.012	157 ± 13	648	0.665 ± 0.014	269 ± 15
473	0.440 ± 0.010	176 ± 11	673	0.695 ± 0.012	281 ± 14
$\text{LaCa}_2\text{ZnMnO}_6$					
298.15	0.491 ± 0.011	214 ± 14	498	0.447 ± 0.012	195 ± 14
323	0.537 ± 0.018	236 ± 22	523	0.485 ± 0.017	211 ± 20
348	0.580 ± 0.014	253 ± 17	548	0.508 ± 0.014	221 ± 17
373	0.568 ± 0.018	248 ± 21	573	0.525 ± 0.014	228 ± 17
398	0.547 ± 0.017	238 ± 21	598	0.550 ± 0.014	239 ± 17
423	0.510 ± 0.016	222 ± 19	623	0.576 ± 0.014	251 ± 17
448	0.457 ± 0.014	199 ± 17	648	0.581 ± 0.012	253 ± 14
473	0.408 ± 0.014	177 ± 18	673	0.599 ± 0.012	261 ± 15
$\text{LaSr}_2\text{ZnMnO}_6$					
298.15	0.427 ± 0.011	226 ± 17	498	0.450 ± 0.014	239 ± 20
323	0.463 ± 0.007	246 ± 10	523	0.486 ± 0.013	258 ± 19
348	0.498 ± 0.013	264 ± 18	548	0.493 ± 0.011	262 ± 16
373	0.520 ± 0.011	276 ± 15	573	0.506 ± 0.012	268 ± 18
398	0.642 ± 0.009	341 ± 14	598	0.527 ± 0.014	280 ± 21
423	0.594 ± 0.012	315 ± 18	623	0.535 ± 0.012	284 ± 18
448	0.547 ± 0.012	290 ± 17	648	0.540 ± 0.013	286 ± 19
473	0.495 ± 0.014	262 ± 20	673	0.558 ± 0.013	296 ± 20
$\text{LaBa}_2\text{ZnMnO}_6$					
298.15	0.358 ± 0.010	226 ± 18	498	0.396 ± 0.012	250 ± 22
323	0.400 ± 0.009	252 ± 16	523	0.409 ± 0.008	258 ± 15
348	0.410 ± 0.009	258 ± 16	548	0.422 ± 0.006	266 ± 11
373	0.442 ± 0.013	279 ± 22	573	0.432 ± 0.008	272 ± 14
398	0.449 ± 0.009	283 ± 16	598	0.450 ± 0.011	284 ± 19
423	0.382 ± 0.007	240 ± 13	623	0.455 ± 0.009	287 ± 16
448	0.314 ± 0.010	198 ± 17	648	0.463 ± 0.012	292 ± 21
473	0.340 ± 0.010	214 ± 18	673	0.470 ± 0.010	296 ± 18

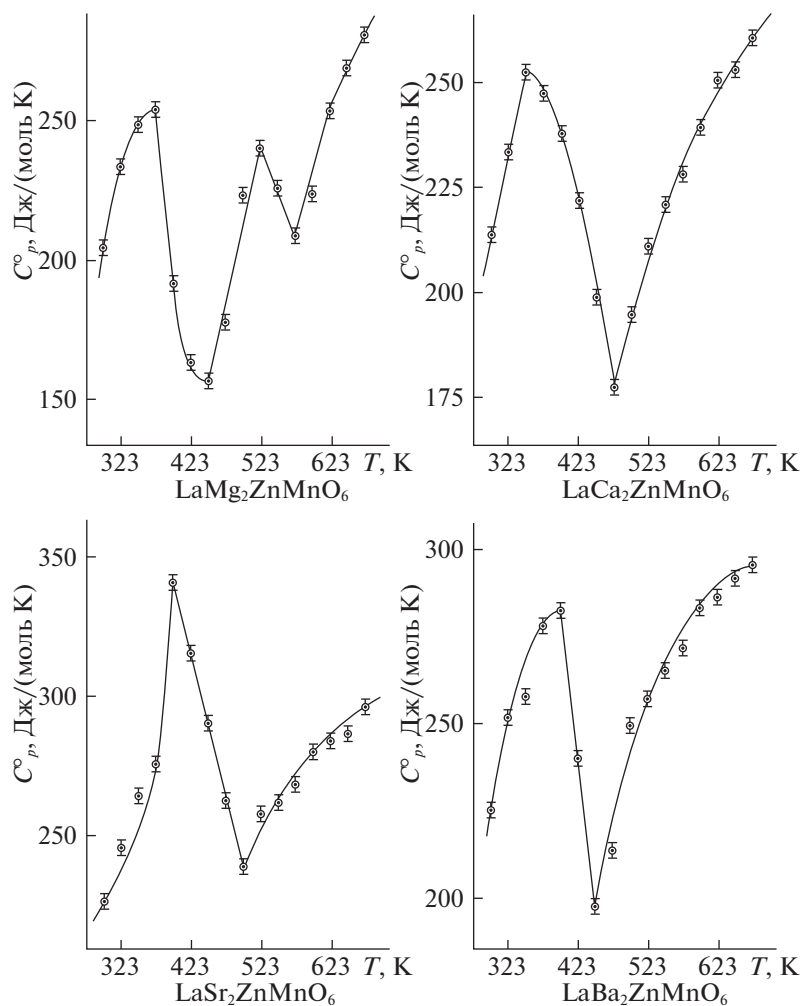


Рис. 1. Зависимости теплоемкости $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{ZnMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) от температуры в интервале 298.15–673 К.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = a + bT + cT^{-2}$, Дж/(моль К) температурной зависимости теплоемкостей цинкато-манганитов $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{ZnMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$)

a	$b \times 10^{-3}$	$-c \times 10^5$	$\Delta T, \text{K}$
LaMg₂ZnMnO₆			
1093 ± 81	-(1486 ± 110)	396 ± 29	298–373
-(3199 ± 237)	5078 ± 376	-(2170 ± 160)	373–448
-(341 ± 25)	1111 ± 82	–	448–523
568 ± 42	-(626 ± 46)	–	523–573
703 ± 52	-(249 ± 18)	1155 ± 85	573–673
LaCa₂ZnMnO₆			
-(17 ± 1)	776 ± 60	–	298–348
1157 ± 90	-(1722 ± 133)	369 ± 29	348–473
395 ± 31	-(61 ± 5)	422 ± 33	473–673
LaSr₂ZnMnO₆			
-(2717 ± 174)	6096 ± 391	-(1001 ± 64)	298–398
746 ± 48	-(1019 ± 65)	–	398–498
474 ± 30	-(123 ± 8)	432 ± 28	498–673
LaBa₂ZnMnO₆			
770 ± 51	-(788 ± 52)	-275 ± 18	298–373
958 ± 63	-(1698 ± 112)	–	448–523
701 ± 46	-(383 ± 25)	665 ± 43	373–448

Таблица 3. Термодинамические характеристики цинкато-манганитов состава $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{ZnMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$), [$C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^{\text{xx}}(T)$, Дж/(моль К); $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$, Дж/моль]

T , К	$C_p^\circ(T) \pm \Delta$	$S^\circ(T) \pm \Delta$	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15) \pm \Delta$	$\Phi^{\text{xx}}(T) \pm \Delta$
LaMg₂ZnMnO₆				
298.15	204 ± 19	213 ± 6	–	213 ± 6
300	208 ± 15	214 ± 22	410 ± 30	213 ± 22
350	250 ± 18	250 ± 26	12060 ± 890	215 ± 22
400	190 ± 14	281 ± 29	23750 ± 1760	222 ± 23
450	157 ± 12	300 ± 31	31960 ± 2360	229 ± 24
500	214 ± 16	320 ± 33	41300 ± 3060	237 ± 25
550	223 ± 17	342 ± 36	52780 ± 3900	246 ± 26
600	233 ± 17	361 ± 38	63710 ± 4710	255 ± 26
650	268 ± 20	381 ± 40	76280 ± 5640	264 ± 27
675	282 ± 21	391 ± 41	83160 ± 6150	268 ± 28
LaCa₂ZnMnO₆				
298.15	214 ± 17	244 ± 7	–	244 ± 7
300	215 ± 17	245 ± 26	430 ± 30	244 ± 26
350	254 ± 20	281 ± 30	12170 ± 950	246 ± 27
400	237 ± 18	314 ± 34	24540 ± 1900	253 ± 27
450	200 ± 16	340 ± 37	35530 ± 2760	261 ± 28
500	196 ± 15	360 ± 39	44910 ± 3490	270 ± 29
550	222 ± 17	380 ± 41	55390 ± 4300	279 ± 30
600	241 ± 19	400 ± 43	66990 ± 5200	288 ± 31
650	256 ± 20	420 ± 45	79420 ± 6160	298 ± 32
675	261 ± 20	430 ± 46	85880 ± 6660	302 ± 33
LaSr₂ZnMnO₆				
298.15	226 ± 17	239 ± 7	–	239 ± 7
300	224 ± 14	240 ± 23	450 ± 30	239 ± 22
350	233 ± 15	274 ± 26	11310 ± 720	241 ± 23
400	347 ± 22	311 ± 29	25480 ± 1640	248 ± 23
450	288 ± 18	348 ± 33	41140 ± 2640	257 ± 24
500	237 ± 15	376 ± 35	54240 ± 3480	267 ± 25
550	264 ± 17	400 ± 38	66870 ± 4290	278 ± 26
600	280 ± 18	424 ± 40	80490 ± 5170	289 ± 27
650	292 ± 19	447 ± 42	94820 ± 6070	301 ± 28
675	296 ± 19	458 ± 43	102170 ± 6560	306 ± 29
LaBa₂ZnMnO₆				
298.15	226 ± 15	287 ± 9	–	287 ± 9
300	228 ± 15	288 ± 28	453.57 ± 30	287 ± 27
350	270 ± 18	327 ± 31	13054 ± 860	290 ± 28
400	283 ± 19	364 ± 35	26959 ± 1780	297 ± 28
450	195 ± 13	392 ± 38	38808 ± 2560	306 ± 29
500	243 ± 16	416 ± 40	49977 ± 3300	316 ± 30
550	270 ± 18	440 ± 42	62879 ± 4140	326 ± 31
600	286 ± 19	464 ± 45	76841 ± 5060	336 ± 32
650	295 ± 19	488 ± 47	91398 ± 6023	347 ± 33
675	297 ± 20	499 ± 48	98791 ± 6510	353 ± 34

298.15–673 К вычислены температурные зависимости термодинамических функций $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$, $\Phi^{xx}(T)$ (табл. 3). При оценке погрешностей $S^\circ(T)$ и $\Phi^{xx}(T)$ учитывались наряду с погрешностями по теплоемкостям погрешности энтропийных инкрементов ионов (~ 3.0) [7].

По результатам работы можно сделать следующие выводы.

1) Впервые в интервале 298.15–673 К исследованы теплоемкости цинкато-манганитов $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{ZnMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$).

2) На кривых зависимостях $C_p^\circ \sim f(T)$ цинкато-манганитов выявлены λ -образные эффекты, относящиеся к фазовым переходам II-рода.

3) С учетом температур фазовых переходов выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости цинкато-манганитов.

4) На основании опытных данных по теплоемкостям и расчетных значений по стандартным энтропиям вычислены температурные зависимости термодинамических функций.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (номер гранта 2126/ГФ4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Третьяков Ю.Д., Брылев О.А.* // Журнал РХО им. Д.И. Менделеева. 2000. Т. 45. № 4. С. 10.
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 измерителя теплоемкости ИТ-с-400. Актюбинск. Актюбинский завод “Эталон”. 1986. 48 с.
4. *Касенова Ш.Б., Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И. и др.* // Журнал физ. химии. 2014. Т. 88. № 10. С. 1615.
5. *Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Касенов Б.К. и др.* // Журнал физ. химии. 2015. Т. 89. № 4. С. 599.
6. *Спирidonov В.П., Лопаткин Л.В.* Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970. 221 с.
7. *Кумок В.Н.* // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.