

Ж.И. САГИНТАЕВА¹, Д.О. ТОКСАНБАЕВ², Б.К. КАСЕНОВ^{1*},
Ш.Б. КАСЕНОВА¹, М.А. ИСАБАЕВА²

¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, *kasenov1946@mail.ru

² Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова, Павлодар

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ХРОМИТО-МАНГАНИТОВ $\text{LaNa}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_9$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Sr, Ba}$) В ИНТЕРВАЛЕ 298,15-673К

Методом керамической технологии из La_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Na_2CO_3 , SrCO_3 и BaCO_3 синтезированы хромито-манганиты составов $\text{LaNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$ и $\text{LaNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$. Индивидуальность полученных соединений подтверждена методом рентгенофазового анализа. Методом динамической калориметрии в интервале 298,15-673К исследованы температурные зависимости теплоемкости хромито-манганитов $\text{LaNa}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_9$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Sr, Ba}$). На кривой зависимости $C_p - (T)$ у $\text{LaNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$ при 423 К, $\text{LaNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$ - 373 и 423 К имеются аномальные λ -образные пики, вероятно, связанные с фазовыми переходами II – рода. На основании экспериментальных данных с учетом температур фазовых переходов выведены уравнения температурных зависимостей теплоемкости хромито-манганитов. Методом ионных инкрементов вычислены стандартные энтропии исследуемых соединений. Рассчитаны значения $C_p(T)$ и термодинамических функций $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$ и $\Phi^{\text{xx}}(T)$. Полученные результаты представляют интерес для физико-химического моделирования технологии получения аналогичных соединений.

Ключевые слова: теплоемкость, хромито-манганиты, термодинамические функции, энтальпия, энтропия

Введение. Потребность в получении и исследовании новых хромитов редкоземельных элементов (РЗЭ), обладающих ценными электрофизическими свойствами, такими как полупроводниковые, сегнето-, пьезо-, пироэлектрические, радиoluminesцентные и сверхпроводниковые, для неорганического материаловедения является неоспоримой [1, 2].

Синтез и исследование хромито-манганитов состава $\text{LaNa}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_9$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Sr, Ba}$) представляют определенный интерес, т.к. хромито-манганиты обладают удачным сочетанием высоких магниторезистивных и механических свойств (прочности, микротвердости, низкой пористости).

Данная работа посвящена синтезу и калориметрическому определению теплоемкости и термодинамических свойств хромито-манганитов бария и стронция.

Реагенты. Исходными веществами для синтеза хромито-манганитов служили оксиды La_2O_3 квалификации «ос.ч.», Cr_2O_3 , Mn_2O_3 марки «ч.д.а.» и Na_2CO_3 , SrCO_3 и BaCO_3 также марки «ч.д.а.».

Методы исследования. Идентификацию соединений проводили на дифрактометре ДРОН-2,0 (Россия). Для исследований изобарной теплоемкости соединений использовали калориметр ИТ-С-400 (Казахстан, г. Актюбинск).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Твердофазным способом по керамической технологии из оксидов La_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Na_2CO_3 и $\text{M}^{\text{II}}\text{CO}_3$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Sr, Ba}$) впервые синтезиро-

ваны соединения состава $\text{LaNa}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_9$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Sr, Ba}$). Предварительно обезвоженные при 400 °С стехиометрические количества исходных веществ тщательно перемешивались и перетирались в агатовой ступке. Затем смеси переносили в алундовые тигли и отжигали в печи «SNOL» сначала при 800 °С, затем при 1200 °С в течение 20 часов. После отжигов при 800 °С и 1200 °С смеси охлаждались до комнатной температуры, затем перемешивались и тщательно перетирались. Для получения устойчивых при низкой температуре фаз проводили отжиг при 400 °С в течение 20 часов.

Образование равновесных фаз хромито-манганитов подтверждено методом рентгенофазового анализа. Индицирование рентгенограмм синтезированных хромито-манганитов проводили аналитическим методом [3]. В таблице 1 приведены результаты индицирования рентгенограмм исследуемых хромито-манганитов.

На основании индицирования рентгенограмм хромито-манганитов установлено, что они кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $\text{LaNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9 - a = 16,231 \pm 0,039 \text{ \AA}$; $V^0 = 4275,98 \pm 0,12 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $V^{\text{эл.яч.}} = 1069,0 \pm 0,03 \text{ \AA}^3$; $p_{\text{рент}} = 4,33 \text{ г/см}^3$; $\text{LaNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9 - a = 17,444 \pm 0,005 \text{ \AA}$; $V^0 = 5308,09 \pm 0,15 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $V^{\text{эл.яч.}} = 1327,02 \pm 0,04 \text{ \AA}^3$; $p_{\text{рент}} = 4,70 \text{ г/см}^3$. Следует отметить, что с увеличением ионных радиусов от стронция к барию увеличиваются параметры решеток хромито-манганитов.

Таблица 1 - Данные индирования рентгенограмм хромито-манганитов

J/J_0	$d, \text{\AA}$	$10^4/d^2_{\text{эсп.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{вмч.}}$
LaNa ₃ Sr ₃ CrMnO ₉				
24	3,6247	761,1	120	761,1
46	3,4824	824,6	332	824,6
19	2,9601	1141	521	1142
100	2,7973	1278	530	1294
87	2,6968	1375	600;442	1370
30	2,5259	1573	621	1560
27	2,4589	1654	622	1674
24	2,4312	1692	630	1712
22	2,0735	2326	650	2321
57	2,0379	2408	800	2435
27	1,9732	2568	820	2788
43	1,9142	2729	660	2740
27	1,8945	2786	830	2778
19	1,8128	3043	840	3044
14	1,7015	3454	931	3463
19	1,6476	3684	940	3691
19	1,6285	3771	771	3767
19	1,6099	3858	10.1.0	3843
38	2,5113	3982	10.2.1	3996
16	2,4713	4046	9.5.0	4034
24	1,9889	5028	882	5023
14	1,7098	5849	12.3.1	5860
16	1,6277	6144	10.6.5	6127
14	1,5902	6289	10.7.4	6279
LaNa ₃ Ba ₃ CrMnO ₉				
33	4,4129	513,5	400	527,4
28	3,8950	659,2	420	659,2
22	3,4824	825	500	824
44	3,3748	878	511	890
44	3,1877	984	521	989
94	3,0704	1061	440	1055
89	3,0416	1081	441	1088
39	2,9528	1147	531	1154
72	2,8610	1222	610	1220
100	2,8362	1243	611	1252
83	2,1336	2197	811	2175
50	2,0978	2272	821	2274
17	1,9557	2615	840	2637
22	1,8305	2984	931	2999
17	1,7417	3297	10.0.0	3296
28	1,6977	3470	10.2.1	3461
22	1,6620	3620	10.3.1	3626
17	1,5691	4062	11.1.1	4054
22	1,5267	4290	11.3.0	4285

Исследование изобарной теплоемкости хромито-манганитов LaNa₃Me^{II}₃CrMnO₉ (Me^{II} – Sr, Ba) проводили на калориметре в интервале температур 298,15-673 К. Продолжительность измерений во всем интервале температур обработки экспериментальных данных составляла около 2,5 ч. Предел

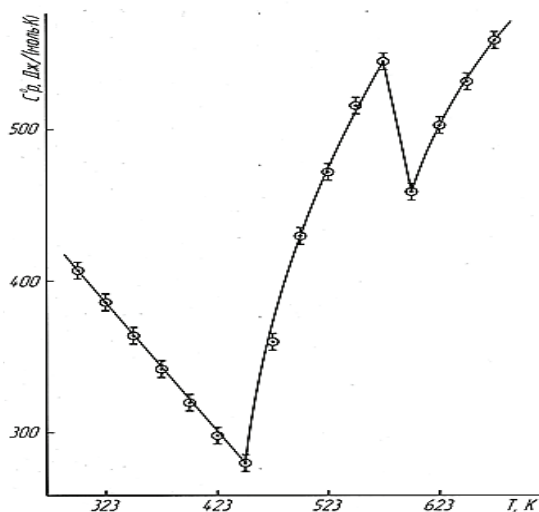
допускаемой погрешности прибора по паспортным данным составляет $\pm 10\%$. Градуировка прибора осуществлялась на основании определения тепловой проводимости тепломера K_T [4, 5]. Для этого были проведены эксперименты с медным образцом и пустой ампулой. Работа прибора проверена

определением теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полученное значение $C_p^\circ(298,15) - 76,0 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ для Al_2O_3 удовлетворительно согласуется с его справочными данными - $79,0 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ [6]. При каждой температуре (через 25°C) проводилось по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики [7]. Для значений удельных теплоемкостей рассчитывались среднеквадратичные отклонения

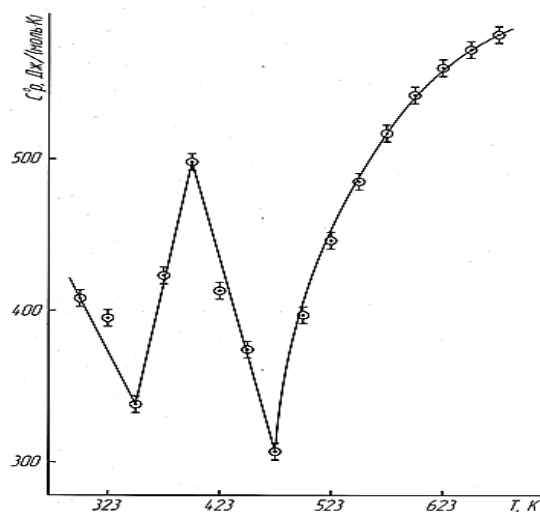
($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей - случайные составляющие погрешности ($\bar{\Delta}$). В наших экспериментах систематическая погрешность и ошибки в измерении температуры не учитывались, так как они по сравнению со случайными составляющими погрешности были пренебрежительно малы. Ниже в таблице 2 и на рисунке приведены результаты калориметрических исследований.

Таблица 2 - Экспериментальные значения теплоемкостей хромито – манганитов $\text{LaNa}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_9$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Sr, Ba}$), [$C_p \pm \delta$, Дж/(г К); $C_p^\circ \pm \Delta$, Дж/(мольК)]

T, К	$C_p \pm \delta$	$C_p^\circ \pm \Delta$	T, К	$C_p \pm \delta$	$C_p^\circ \pm \Delta$
$\text{LaNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$					
298,15	$0,5637 \pm 0,0170$	407 ± 26	498	$0,5962 \pm 0,0176$	430 ± 35
323	$0,5344 \pm 0,0091$	386 ± 18	523	$0,6535 \pm 0,0106$	472 ± 21
348	$0,5046 \pm 0,0152$	364 ± 31	548	$0,7148 \pm 0,0204$	516 ± 41
373	$0,4746 \pm 0,0102$	342 ± 20	573	$0,7555 \pm 0,0143$	545 ± 29
398	$0,4439 \pm 0,0086$	320 ± 17	598	$0,6356 \pm 0,0118$	459 ± 24
423	$0,4135 \pm 0,0069$	298 ± 14	623	$0,6970 \pm 0,0117$	503 ± 23
448	$0,3876 \pm 0,0087$	280 ± 17	648	$0,7374 \pm 0,02275$	532 ± 46
473	$0,4991 \pm 0,0123$	360 ± 25	673	$0,7744 \pm 0,0204$	559 ± 41
$\text{LaNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$					
298,15	$0,4691 \pm 0,0093$	408 ± 24	498	$0,4557 \pm 0,0083$	397 ± 20
323	$0,4538 \pm 0,0091$	395 ± 22	523	$0,5118 \pm 0,0101$	446 ± 25
348	$0,3877 \pm 0,0095$	338 ± 23	548	$0,5572 \pm 0,0119$	485 ± 29
373	$0,4856 \pm 0,0105$	423 ± 25	573	$0,5934 \pm 0,0151$	517 ± 37
398	$0,5722 \pm 0,0113$	498 ± 27	598	$0,6218 \pm 0,0149$	542 ± 36
423	$0,4745 \pm 0,01058$	413 ± 25	623	$0,6436 \pm 0,0112$	560 ± 27
448	$0,4300 \pm 0,0126$	374 ± 30	648	$0,6568 \pm 0,0119$	572 ± 29
473	$0,3529 \pm 0,0060$	307 ± 15	673	$0,6681 \pm 0,0162$	582 ± 39



$\text{LaNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$



$\text{LaNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$

Рисунок – Температурная зависимость теплоемкости хромито-манганитов

На основании экспериментальных данных установлено, что на кривой зависимости $C_p^\circ \sim f(T)$ у $\text{LaNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$ при 423 К, у $\text{LaNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$ – при 373 и 423 К имеются аномальные λ -образные пики, вероятно, связанные с фазовыми переходами II – рода. Указанный фазовый переход, вероятно, обусловлен эффектами Шоттки, и связан с переходом из полупроводниковой проводимости к металлической, а также с изменениями емкости, диэлектрической проницаемости (сегнетоэлектрическими переходами: точки Кюри, Нееля) и др.

С учетом выявленных температур фазово-

го перехода рассчитаны уравнения зависимостей $C_p^\circ \sim f(T)$, которые представлены в таблице 3.

Из-за технических возможностей калориметра ИТ - С- 400, которые не позволяют вычислить $S^\circ(298,15)$ исследуемых соединений из опытных данных по зависимости $C_p^\circ(T)$, их оценили с использованием систем ионных энтропийных инкрементов [8-11].

Далее на основании опытных данных по теплоемкостям и расчетных значений по стандартным значениям энтропии вычислили термодинамические функции хромито-манганитов в интервале 298,15-675 К, которые представлены в таблице 4.

Таблица 3 - Уравнения температурной зависимости теплоемкости $\text{LaNa}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_9$ (Me^{II} – Sr, Ba)

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = a + b \cdot T + c \cdot T^2$, Дж/(моль·К)			ΔT , К
	a	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^5$	
$\text{LaNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$	659,1±42,1	-(846,9±54,1)	-	298-448
	867,9±55,5	123,3±7,9	-(1291,3±82,5)	448-573
	2528,8±161,6	-(3461,8±221,2)	-	573-598
	2184,2±139,6	-(1537±98,2)	-(2572,7±164,4)	598-673
$\text{LaNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$	831,2±49,5	-(1418,3±84,5)	-	298-348
	-(780,8±46,5)	3213,8±191,4	-	348-398
	1511,9±90,0	-(2546,7±151,67)	-	398-473
	2184,2±130,1	-(1537±91,5)	2572,7±153,2	473-673

Таблица 4 - Термодинамические функции хромито-манганитов [$C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^{\text{xx}}(T)$, Дж/(моль·К); $H^\circ(T)$ - $H^\circ(298,15)$, Дж/моль]

T, К	C_p°	S°	H°	$\Phi^{\text{xx}}(T)$
$\text{LaNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$				
298,15	407±26	439±41	-	439±41
300	405±26	442±42	810±50	439±41
325	384±25	473±44	10670±680	440±41
350	363±23	501±47	20000±1280	444±42
375	342±22	525±49	28810±1840	448±42
400	320±20	547±51	37090±2370	454±43
425	299±19	565±53	44830±2870	460±43
450	278±18	582±55	52050±3330	466±44
475	354±23	599±56	60070±3840	473±44
500	413±26	619±58	69670±4450	480±45
525	464±30	640±60	80650±5150	487±46
550	509±33	663±62	92830±5930	494±46
575	538±34	663±62	92830±5930	502±47
600	452±29	684±64	105200±6720	509±48
625	502±32	683±64	117270±7490	495±46

650	535±34	703±66	130240±8320	503±47
675	561±36	724±68	143950±9200	511±48
LaNa ₃ Ba ₃ CrMnO ₉				
298,15	408±24	470±42	-	470±42
300	406±24	474±42	810±50	471±42
325	370±22	505±45	10510±630	472±42
350	335±20	531±48	19330±1150	476±43
375	424±25	557±50	28930±1720	480±43
400	505±30	587±53	40550±2420	486±44
425	430±26	648±58	52080±3100	526±47
450	366±22	671±60	62030±3690	533±48
475	302±18	689±62	70380±4190	541±48
500	387±23	731±65	79170±4720	573±51
525	444±26	751±67	89580±5340	581±52
550	488±29	773±69	101260±6030	589±53
575	522±31	796±71	113910±6780	597±53
600	547±33	818±73	127300±7580	606±54
625	565±34	841±75	141220±8410	615±55
650	576±34	863±77	155500±9260	624±56
675	582±35	885±79	169990±10120	633±57

Выводы. Методом керамической технологии из соответствующих исходных веществ впервые синтезированы хромито-манганиты состава LaNa₃Me^{II}₃CrMnO₉ (Me^{II} – Sr, Ba). Определены типы их сингонии и параметры решеток. В интервале температур 298,15–673 К экспериментально определены их изобарные теплоемкости. Выведены уравнения, описывающие их зависимости от температуры. У исследуемых соединений обнаружены λ – образные эффекты: для LaNa₃Sr₃CrMnO₉ при 423 К, для LaNa₃Ba₃CrMnO₉ – 373 и 423 К, относящиеся к фазовым переходам II- рода. Рассчитаны значения термодинамических функций $H^\circ(T)$ – $H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^{xx}(T)$.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Jaume R. Sol-gel elaboration of lanthanum chromite heating element // *Ceram. eng. sci. proc.* – 1995. – V. 16, №1. – P. 63-73.
- 2 Nishiyama H, Aiyama M. Property of (La, Ca) CrO₃ for interconnector in solid oxide full cell. Sintering characteristics and electrical conductivity // *J. Ceram. Soc. Japan.* – 2000. – V. 108, № 12. – P. 1103-1109.
- 3 Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ, 2-изд. – М.: МГУ, 1976. – 256с.
- 4 Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. – Л.: Машиностроение, 1986. – 256 с.
- 5 Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. – Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. – 48 с.
- 6 Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K.

Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (10⁵Paskals). Pressure at Higher Temperatures. – Washington, 1978. – 456 p.

7 Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. – М.: МГУ, 1970. – 221 с.

8 Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик. //Прямые и обратные задачи химической термодинамики: Сборник трудов, Новосибирск: Наука, 1987. – С. 108-123.

9 Касенов Б.К., Едильбаева С.Т., Мустафин Е.С., Давренбеков С.Ж., Касенова Ш.Б., Жумадилов Е.К. Термодинамические и электрофизические свойства GdSrCr₂O₅ // *Журнал неорган. химии.* – 2003. – Т. 48. – № 9. – С. 1441-1445.

10 Касенов Б.К., Давренбеков С.Ж., Мустафин Е.С., Касенова Ш.Б., Едильбаева С.Т., Сагинтаева Ж.И., Жумадилов Е.К. Синтез, рентгенография, калориметрия и электрофизика хромитов NdM^ICr₂O₅, NdM^{II}Cr₂O_{5,5} (M^I – Li, Na, K, Cs; M^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba) // *Вестник КазНУ. Серия химическая.* – 2004. – № 4(36). – С. 194-196.

11 Касенов Б.К., Давренбеков С.Ж., Касенова Ш.Б., Акубаева М.А., Мажит А.А., Мустафин Е.С., Сагинтаева Ж.И., Едильбаева С.Т., Кузгибекова Х.М. Рентгенографические и термодинамические свойства новых хромитов состава LaMe^ICaCr₂O₆ (Me^I – Li, Na, K) // *Известия НАН РК. Серия химическая.* – 2009. – № 3. – С. 35-40.

REFERENCES

- 1 Jaume R. *Ceram. eng. sci. proc.*, **1995**, *16*, *1*, 63-73 (in Eng.).
- 2 Nishiyama H, Aiyama M. *J. Ceram. Soc. Japan.*, **2000**, *108*, *12*, 1103-110973 (in Eng.).

- 3 Kovba L.M., Trunov V.K. *Rentgenofazovyy analiz*, 2 izd. M. MGU. **1976**, 25673 (in Russ.).
- 4 Platunov E.S., Buravoj S.E., Kurepin V.V., Petrov G.S. *Teplofizicheskie izmereniya i pribory, L. Mashinostroyeniye*. **1986**, 256 (in Russ.).
- 5 *Tekhnicheskoe opisanie i instruktsii po ehkspluatatsii IT-S-400. Aktyubinsk. Aktyubinskij zavod Ehtalon*, **1986**, 48 (in Russ.).
- 6 Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (10⁵Paskals). Pressure at Higher Temperatures, Washington*, **1978**, 456 (in Eng.).
- 7 Spiridonov V.P., Lopatkin A.A. *Matematicheskaya obrabotka ehksperimental'nykh dannykh, M. MGU*, **1970**, 221 (in Russ.).
- 8 Kumok V.N. *Problema soglasovaniya metodov otsenki termodinamicheskikh kharakteristik. Pryamye i obratnye zadachi khimicheskoy termodinamiki. Sbornik trudov, Novosibirsk Nauka*, **1987**, 108-123 (in Russ.).
- 9 Kasenov B.K., Edil'baeva S.T., Mustafin E.S., Davrenbekov S.Zh., Kasenova Sh.B., Zhumadilov E.K. *Zhurnal neorgan. khimii*, **2003**, 48. 9.1441-1445 (in Russ.).
- 10 Kasenov B.K., Davrenbekov S.Zh., Mustafin E.S., Kasenova Sh.B., Edil'baeva S.T., Sagintaeva Zh.I., Zhumadilov E.K. *Vestnik Kaz. NU. Seriya khim.* **2004**, 4 (36). 194-196 (in Russ.).
- 11 Kasenov B.K., Davrenbekov S.Zh., Kasenova Sh.B., Akubaeva M.A., Mazhit A.A., Mustafin E.S., Sagintaeva Zh.I., Edil'baeva S.T., Kuzgibekova H.M. *Izvestiya NAN RK. Seriya khim.* **2009**, 3. 35-40 (in Russ.).

Түйіндеме

Керамикалық технология әдісімен La_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Na_2CO_3 , SrCO_3 және BaCO_3 қосылыстарынан $\text{LaNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$ және $\text{LaNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$ құрамды хромит-манганиттер синтезделіп алынды. Алынған қосылыстардың жекелігі рентгенофазалық әдісімен анықталды. 298,15-673 К аралығында $\text{LaNa}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_9$ (Me^{II} – Sr, Ba) хромит-манганиттер жылусыйымдылығының температуралық тәуелділіктері динамикалық калориметрия әдісімен зерттелді. $\text{LaNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$ 423 К-де, $\text{LaNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$ -373 және 423 К-де $C_p \sim f(T)$ тәуелділік қисықтарында II-текті фазалық ауысуға жататын λ -сияқты шыңдар байқалады. Тәжірибе мәліметтері негізінде фазалық өзгерістердің температураларын ескере отырып, хромит-манганит жылусыйымдылықтарының температуралық тәуелділіктерінің теңдеулері шығарылды. Иондық инкременттер әдісімен зерттеліп отырған қосылыстардың стандарттық энтропиялары есептелді. $C_p(T)$ мәні және $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$ және $\Phi^{\text{xx}}(T)$ термодинамикалық функциялары есептелінді. Алынған нәтижелердің ұқсас қосылыстарды алу технологиясын физика-химиялық модельдеуде маңызы бар.

Түйін сөздер: жылусыйымдылық, хромит-манганиттер, термодинамикалық функциялар, энтальпия, энтропия.

Summary

Chromite-manganites $\text{LaNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$ and $\text{LaNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$ were synthesized from La_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Na_2CO_3 , SrCO_3 and BaCO_3 by using ceramic technology. Identity of the compounds obtained was confirmed by x-ray analysis. The temperature dependences of $\text{LaNa}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_9$ (Me^{II} – Sr, Ba) chromite-manganites heat capacity were investigated by method of dynamic calorimetry in the interval 298,15-673 K. On the curves of $C_p \sim f(T)$ dependence for $\text{LaNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$ at 423 K, and for $\text{LaNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$ at 423 and 373 K there are abnormal λ -shaped peaks, probably related to phase transitions of II-type. The equations for temperature dependences of chromite-manganites heat capacity are derived on the basis of experimental data, taking into account the temperatures of phase transitions. The standard entropies of the tested compounds were calculated by ion increments method. Values $C_p(T)$ and thermodynamic functions $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$ and $\Phi^{\text{xx}}(T)$ were calculated. The received results are interesting for physicochemical modeling of similar compounds production technology.

Keywords: thermal capacity, chromite-manganites, thermodynamic functions, enthalpy, entropy

Поступила 04.12.2013.