

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТРОЙНОГО ХРОМИТА  $\text{LaKBaCr}_2\text{O}_6$   
В ИНТЕРВАЛЕ 298,15-673 К**

**МАЖИТ А.А., КАСЕНОВ Б.К., ДАВРЕНБЕКОВ С.Ж., КАСЕНОВА Ш.Б., САГИНТАЕВА  
Ж.И., КУЗГИБЕКОВА Х.М., ИСАБАЕВ С.М.**

*Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, Караганда,  
Казахстанская Республика  
АО «НПЦ «Фитохимия», Караганда, Казахстанская Республика  
E-mail: [alipon81@mail.ru](mailto:alipon81@mail.ru)*

В данной работе приведены результаты калориметрических исследований теплоемкости тройного хромита  $\text{LaKBaCr}_2\text{O}_6$  в интервале 298,15-673 К.

**THREEFOLD CHROMITE  $\text{LaKBaCr}_2\text{O}_6$  THERMAL CAPACITY AT THE TEMPERATURE  
298.15-673 K**

**MAZHIT A.A., KASENOV B.K., DAVRENBEKOV S.ZH., KASENOVA SH.B.,  
SAGINTAEVA SH.I., KUZGIBEKOVA KH.M., ISABAEV S.M.**

*Chemico-Metallurgical Institute named after Z.Abishev, Karaganda, Kazakhstan  
JSC «SPC «Phytochemistry», Karaganda, Kazakhstan  
E-mail: [alipon81@mail.ru](mailto:alipon81@mail.ru)*

The results of calorimetric research of ternary chromite  $\text{LaKBaCr}_2\text{O}_6$  thermal capacity at the temperature 298,15-673 K are represented in the article.

Исследование химических и физико-химических свойств материалов на основе оксидов переходных (d, f-4 – элементов) и щелочноземельных металлов имеет теоретическое и прикладное значение, так как они обладают ценными физико-химическими свойствами [1]. Развитие современного неорганического материаловедения во многом зависит от изучения и синтеза новых материалов с заданными свойствами.

Целью данной работы является исследование теплоемкости тройного хромита  $\text{LaKBaCr}_2\text{O}_6$  в интервале 298,15-673 К. Синтез тройного хромита осуществляли твердофазным взаимодействием стехиометрических количеств исходных компонентов: оксида лантана марки "ос.ч.", оксида хрома - "х.ч." и карбоната бария квалификации - "х.ч.". Образование равновесного фазы хромита подтверждено методом рентгенофазового анализа с определением типа его сингонии и параметров решеток. Выявлено, что данное соединение кристаллизуется в кубической сингонии.

Исследование изобарной теплоемкости тройного хромита проводили на серийном приборе ИТ-С-400 в интервале температур 298,15-673 К, который позволяет измерять удельную теплоемкость разнообразных веществ в твердом, жидком или порошкообразном состояниях. Опыты ставятся в режиме монотонного, близкого к линейному разогрева образца со средней скоростью около 0,1 К в секунду при перепадах температур на 3 30 К. Максимальная погрешность измерения теплоемкости на приборе ИТ С-400, согласно паспортным данным составляет  $\pm 10\%$  [2, 3]. Принцип работы калориметра основывается на сравнительном методе динамического с-калориметра с тепломером. Исследуемый образец, помещенный в металлическую ампулу измерительной ячейки, разогревался непрерывно тепловым потоком через тепломер. Через каждые 25°C разогрева с помощью микровольтамперметра Ф-136 и секундомера СЭЦ- 100 измеряли временное запаздывание температуры ампулы по отношению к температуре основания. Предварительно производилась градуировка измерителя, которая заключается в определении тепловой проводимости калориметра  $K_t$ . Затем определялась теплоемкость стандартного медного образца, удельные и молярные теплоемкости исследуемого вещества.

Тепловая проводимость тепломера определялась по формуле:

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

в которой  $C_{\text{обр.м.}}$  – полная теплоемкость медного образца в Дж/К,  $\bar{\tau}_{\text{Т.М.}}$  – среднее время запаздывания на тепломере в опытах с медным образцом в с,

$\bar{\tau}_T^0$  – среднее время запаздывания на тепломере в экспериментах с пустой ампулой в с.

Полную теплоемкость медного образца рассчитывали по уравнению:

$$C_{\text{обр.м.}} = C_m \cdot m_{\text{обр.}}, \quad (2)$$

где  $C_m$  – табличное значение удельной теплоемкости меди в Дж/(кг·К),  $m_{\text{обр.}}$  – масса медного образца в кг.

Удельная теплоемкость хромита вычисляли по формуле:

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

где  $K_T$  – тепловая проводимость тепломера,  $m_0$  – масса исследуемого вещества в кг,  $\tau_T$  – время запаздывания температуры на тепломере в с,  $\tau_T^0$  – время запаздывания температуры на тепломере в экспериментах с пустой ампулой в с.

Во всем температурном интервале было проведено по пять параллельных опытов, полученные результаты времени запаздывания на тепломере усреднялись и обрабатывались методами математической статистики. Для усредненных значений удельных теплоемкостей при каждой температуре рассчитывались среднеквадратичные отклонения ( $\bar{\delta}$ , Дж/(г·К)), а для усредненных величин молярных теплоемкостей рассчитаны случайные составляющие погрешности ( $\Delta$ , Дж/(моль·К)) [3].

Проверка прибора производилась путем измерения стандартной теплоемкости  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Полученное значение  $C_p(298,15)\text{Al}_2\text{O}_3$  [76,0 Дж/моль·К] удовлетворительно согласуется с рекомендованным [79,0 Дж/моль·К] [4].

В таблице 1 приведены результаты калориметрического определения теплоемкостей тройного хромита  $\text{LaKBaCr}_2\text{O}_6$ .

**Таблица 1.** Экспериментальные значения теплоемкостей хромитов

| $T, \text{K}$                           | $C_p \pm \bar{\delta}, \text{ Дж/(г·К)}$ | $C_p \pm \Delta, \text{ Дж/(моль·К)}$ | $T, \text{K}$ | $C_p \pm \bar{\delta}, \text{ Дж/(г·К)}$ | $C_p \pm \Delta, \text{ Дж/(моль·К)}$ |
|-----------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|---------------|------------------------------------------|---------------------------------------|
| <b>LaKBaCr<sub>2</sub>O<sub>6</sub></b> |                                          |                                       |               |                                          |                                       |
| 298                                     | 0,3741±0,0122                            | 193±10                                | 498           | 0,5904±0,0117                            | 304±17                                |
| 323                                     | 0,4360±0,0096                            | 225±10                                | 523           | 0,5310±0,0115                            | 274±16                                |
| 348                                     | 0,4636±0,0102                            | 239±13                                | 548           | 0,4283±0,0127                            | 221±18                                |
| 373                                     | 0,4827±0,0104                            | 249±16                                | 573           | 0,3888±0,0139                            | 200±20                                |
| 398                                     | 0,5269±0,0133                            | 272±16                                | 598           | 0,4171±0,0085                            | 215±12                                |

|     |               |        |     |               |        |
|-----|---------------|--------|-----|---------------|--------|
| 423 | 0,4808±0,0161 | 248±19 | 623 | 0,4750±0,0103 | 245±15 |
| 448 | 0,5101±0,0111 | 263±19 | 648 | 0,5024±0,0105 | 259±15 |
| 473 | 0,5643±0,0138 | 291±19 | 673 | 0,5338±0,0148 | 275±21 |

При исследовании теплоемкости хромита был выявлен  $\lambda$ -образные эффекты на кривых зависимостях  $C_p^\circ \sim f(T)$ , вероятно относящиеся к фазовому переходу II-рода при 398 и 498 К. Этот переход возможно связан с катионными перераспределениями, с изменениями коэффициентов термического расширения, изменениями магнитных моментов, электропроводности, диэлектрической проницаемости и другими изменениями физико-химических свойств.

Математической обработкой данного эксперимента выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости рассматриваемого соединения для соответствующих диапазонов температур  $\Delta T$  (таблица 2).

**Таблица 2.** Уравнения температурной зависимости теплоемкости хромита  $\text{LaKBaCr}_2\text{O}_6$

| Соединение                   | Коэффициенты уравнения<br>$C_p^0 = a + bT + cT^{-2}$ , Дж/(моль·К) |                   |                | $\Delta T$ , К |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------|----------------|----------------|
|                              | a                                                                  | $b \cdot 10^{-3}$ | $c \cdot 10^5$ |                |
| $\text{LaKBaCr}_2\text{O}_6$ | -112,93±7,28                                                       | 922,43±59,50      | 27,39±1,77     | 298 – 398      |
|                              | 649,56±41,90                                                       | -949,80±61,26     | -              | 398 – 423      |
|                              | -70,72±4,56                                                        | 752,98±48,57      | -              | 423 – 498      |
|                              | 994,19±64,13                                                       | -1385,41±89,36    | -              | 498 – 573      |
|                              | 362,06±23,35                                                       | 116,45±7,51       | -750,0±48,38   | 573 – 673      |

В связи с тем, что технические характеристики калориметра ИТ-С-400 не позволяют вычислить значение стандартной энтропии хромита из опытных данных по теплоемкостям, оно было оценено с использованием системы ионных энтропийных инкрементов [5]. Погрешности температурной зависимости термодинамических функций вычисляли с учетом средней погрешности теплоемкости и точностью расчета энтропии (~3%). Далее по известным соотношениям из опытных данных по  $C_p^\circ \sim f(T)$  и расчетных значений  $S^\circ(298,15)$  вычислены температурные зависимости термодинамических функций  $C_p^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $\Phi^{**}(T)$  (таблица 3).

**Таблица 3.** Термодинамические функции хромитов  $\text{LaLiBaCr}_2\text{O}_6$ ,  $\text{LaNaBaCr}_2\text{O}_6$  и  $\text{LaKBaCr}_2\text{O}_6$  в интервале температур 298,15 – 675 К

| T, К                         | $C_p^\circ(T) \pm \Delta$ ,<br>Дж/(моль·К) | $S^\circ(T) \pm \Delta$ ,<br>Дж/(моль·К) | $H^\circ(T) - H^\circ(298,15) \pm \Delta$ ,<br>Дж/моль | $\Phi^{**}(T) \pm \Delta$ ,<br>Дж/(моль·К) |
|------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| $\text{LaKBaCr}_2\text{O}_6$ |                                            |                                          |                                                        |                                            |
| 298,15                       | 193±12                                     | 263±8                                    | -                                                      | 263±25                                     |
| 300                          | 194±13                                     | 264±25                                   | 387±20                                                 | 263±25                                     |
| 325                          | 213±14                                     | 281±27                                   | 5473±350                                               | 264±25                                     |
| 350                          | 232±15                                     | 297±28                                   | 11034±710                                              | 266±25                                     |
| 375                          | 253±16                                     | 314±30                                   | 17093±1100                                             | 268±25                                     |
| 400                          | 273±18                                     | 331±31                                   | 23662±1530                                             | 272±26                                     |
| 425                          | 246±16                                     | 346±33                                   | 30106±1940                                             | 276±26                                     |
| 450                          | 268±17                                     | 361±34                                   | 36574±2360                                             | 280±26                                     |
| 475                          | 287±19                                     | 376±36                                   | 43512±2810                                             | 285±27                                     |

|     |        |        |            |        |
|-----|--------|--------|------------|--------|
| 500 | 306±20 | 391±37 | 50921±3280 | 289±27 |
| 525 | 267±17 | 405±38 | 58025±3740 | 295±28 |
| 550 | 232±15 | 417±39 | 64264±4140 | 300±28 |
| 575 | 198±13 | 426±40 | 69636±4490 | 305±29 |
| 600 | 224±14 | 435±41 | 74964±4830 | 310±29 |
| 625 | 243±16 | 445±42 | 80798±5210 | 316±30 |
| 650 | 260±17 | 455±43 | 87090±5620 | 321±30 |
| 675 | 276±18 | 465±44 | 93796±6050 | 323±31 |

Таким образом, впервые методом динамической калориметрии в интервале в 298,15–673 К исследована изобарная теплоемкость тройного хромита  $\text{LaKVaCr}_2\text{O}_6$ . Выявлены  $\lambda$  – образные эффекты при 398 и 498 К относящиеся, вероятно, к фазовому переходу II- рода. Также рассчитаны значения термодинамических функций  $C_p^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $\Phi^{**}(T)$ .

### Литература

1. Набока М.Н., Палатник Л.С., Шевченко В.Я. Структура и свойства тонких пленок на основе соединений редкоземельных металлов // Журн. Всесоюз. Хим. Общества им. Д.И.Менделеева. -М.: Химия, 1981.–Т.6. №6, С.31-39.
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. Robie R. A., Hewingway B. S., Fisher J. K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and  $(10^5 \text{ Paskals})$  Pressure and at Higher Temperatures. Washington: United states government printing office, 1978. 456 p.
5. Кумок В.П. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск, 1987. С.108.

Сведения об авторах

| №<br>п/п | Ф.И.О.                               | Место работы и должность                                                                                                                                                                  | Домашний адрес                                                                                   |
|----------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1        | Мажит Алия<br>Аманжоловна            | 100009, Казахстан,<br>г. Караганда,<br>ул. Ермакова, д. 63,<br>ХМИ им. Ж.Абишева,<br>м.н.с.<br>Тел./факс (7212) 433161<br>E-mail: <a href="mailto:alipon81@mail.ru">alipon81@mail.ru</a>  | 100026,<br>Казахстан,<br>г. Караганда,<br>Язева 9, кв. 43<br>Тел.<br>(7212)731972<br>87021521897 |
| 2        | Касенов Булат<br>Кунурович           | 100009, Казахстан,<br>г. Караганда,<br>ул. Газалиева, д. 4,<br>АО «НПЦ «Фитохимия»,<br>Вице-президент центра,<br>д.х.н., профессор<br>Тел. (7212) 433144<br>Факс (7212) 433773<br>e-mail: | 100009,<br>Казахстан,<br>г. Караганда,<br>ул. Ермакова,<br>д. 81, кв. 65<br>тел. (7212)441945    |
| 3        | Касенова Шуга<br>Булатовна           | “_”,<br>с.н.с., к.х.н.                                                                                                                                                                    |                                                                                                  |
| 4        | Давренбеков Сантай<br>Жанабилович    | “_”,<br>с.н.с., к.х.н.                                                                                                                                                                    |                                                                                                  |
| 5        | Сагинтаева Женисгуль<br>Имангалиевна | “_”,<br>с.н.с., к.х.н.                                                                                                                                                                    |                                                                                                  |
| 6        | Кузгибекова<br>Ханат<br>Мукашевна    | 100009, Казахстан,<br>г. Караганда,<br>ул. Ермакова, д. 63,<br>ХМИ им. Ж.Абишева,                                                                                                         |                                                                                                  |

|   |                      |                                           |  |
|---|----------------------|-------------------------------------------|--|
|   |                      | В.Н.С., К.Т.Н.<br>Тел./факс (7212) 433161 |  |
| 7 | Исабаев<br>Макатович | Сагинтай<br>д.т.н., профессор             |  |

## РЕФЕРАТ

### ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТРОЙНОГО ХРОМИТА $\text{LaKBaCr}_2\text{O}_6$ В ИНТЕРВАЛЕ 298,15-673 К

**Мажит А.А.<sup>1</sup>, Касенов Б.К.<sup>2</sup>, Давренбеков С.Ж.<sup>2</sup>, Касенова Ш.Б.<sup>2</sup>, Сагинтаева Ж.И.<sup>2</sup>,  
Кузгибекова Х.М.<sup>1</sup>, Исабаев С.М.<sup>1</sup>**

Методом динамической калориметрии на приборе ИТ-С-400 в интервале 298,15-673 К исследована изобарная теплоемкость тройного хромита  $\text{LaKBaCr}_2\text{O}_6$ . Установлено, что на кривой зависимости данного соединения при 398 и 498 К имеются  $\lambda$  – образные эффекты, вероятно, относящиеся к фазовому переходу II – рода.

С учетом выявленных температур фазовых переходов выведены уравнения температурных зависимости теплоемкости  $\text{LaKBaCr}_2\text{O}_6$  и на их основе в интервале 298,15-675 шагом 25 К рассчитаны температурные зависимости функции  $C_p^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $\Phi^{**}(T)$ .  $S^\circ(298,15)$  данного соединения рассчитана методом ионных инкрементов.