

Лантан және литий циркон-манганитінің $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ термодинамикалық қасиеттері

М.Т. Тұрдиев¹, Б.Қ. Қасенов^{2*}, А. Нұхұлы¹,
М. Стоев³, Ш.Б. Қасенова²,
Ж.И. Сағынтаева², Е.Е. Қуанышбеков²

¹Л. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

²Ж. Әбішев атындағы Химия металлургия институты, Қарағанды, Қазақстан

³«Нефрит-Рильский» Оңтүстік-батыс университеті, Благоевград, Болгария

*E-mail: kasenov1946@mail.ru

298,15–673 К аралығында эксперименттік динамикалық калориметрия әдісімен лантан мен литий циркон-манганиті $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ жылусыйымдылығының температураға тәуелділігі зерттелді. $\text{Cp}^\circ\text{f}(\text{T})$ тәуелділік қисығында 348 К температурада λ -тәрізді эффект анықталды, бұл жуық түрде II-текті фазалық ауысуға сәйкес келеді. Фазалық ауысу температурасы ескере отырып, цирконо-манганиттің жылусыйымдылығының температуралық тәуелділігінің теңдеулері алынды. Лантан мен литийдің цирконо-манганитінің есептелген стандартты жылусыйымдылық мәндері эксперименттік және есептік әдістердің қателік шегінде қанағаттанарлық сәйкестік келеді. Иондық инкременттер әдісімен зерттелген цирконо-манганиттердің стандартты энтропиясы есептелді. 298,15–673 К аралығында $\text{Cp}^\circ(\text{T})$, термодинамикалық функциялар $\text{S}^\circ(\text{T})$, $\text{H}^\circ(\text{T}) - \text{H}^\circ(298,15)$ және $\text{Fxx}^\circ(\text{T})$ мәндерінің температуралық тәуелділіктері есептелді. Жасалған әдістеме негізінде $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ циркон-манганитінің стандартты түзілу энтальпиясы – іргелі термодинамикалық константа – есептелді.

Түйін сөздер: лантан; циркон-манганит; литий; жылу сыйымдылық; энтропия; энтальпия; термодинамика.

Thermodynamic properties of zircon-manganite Lanthanum and Lithium $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$

M.T. Turdiyev¹, B.K. Kasenov^{2*}, A. Nukhuly¹,
M. Stoev³, Zh.I. Sagintaeva²,
Sh.B. Kasenova², E.E. Kuanyshbekov²

¹L.N. Gumilyov Eurasian National University, Aстана, Kazakhstan

²Abishev Chemical and Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan

³South-West University «Neofit Rilski», Blagoevgrad, Bulgaria

*E-mail: kasenov1946@mail.ru

The temperature dependence of the heat capacity of lanthanum and lithium zircon-manganite $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ was studied by the method of experimental dynamic calorimetry in the range of 298.15– 673 K. On the curve of the dependence $\text{Cp}^\circ\text{f}(\text{T})$ at 348 K, a λ -shaped effect was revealed, probably related to a type II phase transition. Taking into account the temperature of the phase transition, the equations of the temperature dependence of the heat capacity of zircon-manganite are derived. The calculated value of the standard heat capacity of lanthanum and lithium zircon-manganite is in satisfactory agreement with experimental data within the error limits of experimental and computational methods. The standard entropy of the investigated zircon-manganites is calculated by the method of ion increments. In the range 298.15–673 K, the temperature dependences $\text{Cp}^\circ(\text{T})$ and the thermodynamic functions $\text{S}^\circ(\text{T})$, $\text{H}^\circ(\text{T}) - \text{H}^\circ(298.15)$ and $\text{Fxx}^\circ(\text{T})$ were calculated. According to the developed methodology, the fundamental thermodynamic constant, the standard enthalpy of formation of zircon-manganite $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$, was calculated.

Keywords: lanthanum; zircon-manganite; lithium; heat capacity; entropy; enthalpy; thermodynamics.

Термодинамические свойства цирконо-манганита лантана и лития $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$

М.Т. Турдиев¹, Б.К. Касенов^{2*}, А. Нұхұлы¹,
М. Стоев³, Ж.И. Сагитаева²,
Ш.Б. Касенова², Е.Е. Қуанышбеков²

¹Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилёва, Астана, Казахстан

²Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан

³Юго-западный университет «Неофит-Рильский», Благоевград, Болгария

*E-mail: kasenov1946@mail.ru

Методом экспериментальной динамической калориметрии в интервале 298,15–673 К исследована температурная зависимость теплоемкости цирконо-манганита лантана и лития $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$. На кривой зависимости $\text{Cp}^\circ\text{f}(\text{T})$ при 348 К выявлен λ -образный эффект, вероятно относящийся к фазовому переходу II-рода. С учетом температуры фазового перехода выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости цирконо-манганита. Рассчитанная величина стандартной теплоемкости цирконо-манганита лантана, лития, удовлетворительно согласуются с опытными данными в пределах погрешности экспериментальных и расчетных методов. Методом ионных инкрементов рассчитана стандартная энтропия исследуемых цирконо-манганитов. В интервале 298,15–673 К вычислены температурные зависимости $\text{Cp}^\circ(\text{T})$ и термодинамические функции $\text{S}^\circ(\text{T})$, $\text{H}^\circ(\text{T}) - \text{H}^\circ(298,15)$ и $\text{Fxx}^\circ(\text{T})$. По разработанной методике вычислена фундаментальная термодинамическая константа – стандартная энтальпия образования цирконо-манганита $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$.

Ключевые слова: лантан; цирконо-манганит; литий; теплоемкость; энтропия; энтальпия; термодинамика.



Мақала (Article)

Лантан және литий циркон-манганитінің $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ термодинамикалық қасиеттері

М.Т. Тұрдиев¹, Б.Қ. Қасенов^{2*} , А. Нұхұлы¹, М. Стоев³, Ш.Б. Қасенова² ,
Ж.И. Сағынтаева² , Е.Е. Қуанышбеков²

¹Л. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Сәтбаев к. 2, 10000 Астана, Қазақстан

²Ж.Әбішев атындағы Химия металлургия институты, Ермаков к. 63, 100009 Қарағанды, Қазақстан

³«Нефрит-Рильский» Оңтүстік-батыс университеті, Михайлов к. 66, 2700 Благоевград, Болгария

*E-mail: kasenov1946@mail.ru

1. Кіріспе

Сирек жер элементтерімен (СЖЭ) легирленген манганиттер $\text{Ln}_x\text{A}_x\text{MnO}_{3+y}$ аса жоғары магниттік кедергіге (CMR) ие, бұл оларды электрониканың әртүрлі салаларында қолдануға тартымды етеді. Бұл қасиет материалдың электрөткізгіштігінің магнит өрісінің әсерінен өзгеруімен байланысты. Мұндай материалдар құрамында, әдетте сирек жер элементтері (Ln) ретінде лантан (La), ал (A) орнына сілтілі немесе сілтілі-жер металдарын қамтиды. Олар магниторезистивті датчиктерде, магнитооптикалық құрылғыларда, тіпті спинтроникада — жаңа типтегі жад пен логикалық схемаларды жасау үшін қолданылуы мүмкін [1].

Сілтілі-жер металдарының цирконаттары, мысалы, барий цирконаты, пьезоэлектрлік қасиеттерімен танымал. Пьезоэлектриктер механикалық кернеуге жауап ретінде электр зарядының пайда болуын қамтамасыз етеді, бұл оларды әртүрлі қолданбалар үшін пайдалы етеді. Олар қысым датчиктерінде, акселерометрлерде және ультрадыбыстық түрлендіргіштерде қолданылады. Сондай-ақ, жоғары жиілікті сүзгілер мен резонаторларда пайдаланылады [2].

Манганиттер мен цирконаттарды біртұтас фазалық қосылыс ретінде интеграциялау зерттеу мен қолдану үшін жаңа мүмкіндіктер ашады. Магниттік кедергі мен пьезоэлектрлік қасиеттерді бір материалда біріктіру көпфункционалды құрылғыларды жасауға жол ашады. Әртүрлі фазалар арасындағы өзара әрекеттесулерді зерттеу жаңа физикалық құбылыстарды, мысалы, көпферроиктік немесе жетілдірілген магнитоэлектрлік

эффектілерді анықтауға мүмкіндік береді. Материалтану саласында көпферроиктік деп материалдың екі түрлі «ферроұймдасу» түрін — магниттік және сегнетоэлектрлік — бір мезгілде иелену қасиеті аталады [3].

Мұндай кешенді қосылыстарды зерттеу кристаллография, термиялық талдау, калориметрия және басқа да электрофизикалық өлшеу әдістерін қамтитын пәнаралық тәсілді талап етеді.

Цирконий, лантан және сілтілік металдар негізіндегі манганиттердің артықшылықтары — олардың жоғары термиялық төзімділігі мен химиялық тұрақтылығы. Мұндай манганиттер жоғары температурада және агрессивті ортада қолдануға жарамды.

Бұл жұмыстың мақсаты — $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ қосылысының термодинамикалық қасиеттерін зерттеу.

$\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ қосылысының термодинамикалық сипаттамаларын салыстыру мақсатында құрамы мен құрылымы жағынан ұқсас қос перовскиттерге арналған заманауи зерттеулер талданды.

$\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ және $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ қосылыстарының термоэлектрлік және магниттік қасиеттері, соның ішінде жылуөткізгіштіктің температураға (800 К-ге дейін) тәуелділігі [4] жұмыста қарастырылған. Бұл деректер $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ жүйесінде байқалатын жылулық аномалиялардың табиғатын салыстыруға мүмкіндік береді.

[5] жұмысында зерттеліп отырған материалдың құрамына Li^+ және Zr^{4+} катиондары түрінде кіретін Li_2ZrO_3 қосылысының жылулық қасиеттері жан-жақты зерттелген. Зерттеу барысында жылу сиымдылығы, жылуөткізгіштік және кеуектіліктің әсері жөніндегі мәліметтер келтірілген.

Received 22 Jun 2025; Received in revised form 15 Aug 2025; Accepted 02 Sep 2025; Available online 30 Sep 2025.

© 2025 The Authors

This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

$\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ қосылысына құрылымдық және функционалдық жағынан ұқсас $\text{LaLi}_2\text{TiMnO}_6$ және $\text{LaNa}_2\text{TiMnO}_6$ қос перовскиттерінің термодинамикалық сипаттамалары қарастырылған [6] зерттеу ерекше назар аударуға тұрарлық. Бұл жұмыста 298,15–673 К аралығындағы жылу сыйымдылық бойынша эксперименттік деректер келтіріліп, біздің бақылауларға ұқсас аномалиялар анықталған.

Жұмыста қарастырылатын лантан мен литий негізіндегі қосылыс $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ цирконо-манганиті керамикалық технология әдісімен синтезделген. Бұл қосылыс [7] жұмысында идентификацияланған.

2. Тәжірибелік бөлім

$\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ қосылысының жылу сыйымдылығын динамикалық калориметрия әдісімен зерттеу — олардың термиялық қасиеттері мен әртүрлі температуралардағы қасиет көрінісін анықтау үшін маңызды міндет болып табылады. Циркон-манганиттің жылу сыйымдылығы ИТ-С-400 аспабының көмегімен зерттелді. Бұл аспап қатты денелер мен ұнтақталған талшықты материалдардың меншікті жылу сыйымдылығының температураға тәуелділігін -100 °С-тан 400 °С-қа дейінгі аралықта зерттеуге арналған. Паспорттық деректерге сәйкес, ИТ-С-400 аспабы арқылы жүргізілген өлшеулердің максималды қателік мөлшері $\pm 10\%$ құрайды [8, 9].

Зерттелетін үлгі өлшеу ұяшығының металл ампуласына орналастырылды. Жылу өлшегішті эксперименттік түрде градуирлеу мыс үлгісі мен бос ампуланы пайдалану арқылы жүргізілді. Жылу өлшегіштің жылуөткізгіштігі K_T келесі формула бойынша анықталды:

$$K_T = \frac{C_{\text{мыс.үл.}}}{\bar{\tau}_{\text{TM}} - \bar{\tau}_T} \quad (1)$$

мұндағы: $C_{\text{мыс.үл.}}$ — мыс үлгісінің толық жылу сыйымдылығы, Дж/К; $\bar{\tau}_{\text{TM}}$ — мыс үлгісімен жүргізілген эксперименттердегі жылуөлшегіштің кідіріс уақытының орташа мәні, с; $\bar{\tau}_T^0$ — бос ампуламен жүргізілген эксперименттегі жылуөлшегіштің кідірісінің орташа мәні, с.

Мыс үлгінің толық жылу сыйымдылығы келесі формула бойынша анықталады:

$$C_{\text{мыс.үл.}} = C_m \cdot m_{\text{мыс.үл.}} \quad (2)$$

мұндағы: C_m — мыс үшін меншікті жылу сыйымдылықтың кестелік мәні Дж/кгК; $m_{\text{мыс.үл.}}$ — мыс үлгісінің массасы, кг.

Зерттеліп отырған заттардың меншікті жылу сыйымдылығының мәні келесі формула бойынша анықталды

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

мұндағы: K_T — жылуөлшегіштің жылуөткізгіштігі; m_0 — зерттеліп отырған заттың массасы, кг; τ_T — жылуөлшегіштегі температураның кідіріс уақыты, с; τ_T^0 — бос ампуламен эксперименттегі жылуөлшегіштегі температураның кідіріс уақыты, с. Мольдік жылу сыйымдылықтың мәні келесі формула бойынша есептеледі:

$$C_V = C_{\text{менш.}} \cdot M \quad (4)$$

мұндағы: $C_{\text{менш.}}$ — заттың меншікті жылу сыйымдылығы, Дж/(кг·К); M — заттың молярлық массасы, г/моль.

Қоректендіру мен реттеу блогы өлшеу ұяшығының өзегін $\sim 0,1$ К/с жылдамдықпен қыздырып, қорғаныш қалпағының температурасын автоматты түрде реттейді. Қыздыру жылдамдығы қыздырғыштағы бастапқы кернеу мен оның өзгеру жылдамдығына байланысты, бұл параметрлер қатаң бекітілген. Өзек төмен температураға дейін сұйық азотты қорғаныш қалпағы, негіз және қыздырғыш блогындағы саңылау бойымен өткізу арқылы салқындатылады. Салқындату процесінде сұйық азот қолданылмаса, аспап өздігінен бөлме температурасына дейін біртіндеп суыйды.

Әрбір температурада бес параллельді тәжірибе жүргізілді. Нәтижелер орташа мәнге келтіріліп, математикалық статистика әдістерімен өңделді — бұл орташа квадраттық ауытқулар мен кездейсоқ қателік құрамын анықтауға мүмкіндік береді. Мұндай тәсіл берілген температурадағы меншікті жылу сыйымдылықтың неғұрлым дәл әрі тұрақты мәнін алуға мүмкіндік береді.

Әр температурадағы меншікті жылу сыйымдылықтың орташа мәндері үшін орташа квадраттық ауытқулар есептелді ($\bar{\delta}$, Дж/моль):

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \quad (5)$$

мұнда: n — эксперименттер саны; C_i — меншікті жылу сыйымдылықтың өлшенген мәні; $\bar{C}$ — меншікті жылу сыйымдылықтың өлшенген мәндерінің арифметикалық орташа мәні.

Мольдік жылу сыйымдылықтың орташа мәндері үшін кездейсоқ қателік құрамын есептеді (Δ^0 , Дж/(г·К)) [10]:

$$\Delta^0 = \frac{\bar{\delta} \cdot t_p}{\bar{C}} \cdot 100 \quad (6)$$

мұндағы: Δ^0 — кездейсоқ қателік құрамдас бөлігі, %; t_p — Стьюдент коэффициенті ($n = 5$; үшін $t_p = 2,78$).

Жүйелі қателік құрамдас бөлігі келесі формула бойынша анықталады:

$$\Delta_c = \frac{\bar{C} - C_0}{C_0} \cdot 100 \quad (7)$$

мұндағы: $\ddot{A}$ – жүйелі қателіктің құрамдас бөлігі, %; C_p – жылуsыйымдылық анықталған температурада алынған үлгілік өлшемнің жылуsыйымдылық мәні, Дж/(кг·К).

Жол берілетін қателіктің шегі келесі формула бойынша есептелді:

$$\Delta = \Delta_c + \overset{\circ}{\Delta} \quad (8)$$

Біздің жағдайда жүйелі қателік құрамдас бөлігі (Δ_c) мен температураны өлшеудегі қателік есептеуге енгізілмеді, себебі олар кездейсоқ қателік құрамдас бөлігімен ($\overset{\circ}{\Delta}$) салыстырғанда елеусіз аз болды. Ақпаратты ыңғайлы қабылдау үшін кестелерде орташа квадраттық ауытқу ($\overset{\circ}{\delta}$) Дж/(г·К) бірлігінде, ал кездейсоқ қателік құрамдас бөлігі ($\overset{\circ}{\Delta}$) Дж/(моль·К) бірлігінде көрсетілген.

Калориметр жұмысының дұрыстығы «талдау үшін таза» біліктілігіне сәйкес стандартты $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ жылуsыйымдылығын (ТУ 6.09-426-75) анықтау арқылы тексерілді. Градуировка кезінде де, тексеру барысында да 25 К қадаммен бес рет қайталанатын (параллельді) өлшеулер жүргізілді, яғни әрбір температурада 25 К сайын бес параллельді өлшеу орындалып, нәтижелер орташа мәнге келтіріліп, математикалық статистика әдістерімен өңделді. Суытқыш зат ретінде сұйық азот қолданылды. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ жылуsыйымдылығын өлшеудің сенімділігін қамтамасыз ету мақсатында алынған нәтижелер жаңа әдеби деректермен [11] салыстырылды (1-кесте).

1-кестеде келтірілген деректерден көрініп тұрғандай, 180–650 К аралығындағы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ жылуsыйымдылығының температуралық тәуелділігін өлшеу бойынша жүргізілген зерттеулеріміздің нәтижелері [11] мәндерімен ИТ-С-400 калориметрінің дәлдігі шегінде қанағаттанарлықтай сәйкес келеді.

1-кесте – Калориметр жұмысын тексеру үшін қолданылған $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ жылуsыйымдылығының әдеби деректермен [11] салыстырмасы

T, K	$C_p^\circ(T)$, Дж/(моль·К)	
	Біздің нәтижелер	Әдеби деректер [11]
180	44,50	43,83
230	64,86	61,18
250	70,37	67,08
280	77,07	74,82
300	76,31	79,41
350	86,49	88,86
400	94,12	95,21
450	100,26	101,8
500	105,47	106,1
550	110,09	109,7
600	114,29	112,5
650	118,20	114,9

Айта кету керек, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ жылуsыйымдылығының тәжірибелік мәндерін [11] деректерімен ыңғайлы салыстыру үшін оларды 10 және 50 К аралықтармен $C_p \approx f(T)$ теңдеулері негізінде эксперименттік деректерден есептеп көрсетуге тура келді.

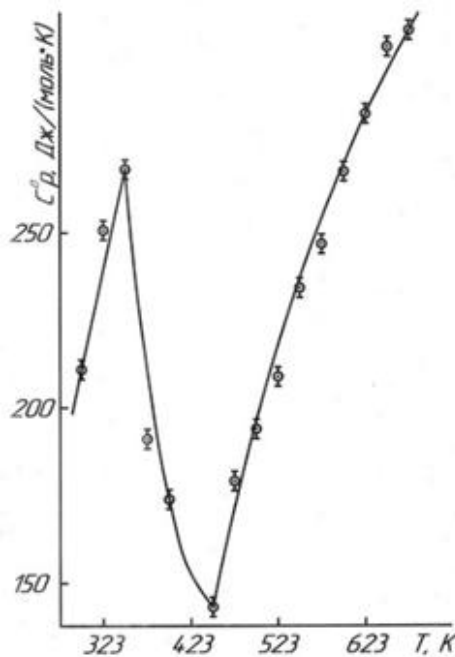
Сондықтан [11] жұмысындағы $C_p^\circ(T)$ деректері 10 және 50 К аралықтармен келтірілген, ал біздің эксперименттік мәліметтер $\Delta T = 25$ К қадаммен өлшенген. Айта кету керек, (5, 6) формулалар бойынша анықталған жылуsыйымдылықтың эксперименттік нәтижелерінің нақты қателігі аспаптың шекті дәлдігінен әлдеқайда төмен, яғни 10 %-дан аз.

[8, 9] еңбектерде келтірілген әдістемеге сәйкес, ИТ-С-400 калориметрінде 298,15–673 К аралығында $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ цирконо-манганиінің жылуsыйымдылығының температуралық тәуелділігі зерттелді. Меншікті жылуsыйымдылық мәндеріне сүйене отырып, қосылыстың молекулалық массасын ескеру арқылы оның мольдік жылуsыйымдылығы есептелді. Зерттеу нәтижелері төменде 2-кестеде және 1-суретте келтірілген.

3. Нәтижелер және оларды талқылау

2-кесте мен 1-суреттегі деректерге сүйенсек, $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ қосылысы 348 К температурада λ -тәрізді II-текті фазалық ауысуға ұшырайды.

Өлшеу қателіктері (ауытқулар) өте аз және алынған деректердің сенімділігін көрсетеді. Белгілі бір температураларда мәндердің өзгерістері мен секірімелі



1-сурет – $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ қосылысының жылуsыйымдылығының температуралық тәуелділігі

2-кесте — $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ циркон-манганиті жылусыйымдылығының эксперименттік мәндері $[C_p \pm \bar{\delta}, \text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$; $C_p^0 \pm \Delta^0, \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})]$

$T, \text{ К}$	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \Delta^0$	$T, \text{ К}$	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \Delta^0$
298,15	0,5341±0,0114	211±13	498	0,4910±0,0132	194±14
323	0,6347±0,0075	251±8	523	0,5287±0,0129	209±14
348	0,6788±0,0084	268±9	548	0,5933±0,0087	234±10
373	0,4838±0,0097	191±11	573	0,6249±0,0113	247±12
398	0,4404±0,0061	174±7	598	0,6773±0,0091	268±10
423	0,3978±0,0065	157±7	623	0,7195±0,0085	284±9
448	0,3626±0,0065	143±7	648	0,7678±0,0091	303±10
473	0,4536±0,0100	179±11	673	0,7798±0,0196	308±21

ауытқулары байқалады, бұл материалдағы фазалық ауысуларды немесе басқа физикалық процестерді көрсетуді мүмкін.

Материалда фазалық ауысуды 1-суреттегі сипаттамалық секірме арқылы байқауға болады.

Жылусыйымдылықтың температураға тәуелділік графигінен 348 К температурада λ -тәрізді эффект анық байқалады, бұл II-текті фазалық ауысумен байланысты болуы мүмкін.

λ -тәрізді аномальды шың Кюри және Неель нүктелерімен, сондай-ақ жылулық ұлғаю коэффициенттерінің, электрөткізгіштіктің, диэлектрлік өтімділіктің және басқа да физикалық сипаттамалардың өзгерістерімен байланысты болуы мүмкін.

Анықталған фазалық ауысу температураларын ескере отырып, $C_p \sim f(T)$ тәуелділігінің теңдеулері есептелді:

$$C_{p(1)}^0 = -(130 \pm 6) + (1143,4 \pm 55,9) \cdot 10^{-3} T \quad (298,15-348 \text{ К}) \quad (9)$$

$$C_{p(2)}^0 = -(1329 \pm 65) + (2136,8 \pm 104,5) \cdot 10^{-3} T + (1033,9 \pm 50,6) \cdot 10^5 T^{-2} \quad (348-448 \text{ К}) \quad (10)$$

$$C_{p(3)}^0 = (334 \pm 16) + (123,4 \pm 6,0) \cdot 10^{-3} T - (493,9 \pm 24,2) \cdot 10^5 T^{-2} \quad (448-673 \text{ К}) \quad (11)$$

298,15–348 К аралығында жылусыйымдылықтың сызықтық тәуелділігі байқалады, мұнда негізгі әсер етуші — b коэффициенті. 348–448 К интервалында толық тәуелділік орын алады, оның ішінде кері квадраттық функцияның әсері де бар, бұл жылусыйымдылықтың айтарлықтай өзгеруіне алып келеді. 448–673 К температуралық аралығында толық тәуелділік сақталады, алайда кері квадраттық функция жылусыйымдылыққа теріс әсер етеді. Бұл теңдеулер мен олардың

коэффициенттері $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ қосылысының жылусыйымдылығының әртүрлі температураларда қалай өзгеретінін түсінуге мүмкіндік береді және энтропия мен энтальпияны есептеу сияқты термодинамикалық есептеулер үшін қолданылуы мүмкін, бұл бұрын талқыланған болатын.

Калориметрдің техникалық мүмкіндіктері зерттеліп отырған қосылыстың стандартты энтропиясын жылусыйымдылықтың эксперименттік деректері негізінде есептеуге мүмкіндік бермегендіктен, бұл мән иондық энтропиялық инкременттер әдісімен бағаланды. Бұл әдіс қосылысты құрайтын жеке иондардың энтропиялық инкременттерін қосу принципіне негізделген. Энтропиялық инкременттер — бұл әрбір ионның стандартты жағдайларда (298,15 К) қосылыстың жалпы энтропиясына қосатын үлесі [12].

$\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ қосылысының $S^0(298,15)$ мәні келесі схема бойынша есептелді:

$$S^0(298,15) \text{ LaLi}_2\text{ZrMnO}_6 = S^i(298,15) \text{ La}^{3+} + 2S^i(298,15) \text{ Li}^{+} + S^i(298,15) \text{ Zr}^{4+} + S^i(298,15) \text{ Mn}^{3+} + 6S^i(298,15) \text{ O}^{2-} \quad (12)$$

мұндағы $S^i(298,15)$ — иондардың энтропиялық инкременттері, олардың мәндері $[\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})]$ бойынша келесідей: $\text{La}^{3+} = 40,3$; $\text{Li}^{+} = 14,5$; $\text{Zr}^{4+} = 23,6$; $\text{Mn}^{3+} = 34,7$; $\text{O}^{2-} = 11,7$ [13]. Осы әдіс бойынша есептелген $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ қосылысының $S^0(298,15)$ мәні $198 \pm 6 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ болып табылады.

Одан әрі, цирконо-манганиттің жылусыйымдылығы бойынша алынған эксперименттік деректер мен есептелген стандартты энтропия мәніне сүйене отырып, оның термодинамикалық функцияларының температуралық тәуелділіктері есептелді. Бұл нәтижелер 4-кестеде келтірілген.

Термодинамикалық функциялар $S^0(T)$, $H^0(T)$ — $H^0(298,15)$ и $F^{**}(T)$ (13–15) теңдеулер бойынша есептелді.

3-кесте – $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ цирконо-манганитінің термодинамикалық функциялары

T, K	$C_p^\circ(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$S^\circ(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15) \pm \Delta$, Дж/(моль)	$\Phi^{\text{xx}}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
298,15	211±10	198±6	-	198±16
300	213±10	199±16	420±20	198±16
325	242±12	217±17	6110±300	199±16
350	270±13	236±19	12510±610	201±16
375	207±10	253±20	18340±900	204±16
400	172±8	265±21	23040±1130	207±16
425	151±7	274±22	27050±1320	211±17
450	143±7	283±22	30710±1500	215±17
475	174±9	291±23	34710±1700	218±17
500	198±10	301±24	39360±1920	222±18
525	220±11	311±25	44590±2180	226±18
550	239±12	322±25	50320±2460	230±18
575	256±13	333±26	56500±2760	235±19
600	271±13	344±27	63090±3080	239±19
625	285±14	355±28	70030±3420	243±19
650	297±15	367±29	77310±3780	248±20
675	309±15	378±30	84890±4150	252±20

$$H^0(T) - H^0(298,15) = \int_{298,15}^T C_p^0 dT \quad (3)$$

$$S^0(T) = S^0(298,15) + \int_{298,15}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (14)$$

$$\Phi^{\text{xx}}(T) = S^0(T) - \frac{H^0(T) - H^0(298,15)}{T} \quad (15)$$

Бұл теңдеулер жылусыйымдылық бойынша алынған эксперименттік деректер негізінде термодинамикалық функцияларды есептеу үшін қолданылады. Олар энтропияның, энтальпияның және бос энергияның өзгерістерін анықтауға мүмкіндік береді, бұл фазалық ауысулар мен басқа да термодинамикалық процестерді талдау үшін маңызды.

Термодинамикалық функциялардың температуралық тәуелділігінің қателіктері жылусыйымдылықтың орташа кездейсоқ қателігі мен стандартты энтропияны есептеу дәлдігін ескере отырып анықталды (3-кесте) (шамамен 3%).

$C_p^\circ(T)$ температуралық тәуелділігі жылусыйымдылықтың температура артқан сайын біртіндеп өсетінін көрсетеді, ал 348 К температурада айқын секірме

байқалады — бұл II-текті фазалық ауысуға сәйкес келеді. Жылусыйымдылықтың ең жоғары мәні 675 К температурада тіркелген: 309 ± 15 Дж/(моль·К). Стандартты энтропия температура артқан сайын өседі: 298,15 К кезінде 198 ± 6 Дж/(моль·К) болса, 675 К кезінде 378 ± 30 Дж/(моль·К) жетеді. Бұл температура артқан сайын жүйенің ретсіздігінің артуын көрсетеді.

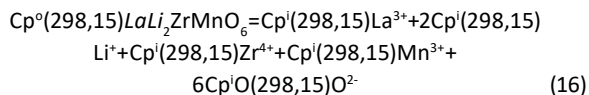
Энтальпияның $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$ өсімі жүйеде жинақталған жылу энергиясының едәуір артқанын көрсетеді. Мысалы, 675 К температурада энтальпия өсімі 84890 ± 4150 Дж/моль құрайды.

$\Phi^{\text{xx}}(T)$ мәндері де температура артқан сайын өсіп отырады, бұл жүйеде жұмыс атқаруға қолжетімді бос энергияның артқанын білдіреді. 298,15–675 К

Ерекше назар аударарлық жайт — II-текті фазалық ауысу: 348 К температурада термодинамикалық қасиеттерде айтарлықтай өзгеріс байқалады, атап айтқанда жылусыйымдылықтың секірмелі өзгерісі және соған байланысты энтропия мен энтальпияның өзгерістері. Бұл деректер материалдағы физикалық процестерді әрі қарай талдауға негіз береді.

Есептелген термодинамикалық функциялардың мәндері қателік шегінде орналасқан, бұл өлшеулердің дәлдігін және теориялық модельдің сәйкестігін растайды.

$\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ қосылысының стандартты жылусыйымдылығы [13] бойынша жылусыйымдылықтың иондық инкременттері әдісімен тәуелсіз түрде есептелді, келесі схема бойынша:



Есептеу барысында келесі иондардың жылусыйымдылық инкременттік мәндері пайдаланылды [Дж/(моль·К)]: La^{3+} (29,3), Li^+ (20,7), Zr^{4+} (22,9), Mn^{3+} (25,0), O^{2-} (16,7). Осы мәліметтер негізінде есептелген $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ қосылысының стандартты жылусыйымдылығы 218,8 Дж/(моль·К) болып шықты және бұл мән тәжірибелік көрсеткішпен — 211 ± 20 Дж/(моль·К) — қателік шегінде жақсы сәйкес келеді.

Циркон – марганиттерді бағытталған синтездеу үшін олардың негізгі термодинамикалық шамасы — стандартты түзілу энтальпиясы — туралы мәлімет қажет. Алайда бұл функцияны тәжірибелік жолмен анықтау қиындық туғызады, себебі циркон – марганиттер суға және басқа еріткіштерге төзімді, термиялық тұрақтылығы жоғары және т.б. ерекшеліктерге ие.

Әдебиеттерде кристалдық манганиттердің, яғни сілтілі және сирек жер металдарының Δ_f° (258,15) мәндері көрсетілмегенін атап өткен жөн. Сондықтан Δ_f° (258,15) шамаларын эмпирикалық заңдылықтарға негізделген есептеу әдістері теориялық және практикалық тұрғыдан қызығушылық тудырады, себебі бұл әдістер арқылы алынған нәтижелер тәжірибелік деректермен жақсы сәйкес келеді.

Осыған байланысты перманганаттарды есептеу барысында иондық инкременттер әдісі таңдалды [14–16]. Бұл әдіс бойынша MnO_4^- ионының энтальпиялық инкременті (–567 кДж/моль) және пропорционалдық коэффициенті K есептелді. Осы мәндер мен литий мен сирек жер металдарының стандартты сулы ерітіндідегі Δ_f° (258,15) анықтамалық деректерін пайдалана отырып, бастапқы литий және сирек жер металдарының перманганаттарының Δ_f° (258,15) мәндері есептелді. Әдебиетте манганиттер үшін Δ_f° (258,15) мәндері болмағандықтан, бұл есептелген шамалар кейінгі есептеулерде тірек мәндер ретінде қолданылды.

[14–16] еңбектерде сипатталған иондық инкременттер жүйесін қолдану арқылы стандартты түзілу энтальпиясын есептеу әдісі термохимиктер қауымдастығы тарапынан жоғары бағаланып, бейорганикалық тұздардың стандартты энтальпиясын есептеудің сенімді тәсілі ретінде танылған [17, 18].

Одан әрі литий мен сирек жер металдарының перманганаттары үшін есептелген мәндер негізінде, [19–21] еңбектерде ұсынылған әдістемеге ұқсас тәсілмен $\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ құрамындағы циркон – манганиттің стандартты түзілу энтальпиясы есептелді.

Есептеудің мәні келесіде жатыр.

$$K_1 = \frac{\Delta_f H^\circ(298,15)\text{Ln}(\text{MnO}_4)_3}{\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{Ln}(\text{MnO}_4)_4} \quad (17)$$

мұнда лантаноидтардың перманганаттарының оксидтерден түзілу энтальпиясы жуықтап келесі схема бойынша бағаланды:

$$\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{Ln}(\text{MnO}_4)_3 = 0,5 \Delta_f H^\circ(298,15)\text{Ln}_2\text{O}_3 + 1,5 \Delta_f H^\circ(298,15)\text{Mn}_2\text{O}_7 \quad (18)$$

2. K_2 ұқсастық коэффициентін табамыз

$$K_2 = \frac{\Delta_f H^\circ(298,15)\text{Me}(\text{MnO}_4)_3}{\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{Me}(\text{MnO}_4)_3} \quad (19)$$

мұнда сілтілі-жер металдарының (Me) перманганаттарының оксидтерден түзілу энтальпиясы келесі теңдеу бойынша есептелді:

$$\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{Me}(\text{MnO}_4)_2 = 0,5 \Delta_f H^\circ(298,15)\text{Me}_2\text{O} + 1,5 \Delta_f H^\circ(298,15)\text{Mn}_2\text{O}_7 \quad (20)$$

3. K_3 ұқсастық коэффициентін табамыз, қатынас бойынша:

$$K_3 = \frac{\Delta_f H^\circ(298,15)\text{MeMnO}_4}{\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{MeMnO}_4} \quad (21)$$

мұнда сілтілі металдың (Me) оксидінен түзілу энтальпиясы келесі теңдеу бойынша анықталды:

$$\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{MeMnO}_4 = 0,5 \Delta_f H^\circ(298,15)\text{Me}_2\text{O} + 0,5 \Delta_f H^\circ(298,15)\text{Mn}_2\text{O}_7 \quad (22)$$

4. Ұқсастық коэффициентінің орташа мәнін есептейміз K :

$$K = (K_1 + K_2 + K_3)/3. \quad (23)$$

5. $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)$ мәнін $\text{LnMe}^\text{I}\text{Me}^\text{II}\text{Mn}_2\text{O}_6$ қосылысы үшін келесі схема бойынша есептейміз:

$$\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{LnMe}^\text{I}\text{Me}^\text{II}\text{Mn}_2\text{O}_6 = 0,5 \Delta_f H^\circ(298,15)\text{Ln}_2\text{O}_3 + 0,5 \Delta_f H^\circ(298,15)\text{Me}^\text{I}_2\text{O} + \Delta_f H^\circ(298,15)\text{Me}^\text{II}\text{O} + \Delta_f H^\circ(298,15)\text{Mn}_2\text{O}_3 \quad (24)$$

6. Қатынастан:

$$\bar{K} = \frac{\Delta_f H^\circ(298,15)\text{LnMe}^\text{I}\text{Me}^\text{II}\text{Mn}_2\text{O}_6}{\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{Me}^\text{I}\text{Me}^\text{II}\text{Mn}_2\text{O}_6} \quad (25)$$

$\text{LnMe}^\text{I}\text{Me}^\text{II}\text{Mn}_2\text{O}_6$ қосылысын қарапайым заттардан түзу үшін стандартты энтальпияны есептейміз:

$$\Delta_f H^\circ(298,15)\text{LnMe}^\text{I}\text{Me}^\text{II}\text{Mn}_2\text{O}_6 = \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{LnMe}^\text{I}\text{Me}^\text{II}\text{Mn}_2\text{O}_6 \cdot \bar{K} \quad (26)$$

Жоғарыда көрсетілгендей, анықтамалықтарда манганиттер үшін $\Delta_f H^\circ(298,15)$ мәндері болмағандықтан, перманганаттар бойынша есептелген, мәндері циркон –

манганиттің $\Delta_f H^\circ(298,15)$ шамасын есептеу үшін қолданылды.

Бұл жерде перманганаттар мен манганиттер үшін, мәндерінің айтарлықтай айырмашылығы болмайтыны ескерілді.

Осыған байланысты және (25) пен (26) қатынастарға сүйене отырып, циркон – манганиттің $\Delta_f H^\circ(298,15)$ мәнін келесі теңдеу бойынша есептеуге болады:

$$\Delta_f H^\circ(298,15) \text{ LaMe}_2\text{ZrMnO}_6 = \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{ LaMe}_2\text{ZrMnO}_6 \cdot \overline{K} \quad (27)$$

мұнда $\text{Me}^I - \text{Li}$.

Төменде 4-кестеде циркон – манганиттің стандартты түзілу энтальпиясын есептеуге арналған бастапқы деректер келтірілген.

Төменде 5-кестеде циркон – манганиттер үшін есептелген $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)$ және $\Delta_f H^\circ(298,15)$ мәндері келтірілген.

4-кесте – Циркон – манганиттің стандартты энтальпиясын есептеуге арналған бастапқы деректер

Қосылыс	$-\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15),$ кДж/моль	$\overline{K}$	$-\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	Әдебиет
$\text{LaLiMgMn}_2\text{O}_6$	2751,5	1,233419	3393,7	[16, 17]
Li_2O	597,9			[22]
La_2O_3	1794,94			[23]
Mn_2O_3	957,72			[24]
ZrO_2	1889,5			[21]

Әдебиет

- 1 Pchelina DI, (2022) Structural and magnetic properties of doped lanthanum manganites: $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+x}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}; x = 0.05, 0.10, 0.20$). Dissertation of the Candidate of Physical and Mathematical Sciences: 04/01/07, Moscow, Russia. (In Russian)
- 2 Taran SB (2017) Electrical conductivity and magnetic properties of manganites of $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ and $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ perovskites. Abstract of the dissertation of the Candidate of Physics and Mathematics: 01.04.07., Belgorod. (In Russian)
- 3 <https://extxe.com/14292/multiferroiki/>
- 4 Ullah N, Khan SA, Murtaza G, Khenata R, Ullah N (2015) Journal of Magnetism and Magnetic Materials 377:197-203. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.069>
- 5 Panos Datskos, Thermal Properties of Li_2ZrO_3 . QED Fusion. <https://qedfusion.org/LIB/PROPS/PANOS/li2zro3.html>
- 6 Kasenov BK, Kasenova SB, Sagintayeva ZI, Baisanov S, Lu NY, et al. (2023) Molecules 28(13):5194. <https://doi.org/10.3390/molecules28135194>

5-кесте – Циркон – манганиттің оксидтерден түзілу энтальпиясы $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)$ және қарапайым заттардан түзілу энтальпиясы $\Delta_f H^\circ(298,15)$

$\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$	$\overline{K}$	$-\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15),$ кДж/ моль	$-\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль
	1,233419	3863,7	4765,6

4. Қорытынды

$\text{LaLi}_2\text{ZrMnO}_6$ қосылысының жылу сыйымдылығы 298,15–673 К аралығында алғаш рет зерттелді. Алынған эксперименттік деректер негізінде қосылыстың термодинамикалық қасиеттерін сипаттайтын аналитикалық теңдеулер ұсынылды. 348 К температурада λ -тәрізді ауытқу байқалды, бұл II-текті фазалық ауысумен (магниттік, электрлік немесе құрылымдық сипаттамалардың өзгеруімен) байланысты болуы мүмкін. Есептеу әдістері арқылы $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$ және $\Phi^{xx}(T)$ термодинамикалық функциялары анықталды.

Алынған нәтижелер болашағы зор циркон-манганитті қосылыстарды синтездеуге бағытталған зерттеулер үшін маңызды. Сілтілі металдар оксидтерімен модификацияланған бұл материалдар жартылай өткізгіштер мен микроконденсаторлық технологияда қолдануға қолайлы физика-химиялық қасиеттерге ие. Есептелген термодинамикалық тұрақтылардың жоғары дәлдігі оларды функционалдық оксидтік жүйелердің қасиеттерін модельдеу мен болжауға арналған ғылыми дерекқорларды толықтыру үшін сенімді бастапқы мәлімет ретінде пайдалануға мүмкіндік береді.

- 7 Turdiyev MT, Kasenov BK, Nukhuly A, Stoev M, Sagintaeva Zhi, et al. (2024) Chemical Bulletin of Kazakh National University 1-2:22-27. <https://doi.org/10.15328/cb1372>
- 8 Platunov ES, Buravoi SE, Kurepin BB, Petrov GS (1986) Thermophysical measurements and instruments [Teplofizicheskiye izmereniya i pribory]. Mashinostroeniye, Leningrad, USSR. (In Russian)
- 9 (1986) Technical description and operating instructions of the IT-S-400 [Tekhnicheskoye opisaniye i instruktsii po ekspluatatsii IT-S-400]. Aktyubinsk "Etalon" Plant, Aktyubinsk, USSR. (In Russian)
- 10 Spiridonov VP, Lopatkin LV (1970) Mathematical processing of experimental data [Matematicheskaya obrabotka eksperimental'nykh dannykh]. MSU, Moscow, USSR. (In Russian)
- 11 Bodryakov VY, Bykov AA (2015) Glass and ceramics [Steklo i keramika] 2:30. (In Russian)
- 12 Mel'chakova OV, Zaytseva PV, Mayorova AV, Kulikova TV, Pechishcheva NV, et al. (2019) Analytics and control [Analitika i kontrol'] 23(4):570-579. <https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.4.015>

- 13 Kubashevski O, Olkock SB (1982) Metallurgical thermochemistry [Metallurgicheskaya termokhimiya]. Metallurgiya, Moscow, USSR. (In Russian)
- 14 Morashevski AS, Sladkov IB (1985) Thermodynamic calculations in metallurgy [Termodinamicheskiye raschety v metallurgii]: A reference book. Metallurgiya, Moscow, USSR. (In Russian)
- 15 Kasenov BK, Aldabergenov MK, Pachinkin AS (1994) Thermodynamic methods in chemistry and metallurgy [Termodinamicheskiye metody v khimii i metallurgii]. Rauan, Almaty, Kazakhstan. (In Russian)
- 16 Kasenov BK, Abishev DN, Bukharitsyn VO (1986) Bulletin of the Academy of Sciences of the Kazakh SSR 3:33-39. (In Russian)
- 17 Kasenov BK (1990) Non-ferrous metals [Tsvetnyye metally] 5:44-46. (In Russian)
- 18 Moiseev GK, Vatolin NA, Marshuk LA, Ilynykh NI (1997) Temperature dependences of the reduced Gibbs energy of some substances [Temperaturnyye zavisimosti privedennoy energii Gibbsa nekotorykh veshchestv]. Publishing House of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia. (In Russian)
- 19 Moiseev GK, Vyatkin GP (1999) Thermodynamic modeling in inorganic systems [Termodinamicheskoye modelirovaniye v neorganicheskikh sistemakh]. Publishing House of South Ural State University, Chelyabinsk, Russia. (In Russian)
- 20 Kasenov BK, Bekturganov NS, Yermagambetov BT (2012) Double and triple manganites, alkaline, alkaline earth and rare earth metals [Dvoynyye i troynyye manganity, shchelochnykh, shchelochnozemel'nykh i redkozemel'nykh metallov]. "Tengry Ltd", Karaganda, Kazakhstan. (In Russian)
- 21 Kasenov BK, Kasenova ShB, Sagyntayeva ZHI, Yermagambet BT, Bekturganov NS, Oskembekov IM (2017) Double and triple manganites, ferrites and chromites of alkaline, alkaline earth and rare earth metals [Dvoynyye i troynyye manganity, ferrity i khromity shchelochnykh, shchelochnozemel'nykh i redkozemel'nykh metallov]. Nauchnyi mir, Moscow, Russia. (In Russian)
- 22 Kasenov BK, Edilbaev ST, Mustafin ES (1999) Journal of Physical Chemistry [Zhurnal fizicheskoy khimii] 6:1116-1118. (In Russian)
- 23 (1979) Thermal constants of substances [Termicheskiye konstanty veshchestv]. Nauka, Moscow, USSR. IX:574 (in Russian)
- 24 (1978) Thermal constants of substances [Termicheskiye konstanty veshchestv]. Glushko VP (ed.). Nauka, Moscow, USSR. VIII:1-536 (in Russian)