**Теплоемкость и термодинамические функции**

**наноструктурированных частиц хромита YbMgCr2O5,5**

Касенов Б.К.1, Касенова Ш.Б.1, Сагинтаева Ж.И.1, Куанышбеков Е.Е.1, Сейсенова А.А.1, Смагулова Д.И.1, Туртубаева М.О.2, Бектурганова А.Ж.1

*1- Химико-металлургический институт имени Ж.Н. Абишева,*

*Республика Казахстан, г. Караганда, ул. Ермекова 63, 100009.*

*E-mail: kasenov1946@mail.ru*

*2- Карагандинский государственный университет имени*

*Е.А. Букетова, Республика Казахстан, г. Караганда,*

 *ул. Университетская 28, 100028.*

Наноматериалы стали основным направлением развития перспективных технологий последнего десятилетия. Особое внимание при этом уделяется разработке новых методов, позволяющих осуществлять синтез и сборку наноструктур. Данные процессы имеют особое значение, поскольку именно от них зависит возможность практического применения материалов. Создание наноуровневых материалов – несомненный приоритет для мирового сообщества, так как работы в этом направлении всегда имеют большой экономический, политический и социальный резонанс, принося огромные дивиденды глобальному научно - техническому прогрессу.

Нанокристаллы неорганического состава имеют весьма широкое распространение как в природе, так и в технике. Существующие методы позволяют получать неорганические нанокристаллы самого разнообразного состава [1-3].

Сложные оксидные соединения на основе хрома (III) характеризуются наибольшей устойчивостью, т.к. для него характерно большое число кинетически устойчивых комплексов. Одна из особенностей хромитов редкоземельных элементов (РЗЭ) при нормальных температурах – их значительная электропроводность и слабоположительный температурный коэффициент изменения электропроводности. При введении добавок щелочноземельных элементов их электропроводность увеличивается. Этим пользуются в технике для изготовления токопроводящих керамических изделий.

Электронная конфигурация входящих в состав ионов контролирует электрические свойства хромитов РЗЭ. Большая часть из них является полупроводниками *р*-типа в широком температурном интервале. Исходя из предположения о локализованности состояния 3*d*–электронов, процесс электрического переноса в этих материалах можно представить как перескок электронов от иона к иону [4, 5].

Хромиты РЗЭ обладают структурой искаженного ромбического и тетрагонального перовскита (CeCrO3) [6]. Величина параметра *b* практически не изменяется, а *а* и *с* уменьшаются от La к Lu.

В настоящей работе представлены результаты калориметрического исследования теплоемкости полученного нами наноструктурированного хромита YbMgCr2O5,5 [7].

Калориметрическое исследование теплоемкости наноструктурированного хромита YbMgCr2O5,5 проводили на калориметре ИТ-С-400 в интервале 298,15-673 К.

Принцип работы прибора основывается на сравнительном методе динамического калориметра с тепломером. По техническим характеристикам измерения проводились через 25 К, при каждой температуре проводились по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись. Для удельных теплоемкостей определялись среднеквадратичные отклонения (), а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности (). Погрешности измерения на приборе ИТ-С-400 по паспортным данным не превышают 10% [8, 9].

Таблица 1 – Экспериментальные значения наноструктурированного хромита YbMgCr2O5,5 [Cp±, Дж/г·К; Сор ±, Дж/(моль⋅К)]

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Т, К | СР±  | СР°±  | Т, К | СР±  | СР°±  |
| 298,15 | 0,700±0,046 | 273±18 | 498 | 0,678±0,067 | 264±23 |
| 323 | 0,896±0,074 | 349±29 | 523 | 0,770±0,072 | 300±28 |
| 348 | 0,970±0,080 | 378±31 | 548 | 0,886±0,056 | 345±22 |
| 373 | 1,047±0,056 | 408±22 | 573 | 0,952±0,059 | 371±23 |
| 398 | 0,931±0,067 | 363±26 | 598 | 1,075±0,059 | 419±23 |
| 423 | 0,772±0,051 | 301±21 | 623 | 1,102±0,054 | 429±21 |
| 448 | 0,633±0,057 | 246±22 | 648 | 1,176±0,074 | 458±29 |
| 473 | 0,461±0,044 | 179±17 | 673 | 1,227±0,085 | 478±33 |

Из данных таблицы 1 и рисунка видно, что YbMgCr2O5,5 при 373 К претерпевает λ-образные фазовые переходы II-рода. Выявленные фазовые переходы II-рода указывает на наличие особых свойств и, вероятно, могут быть связаны с эффектами Шоттки, точками Кюри, Нееля и другими особенностями, характерными таким превращениям.

С учетом температур фазовых переходов из экспериментальных данных, приведенных в таблице 1, выведены уравнения температурной зависимости хромита [Дж/(моль⋅К)]:

Сро = (1192,0±86,9) – ( 1081,2±78,8)·10-3 Т – (530,3±38,7)·105 Т-2, (298-373 К) (1)

Сро = (1258,8±91,8) – ( 2282,4±166,4)·10-3 Т, (373-423 К) (2)

Сро = (1288,7±98,0) – ( 598,9±43,7)·10-3 Т – (1848,2±134,8)·105 Т-2. (423-673 К) (3)

Значение стандартной энтропии соединения было оценено методом ионных энтропийных инкрементов [10].



Рисунок. Температурная зависимость теплоемкости YbMgCr2O5,5

Температурные зависимости *Сор*~*f*(T) и термодинамические функции S0(T), H0(T)-H0(298,15), Фxx(T) исследуемого хромита были вычислены из опытных данных по *Сор*(T) и расчетных значений S0(298,15). При оценке погрешностей функций S0(T) и Фхх(T) учитывали погрешности оценки *S°*(298,15) (~3.0) (таблица 2).

Таблица 2 – Термодинамические функции наноструктурированного хромита YbMgCr2O5,5

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| T, K | Сор(Т) ± , Дж/(моль·К) | S°(T) ±, Дж/(моль·К) | H°(T)-H°(298,15) ±, Дж/(моль) | Фxx(T) ±, Дж/(моль·К) |
| 298,15 | 273±20 | 185±6 | - | 185±6 |
| 300 | 278±20 | 178±18 | 550±40 | 185±19 |
| 350 | 381±28 | 239±25 | 17330±1260 | 189±19 |

Продолжение таблицы 2

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 400 | 346±25 | 290±30 | 36590±2670 | 199±20 |
| 450 | 231±17 | 324±33 | 51030±3720 | 211±22 |
| 500 | 250±18 | 347±36 | 61570±4490 | 224±23 |
| 550 | 348±25 | 375±39 | 76680±5590 | 236±24 |
| 600 | 416±30 | 409±42 | 95890±6990 | 249±26 |
| 650 | 462±34 | 444±46 | 117910±8600 | 263±27 |

Таким образом, впервые в интервале температур 298,15–673К экспериментально определены изобарные теплоемкости хромита YbMgCr2O5,5.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Гусев А.И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии.* – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
2. Струк А.В., Кравченко В.И., Ловшенко Ф.Г., Пантелеенко Ф.И., Рогачев А.В. и др*.* Нанокомпозиционные полимерные материалы и технологии. В кн.: *Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы.* - М.: Энергатомиздат; Гомель: БелГУТ, 2004. – 519 с.
3. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. *Наноструктурные материалы: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений.* М.: Издательский центр “Академия”, 2005. – 192 с.
4. 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. – Вып. 36, № 6. – С. 31-39.
5. Жузе В.П. Оптические свойства редкоземельных полупроводников //*Журн. Всесоюз. хим. общества им. Д.И.Менделеева.* – М.: Химия, 1981. – Вып. 36, № 6. – С. 95-102.
6. Ouezel–Ambrunaz S., Mareschal V. Parametres cristallins des chromites de terres rares // *Bull. Soc. fr. miner. et crystallogr.* – 1963. – Vol. **86**. – P. 204-205.
7. Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б. и др. Синтез и рентгенографическое исследование наноструктурированных частиц двойных хромитов YbMIICr2O5,5 (MII – Mg, Ca, Sr, Ba) // *Энциклопедия инженера-химика.* – 2014. – №5. – С. 11-14.
8. Е.С. Платунов, Буравой С.Е., Курепин В.В. и др. *Теплофизические измерения и приборы* // Ленинград, Машиностроение. 1986. 256 с.
9. *Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400.* Актюбинск, Актюбинский завод «Эталон», 1986. 48 с.
10. .Н. Кумок. // В сб.: *Прямые и обратные задачи химической термодинамики.* Новосибирск, Наука, 1987. С. 108.