

**ОПРЕДЕЛЯНЕ СТАНДАРТНИТЕ ЕНТРОПИИ НА ОБРАЗУВАНЕ НА СЕЛЕНИТИ
НА РЕДКОЗЕМНИ ЕЛЕМЕНТИ**

**Юсуф Мустафа, Гинка Байкушева-Димитрова, Светлана Гениева, Румяна Янкова,
Милувка Станчева***

*Катедра „Неорганична и аналитична химия“, Университет „Проф.д-р Асен Златаров“,
бул. „Проф.Якимов“ № 1, Бургас 8010, България*

**Филиал на Русенски университет „Ангел Кънчев“, гр. Разград
g_baikusheva@abv.bg*

**DETERMINATION OF THE STANDARD ENTROPIES OF RARE-EARTHS
SELENITES**

**Yusuf Mustafa, Ginka Baikusheva-Dimitrova, Svetlana Genieva, Rumjana Jankova,
Miluvka Stancheva***

*Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Assen Zlatarov University,
Prof. Yakimov Str. 1, Burgas 8010, Bulgaria*

**Affiliate of “Angel Kanchev” University of Ruse, Razgrad
g_baikusheva@abv.bg*

ABSTRACT

The report studies and proposes four methods to calculate the standard entropy of the synthesized selenites of rare-earths. An assessment of its accuracy is made and the relative error – rates in general practice in the laboratory method for Gauss least squares are found.

The dependence ΔS_{298}° of molecular masses of the synthesized selenites is investigated and graphically represented.

Keywords: rare-earth selenites, thermodynamic data, entropy, thermodynamic methods

УВОД

Селенитите на редкоземните елементи са сравнително нов клас неорганични съединения, към които през последните години се проявява значителен интерес. Данните за термодинамичните величини като стандартна енталпия ΔH_{298}° , стандартна ентропия ΔS_{298}° и свободна енергия на Гибс ΔG_{298}° [1,2] за тези съединения са малко известни, което определя интереса към тях. Стойностите са необходими, както за разработване на рационални технологии за получаване на селенити на редкоземни елементи, така и за експлоатация на лазери и полупроводникови материали на тяхна основа.

Синтезирани са селенити на редкоземни елементи и са характеризирани чрез ИЧ-спектроскопия и термичен анализ. Изчислена е стандартната ентропия на образуване на получените селенити по четири метода, които показват най-точни резултати. Зависимостта на стандартните ентропии на образуване ΔS_{298}° от техните молекулни маси е представена графично. Стойността на изчислената относителна грешка е малка, което е доказателство за точността и адекватността на приложените изчислителни методи.

Стандартната ентропия на образуване на съединенията е важна термодинамична характеристика, която се използва за термодинамични пресмятания в неорганичната и аналитичната химия и физикохимията за изучаване и изследване на различни технологични процеси [3,4].

Данните за стандартните ентропии на телуритите на редкоземните елементи са малко известни, което определи и интереса от тези изследвания.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Предложени са четири метода за определяне на стандартната ентропия ΔS_{298}° на изследваните селенити от типа $\text{Me}_2(\text{SeO}_3)_3$, където $\text{Me} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$. Изчисляват се стандартните ентропии на образуване на изследваните селенити въз основа на уравненията за карбонати и сулфити. Използваните методи са [5,6]:

1. *Метод на Кумок* – определяне на ΔS_{298}° на кристални вещества се свежда до сума от ентропиите на съответните йонни инкременти:

$$\Delta S_{298}^{\circ} (\text{A}_m \text{B}_n) = m S_{298}^i (\text{A}^{n+}) + n S_{298}^i (\text{A}^{m-}), \quad (1)$$

където: S_{298}^i - ентропиен инкремент, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

2. *Метод на Кели* – стандартната ентропия на кристалните вещества е равна на сумата от ентропиите на съставлящите ги оксиди.

3. *Метод на Винеру* – стандартната ентропия на твърдите неорганични вещества е в линейна зависимост от логаритъма на съответните молекулни маси:

$$\Delta S_{298}^{\circ} = A \lg M + \lg B, \quad (2)$$

където: M – молекулна маса; A, B – константи.

4. *Метод на Латимер* - определяне на ΔS_{298}° на кристални вещества се свежда до сума от ентропиите на съответните йонни инкременти, като същите за положителните йони са постоянни, а за отрицателните йони инкрементите са в зависимост от съответния катион.

От особено значение за теорията и практиката е точността на определяне на ΔS_{298}° на синтезираните селенити. Стандартната ентропия на изследваните съединения се определя като средно аритметично от четирите метода. Пресметнатата е средната квадратична грешка (средно стандартно отклонение) σ и е намерена относителната грешка в проценти по общоприетия в лабораторната практика метод на Гаус за най-малките квадрати [7,8]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\Delta S_i)^2}{n(n-1)}}; \quad \varepsilon\% = \frac{\sigma}{\Delta \bar{S}_{298}^{\circ}} \cdot 100, \quad (3)$$

където: $\Delta S_i = \Delta \bar{S}_{298}^{\circ} - S_i$, като $\Delta \bar{S}_{298}^{\circ}$ е средната аритметична стойност на стандартна ентропия, а S_i са получените стойности на ентропията по различните използвани методи.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Стандартните ентропии ΔS_{298}° на селенитите на редкоземните елементи по използваните методи са представени в таблица 1. Необходимите данни [5] за изчисленията на ΔS_{298}° по четирите метода са:

- Ентропийни йонни инкременти S_{298}^i по метода на Кумок.
- Стандартни ентропии на оксидите за съответните телурити на редкоземните елементи по метода на Кели.
- Константите A, B в уравнението по метода на Винеру за съответните оксиди.
- Ентропийни йонни инкременти по метода на Латимер.

Намерена е средноаритметичната стойност $\Delta \bar{S}_{298}^{\circ}$ на стандартната ентропия на изследваните съединения по четирите метода. От особено значение за теорията и практиката е точността на определяне на ΔS_{298}° на синтезираните селенити.

Таблица 1. Стандартни ентропии ΔS_{298}° на селенити на редкоземните елементи

Съединение	Методи за определяне на ΔS_{298}° , J mol ⁻¹ K ⁻¹			
	1	2	3	4
Sc ₂ (SeO ₃) ₃	266.00	291.64	255.64	316.09
Y ₂ (SeO ₃) ₃	286.60	313.72	285.30	335.35
La ₂ (SeO ₃) ₃	305.80	341.96	307.35	350.41
Ce ₂ (SeO ₃) ₃	321.00	365.22	307.79	350.41
Pr ₂ (SeO ₃) ₃	335.80	370.29	308.08	350.41
Nd ₂ (SeO ₃) ₃	321.40	373.22	309.28	351.25
Sm ₂ (SeO ₃) ₃	325.00	365.68	311.43	352.91
Eu ₂ (SeO ₃) ₃	323.60	361.18	311.98	352.91
Gd ₂ (SeO ₃) ₃	332.40	371.54	313.76	354.59
Tb ₂ (SeO ₃) ₃	343.00	371.54	314.32	354.59
Dy ₂ (SeO ₃) ₃	342.80	364.44	315.48	355.43
Ho ₂ (SeO ₃) ₃	345.20	372.84	316.26	356.27
Er ₂ (SeO ₃) ₃	341.20	370.26	317.00	356.27
Tm ₂ (SeO ₃) ₃	334.20	354.90	317.52	357.11
Yb ₂ (SeO ₃) ₃	331.00	356.02	318.79	357.93

За оценка достоверността на получените от нас резултати е направена преценка на точността. Пресметнато е средното стандартно отклонение σ и е намерена относителната процентна грешка $\varepsilon\%$. Получените при изчислението стойности са представени в таблица 2.

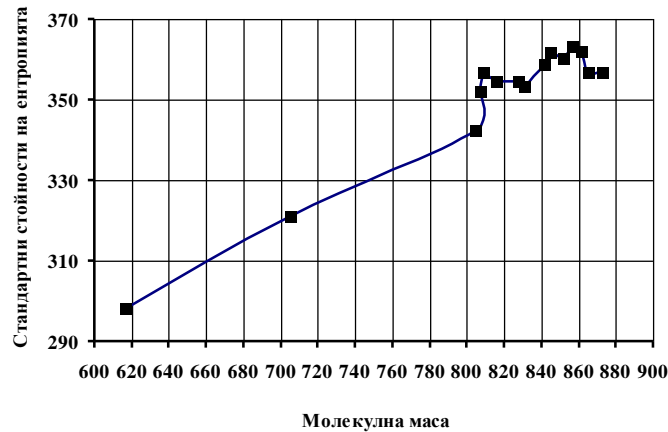
Таблица 2. Средно-аритметична стойност на $\Delta \bar{S}_{298}^{\circ}$ на селенити на редкоземните елементи, стандартно отклонение σ и относителна процентна грешка ε , %.

Съединение	M	$\Delta \bar{S}_{298}^{\circ}$	σ	ε , %
Sc ₂ (SeO ₃) ₃	470.44	282.34	13.6	4.55
Y ₂ (SeO ₃) ₃	558.34	305.24	12.0	3.73
La ₂ (SeO ₃) ₃	658.34	326.38	11.6	3.38
Ce ₂ (SeO ₃) ₃	660.76	336.11	13.2	3.74
Pr ₂ (SeO ₃) ₃	662.34	341.14	13.1	3.67
Nd ₂ (SeO ₃) ₃	669.00	338.79	14.5	4.08
Sm ₂ (SeO ₃) ₃	681.24	338.76	12.5	3.51
Eu ₂ (SeO ₃) ₃	684.46	337.42	11.7	3.31
Gd ₂ (SeO ₃) ₃	695.02	343.07	12.6	3.52
Tb ₂ (SeO ₃) ₃	698.38	345.86	12.0	3.33
Dy ₂ (SeO ₃) ₃	705.52	344.54	10.7	2.96
Ho ₂ (SeO ₃) ₃	710.38	347.64	11.9	3.28
Er ₂ (SeO ₃) ₃	715.04	346.18	11.4	3.15
Tm ₂ (SeO ₃) ₃	718.38	340.93	9.4	2.62
Yb ₂ (SeO ₃) ₃	726.60	340.93	9.6	2.69

От таблица 2 се вижда, че получената относителна процентна грешка $\varepsilon\%$ е по-малка от 5%, което е много добър резултат и показва, че използваните методи са подходящи за анализ и прогноза на еднотипни съединения.

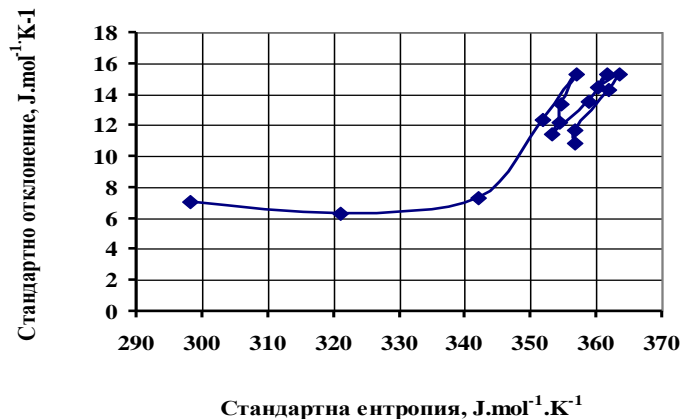
На фиг. 1 е представена получената графична зависимост на изчислените стойности на стандартната ентропия ΔS_{298}° от молекулните маси на синтезираните селенити на редкоземни елементи. Зависимостта е сложна, поради влиянието на структурата на

съединенията и характера на връзките между градивните частици.



Фиг. 1. Зависимост на стандартните стойности на ентропията ΔS_{298}° от молекулните маси M на селенити на рядкоземните елементи.

На фигура 2 е дадена графика на зависимостта на стандартното отклонение σ от изчислените стойности на стандартната ентропия.



Фиг. 2. Зависимост на стандартното отклонение σ от изчислените стойности на стандартната ентропия ΔS_{298}° на селенити на рядкоземните елементи.

ИЗВОДИ

1. Изчислени са стандартните ентропии на синтезираните селенити от типа $Me_2(SeO_3)_3$, където $Me = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$. по четири предложени метода. Определена е средноаритметичната стойност на $\Delta \bar{S}_{298}^{\circ}$ за всяко съединение.

2. Зависимостта на стандартната ентропия на селенитите от техните молекулни маси е почти праволинейна за първите три съединения, а за селенитите на лантанидите тя е по-сложна, но близка по стойност (351,8 до 363,4), което според нас е свързано с индивидуалната стабилност на f -орбиталите. Нарастването на $4f$ подслоя с електрони резултира в незначителни промени, както се очакваше.

3. Изчислената относителна процентна грешка ε , % е по-малка от 5%, което е много добър резултат и показва, че използваните методи са подходящи за анализ и прогноза на

еднотипни съединения.

Пресмятането на стандартната ентропия, както и други термодинамични величини има важно значение за практиката, както и за попълване с информация за селенитите на редкоземните елементи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-математическа и техническа енциклопедия, 1990. Издателство на БАН, София, 1, с. 830.
2. Serway, J. Beicher and J. Jewett, Physics for Scientists and Engineers, North Carolina State University and California State Polytechnic University, Pomona, 2000, p. 579.
3. Volostchina A. L. And V. A. Obolontschik, 1998. Ukrainskii Chem. Journal, 48, p. 1028.
4. Barin I., 2003. Thermochemical data of pure substances, VCH Verlag gesellschaft, D-6940 Weinheim, part 1 and part 2, p. 777, 972, 1406.
5. Касенов Б. К., А. С. Пашинкин, и др., 1999. Термодинамические методы в неорганической химии, Карагандинский ГУ, Караганда.
6. G. Baikusheva-Dimitrova, Calculation and Prognosis of the Thermodynamic Properties of Rare Earth Tellurites of the $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ Type, J. Oxid Commun, Vol. 35, No 3, 2012, pp. 776-784.
7. Христозов Д. и др., 1990. Лабораторен практикум по физика, изд. "Наука и изкуство", София.
8. Nikolaeva Z., Computer Simulation of Solar Radiation and Ozone Concentration in the Atmosphere, Journal of Balkan Ecology, ISSN 1311-0527, 2015, 18 (3), pp. 293-301, ICV 4.79.