

**ИНТЕРПОЛАЦИОНЕН МЕТОД ЗА ИЗЧИСЛЯВАНЕ НА ЕНТРОПИЯТА НА
СЕЛЕНИТИ НА РЕДКОЗЕМНИ ЕЛЕМЕНТИ**

Гинка Байкушева-Димитрова, Светлана Гениева, Румяна Янкова
Университет “Проф. д-р Асен Златаров”, факултет “Природни науки”
“Проф. Якимов” 1, 8010 Бургас, България
g_baikusheva@abv.bg

**INTERPOLATION METHOD FOR CALCULATION OF THE ENTROPY OF SELENITES
OF THE RARE-EARTHS**

Ginka Baikusheva – Dimitrova, Svetlana Genieva, Rumjana Jankova
University “Prof. Dr. Asen Zlatarov” 8010 Burgas, Bulgaria
g_baikusheva@abv.bg

ABSTRACT

The standard entropy of compound formation is an important thermodynamic feature that is used for calculations in inorganic and analytical chemistry and physicochemistry to study and study various technological processes.

To calculate the standard entropy values of the investigated lanthanide selenites by their molecular masses, Newton's interpolation formulas were used for the unequal values of the argument from the computational mathematical methods of analysis. Newton's interpolation polynomial was built for 11 angles of interpolation. Through this method, it is possible to find the standard enthalpy for selenites with molecular masses outside the interpolation angles. An estimate of accuracy is made. Newton's interpolation polynomial makes it possible to predict for unitized compounds for which data are missing in the literature.

Keywords: rare-earth selenites, thermodynamic data, entropy, Newton's interpolation formulae, mathematical methods for analysis and an estimate.

УВОД

Стандартната ентропия на образуване на съединенията е важна термодинамична характеристика. Тя намира приложение за термодинамични пресмятания в неорганичната и аналитичната химия и физикохимията за изучаване и изследване на различни технологични процеси [1, 2].

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 ентропия ΔS_{298}° [3,4] 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.

В работата са изчислени стандартните стойности на ентропията на изследваните селенити чрез техните молекулни маси. Използвани са интерполационните формули на Нютон за неравностоящи стойности на аргумента от изчислителните математични методи на анализ. Чрез този метод е възможно намирането на стандартната ентропия за селенити с молекулни маси извън ъглите на интерполация. Направена е преценка на точността. Интерполационният полином на Нютон позволява да се прави прогноза за еднотипни съединения, за които липсват данни в литературата.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Изследвани са селенити от типа $Me_2(SeO_3)_3$, където $Me = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$. За изчисляване на стандартните ентропии на образуване са използвани интерполационните формули на Нютон за неравностоящи стойности на аргумента от изчислителните математични методи на анализ [5, 6, 7].

В интервала $[x_0, x_n]$ са зададени $n + 1$ точки x_0, x_1, \dots, x_n , които са ъглите на интерполация. За нашия случай $n + 1 = 11$. Интерполационната формула на Нютон за неравноотстоящи стойности на аргумента има следния общ вид:

$$P(x) = y_0 + [x_0, x_1](x - x_0) + [x_0, x_1, x_2](x - x_0)(x - x_1) + \dots + [x_0, x_1, \dots, x_n](x - x_0)(x - x_1) \dots (x - x_{n-1}), \quad (1)$$

където: y_0 – началната стойност на функцията;

$$[x_0, x_1] - \text{разделени разлики от първи ред: } [x_0, x_1] = \frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0};$$

$$[x_0, x_1, x_2] - \text{разделени разлики от втори ред: } [x_0, x_1, x_2] = \frac{[x_1, x_2] - [x_0, x_1]}{x_2 - x_0};$$

... $[x_0, x_1, \dots, x_n]$ - разделени разлики от n-ти ред:

$$[x_0, x_1, \dots, x_n] = \frac{[x_1, \dots, x_n] - [x_0, \dots, x_{n-1}]}{x_n - x_0}.$$

Полиномът се представя във вида:

$$P(x) = y_0 + \sum_{i=1}^{10} A_i, \quad (2)$$

където: $A_i = [x_0, x_1, \dots, x_i] \cdot x(x - x_1)(x - x_2) \dots (x - x_{i-1})$.

Пресметнати са стойностите на A_i за избраните ъгли на интерполация x_0, x_1, \dots, x_{10} . Изчислените стандартни ентропии на образуване с полинома на Нютон за ъглите на интерполация съвпадат с измерените, както трябва и да бъде.

Със съставения от нас интерполационен полином на Нютон (1) може да се изчисли стойността на функцията за точки различни от ъглите на интерполация.

Чрез този метод може да бъде направена прогноза за стандартните ентропии на образуване.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

За изчисляване на стандартните стойности на ентропията на изследваните селенити на лантаноидите чрез техните молекулни маси, са използвани интерполационните формули на Нютон за неравноотстоящи стойности на аргумента от изчислителните математични методи на анализ.

Интерполационният полином на Нютон е построен за 11 ъгли на интерполация, при които стойността на полинома съвпада със средно-аритметичните стойности на ентропиите, пресметнати по четири метода (методи на Кумок, Кели, Винеру и Латимер) [8, 9]. За улеснение при пресмятането на полинома условно се приема молекулната маса на $\text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$ за нула ($x_0 = 0$). В таблица 1 са дадени молекулните маси на телуритите, приетите ъгли на интерполация X и съответните стойности на ентропията Y .

Пресметнати са стойностите на разделените разлики A_i за избраните ъгли на интерполация x_0, x_1, \dots, x_{11} . Получената стандартна ентропия ΔS_{298}^0 със съставения от нас полином за ъглите на интерполация съвпада със средно-аритметичните ѝ стойности от четирите метода, както трябва и да бъде според интерполационните методи на анализ.

Изчислените разделени разлики A_i са представени в таблица 2.

Чрез съставения от нас полином е възможно намирането на стандартната ентропия за селенити с молекулни маси извън ъглите на интерполация ($\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3$ и $\text{Dy}_2(\text{SeO}_3)_3$).

При съединения, за които липсват данни в литературата, чрез този интерполационен метод с успех могат да се определят стандартните ентропии само чрез молекулните им маси.

Пресметната е ентропията на $\text{Pm}_2(\text{SeO}_3)_3$: $\Delta S_{298}^0 = 336.614 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Таблица 1. Молекулни маси на селенитите M , ъгли на интерполация (X) и съответните стойности на ентропията (Y)

Съединение	M		X	Y
$\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3$	658.34	x_0	0	326.38
$\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3$	660.76	x_1	2.42	336.11
$\text{Pr}_2(\text{SeO}_3)_3$	662.34	x_2	4	341.14
$\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3$	669	x_3	10.66	338.79
$\text{Eu}_2(\text{SeO}_3)_3$	684.46	x_4	26.12	337.42
$\text{Gd}_2(\text{SeO}_3)_3$	695.02	x_5	36.68	343.07
$\text{Tb}_2(\text{SeO}_3)_3$	698.38	x_6	40.04	345.86
$\text{Ho}_2(\text{SeO}_3)_3$	710.38	x_7	52.04	347.64
$\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3$	715.04	x_8	56.7	346.18
$\text{Tm}_2(\text{SeO}_3)_3$	718.38	x_9	60.04	340.93
$\text{Yb}_2(\text{SeO}_3)_3$	726.6	x_{10}	68.26	340.94

Таблица 2. Изчислени разделни разлики за ъглите на интерполация

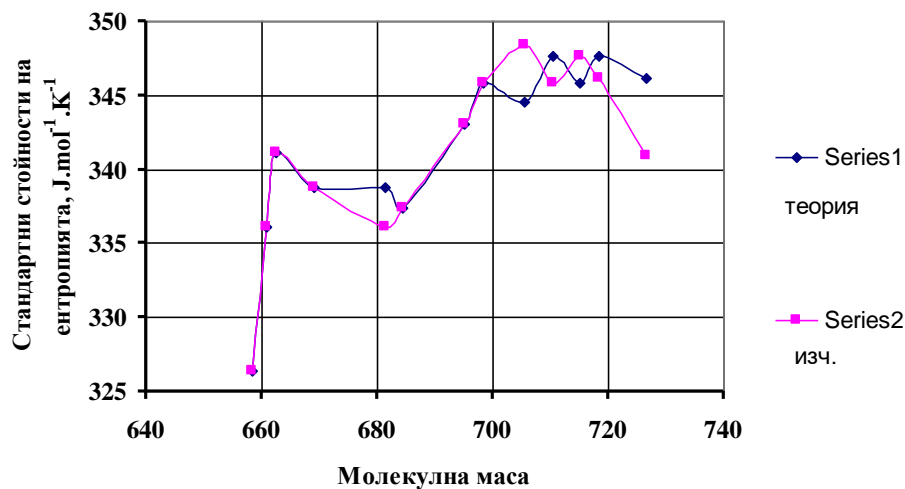
X	Y	I ред	II ред	III ред	IV ред
0	326.38	4.02066	-0.2093	-0.02063	0.0015
2.42	336.11	3.18354	-0.4292	0.018613	-0.0005
4	341.14	-0.35285	0.01195	0.000368	-1E-05
10.66	338.79	-0.08862	0.02397	-9.4E-05	-6E-05
26.12	337.42	0.53504	0.02122	-0.00253	0.00011
36.68	343.07	0.83036	-0.0444	0.000834	-0.0003
40.04	345.86	0.14833	-0.0277	-0.00648	0.00087
52.04	347.64	-0.31330	-0.1573	0.018089	
56.7	346.18	-1.57186	0.13608		
60.04	340.93	0.00122			
68.26	340.94				

V ред	VI ред	VII ред	VIII ред	IX ред	X ред
-5.5E-05	1.73055E-06	-3.9E-08	8.127E-10	-2E-11	4.3E-13
1.4E-05	-2.97764E-07	7.1E-09	-2.52E-10	1.2E-11	
-1E-06	8.78508E-08	-7.4E-09	5.238E-10		
3.7E-06	-3.26961E-07	2.63E-08			
-1E-05	1.18555E-06				
3.7E-05					

В таблица 3 са дадени стандартните ентропии $\Delta\bar{S}_{298}^0$ (средно-аритметичните стойности по четирите метода) и пресметнатите стойности на стандартните ентропии с полинома на Нютон ΔS_{298}^0 . За избраните ъгли на интерполация пресметнатите с полинома стандартни ентропии съвпадат със средно-аритметичните стойности по четирите метода, както трябва и да бъде. За съединения извън ъглите на интерполация ($\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3$ и $\text{Dy}_2(\text{SeO}_3)_3$) са пресметнати ентропиите по интерполационният метод на Нютон. Вижда се, че има добро съвпадение със съответните средно-аритметични стойности за тези вещества.

Таблица 3. Средно-аритметични стойности на $\Delta\bar{S}_{298}^0$ по четирите метода и ΔS_{298}^0 с интерполационният полинома на Нютон

Съединение	M	$\Delta\bar{S}_{298}^0$	ΔS_{298}^0
$\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3$	658.34	326.38	326.38
$\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3$	660.76	336.11	336.11
$\text{Pr}_2(\text{SeO}_3)_3$	662.34	341.14	341.14
$\text{Nd}_2(\text{SeO}_3)_3$	669	338.79	338.79
$\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3$	681.24	338.76	336.1
$\text{Eu}_2(\text{SeO}_3)_3$	684.46	337.42	337.42
$\text{Gd}_2(\text{SeO}_3)_3$	695.02	343.07	343.07
$\text{Tb}_2(\text{SeO}_3)_3$	698.38	345.86	345.86
$\text{Dy}_2(\text{SeO}_3)_3$	705.52	344.54	348.4
$\text{Ho}_2(\text{SeO}_3)_3$	710.38	347.64	345.86
$\text{Er}_2(\text{SeO}_3)_3$	715.04	345.86	347.64
$\text{Tm}_2(\text{SeO}_3)_3$	718.38	347.64	346.18
$\text{Yb}_2(\text{SeO}_3)_3$	726.6	346.18	340.93



Фиг.1. Графическо сравняване на $\Delta\bar{S}_{298}^0$ и ΔS_{298}^0 с полинома на Нютон

Графически са сравнени средно-аритметичните стойности на $\Delta\bar{S}_{298}^0$ по четирите метода и пресметнатите стойности на стандартните ентропии с полинома на Нютон ΔS_{298}^0 и са дадени на фиг. 1.

С интерполационния полином на Нютон е възможно намирането на стандартните ентропии на съединения от един и същ тип, за които липсват данни в литературата. Това е възможно, ако техните молекулни маси са в интервала на получения полином $[x_0, x_n]$. По такъв начин е намерена стандартната ентропия на $\text{Pm}_2(\text{SeO}_3)_3$, който е радиоактивен.

ИЗВОДИ

1. В статията е предложен математически метод за изчисляване на стандартните стойности на ентропията на изследваните селенити на лантаноидите чрез техните молекулни маси. Използвани интерполационните формули на Нютон за неравностоящи стойности на аргумента от изчислителните математични методи на анализ.

2. Със съставения интерполационен полином на Нютон може да се изчисли стойността на функцията за точки различни от ъглите на интерполация. Това са съединенията ($\text{Sm}_2(\text{SeO}_3)_3$ и $\text{Dy}_2(\text{SeO}_3)_3$). Вижда се, че има добро съвпадение със съответните средно-аритметични стойности за тези вещества.

3. При съединения, за които липсват данни в литературата, чрез този интерполационен метод с успех могат да се определят стандартните ентропии само чрез молекулните им маси. Пресметната е ентропията на $\text{Pm}_2(\text{SeO}_3)_3$: $\Delta S_{298}^0 = 336.614 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

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. Volostchina A. L. And V. A. Obolontschik, 1998. Ukrainskii Chem. Journal, 48, p. 1028.
2. Barin I., 2003. Thermochemical data of pure substances, VCH Verlag gesellschaft, D-6940 Weinheim, part 1 and part 2, p. 777, 972, 1406.
3. Физико-математическа и техническа енциклопедия, 1990. Издателство на БАН, София, 1, с. 830.
4. Serway, J. Beicher and J. Jewett, Physics for Scientists and Engineers, North Carolina State University and California State Polytechnic University, Pomona, 2000, p. 579.
5. Markov, S. (1997) Mathematical Modeling. Science, Sofia.
6. Nikolaeva Z.. Analisis of the Ground Level Concentrations of Ozone in Atmospheric Air. Journal Oxidation Comunications, 2017, 40 (1-II), pp. 469-476, IF 0.489.
7. Nikolaeva, Z., A model for calculation of the air quality index for ozone, International Journal of Scientific Engineering and Applied Science, April 2017, 3 (4), pp. 33-38, IF 3,466.
8. Касенов Б. К., А. С. Пашинкин, и др., 1999. Термодинамические методы в неорганической химии, Карагандинский ГУ, Караганда.
9. Mustafa, Y., G. Baikusheva-Dimitrova, S. Genieva, R. Jankova. Determination of the Standard Entropies of Rare-earths Selenites. International Scientific on-line Journal Science & Technologies, Vol. VII, Number 3: Natural and Mathematical science, Publishing House Union of Scientists – Stara Zagora, Bulgaria, ISSN 1314-4111, 2017, pp. 66 –70.