



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

**ДЕПАРТАМЕНТ ПО ХИМИЧНИ НАУКИ
КАТЕДРА „ОБЩА И НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ”**

инж. Гинка Николова Байкушева – Димитрова

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

ИЗСЛЕДВАНЕ НА ТЕЛУРИТИ НА РЕДКОЗЕМНИ ЕЛЕМЕНТИ

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност „Неорганична химия”

Научен ръководител:

проф. дхн Георги Господинов

Научен консултант: проф. дтн. инж. Георги Високов

Научно жури:

1. проф. дтн инж. Иван Грънчаров
2. проф. дтн инж. Георги Високов
3. проф. дхн Димитър Механджиев
4. проф. дхн Димитър Тодоровски
5. доц. д-р Екатерина Жечева

София, 2011

Дисертационният труд е написан на 140 страници и съдържа 31 фигури и 34 таблици. Цитирани са 118 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на научен съвет на научното звено на катедра „Обща и неорганична химия” при ХТМУ - София, състояло се на 27.05.2010 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 20.07.2011г. от 14 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

ВЪВЕДЕНИЕ

През последните години с развитието на високите технологии и търсенето на нови материали с интересни за практиката свойства, се проявява значителен интерес към телуритите на рядкоземни елементи.

Някои от тези съединения имат специфична каталитична активност, други намират приложение при получаване на оптически стъкла със специални свойства в опто-електрониката, ядрената техника и енергетиката. Във връзка с това се очертават няколко насоки на приложение на телуритите: силикатна промишленост; полупроводникова техника и микроелектроника; фармацевтична промишленост и селско стопанство.

Едно от първите приложения на телуритите е в стъкларската и керамичната промишленост в качеството им на пигменти за оцветяване на стъкла и керамика.

Перспективно е приложението на телуритите в полупроводниковата техника в качеството им на диелектрични и сегнетоелектрични материали и високотемпературни свръхпроводници.

Друго много важно приложение на телуритите е във фармацевтичната промишленост, като компоненти на лекарствени средства за лечение на трудно лечими болести.

Важно е използването на телуритите и в селското стопанство като добавки към препарати за растителна защита.

Рядкоземните елементи са най-многобройното семейство в периодичната система на Менделеев и със своите необикновени свойства са привличали вниманието на изследователите. Изследванията показват, че в земната кора те са достатъчно разпространени и заемат едно от първите места по значение в съвременната техника измежду всички срещащи се в природата елементи.

Въпреки досегашните изследвания остава актуален въпросът за систематичните изследвания на методите за синтез и физико-химичните свойства на телуритите на рядкоземни елементи.

Термодинамичните величини като специфичен моларен топлинен капацитет, стандартна енталпия, стандартна ентропия и свободна енергия на Гибс за телуритите са особено необходими за разработването на рационални технологии за тяхното получаване, както и за експлоатация на лазери и полупроводникови апарати на тяхна основа.

Изследванията на телуритите на рядкоземни елементи има значение и за попълване с информация на един важен раздел от неорганичната химия, какъвто е химията на телура.

Като най-подходящ метод за получаване на сравнително чисти фази на телурити от типа $\text{Ln}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ в дисертацията е използван вакуумен ампулен синтез от оксиди на рядкоземни елементи и телуров диоксид с висока чистота 99.99 %.

За синтезираните съединения са определени термодинамични величини като специфичен моларен топлинен капацитет, енталпия, ентропия и свободна енергия на Гибс. Използвани са за първи път изчислителни методи за сравняване с получените експериментални данни и за прогнозиране като: интерполационни формули на Нютон за неравноотстоящи стойности на аргумента и регресионен анализ.

От казаното до тук се виждат перспективите и необходимостта от изучаването на важен за теорията и практиката клас неорганични съединение, каквито са телуритите на редкоземни елементи, което определи насоките, съдържанието и обхвата на дисертационната работа.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИЯТА

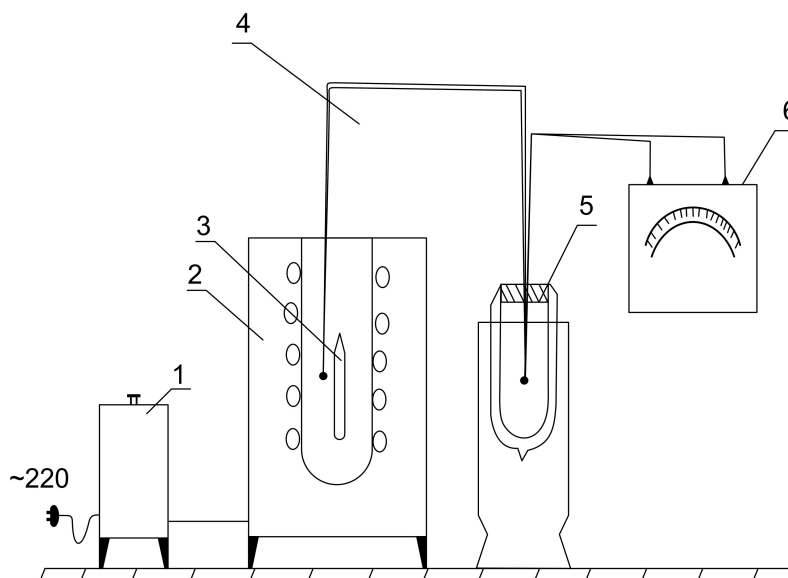
Основните цели на дисертационния труд са:

- Синтезиране на телурити на редкоземни елементи от типа $\text{Ln}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, чрез вакуумен ампулен синтез.
- Изследване състава на синтезираните телурити на редкоземни елементи.
- Определяне на термодинамични величини като специфичен моларен топлинен капацитет, енталпия, ентропия и свободна енергия на Гибс.

За постигането на основните цели е необходимо решаването на следните задачи:

- Да се синтезират телурити на редкоземни елементи от типа $\text{Ln}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ чрез вакуумен ампулен синтез.
- Да се изследва състава на синтезираните телурити на редкоземни елементи чрез химичен и рентгеноструктурен анализ.
- Да се определят кристалографските параметри на изследваните телурити.
- Да се определят температурите на топене, енталпиите и ентропиите на фазовите преходи на изследваните телурити.
- Да се определи и изчисли специфичният моларен топлинен капацитет и температурните зависимости на термодинамични функции.
- Да се определят стандартните енталпии на образуване, чрез експеримент и математични методи за анализ и прогноза.
- Да се определят стандартните ентропии, чрез математични методи за анализ и прогноза.
- Да се определи произведението на разтворимост на малко разтворими телурити.

Топенето на веществата в ампулите се извършва в апаратура за синтез, чиято принципна схема е показана на фиг. 2.



Фиг. 2. Принципна схема на апаратура за синтез на телурити
1. Лабораторен автотрансформатор (ЛАТЕР); 2. Тиглова пещ; 3. Ампула;
4. Термодвойка; 6. Миливолтметър

Синтезираните вещества са изследвани чрез химичен анализ, диференциално термичен анализ и рентгеноструктурен анализ.

3. Методи на изследване

3.1. Химичен анализ

За установяване на състава на синтезираните телурити от съответните типове съединения: $\text{Ln}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ е проведен химичен анализ.

Металните йони в оксидите от типа Ln_2O_3 са определени по комплексонометричния метод с 0.05 М разтвор на комплексон III при индикатор ксиленолоранж. Телуритните йони в оксидите от типа са определени йодометрично и гравиметрично.

3.2. Рентгеноструктурен анализ

Рентгеноструктурният анализ на телуритите са извършени на апарат URD-6 (Германия) в режим на дифрактометричен запис при Cu анод и K_{α} лъчение и железен филтър за β емисия. Интегралните интензитети на дифракционните максимуми са определени гравиметрично. Резултатите са обработени с програмния комплекс PDI.

3.3. Термичен анализ

За определяне на температурите, енталпиите и ентропиите на фазови преходи на синтезираните телурити е извършен термичен анализ на дериватограф тип ОД-102 на фирмата MOM, Унгария. Работните условия са: температурен интервал 20 - 1100°C; скорост на нагряване 10°C /min; маса на пробата 0.2 – 0.4 g; термодвойка Pt (Pt Rh ; еталон / α – Al_2O_3) в среда от химически чист азот при използване на металокерамични тигли. Калибровката на дериватографа по температура е извършена чрез използването на стандартни вещества с висока чистота K_2SO_4 , KCl, NaCl, SnS. За калибровката на площите на пиковете на ДТА кривите с цел определяне на енталпиите на фазовите преходи е използван NaCl, калаени халогениди ($SnCl_2$, $SnBr_2$, SnI_2) и халогенидите на четвърта група на периодичната система.

3.4. Спектрофотометричен метод

За определяне концентрациите на металните йони на лантан, итрий и скандий, необходими при изчисляване на произведения на разтворимост на малко разтворими телурити, са подходящи спектрофотометрични методи. Като цветни реагенти са използвани арсеназо III, а за определяне на скандия и ксиленолоранж. Спектрофотометричните изследвания на La и Y са проведени при $pH=2.6 \pm 0.1$, а за Sc при $pH=1.8 \pm 0.1$. Определената оптимална дължина на вълната на пробите с цветния реагент арсеназо III за La и Y е 648 nm, за Sc е 640 nm, а за фотометрирането на комплекса на Sc с ксиленолоранж е 555 nm.

3.5. Калориметричен метод

За определяне на термодинамични величини като специфичен моларен топлинен капацитет е използван диференциално-сканиращ калориметър тип DSC на френската фирма “Setaram”. Измерването е проведено със скорост на сканиране 2°C/min, скорост на разгъване на хартията 5 mm/min и обхват на усилвателя 250V. Работният диапазон е 300 – 600 K.

3.6. Изчислителни методи за определяне на термодинамични величини

3.6.1. Метод на Беркенгейма, метод на Капустински, метод за определяне на ΔH°_{298} на соли на кислородсъдържащи киселини с използване на енталпийните йонни инкременти – използвани изчислителни методи за определяне на стандартните енталпии на телурити на рядкоземни елементи.

3.6.2. Метод на Кумок, метод на Кели, метод на Винеру и метод на Латимер – използвани изчислителни методи за определяне на стандартните ентропии на телурити на рядкоземни елементи.

3.6.3. Интерполационни формули на Нютон.

За обработка на експериментални данни са използвани интерполационните формули на Нютон за неравностоящи стойности на аргумента от изчислителните математични методи на анализ. Чрез този метод са направени анализ и прогноза на стандартните ентропии и енталпии на изследваните телурити.

3.6.4. Регресионен анализ.

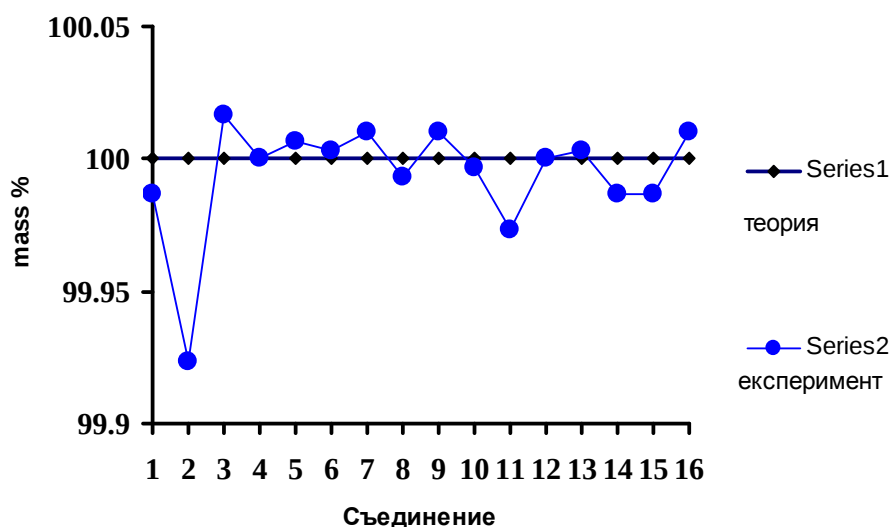
Регресията оценява стойността на едната променлива за даден елемент въз основа на знанията ни за стойността на другата променлива за същия елемент. Регресионната статистика дава отговор на въпроса какъв е характерът на зависимостта между тях. Регресията е широко използвана техника за анализ на експериментални данни. Методът е използван при специфичния моларен топлинен капацитет.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

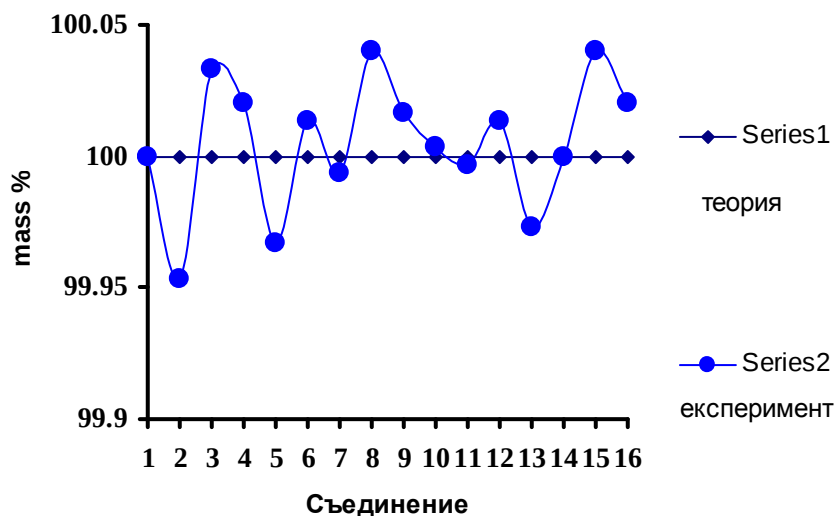
1. Изследване състава на синтезираните телурити на рядкоземни елементи

Изследвани са съставите на синтезираните телурити на рядкоземни елементи от типа $\text{Ln}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. Чистотата се контролира чрез химичен анализ. За надеждна оценка по отношение пълнотата на протичане на химичните реакции и за акуратността на получената информация, за всеки телурит са извършени по три измервания и данните са осреднени. Резултатите от химичния анализ на изследваните съединения са съпоставени с теоретично изчислените количества за съответния телурит. Определена е абсолютната и относителната грешка в проценти.

На фиг. 3 и 4 са съпоставени опитно определените чрез химичен анализ средно-аритметични стойности и теоретично стехиометрично изчислените сумарни процентни съдържания на оксидите в съответните телуриди.



Фиг. 3. Съпоставяне на опитно определените и теоретично изчислените сумарни процентни съдържания на оксидите в $\text{Ln}_2(\text{TeO}_3)_3$, където: $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$



Фиг. 4. Съпоставяне на опитно определените и теоретично изчислените сумарни процентни съдържания на оксидите в $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, където: $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$

От фиг. 3 и 4 се вижда добро съвпадение на опитно определените и теоретично изчислените стойности. Това ни дава възможност да твърдим, че смесите от метален оксид и телуров диоксид по стехиометричен състав съответстват на чисти фази телурит на редкоземни елементи. Вижда се, че експерименталните резултати имат стойност близка до 100%, което потвърждава точността на изследването.

2. Определяне на кристалографски параметри

Индивидуалността на синтезираните телурити са контролирани и чрез рентгеноструктурен анализ, с който са определени размерите на елементарната клетка на кристалите. Получените рентгенографски данни са обработени с програмния комплекс PDI, предназначен за пресмятане и интерпретиране. Този комплекс се състои от две подпрограми PDIA и PDIB.

Програмата PDIA служи за въвеждане и стандартизиране на експерименталните данни: разстояния, дифракционни ъгли, интензитети на линии получени от прахов дифрактометър. Стандартизираните рентгенограми (междуплоскостни разстояния, относителни интензитети, Милерови индекси) се запазват в база данни за обработка.

Таблица 1. Параметри на елементарната клетка на телурити от типа $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$

Съединение	Простр. група	Параметри на елементарната клетка, Å				Обем V , cm^3	Брой частици	Рентг. плътн. D , g/cm^3
		a	b	c	β			
$\text{Sc}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	C 2/c	12.7952	5.2792	16.4234	106.085	1065.94	4	5.69
$\text{Y}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	C 2/c	12.3654	5.1041	16.0995	106.010	976.70	4	5.87
$\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	C 2/c	12.2562	5.1312	15.8344	107.361	950.30	4	6.73
$\text{Ce}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	C 2/c	12.7341	5.2473	16.4030	106.000	1053.52	4	6.09
$\text{Pr}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	C 2/c	12.6851	5.2303	16.3291	105.951	1041.60	4	6.17
$\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	C 2/c	12.6005	5.2165	16.2701	106.000	1027.87	4	6.29
$\text{Sm}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	C 2/c	12.5600	5.1740	16.1900	106.000	1011.36	4	6.48
$\text{Eu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	C 2/c	12.6014	5.1210	16.1981	105.810	1005.79	4	6.53
$\text{Gd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	C 2/c	12.4600	5.1420	16.0900	106.080	990.54	4	6.70
$\text{Tb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	C 2/c	12.4263	5.1216	15.9593	105.491	978.83	4	6.81
$\text{Dy}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	C 2/c	12.3742	5.1147	16.0983	106.121	978.80	4	6.86
$\text{Ho}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	C 2/c	12.3703	5.1052	16.0034	106.120	971.00	4	6.94
$\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	C 2/c	12.4262	5.1093	15.8433	105.759	968.02	4	7.00
$\text{Tm}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	C 2/c	12.2900	5.0730	15.9400	106.100	954.84	4	7.11
$\text{Yb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	C 2/c	12.2600	5.0690	15.9200	106.150	950.32	4	7.24
$\text{Lu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	C 2/c	12.2605	5.0581	15.9005	106.185	946.92	4	7.26

С помощта на програмата PDIB данните от праховите рентгенограми се интерпретират и редактират. Тълкуването включва операциите: индексирание с приблизително определени параметри на елементарната клетка, уточняване на параметрите и генериране на теоретични рентгенограми. От получените рентгенографски данни са изчислени сингонията, пространствената група и параметрите на елементарната клетка на телурити от типа $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, които са представени в таблица 1.

От резултатите при рентгенографските изследвания на синтезираните съединения от типа $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ се вижда, че съединенията притежават моноклинна сингония.

3. Експериментално определяне на температурите на топене, енталпиите и ентропиите на фазовите преходи

За определяне на температурите на топене, енталпиите и ентропиите на фазовите преходи на някои от синтезираните телурити е извършен термичен анализ на дериватограф ОД–102 на фирмата MOM, Унгария.

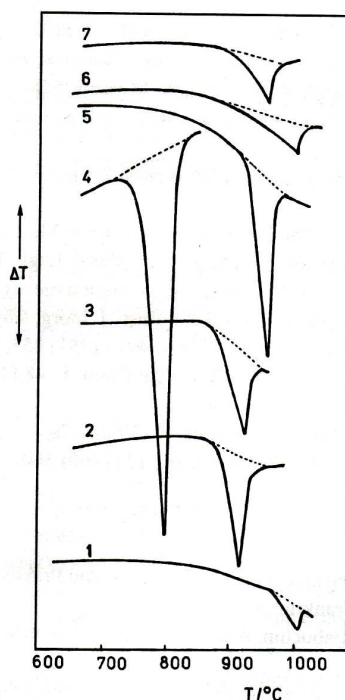
Таблица 2. Експериментално определени температури на топене T_T , енталпии ΔH и ентропии ΔS на фазови преходи

Съединения	T_T К	ΔH kJ.mol^{-1}	ΔS $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\text{Sc}_2(\text{TeO}_3)_3$	1123	5.5	5.0
$\text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$	1218	26.0	21.5
$\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1198	62.5	52.0
$\text{Pr}_2(\text{TeO}_3)_3$	1193	30.5	25.5
PrTe_3O_8	1223	52.5	43.0
$\text{Nd}_2(\text{TeO}_3)_3$	1203	53.0	44.6
$\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1203	61.0	51.0
$\text{Sm}_2(\text{TeO}_3)_3$	1143	60.0	53.0
$\text{Sm}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1233	133.0	108.0
$\text{Eu}_2(\text{TeO}_3)_3$	1283	50.0	39.0
$\text{Eu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1143	14.0	12.5
$\text{Gd}_2(\text{TeO}_3)_3$	1263	52.0	41.0
$\text{Gd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1243	122.0	98
$\text{Tb}_2(\text{TeO}_3)_3$	1328	40.0	29.0
$\text{Tb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1278	113.0	89
$\text{Dy}_2(\text{TeO}_3)_3$	1313	67.0	51.0
$\text{Dy}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1243	59.0	47
$\text{Yb}_2(\text{TeO}_3)_3$	1238	204.0	165.0
$\text{Yb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1213	87.0	72

Температурите на топене са представени на таблица 2 и варират от 1123К до 1238К за съединения от типа $\text{Ln}_2(\text{TeO}_3)_3$ и от 1198 К до 1213К за съединения

от типа $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. От таблицата се вижда, че температурите на топене, в сравнение с поредния номер на лантаноида в съответния телурит се изменя постепенно по един постоянен начин. Някои несъответствия могат да бъдат обяснени чрез индивидуалната стабилност на f-орбиталите на съответния лантаноид (максимално свободните f^7 и напълно заетите f^{14} -орбитали, известни като стабилни).

DTA кривите и получените пикове на някои изследвани телурити са дадени на фиг. 5.



Фиг. 5. Диференциално термичен анализ на някои изследвани телурити
 1. $\text{Ce}_2(\text{TeO}_3)_3$ – 120 mg; 2. $\text{Pr}_2(\text{TeO}_3)_3$ – 300 mg; 3. $\text{Nd}_2(\text{TeO}_3)_3$ – 400 mg;
 4. NaCl (стандарт) – 200 mg; 5. $\text{Sm}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ – 400 mg; 6. $\text{Eu}_2(\text{TeO}_3)_3$ – 200 g;
 7. $\text{Eu}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ – 300 mg

Топлината на фазовите преходи е намерена чрез съпоставяне на площите на пиковете, отговарящи на фазов преход на известно количество проба от изследваното вещество и еталона по формулата:

$$H_x = H_{em} \cdot \frac{m_{em} \cdot M_x \cdot S_x}{m_x \cdot M_{em} \cdot S_{em}}, \quad (1)$$

където: H_x , H_{em} - енталпия на топене на пробата и еталона, ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),
 m_{em} , m_x - масата на еталона и пробата, mg,
 M_x , M_{em} - молекулна маса на пробата и еталона, mol,
 S_x , S_{em} - площта на пика на пробата и еталона, mm^2 .

Получените резултати от изследванията и известните термохимични уравнения са използвани за пресмятане на ентропиите на фазови преходи.

4. Експериментално определяне, изчисляване и прогноза на специфичен моларен топлинен капацитет

Експерименталните резултати за C_p на изследваните съединения от типа $\text{Ln}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, където $\text{Ln}=\text{Yb}$, Er и Y за температурния интервал 388 – 587 K са дадени в таблици 3 и 4.

Таблица 3. Експериментални резултати за C_p на $\text{Yb}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\text{Er}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$

Т [K]	$\text{Yb}_2(\text{TeO}_3)_3$	$C_p [\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}]$	
		$\text{Er}_2(\text{TeO}_3)_3$	$\text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$
388	306.68	354.42	305.56
398	315.84	348.63	306.09
408	316.07	352.09	305.24
418	319.81	350.71	309.11
428	319.67	352.10	308.67
438	326.98	354.74	305.95
448	322.58	359.00	302.25
458	315.66	364.27	309.69
467	320.54	362.18	302.56
477	324.03	363.27	322.92
487	320.06	361.55	319.51
497	327.85	361.63	317.15
507	333.57	362.14	318.49
517	337.54	361.50	318.21
527	336.81	365.57	320.56
537	338.21	385.99	319.90
547	340.26	389.10	320.56
557	345.11	386.92	322.33
567	333.38	387.80	326.00
577	335.67	387.50	329.22
587	337.50	388.08	329.73

Получените стойности са подложени на компютърна обработка с използване на метода на линейна регресия, в резултат на което са изведени емпирични формули за съответните съединения и намерени коефициентите a , b и c в общото уравнение:

$$C_p = a + bT + cT^2. \quad (2)$$

Стандартните моларни ентропии на $\text{Yb}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\text{Yb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, $\text{Er}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, $\text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{Y}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, изчислени по метода на Кели; коефициентите a , b и c и коефициентите на регресия R^2 за съответните съединения са дадени в таблица 5.

Таблица 4. Експериментални резултати за C_p на $Yb_2Te_4O_{11}$, $Er_2Te_4O_{11}$ и $Y_2Te_4O_{11}$

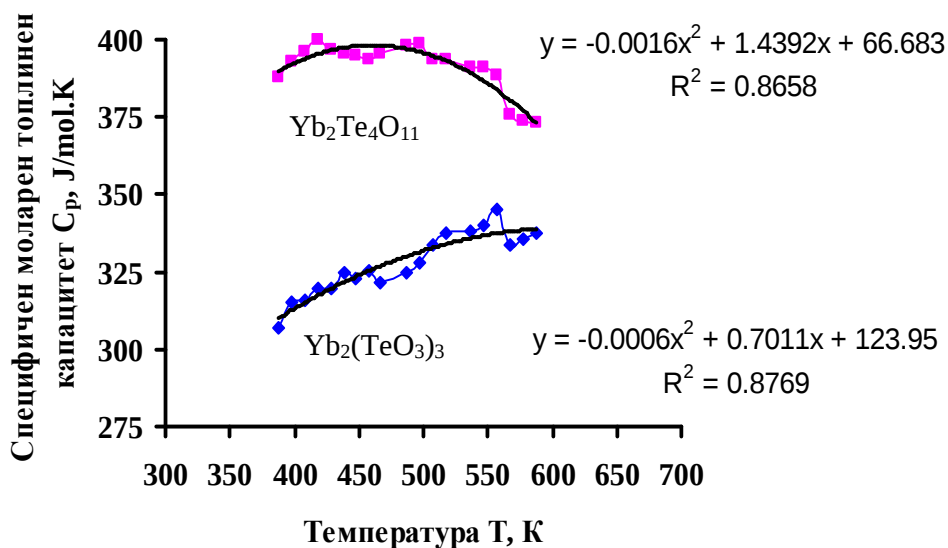
T [K]	C_p [J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]		
	$Yb_2Te_4O_{11}$	$Er_2Te_4O_{11}$	$Y_2Te_4O_{11}$
388	388.18	390.55	339.57
398	393.09	386.52	341.32
408	397.38	391.47	336.30
418	400.70	394.87	348.78
428	396.51	389.88	363.95
438	395.83	394.98	358.61
448	394.94	392.61	353.88
458	385.55	388.82	355.62
467	388.43	390.93	359.45
477	391.45	396.64	362.92
487	378.15	383.95	364.72
497	386.98	391.30	375.17
507	393.54	393.75	382.49
517	393.90	395.47	386.81
527	389.73	399.18	370.56
537	396.19	397.38	384.25
547	396.81	395.54	382.23
557	397.35	396.98	385.31
567	372.71	385.07	388.63
577	373.77	392.65	384.44
587	373.48	390.68	380.66

Таблица 5. Стандартна моларна ентропия ΔS_{298}^0 , коефициенти a,b,c и коефициенти на регресия R^2

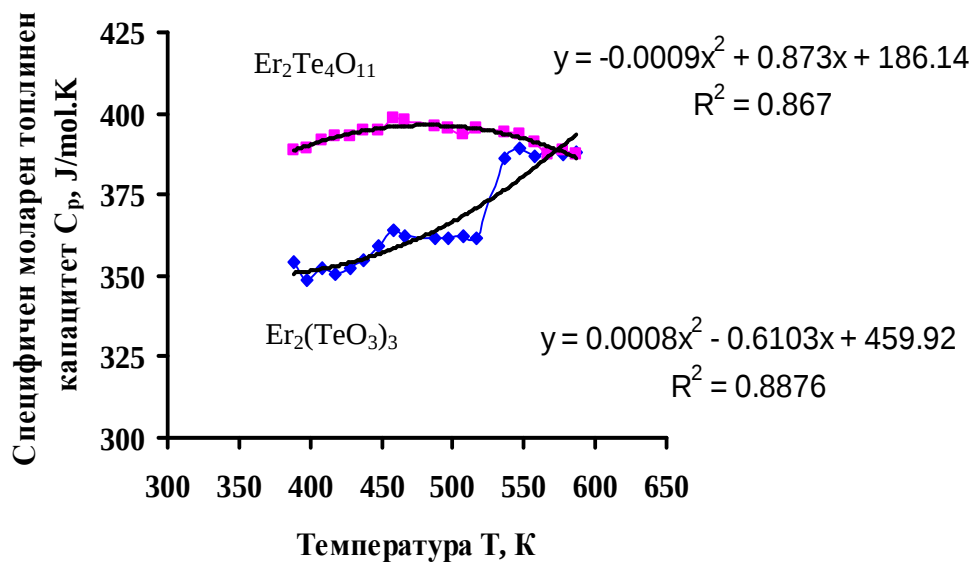
Съединение	ΔS_{298}^0	a	b	c	R^2
	J. K ⁻¹ . mol ⁻¹				
Yb ₂ (TeO ₃) ₃	363.55	-0.0006	0.7011	123.95	0.8769
Yb ₂ Te ₄ O ₁₁	437.61	-0.0016	1.4392	66.683	0.8658
Er ₂ (TeO ₃) ₃	377.79	0.0008	-0.6103	459.92	0.8876
Er ₂ Te ₄ O ₁₁	451.85	-0.0009	0.873	186.14	0.867
Y ₂ (TeO ₃) ₃	321.25	0.0005	-0.3452	365.81	0.8704
Y ₂ Te ₄ O ₁₁	395.31	-0.0011	1.3032	-8.6007	0.8992

Графичните зависимости на експериментално получените специфични моларни топлинни капацитети от температурата в граници 388 – 587 К и изведените емпирични уравнения за съответните типове съединения са представени на фиг. 6, 7 и 8.

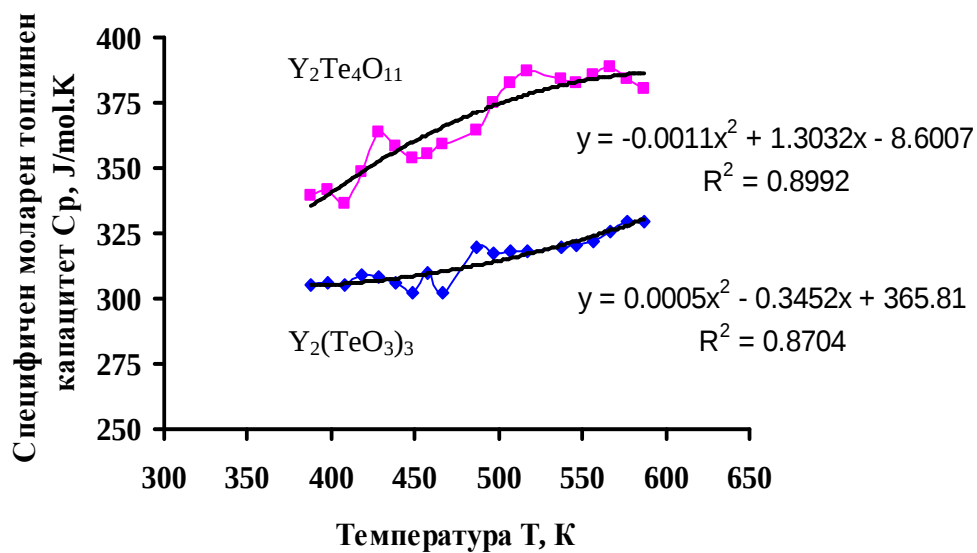
Зависимостите между експериментално определените и изчислените с регресия специфични моларни топлинни капацитети за $\text{Yb}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\text{Yb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, $\text{Er}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, $\text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{Y}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ са дадени на фиг. 9 – 14.



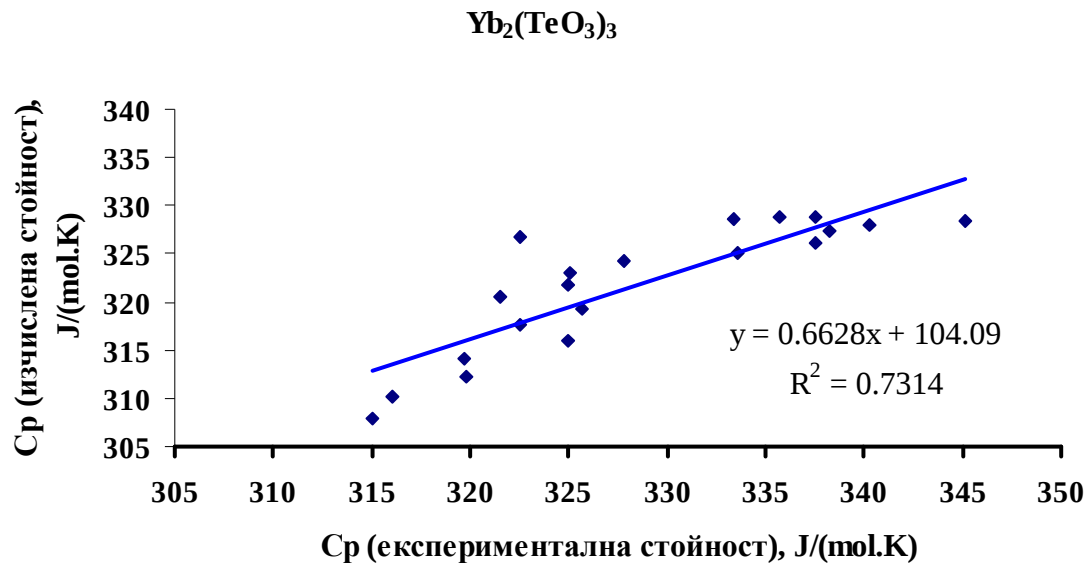
Фиг. 6. Зависимост на експерименталните резултати за C_p от температурата на ■ $\text{Yb}_2(\text{TeO}_3)_3$ и ■ $\text{Yb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$



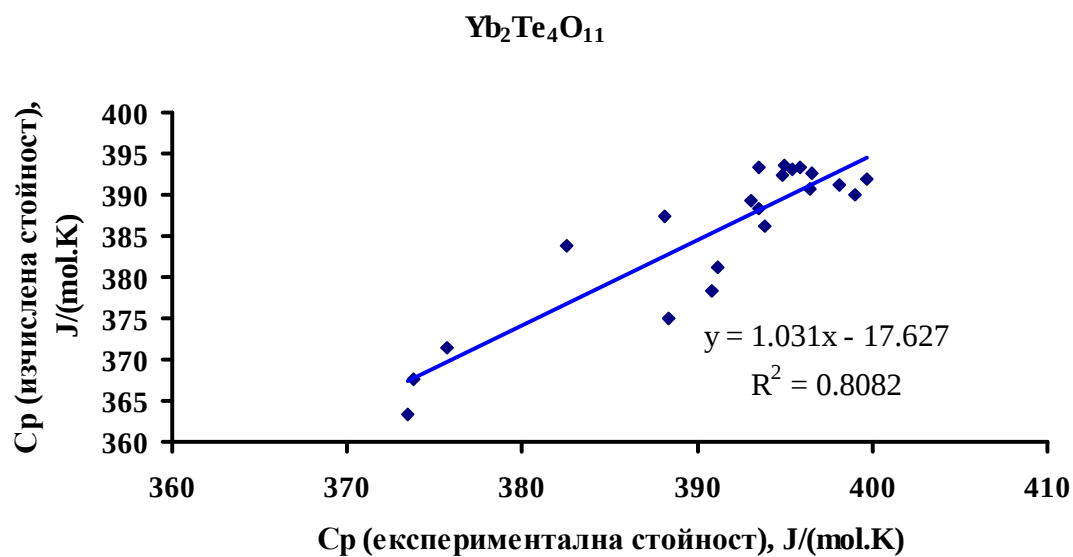
Фиг. 7. Зависимост на експерименталните резултати за C_p от температурата на $\text{Er}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$



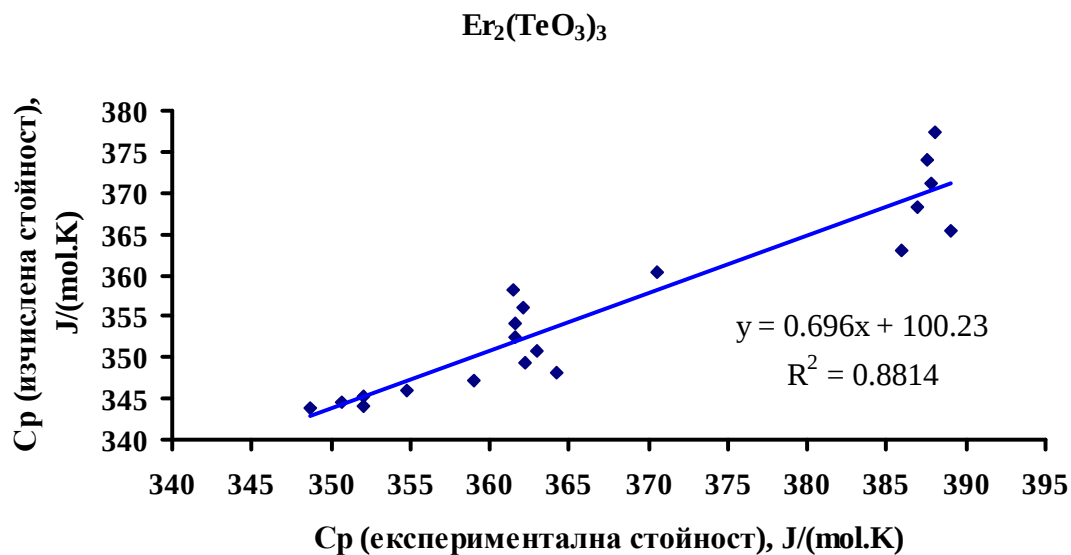
Фиг. 8. Зависимост на експерименталните резултати за C_p от температурата на $\text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{Y}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$



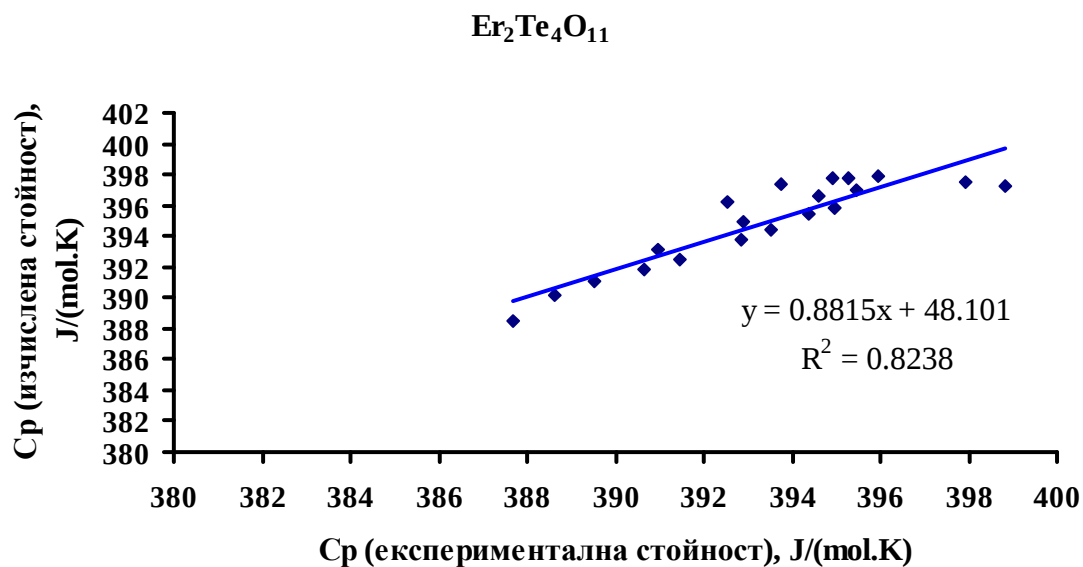
Фиг. 9. Зависимост между измерения и изчислен с регресия специфичен моларен топлинен капацитет за $\text{Yb}_2(\text{TeO}_3)_3$



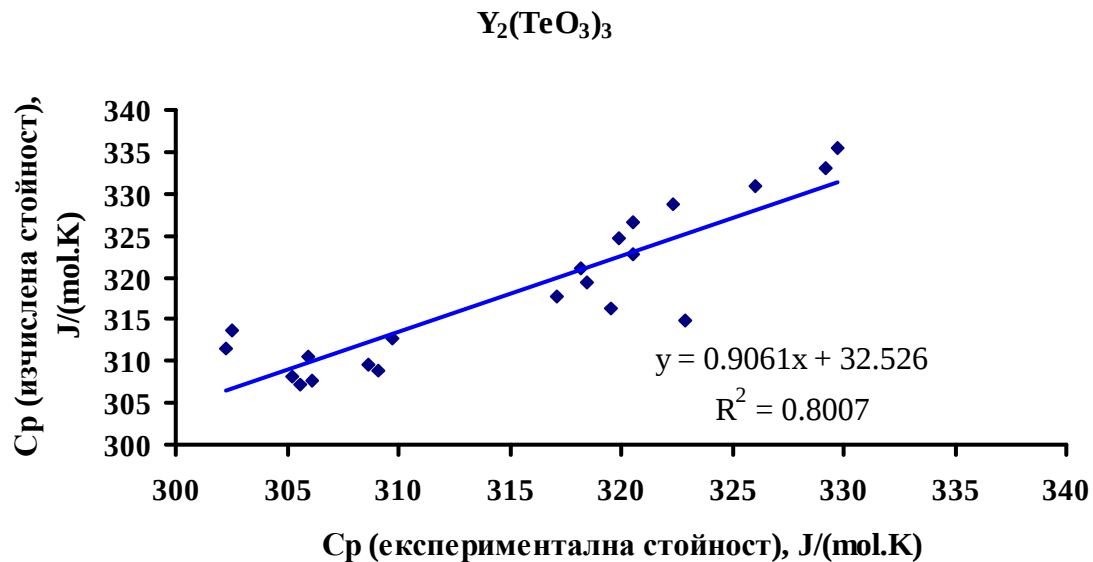
Фиг. 10. Зависимост между измерения и изчислен с регресия специфичен моларен топлинен капацитет за $\text{Yb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$



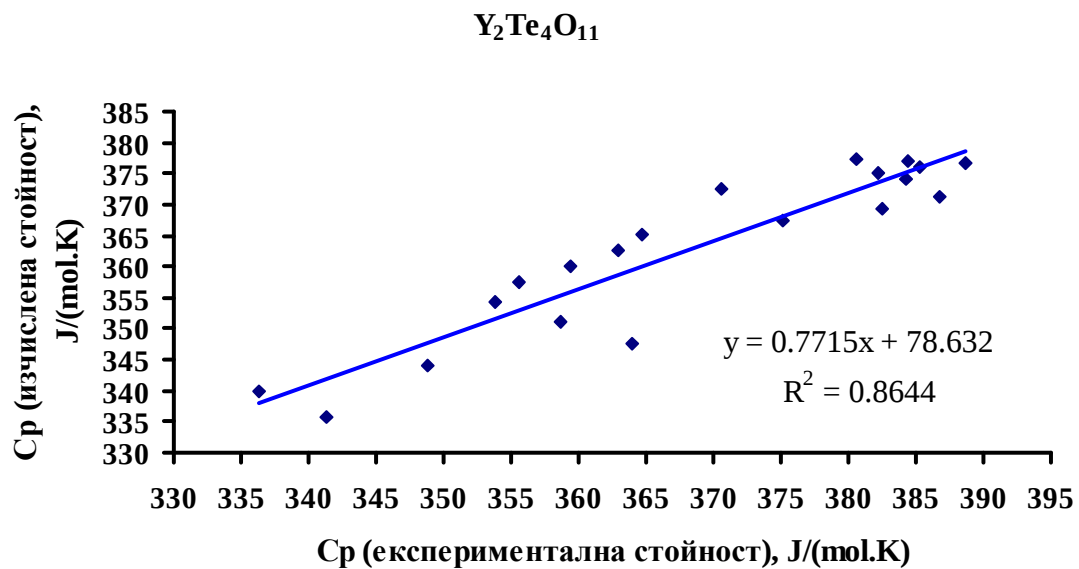
Фиг. 11. Зависимост между измерения и изчислен с регресия специфичен моларен топлинен капацитет за $\text{Er}_2(\text{TeO}_3)_3$



Фиг. 12. Зависимост между измерения и изчислен с регресия специфичен моларен топлинен капацитет за $\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$



Фиг. 13. Зависимост между измерения и изчислен с регресия специфичен моларен топлинен капацитет за $\text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$



Фиг. 14. Зависимост между измерения и изчислен с регресия специфичен моларен топлинен капацитет за $\text{Y}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$

От фиг. 9–14 се вижда, че зависимостите на експериментално измерените и изчислените с линейна регресия специфични моларни топлинни капацитети на съединенията имат R^2 близки до единица, което показва, че използвания изчислителен метод е точен и коректен. Това дава възможност използването на регресионния анализ за прогноза на C_p при температури за които няма експериментални данни.

Изчислените специфични моларни топлинни капацитети от (2) позволяват да се намерят температурните зависимости на ентропията (ΔS°_T), изменението на енталпията ($\Delta H^\circ_T - \Delta H^\circ_{298}$) и функцията на Гибс (ΔG°_T), по следните формули:

$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT, \quad (3)$$

$$\Delta H^\circ_T - \Delta H^\circ_{298} = \int_{298}^T C_p dT, \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ_T = \Delta S^\circ_m - \frac{\Delta H^\circ_T - \Delta H^\circ_{298}}{T}. \quad (5)$$

Таблица 6. Стандартни моларни термодинамични величини за $\text{Yb}_2(\text{TeO}_3)_3$

T [K]	C_p [J. K ⁻¹ . mol ⁻¹]	ΔS°_T [J. K ⁻¹ . mol ⁻¹]	$\Delta H^\circ_T - \Delta H^\circ_{298}$ [J. mol ⁻¹]	ΔG°_T [J. K ⁻¹ . mol ⁻¹]
298.15	279.65	363.55	0	363.55
300	280.28	365.28	518.5	364.09
350	295.84	407.38	15339.0	402.44
400	308.39	442.07	31409.5	440.45
450	317.95	470.84	48279.9	465.56
500	324.50	494.55	65500.3	487.65
550	328.06	513.77	82620.6	500.39
600	328.61	528.87	99190.9	519.82
650	326.17	540.11	114761.2	535.18
700	320.72	547.67	128881.3	540.50
750	312.28	551.69	141101.5	547.77
800	300.83	552.27	150971.5	550.07
850	296.39	555.98	163562.8	553.21
900	288.94	556.77	173898.5	554.60
950	283.50	558.08	184799.5	556.87
1000	279.05	559.40	195851.2	558.71

Таблица 7. Стандартни моларни термодинамични величини за
 $\text{Yb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$

T [K]	C_p [J. K ⁻¹ . mol ⁻¹]	ΔS°_T [J. K ⁻¹ . mol ⁻¹]	$\Delta H^\circ_T - \Delta H^\circ_{298}$ [J. mol ⁻¹]	ΔG°_T [J. K ⁻¹ . mol ⁻¹]
298.15	356.69	437.61	0	437.61
300	357.58	439.81	661.5	438.50
350	377.54	493.54	19575.4	490.94
400	389.50	536.78	39670.5	524.08
450	393.46	570.38	59746.8	550.87
500	389.42	594.82	78604.4	590.54
550	377.38	610.41	95043.1	699.09
600	357.34	613.38	107863.0	610.55
650	329.30	615.86	115864.1	613.94
700	312.27	616.87	125483.7	615.27
750	299.23	617.88	135207.1	616.56
800	290.18	619.64	145626.8	618.64
850	287.14	624.03	158458.2	620.04
900	281.01	625.53	169125.9	623.24
950	286.08	633.90	186481.2	630.41
1000	304.98	651.66	214050.2	648.57

Таблица 8. Стандартни моларни термодинамични величини за
 $\text{Er}_2(\text{TeO}_3)_3$

T [K]	C_p [J. K ⁻¹ . mol ⁻¹]	ΔS°_T [J. K ⁻¹ . mol ⁻¹]	$\Delta H^\circ_T - \Delta H^\circ_{298}$ [J. mol ⁻¹]	ΔG°_T [J. K ⁻¹ . mol ⁻¹]
298.15	349.07	395.31	0	395.31
300	348.83	397.46	645.3	396.29
350	344.32	446.32	17852.7	435.32
400	343.80	482.85	35016.0	480.80
450	347.29	512.50	52735.2	500.63
500	354.77	538.53	71610.3	532.30
550	366.26	563.02	92241.3	559.84
600	381.74	587.36	115228.2	585.30
650	401.23	612.50	141171.0	600.69
700	424.71	639.12	170669.7	635.02
750	452.20	667.74	204324.3	665.30
800	483.68	698.73	242734.8	692.55
850	519.17	732.37	286501.2	729.77
900	558.65	768.89	336223.5	761.97
950	602.14	808.47	392501.7	801.15
1000	649.62	851.24	455935.8	850.30

Таблица 9. Стандартни моларни термодинамични величини за $\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$

T [K]	C_p [J. K ⁻¹ . mol ⁻¹]	ΔS°_T [J. K ⁻¹ . mol ⁻¹]	$\Delta H^\circ_T - \Delta H^\circ_{298}$ [J. mol ⁻¹]	ΔG°_T [J. K ⁻¹ . mol ⁻¹]
298.15	366.42	451.85	0	451.85
300	367.04	454.11	679.0	452.79
350	381.44	508.36	19777.6	496.33
400	391.34	551.49	39857.9	544.30
450	396.74	585.73	60244.9	579.14
500	397.64	612.38	80263.6	600.81
550	394.04	632.28	99238.9	628.36
600	385.94	646.01	116496.0	640.82
650	373.34	653.94	131359.7	652.20
700	356.24	656.36	143155.0	654.54
750	344.64	659.48	155725.6	657.82
800	338.54	664.22	169896.3	660.08
850	328.94	665.41	181525.5	664.30
900	322.84	667.74	194301.3	665.49
950	329.18	677.72	214576.0	672.72
1000	334.24	686.43	234586.3	680.30

Таблица 10. Стандартни моларни термодинамични величини за $\text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$

T [K]	C_p [J. K ⁻¹ . mol ⁻¹]	ΔS°_T [J. K ⁻¹ . mol ⁻¹]	$\Delta H^\circ_T - \Delta H^\circ_{298}$ [J. mol ⁻¹]	ΔG°_T [J. K ⁻¹ . mol ⁻¹]
298.15	306.34	321.25	0	321.25
300	307.15	323.15	568.4	322.08
350	307.24	366.62	15878.5	325.30
400	307.73	399.61	31342.3	332.37
450	311.72	426.44	47334.7	340.14
500	318.21	449.71	64230.7	367.75
550	327.20	471.08	82405.3	386.25
600	338.69	491.64	102233.6	406.66
650	352.68	512.16	124090.5	417.02
700	369.17	533.18	148351.0	439.32
750	388.16	555.11	175390.1	459.58
800	409.65	578.23	205582.9	470.81
850	433.64	602.79	239304.2	485.01
900	460.13	628.95	276929.2	501.19
950	489.12	656.87	318832.9	528.35
1000	520.61	686.64	365390.1	548.50

Таблица 11. Стандартни моларни термодинамични величини за $Y_2Te_4O_{11}$

T [K]	C_p [J. K ⁻¹ . mol ⁻¹]	ΔS°_T [J. K ⁻¹ . mol ⁻¹]	$\Delta H^\circ_T - \Delta H^\circ_{298}$ [J. mol ⁻¹]	ΔG°_T [J. K ⁻¹ . mol ⁻¹]
298.15	282.17	395.31	0	395.31
300	283.36	397.06	524.2	396.29
350	312.37	441.64	16217.1	398.73
400	336.68	481.04	34290.8	402.80
450	355.09	515.13	539.20.9	418.63
500	368.00	543.87	74280.7	429.30
550	375.41	567.21	94546.8	449.84
600	377.32	585.13	113893.8	460.30
650	373.73	597.61	131496.7	470.69
700	364.64	604.64	146530.3	485.02
750	350.05	606.20	158169.8	501.34
800	349.96	614.84	175627.4	513.55
850	351.27	623.37	193848.3	525.77
900	342.28	624.20	206001.2	537.97
950	336.69	626.33	219471.4	550.15
1000	330.60	627.34	232031.6	562.30

Поради доброто съвпадение на експериментално измерените и изчислени C_p , ни дава възможност да направим прогноза на термодинамичните величини за неизследван температурен интервал.

Изчисленията с линейна регресия C_p за температури различни от експерименталните, както и ΔS°_T , ($\Delta H^\circ_T - \Delta H^\circ_{298}$) и ΔG°_T по формули (3) - (5), са представени на таблици 6–11.

Данните за термодинамичните величини позволяват разработването на промишлени технологии за синтез на съединения на редкоземни елементи и получаване на продукти на тяхна основа.

5. Определяне на стандартни енталпии на образуване

5.1. Експериментално определяне на стандартни енталпии на образуване

Точността на стандартните енталпии на образуване на синтезираните съединения зависи от точността на експерименталното определяне на енталпиите на химичните реакции.

За определяне на енталпиите на химичните реакции е използван диференциално-сканиращ калориметър. Чрез сумирането им с енталпиите на образуване на изходните метални оксиди и на телуровия диоксид при

отчитане на молните съотношения, с които те участват в съединенията, са изчислени стандартните енталпии на образуване на металните телурити от типа $\text{Ln}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ по уравненията:

$$\Delta H^\circ_{298}(\text{Ln}_2(\text{TeO}_3)_3) = \Delta H^\circ_{298\text{Ln}_2\text{O}_3} + 3\Delta H^\circ_{298\text{TeO}_2} + \Delta H_{\text{реак}}.$$

$$\Delta H^\circ_{298}(\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}) = \Delta H^\circ_{298\text{Ln}_2\text{O}_3} + 4\Delta H^\circ_{298\text{TeO}_2} + \Delta H_{\text{реак}}.$$

Стойностите на експериментално определените енталпии на химичните реакции и енталпиите на образуване на изходните метални оксиди и телуровия диоксид (литературни данни), както и изчислените стойности на стандартните енталпии на образуване на синтезираните телурити на рядкоземни елементи са представени в таблици 12 и 13.

Таблица 12. Стандартни енталпии на образуване на метални телурити от типа $\text{Ln}_2(\text{TeO}_3)_3$

Съединение	Литературни данни		Експериментални данни	
	$-\Delta H^\circ_{298}$	$-\Delta H^\circ_{298}$	$-\Delta H^\circ_{298}$	
	на Ln_2O_3 [kJ.mol ⁻¹]	на TeO_2 [kJ.mol ⁻¹]	$-\Delta H_{\text{реак}}$ [kJ.mol ⁻¹]	на метални телурити [kJ.mol ⁻¹]
$\text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$	1793.70	966.63	26.33	2786.66
$\text{Gd}_2(\text{TeO}_3)_3$	1805.64	966.63	64.26	2836.53
$\text{Tb}_2(\text{TeO}_3)_3$	1830.19	966.63	79.49	2876.31
$\text{Dy}_2(\text{TeO}_3)_3$	1864.55	966.63	83.22	2914.41
$\text{Tm}_2(\text{TeO}_3)_3$	1891.37	966.63	81.30	2939.30
$\text{Yb}_2(\text{TeO}_3)_3$	1933.27	966.63	55.07	2954.96

Експериментално изчислените стойности за стандартните енталпии на образуване от двата типа съединения в сравнение с поредния номер на лантаноида в съответния телурит нарастват постепенно, което се вижда от таблици 12 и 13. Получените стандартни енталпии имат близки стойности поради еднотипния характер на съединенията: за телурити от вида $\text{Ln}_2(\text{TeO}_3)_3$ е от 2786.66 kJ/mol до 2954.96 kJ/mol; за телурити от вида $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ е от 3107.86 kJ/mol до 3339.35 kJ/mol.

Таблица 13. Стандартни енталпии на образуване на метални телурити
от типа $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$

Съединение	Литературни данни		Експериментални данни	
	$-\Delta H_{298}^0$ на Ln_2O_3 [kJ.mol ⁻¹]	$-\Delta H_{298}^0$ на TeO_2 [kJ.mol ⁻¹]	$-\Delta H_{\text{реак}}$ [kJ.mol ⁻¹]	$-\Delta H_{298}^0$ на метални телурити [kJ.mol ⁻¹]
$\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1793.70	1288.84	25.32	3107.86
$\text{Gd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1805.64	1288.84	70.66	3165.15
$\text{Tb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1830.19	1288.84	114.19	3233.24
$\text{Dy}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1864.55	1288.84	99.16	3253.80
$\text{Tm}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1891.37	1288.84	99.74	3279.94
$\text{Yb}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	1933.27	1988.84	117.24	3339.35

Стойностите на стандартните енталпии и известни термохимични закономерности позволяват изчисляването и на други термодинамични функции.

5.2. Изчислителни методи за определяне на стандартни енталпии на образуване

Предложени са три метода за определяне на стандартните енталпии ΔH_{298}^0 на изследваните телурити от типа $\text{Ln}_2(\text{TeO}_3)_3$, където $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$: метод на йонните инкременти (1), метод на Капустински (2) и метод на Беркенгейм (3).

От особено значение за теорията и практиката е точността на определяне на ΔH_{298}^0 на синтезираните телурити. Стандартната енталпия на изследваните съединения се определя като средно-аритметично от трите метода с преценка на точността. Пресметната е абсолютната грешка $\Delta(\Delta H_{298}^0)$ и относителната процентна грешка $\varepsilon\%$.

Получените стойности на стандартните енталпии, изчислени по трите предложени методи обозначени с 1, 2 и 3 са дадени в таблица 14.

Средно-аритметичната стойност на енталпията $\Delta \bar{H}_{298}^0$ на телурити на лантаноиди по трите метода, абсолютната грешка $\Delta(\Delta H_{298}^0)$, относителна процентна грешка $\varepsilon\%$ и молекулната маса M са представени в таблица 15.

Стандартната енталпия на веществата е функция от техните молекулни (атомни) маси. От изследванията се вижда, че относителната процентна грешка $\varepsilon\%$ е малка, което показва точността и прецизността на използваните три метода.

Изчислените средно-аритметични стойности на стандартните енталпии по трите предложени метода са сравнени с експериментално получените от нас в подточка 5.1. Направена е преценка на точността. В таблица 16 са дадени: средно-аритметичните стойности на стандартните енталпии $\Delta\bar{H}_{298}^0$, експериментално определените от нас ΔH_{298}^0 , абсолютна грешка $\Delta(\Delta H_{298}^0)$ и относителна процентна грешка $\varepsilon\%$.

Таблица 14. Стандартни енталпии ΔH_{298}^0 на телурити от типа $\text{Ln}_2(\text{TeO}_3)_3$

Съединение	ΔH_{298}^0 , определена по три метода, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
	1	2	3
$\text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$	2848.77	2487.85	2848.77
$\text{Ce}_2(\text{TeO}_3)_3$	2831.25	2527.38	2807.88
$\text{Pr}_2(\text{TeO}_3)_3$	2766.99	2566.23	2829.3
$\text{Nd}_2(\text{TeO}_3)_3$	2827.35	2604.42	2792.3
$\text{Sm}_2(\text{TeO}_3)_3$	2817.62	2678.94	2642.37
$\text{Eu}_2(\text{TeO}_3)_3$	2457.38	2715.31	2810.8
$\text{Gd}_2(\text{TeO}_3)_3$	2803.98	2751.1	2651.13
$\text{Tb}_2(\text{TeO}_3)_3$	2844.88	2786.33	2814.69
$\text{Dy}_2(\text{TeO}_3)_3$	2825.4	2821.03	2825.4
$\text{Ho}_2(\text{TeO}_3)_3$	2805.93	2855.2	2795.22
$\text{Er}_2(\text{TeO}_3)_3$	2765.04	2888.87	2796.2
$\text{Tm}_2(\text{TeO}_3)_3$	2786.46	2922.05	2772.83
$\text{Yb}_2(\text{TeO}_3)_3$	2780.62	2954.75	2781.59
$\text{Lu}_2(\text{TeO}_3)_3$	2776.72	2986.99	2776.72

Таблица 15. Средно-аритметична стойност на $\Delta\bar{H}_{298}^0$, абсолютна грешка $\Delta(\Delta H_{298}^0)$ и относителна процентна грешка $\varepsilon\%$

Съединение	M	$\Delta\bar{H}_{298}^0$ kJ.mol ⁻¹	$\Delta(\Delta H_{298}^0)$ kJ.mol ⁻¹	$\varepsilon\%$
La ₂ (TeO ₃) ₃	804.86	2728.47	120	4
Ce ₂ (TeO ₃) ₃	807.28	2722.17	109	4
Pr ₂ (TeO ₃) ₃	808.86	2720.84	46	2
Nd ₂ (TeO ₃) ₃	815.52	2741.36	86	3
Sm ₂ (TeO ₃) ₃	827.76	2712.98	105	4
Eu ₂ (TeO ₃) ₃	830.98	2661.16	204	8
Gd ₂ (TeO ₃) ₃	841.54	2735.4	68	2
Tb ₂ (TeO ₃) ₃	844.9	2815.3	30	1
Dy ₂ (TeO ₃) ₃	852.04	2823.95	1	0.05
Ho ₂ (TeO ₃) ₃	856.9	2818.79	13	0.5
Er ₂ (TeO ₃) ₃	861.56	2816.7	52	2
Tm ₂ (TeO ₃) ₃	864.9	2827.11	41	1
Yb ₂ (TeO ₃) ₃	873.12	2838.99	58	2
Lu ₂ (TeO ₃) ₃	876.98	2846.81	70	2

Таблица 16. Средно-аритметична стойност на $\Delta\bar{H}_{298}^0$, експериментално определени от нас ΔH_{298}^0 , абсолютна грешка $\Delta(\Delta H_{298}^0)$ и относителна процентна грешка $\varepsilon\%$

Съединение	$\Delta\bar{H}_{298}^0$ kJ.mol ⁻¹	ΔH_{298}^0 kJ.mol ⁻¹	$\Delta(\Delta H_{298}^0)$ kJ.mol ⁻¹	$\varepsilon\%$
La ₂ (TeO ₃) ₃	2728.47	2786,66	58	2
Gd ₂ (TeO ₃) ₃	2735.4	2836,53	101	4
Tb ₂ (TeO ₃) ₃	2815.3	2876,31	61	2
Dy ₂ (TeO ₃) ₃	2823.95	2914,41	90	3
Tm ₂ (TeO ₃) ₃	2827.11	2939,3	112	4
Yb ₂ (TeO ₃) ₃	2838.99	2954,96	116	4

Експериментално получените от нас стандартни енталпии на шест от синтезираните телуриди на редкоземни елементи от типа Ln₂(TeO₃)₃, където

Ln = La, Gd, Tb, Dy, Tm, Yb са сравнени с изчислените ΔH_{298}^0 по предложените три метода. Направена е преценка на точността. Относителната грешка е малка, което показва, че направения от нас експеримент е точен и прецизен и дава надеждна оценка за пълнотата на протичане на химичните реакции.

Получените резултати за ΔH_{298}^0 са в добро съответствие с резултатите от проведените изследвания на някои телурити от авторите, които цитират нашата работа.

5.3. Интерполационен метод на Нютон за изчисляване на стандартни енталпии на образуване

За обработка на експериментални данни могат да се използват интерполационните формули на Нютон за неравностоящи стойности на аргумента от изчислителните математични методи на анализ, които имат следния общ вид:

$$P(x) = y_0 + [x_0, x_1](x - x_0) + [x_0, x_1, x_2](x - x_0)(x - x_1) + \dots + [x_0, x_1, \dots, x_n](x - x_0)(x - x_1) \dots (x - x_{n-1}), \quad (6)$$

където: y_0 – началната стойност на функцията; $[x_0, x_1]$ - разделени разлики от първи ред:

$$[x_0, x_1] = \frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0},$$

$[x_0, x_1, x_2]$ - 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 (6) представяме във вида:

$$P(x) = y_0 + \sum_{i=1}^{15} A_i, \quad (7)$$

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

За теорията и практиката е от значение точността на определяне на стандартната енталпия ΔH_{298}^0 на синтезираните телурити. Интерполационният полином на Нютон е построен за 12 ъгли на интерполация, при които стойността на полинома съвпада със средно-аритметичните стойности на енталпиите. За улеснение при пресмятането условно се приема молекулната маса на $\text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$ за нула ($x_0 = 0$). В таблица 17 са дадени молекулните маси на телуритите, приетите ъгли на интерполация X и съответните стойности на енталпията Y .

Таблица 17. Ъгли на интерполация (X) и съответните стойности на енталпията (Y)

Съединение	M		X	Y
La ₂ (TeO ₃) ₃	804.86	x ₀	0	2728.47
Ce ₂ (TeO ₃) ₃	807.28	x ₁	2.42	2722.17
Pr ₂ (TeO ₃) ₃	808.86	x ₂	4	2720.84
Nd ₂ (TeO ₃) ₃	815.52	x ₃	10.66	2741.36
Sm ₂ (TeO ₃) ₃	827.76	x ₄	22.9	2712.98
Eu ₂ (TeO ₃) ₃	830.98	x ₅	26.12	2661.16
Tb ₂ (TeO ₃) ₃	844.9	x ₆	40.04	2815.3
Dy ₂ (TeO ₃) ₃	852.04	x ₇	47.18	2823.95
Ho ₂ (TeO ₃) ₃	856.9	x ₈	52.04	2818.79
Tm ₂ (TeO ₃) ₃	864.9	x ₉	60.04	2827.11
Yb ₂ (TeO ₃) ₃	873.12	x ₁₀	68.26	2838.99
Lu ₂ (TeO ₃) ₃	876.98	x ₁₁	72.12	2846.81

Чрез съставеният от нас полином е възможно намирането на стандартната енталпия за телурити с молекулни маси различни от ъглите на интерполация.

При съединения, за които липсват данни в литературата, чрез този интерполационен метод с успех могат да се определят стандартните енталпии на образуване само с техните молекулни маси, какъвто в нашия случай е Pm₂(TeO₃)₃: $\Delta H_{298}^0 = 2754,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Пресметнати са стойностите на разделени разлики A_i за избраните ъгли на интерполация $x_0, x_1, \dots, x_{11}$. Получената стандартна енталпия ΔH_{298}^0 от полинома на Нютон, за ъглите на интерполация съвпада със средно-аритметичните ѝ стойности от трите метода, както трябва и да бъде.

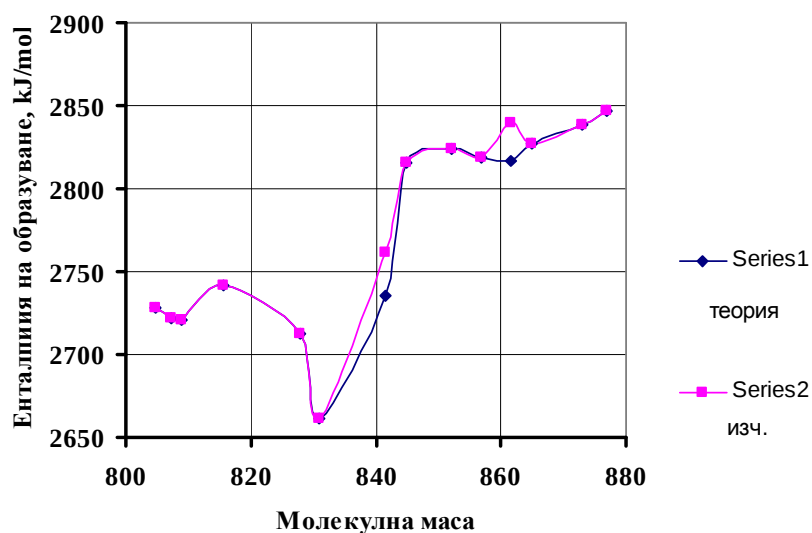
На таблица 18 са дадени: стандартните енталпии $\Delta \bar{H}_{298}^0$ (средно-аритметичните стойности по трите методи) и пресметнатите стойности на стандартните енталпии с полинома на Нютон ΔH_{298}^0 .

За съединения извън ъглите на интерполация (Gd₂(TeO₃)₃ и Er₂(TeO₃)₃) са пресметнати енталпиите по метода на Нютон. Вижда се, че има добро съвпадение със съответните средно-аритметични стойности за тези вещества.

На фиг. 15 са сравнени графически стандартните енталпии $\Delta \bar{H}_{298}^0$ (средно-аритметичните стойности по трите методи) и пресметнатите стойности на стандартните енталпии с полинома на Нютон ΔH_{298}^0 .

Таблица 18. Средно-аритметични стойности на $\Delta\bar{H}_{298}^0$ и ΔH_{298}^0 с полинома на Нютон

Съединение	М	$\Delta\bar{H}_{298}^0$ kJ.mol ⁻¹	ΔH_{298}^0 kJ.mol ⁻¹
La ₂ (TeO ₃) ₃	804.86	2728.47	2728.47
Ce ₂ (TeO ₃) ₃	807.28	2722.17	2722.17
Pr ₂ (TeO ₃) ₃	808.86	2720.84	2720.84
Nd ₂ (TeO ₃) ₃	815.52	2741.36	2741.36
Sm ₂ (TeO ₃) ₃	827.76	2712.98	2712.98
Eu ₂ (TeO ₃) ₃	830.98	2661.16	2661.16
Gd₂(TeO₃)₃	841.54	2735.4	2761.04
Tb ₂ (TeO ₃) ₃	844.9	2815.3	2815.3
Dy ₂ (TeO ₃) ₃	852.04	2823.95	2823.95
Ho ₂ (TeO ₃) ₃	856.9	2818.79	2818.79
Er₂(TeO₃)₃	861.56	2816.7	2839.08
Tm ₂ (TeO ₃) ₃	864.9	2827.11	2827.11
Yb ₂ (TeO ₃) ₃	873.12	2838.99	2838.99
Lu ₂ (TeO ₃) ₃	876.98	2846.81	2846.81



Фиг. 15. Графическо сравняване на $\Delta\bar{H}_{298}^0$ и ΔH_{298}^0 с полинома на Нютон

С полинома на Нютон е възможно намирането на стандартните енталпии на съединения от един и същи тип, за които липсват данни. Това е възможно, ако техните молекулни маси са в интервала на получения полином $[x_0, x_n]$. По такъв начин е намерена стандартната енталпия на $\text{Pm}_2(\text{TeO}_3)_3$: $2754.32 \text{ kJ.mol}^{-1}$, който е радиоактивен.

Интерполационният полином на Нютон от изчислителните методи на анализ позволява да се прави прогноза за еднотипни съединения, за които липсват данни в литературата.

6. Определяне на стандартни ентропии

6.1. Изчислителни методи за определяне на стандартни ентропии

За определяне на стандартната ентропия ΔS_{298}^0 са предложени четири метода: метод на Кумок (1), метод на Кели (2), метод на Винеру (3) и метод на Латимер (4).

Резултатите от изчислените стойности на стандартната ентропия ΔS_{298}^0 на телурити на редкоземни елементи по използваните методи обозначени с 1, 2, 3 и 4 са дадени на таблица 19.

Таблица 19. Стандартни ентропии ΔS_{298}^0 на телурити

Съединение	ΔS_{298}^0 , определена по четири метода, $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$			
	1	2	3	4
$\text{Sc}_2(\text{TeO}_3)_3$	317.6	299.169	285.972	289.48
$\text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$	338.2	321.252	315.648	308.74
$\text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$	357.4	349.49	337.707	323.8
$\text{Ce}_2(\text{TeO}_3)_3$	372.6	372.753	338.153	323.8
$\text{Pr}_2(\text{TeO}_3)_3$	387.4	377.816	338.441	323.8
$\text{Nd}_2(\text{TeO}_3)_3$	373	380.745	339.644	324.64
$\text{Sm}_2(\text{TeO}_3)_3$	376.6	373.213	341.794	326.3
$\text{Eu}_2(\text{TeO}_3)_3$	375.2	368.709	342.347	326.3
$\text{Gd}_2(\text{TeO}_3)_3$	384	379.071	344.126	327.98
$\text{Tb}_2(\text{TeO}_3)_3$	394.6	379.071	344.681	327.98
$\text{Dy}_2(\text{TeO}_3)_3$	394.4	371.971	345.844	328.82
$\text{Ho}_2(\text{TeO}_3)_3$	396.8	380.368	346.623	329.66
$\text{Er}_2(\text{TeO}_3)_3$	392.8	377.791	347.36	329.66
$\text{Tm}_2(\text{TeO}_3)_3$	385.8	362.429	347.883	330.5
$\text{Yb}_2(\text{TeO}_3)_3$	382.6	363.551	349.151	331.32

Като резултат от изчислените стойности на стандартната ентропия на изследваните съединения по четирите метода, се взема средно-аритметичната стойност $\Delta \bar{S}_{298}^0$.

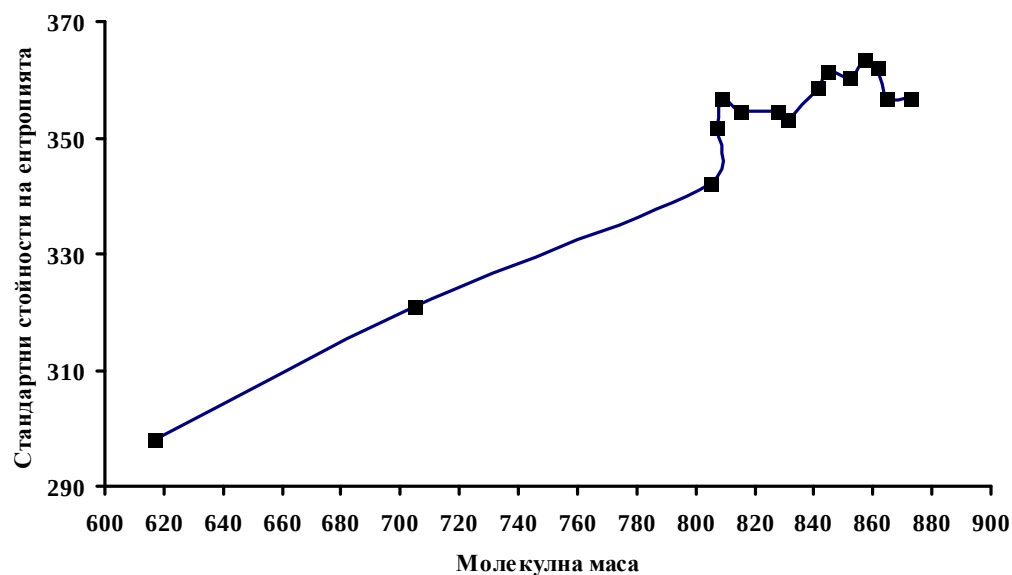
От особено значение за теорията и практиката е точността на определяне на ΔS_{298}^0 на синтезираните телурити. За оценка достоверността на получените от нас резултати е направена преценка на точността. Пресметнато е средното стандартно отклонение σ и е намерена относителната процентна грешка $\varepsilon\%$. Изчислените стойности са представени в таблица 20.

Таблица 20. Средно-аритметична стойност $\Delta \bar{S}_{298}^0$, стандартно отклонение σ и относителна процентна грешка $\varepsilon\%$

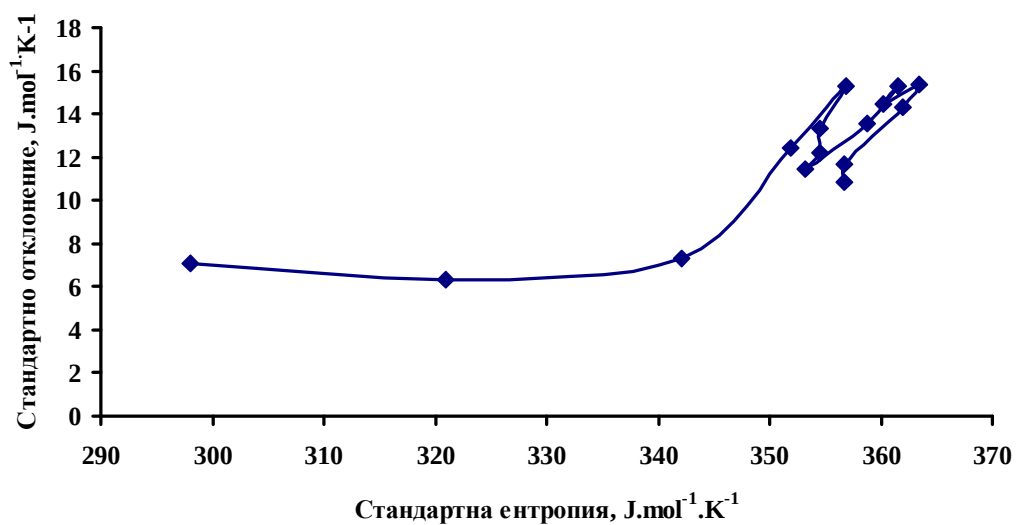
Съединение	М	$\Delta \bar{S}_{298}^0$	σ	$\varepsilon\%$
Sc ₂ (TeO ₃) ₃	616.96	298	7	2
Y ₂ (TeO ₃) ₃	704.86	321	6	2
La ₂ (TeO ₃) ₃	804.86	342	7	2
Ce ₂ (TeO ₃) ₃	807.28	351.8	12	4
Pr ₂ (TeO ₃) ₃	808.86	356.9	15	4
Nd ₂ (TeO ₃) ₃	815.52	354.5	13	4
Sm ₂ (TeO ₃) ₃	827.76	354.5	12	3
Eu ₂ (TeO ₃) ₃	830.98	353.1	11	3
Gd ₂ (TeO ₃) ₃	841.54	358.8	13	4
Tb ₂ (TeO ₃) ₃	844.9	361.6	15	4
Dy ₂ (TeO ₃) ₃	852.04	360.2	14	4
Ho ₂ (TeO ₃) ₃	856.9	363.4	15	4
Er ₂ (TeO ₃) ₃	861.56	361.9	14	4
Tm ₂ (TeO ₃) ₃	864.9	356.6	12	3
Yb ₂ (TeO ₃) ₃	873.12	356.6	11	3

На фиг. 16 е дадена получената графична зависимост на изчислените стойности на стандартната ентропия ΔS_{298}^0 от молекулните маси на синтезираните телурити на рядкоземни елементи. Вижда се, че тази зависимост е твърде сложна поради влиянието на структурата на веществото и характера на връзките между градивните частици.

На фигура 17 е дадена графика на зависимостта на стандартното отклонение σ от изчислените стойности на стандартната ентропия.



Фиг. 16. Зависимост на стандартните стойности на ентропията ΔS_{298}^0 от молекулните маси на телурити на редкоземни елементи от таблица 20



Фиг. 17. Зависимост на стандартното отклонение σ от изчислените стойности на стандартната ентропия ΔS_{298}^0 на телурити на редкоземни елементи

Стандартната ентропията на веществата е функция от техните молекулни (атомни) маси. От фиг. 8 се вижда, че тази зависимост е почти праволинейна за първите три съединения, а за телуритите на лантаноидите 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.

От фиг. 17 се вижда, че относителната процентна грешка е малка, което показва точността на изчислението.

6.2. Интерполационен метод на Нютон за изчисляване стандартни ентропии

За изчисляване на стандартните стойности на ентропията на изследваните телурити на лантаноидите чрез техните молекулни маси, са използвани интерполационните формули на Нютон за неравностоящи стойности на аргумента от изчислителните математични методи на анализ, приложен при анализ и прогноза на стандартната ентропия на образуване.

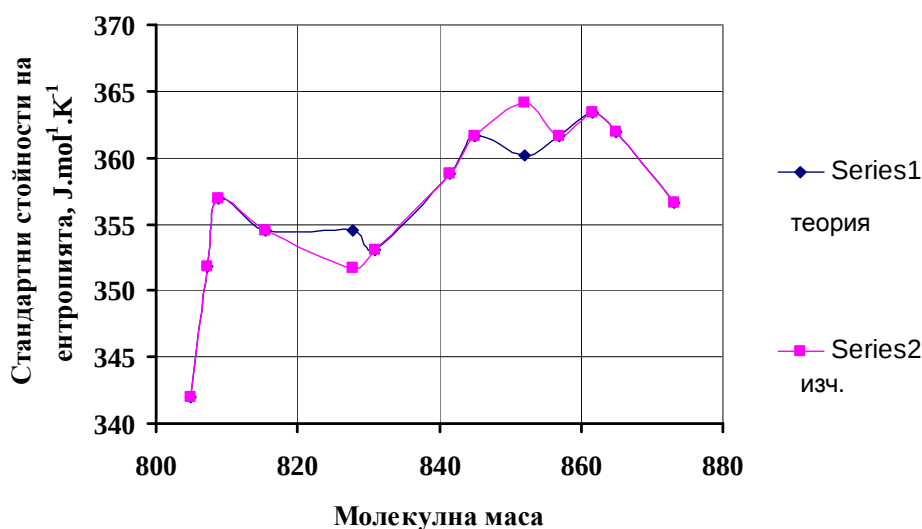
Интерполационният полином на Нютон е построен за 11 ъгли на интерполация, при които стойността на полинома съвпада със средно-аритметичните стойности на стандартната ентропия $\Delta \bar{S}_{298}^0$.

Таблица 21. Средно-аритметични стойности на $\Delta \bar{S}_{298}^0$ и ΔS_{298}^0 с полинома на Нютон

Съединение	М	$\Delta \bar{S}_{298}^0$	ΔS_{298}^0
La ₂ (TeO ₃) ₃	804,86	342	342
Ce ₂ (TeO ₃) ₃	807,28	351,8	351,8
Pr ₂ (TeO ₃) ₃	808,86	356,9	356,9
Nd ₂ (TeO ₃) ₃	815,52	354,5	354,5
Sm₂(TeO₃)₃	827,76	354,5	351,7
Eu ₂ (TeO ₃) ₃	830,98	353,1	353,1
Gd ₂ (TeO ₃) ₃	841,54	358,8	358,8
Tb ₂ (TeO ₃) ₃	844,9	361,6	361,6
Dy₂(TeO₃)₃	852,04	360,2	364,2
Ho ₂ (TeO ₃) ₃	856,9	361,6	361,6
Er ₂ (TeO ₃) ₃	861,56	363,4	363,4
Tm ₂ (TeO ₃) ₃	864,9	361,9	361,9
Yb ₂ (TeO ₃) ₃	873,12	356,6	356,6

За избраните ъгли на интерполация пресметнатите с полинома стандартни ентропии съвпадат със средно-аритметичните стойности по четирите методи, както трябва и да бъде. За съединения извън ъглите на интерполация ($\text{Sm}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{Dy}_2(\text{TeO}_3)_3$) са пресметнати ентропиите по интерполационния метод на Нютон. Вижда се, че има добро съвпадение със съответните средно-аритметични стойности за тези вещества.

На фиг. 18 са сравнени графически стандартните ентропии $\Delta \bar{S}_{298}^0$ (средно-аритметичните стойности по четирите методи) и пресметнатите стойности на стандартните ентропии с полинома на Нютон ΔS_{298}^0 .



Фиг. 18. Графично сравняване на $\Delta \bar{S}_{298}^0$ и ΔS_{298}^0 с полинома на Нютон

Интерполационният полином на Нютон от изчислителните методи на анализ позволява да се прави прогноза за еднотипни съединения, за които липсват данни в литературата. По такъв начин е намерена стандартната ентропия на $\text{Pm}_2(\text{TeO}_3)_3$: $346.66 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

7. Произведение на разтворимост на малко разтворими телурити

7.1. Експериметално определяне на произведението на разтворимост

В литературата е известно, че телуритите на скандия, итрия и лантана са малко разтворими съединения и не са известни техните произведения на разтворимост, имащи важно значение за теорията и практиката. Предлагаме полуемпиричен метод за определяне на разтворимостта S и произведението на разтворимост K°_s на малко разтворимите телурити: $\text{Sc}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$.

В наситения разтвор на изследваните телурити съществува равновесието:



Разтворимостта на утайки с ниско произведение на разтворимост, каквито са $Sc_2(TeO_3)_3$, $Y_2(TeO_3)_3$ и $La_2(TeO_3)_3$, може да бъде надеждно определена в кисела среда, при което стойностите на степента на дисоциация са достатъчно високи.

Като се има предвид уравнение (8), за произведението на разтворимост се получава изразът:

$$K_s^o = [Me^{3+}]^2 \cdot [TeO_3^{2-}]^3 \cdot (f_{Me^{3+}})^2 \cdot (f_{TeO_3^{2-}})^3, \quad (9)$$

където: f е коефициент на активност, а $[Me^{3+}]$ и $[TeO_3^{2-}]$ са концентрациите на катиона и аниона на разглежданите съединения в разтвора.

Концентрацията на $[TeO_3^{2-}]^3$ може да се изрази стехиометрично от концентрацията на $[Me^{3+}]$:

$$[TeO_3^{2-}] = 1,5[Me^{3+}], \quad (10)$$

За изчисляване на йонната сила на разтворите μ е използвано уравнението на Дебай-Хюкел:

$$\mu = 0,5 \sum Z_i^2 \cdot C_i, \quad (11)$$

където: Z_i е заряда на всеки йон от разтвора; C_i е концентрацията на всеки йон от разтвора в $mol.dm^{-3}$.

Коефициентите на активност се изчисляват по разширеното уравнение на Дебай-Хюкел:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{0.512 \cdot Z_A \cdot Z_B \cdot \sqrt{\mu}}{(1 + 0.328 \cdot a \cdot \sqrt{\mu})}, \quad (12)$$

където: Z_A , Z_B - зарядите на металния и телуритния йон; a - емпиричен параметър, за който в първо приближение може да се приеме, че отчита размерите на солватирания йон в ангстрьоми.

В аналитичната практика коефициентите α отчитат възможността за протичане на странични реакции, а величината от която се изчислява разтворимостта условно се нарича произведение на разтворимост, K_s^{01} и се дава с изразът:

$$K_s^{01} = K_s^o \cdot \alpha_{Me^{3+}}^2 \cdot \alpha_{TeO_3^{2-}}^3 \cdot (H_3O)^+. \quad (13)$$

α - коефициентът на металния йон се приема за единица, защото между металните йони и аниона на избраните разтворители (HCl и $HClO_4$) на практика не се образуват комплекси.

α -коефициентът на телуритния йон отчита само протонирането му, който може да се разглежда като спрегната основа на слабата телуристка киселина със степенни константи на киселинност: ($K_{a1}=2.10^{-8}$ и $K_{a2} = 3.10^{-3}$).

$$\alpha_{TeO_3^{2-} \cdot (H_3O)^+} = 1 + \frac{\alpha_{(H_3O)^+}}{K_{a2}} + \frac{\alpha_{(H_3O)^+}^2}{K_{a2} \cdot K_{a1}}. \quad (14)$$

Въз основа на уравнения (8-14) за произведението на разтворимост на малко разтворими телурити от типа $\text{Me}_2(\text{TeO}_3)_3$ е изведен следния израз:

$$K_s^0 = \frac{27}{8} \cdot \frac{[\text{Me}^{3+}]^5 \cdot f_{\text{Me}^{3+}}^2 \cdot f_{\text{TeO}_3^{2-}}^3}{\alpha_{\text{Me}^{3+}}^2 \cdot \alpha_{\text{TeO}_3^{2-}}^3} \quad (15)$$

Молната разтворимост S на $\text{Me}_2(\text{TeO}_3)_3$ в кисела среда се определя от уравнението:

$$S = \frac{\sqrt{K_s^0 \cdot \alpha_A}}{f_{\pm}} \quad (16)$$

За определяне на ниски концентрации от приготвените наситени разтвори от $\text{Sc}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$ в разредени солна и перхлорна киселини са подходящи спектрофотометричните методи. За цветни реагенти се препоръчват арсеназо III, а за определяне на скандия и ксиленолоранж. Тези реагенти в кисела среда образуват устойчиви комплекси с изследваните метали в съотношение $\text{Me}:\text{Re} = 1:1$.

Получените средни стойности за K_s^0 на отделните телурити, както и данните, по които те са изчислени, са представени в таблица 22.

Таблица 22. Произведение на разтворимост на малко разтворими телурити и данни за изчисляването им

Съединение	Киселини	pH	$C_{\text{Me}^{3+}}$ [mol.dm ⁻³]	$f_{\text{Me}^{3+}}$	$f_{\text{TeO}_3^{2-}}$	K_s^0 [(mol.dm ⁻³) ⁵]
$\text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$	HCl	2.05	$2.6 \cdot 10^{-4}$	0.40	0.61	$2.59 \cdot 10^{-38}$
	HClO ₄	1.50	$1.4 \cdot 10^{-3}$	0.25	0.46	$1.69 \cdot 10^{-38}$
$\text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$	HCl	2.10	$5.1 \cdot 10^{-5}$	0.45	0.73	$2.88 \cdot 10^{-41}$
	HClO ₄	1.84	$9.2 \cdot 10^{-5}$	0.39	0.62	$1.16 \cdot 10^{-41}$
$\text{Sc}_2(\text{TeO}_3)_3$	HCl	1.89	$9.2 \cdot 10^{-4}$	0.39	0.62	$3.90 \cdot 10^{-41}$
	HClO ₄	1.54	$2.4 \cdot 10^{-4}$	0.30	0.52	$9.45 \cdot 10^{-42}$

На таблици 23 и 24 е представена статистическата обработка на данните по изчисляване на произведението на разтворимост K_s^0 в разредени перхлорна и солна киселини и разтворимостта S на металните телурити в чиста вода.

Таблица 23. Разтворимост и произведение на разтворимост на телурити в разредена перхлорна киселина

Съединение	K_s^0 [(mol.dm ⁻³) ⁵]	Брой измервания	Стандартно отклонение S_x	Доверителен интервал $K_s^0 \pm \frac{t}{\sqrt{n}} S_x$	S [mol.dm ⁻³]
La ₂ (TeO ₃) ₃	1.69.10 ⁻³⁸	11	0.157	(1.69±0.11).10 ⁻³⁸	1.09.10 ⁻⁸
Y ₂ (TeO ₃) ₃	1.16.10 ⁻⁴¹	6	0.086	(1.16±0.09).10 ⁻⁴¹	2.55.10 ⁻⁹
Sc ₂ (TeO ₃) ₃	9.45.10 ⁻⁴²	7	0.804	(9.45±0.74).10 ⁻⁴²	2.45.10 ⁻⁹

Таблица 24. Разтворимост и произведение на разтворимост на телурити в разредена солна киселина

Съединение	K_s^0 [(mol.dm ⁻³) ⁵]	Брой измервания	Стандартно отклонение S_x	Доверителен интервал $K_s^0 \pm \frac{t}{\sqrt{n}} S_x$	S [mol.dm ⁻³]
La ₂ (TeO ₃) ₃	2.59.10 ⁻³⁸	6	0.181	(2.59±0.09).10 ⁻³⁸	1.18.10 ⁻⁸
Y ₂ (TeO ₃) ₃	2.88.10 ⁻⁴¹	8	0.020	(2.88±0.16).10 ⁻⁴¹	3.06.10 ⁻⁹
Sc ₂ (TeO ₃) ₃	3.90.10 ⁻⁴¹	8	0.321	(3.9±0.27).10 ⁻⁴¹	3.25.10 ⁻⁹
	4.43.10 ⁻⁴¹	8	0.357	(4.43±0.3).10 ⁻⁴¹	3.33.10 ⁻⁹

От таблици 22, 23 и 24 се вижда, че произведението на разтворимост и разтворимостта на La₂(TeO₃)₃, както в солна така и в перхлорна киселина, са по-високи от произведението на разтворимост и разтворимостта на Sc₂(TeO₃)₃, Y₂(TeO₃)₃.

Произведението на разтворимост и разтворимостта на телуритите на итрия и скандия имат близки стойности.

Стойностите на изчислените произведения на разтворимост на Sc₂(TeO₃)₃ в солнокисела среда, въз основа концентрацията на металните йони с ксиленолоранж и арсеназо III, са близки.

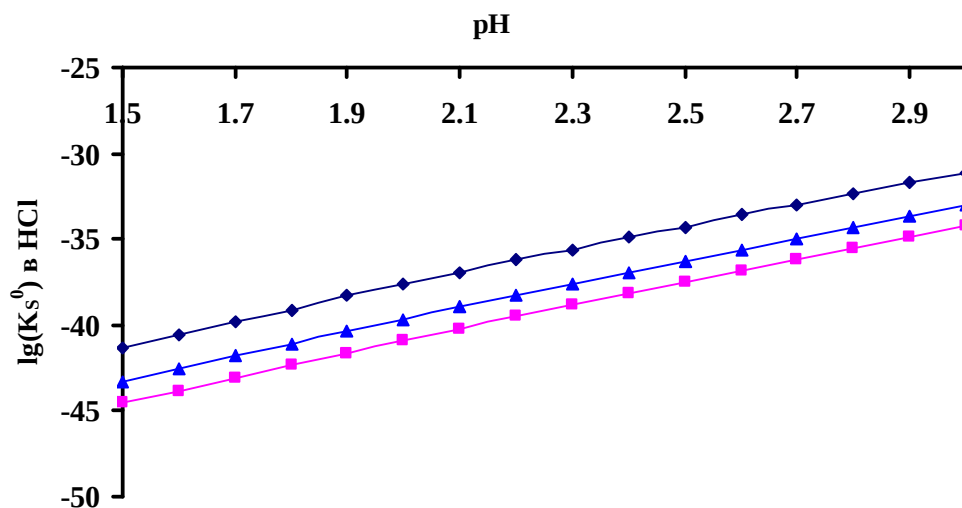
По предложената от нас методика, могат да бъдат определени концентрациите на металните йони и изчислени произведенията на разтворимост и на останалите малко разтворими телурити, за които също липсват данни в литературата.

7.2. Зависимост на киселинността на разтвора от произведението на разтворимост и разтворимостта на телурити в солна и перхлорна киселини

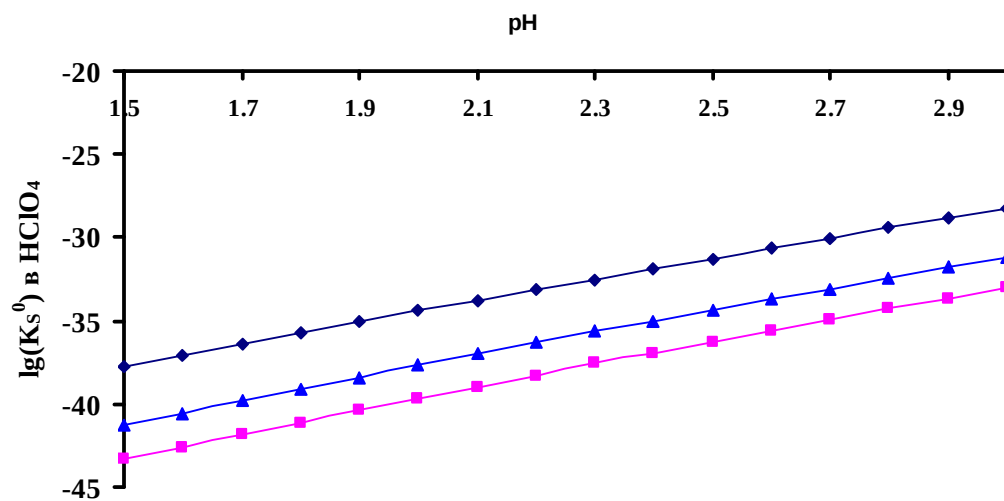
По описаната по-горе методика са изчислени произведението на разтворимост и разтворимостта в солна и перхлорна киселини на $\text{Sc}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$ в зависимост от киселинността на разтвора (при рН от 1.5 до 3).

Получените резултати са представени на фигури 19, 20, 21 и 22, от които се вижда, че при нарастване на рН на разтвора, нараства както произведението на разтворимост, така и тяхната разтворимост поотделно за всеки от изследваните телурити ($\text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{Sc}_2(\text{TeO}_3)_3$).

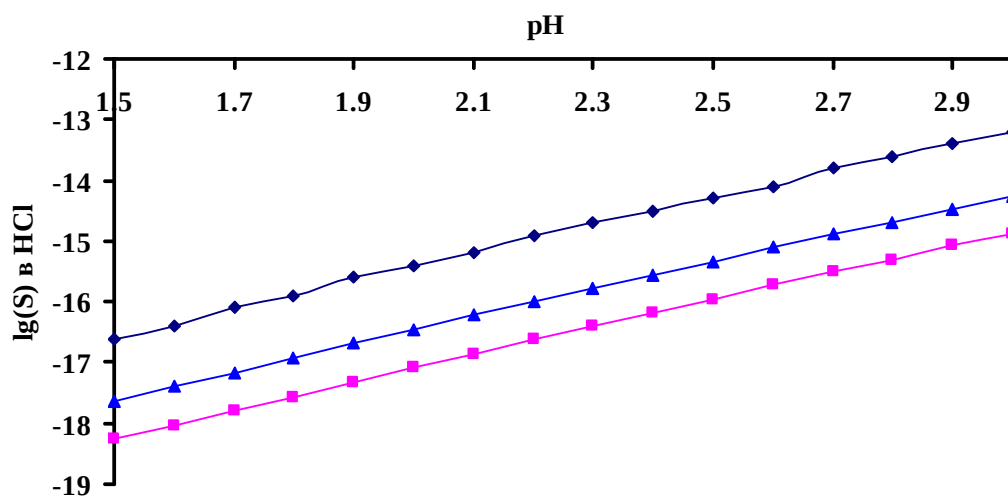
Зависимостите на произведението на разтворимост и разтворимостта от рН на разтвора за изследваните съединения е почти праволинейна с еднакъв ъглов наклон, което показва, че нарастват равномерно.



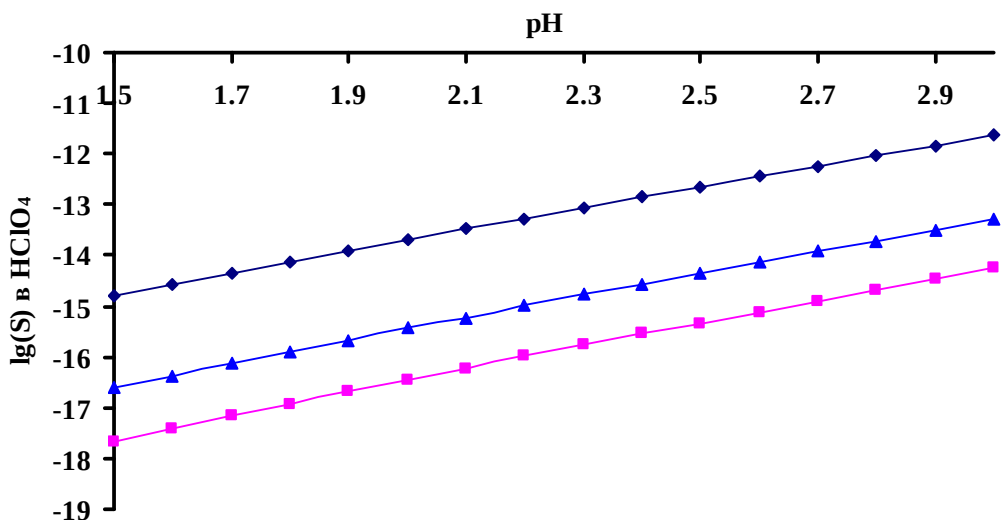
Фиг. 19. Сравнение на произведението на разтворимост $\lg(K_s^0)$ на $\blacklozenge \text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\blacksquare \text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\blacktriangle \text{Sc}_2(\text{TeO}_3)_3$ в солна киселина при различно рН на разтвора



Фиг. 20. Сравнение на произведението на разтворимост $\lg(K_s^0)$ на $\blacklozenge$ $\text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\blacksquare$ $\text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\blacktriangle$ $\text{Sc}_2(\text{TeO}_3)_3$ в перхлорна киселина при различно рН на разтвора



Фиг. 21. Сравнение на разтворимостта $\lg(S)$ на $\blacklozenge$ $\text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\blacksquare$ $\text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\blacktriangle$ $\text{Sc}_2(\text{TeO}_3)_3$ в солна киселина при различно рН на разтвора



Фиг. 22. Сравнение на разтворимостта $\lg(S)$ на $\blacklozenge \text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\blacksquare \text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\blacktriangle \text{Sc}_2(\text{TeO}_3)_3$ в перхлорна киселина при различно pH на разтвора

Сравнението между стойностите за произведението на разтворимост и разтворимостта на $\text{Sc}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$, при едно и също pH на киселия разтвор, показва че те са по-високи, когато се използва перхлорна киселина (фиг. 19-22).

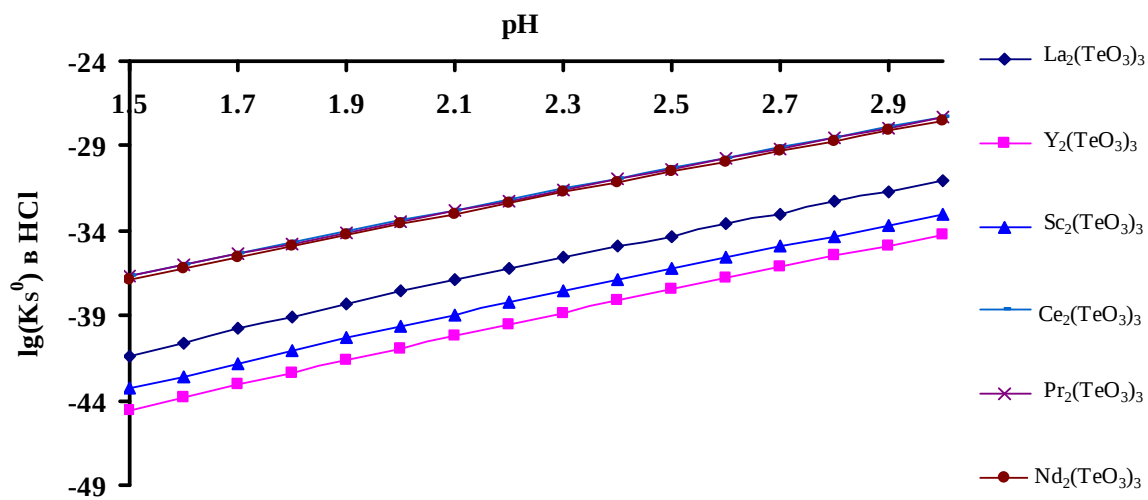
Както в солна киселина, така и в перхлорна киселина, по-висока стойност на произведението на разтворимост и разтворимостта има $\text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$ следван от $\text{Sc}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$.

Това още по-добре се вижда на фигури 23 и 24, където е дадено сравнението на изчисленото произведение на разтворимост и разтворимостта на някои телурити на лантаноиди на (Ce, Pr и Nd).

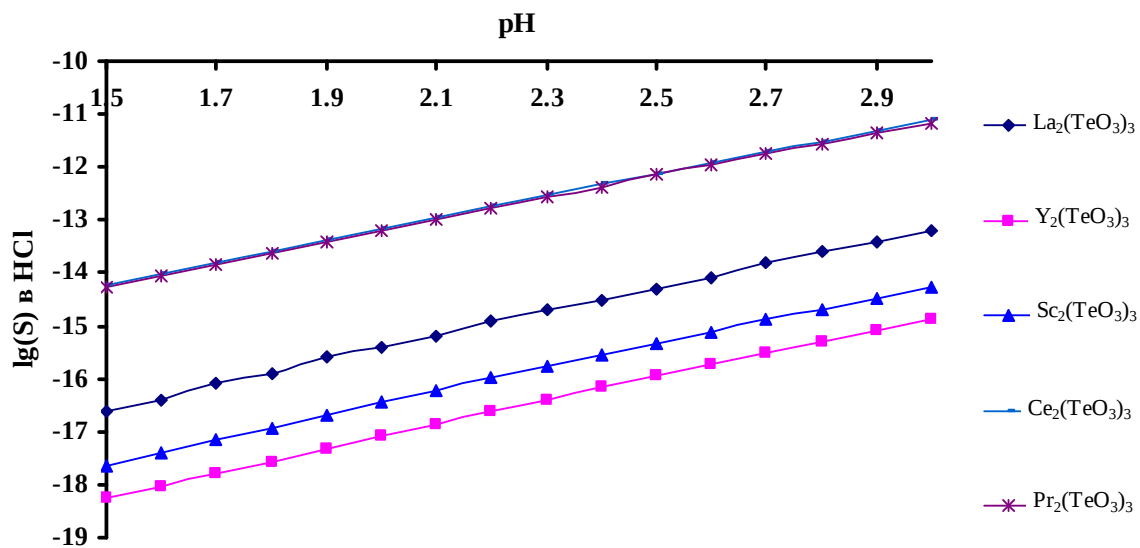
От фигури 23 и 24 се вижда, че стойностите за произведението на разтворимост и разтворимостта на $\text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$ стоят по-близо до тези на лантаноидите, в сравнение с тези на $\text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{Sc}_2(\text{TeO}_3)_3$. Близките стойности показват, че те са аналози на III^{B} – група на периодичната система.

Произведението на разтворимост и разтворимостта на $\text{Ce}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\text{Pr}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{Nd}_2(\text{TeO}_3)_3$ почти съвпадат в една линия. Това се дължи на факта, че са от една група, групата на церия.

Произведението на разтворимост е важна величина при изучаване на термодинамичните характеристики на телуритите на редкоземни елементи.



Фиг. 23. Сравнение на произведението на разтворимост $\lg(K_s^0)$ на $\text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\text{Sc}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{Ce}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\text{Pr}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\text{Nd}_2(\text{TeO}_3)_3$ в солна киселина при различно рН на разтвора



Фиг. 24. Сравнение на разтворимостта $\lg(S)$ на $\text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{Sc}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\text{Ce}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{Pr}_2(\text{TeO}_3)_3$ в солна киселина при различно рН на разтвора

ИЗВОДИ

1. Синтезирани са телурити на рядкоземни елементи от типа $\text{Ln}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, където Ln е Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, чрез вакуумен ампулен синтез. Предложението от нас метод позволява получаването на сравнително чисти фази телурити.
2. Изследван е съставът на синтезираните телурити на рядкоземни елементи, чрез химичен и рентгеноструктурен анализ. Резултатите от химичния анализ са съпоставени с теоретично изчислените количества, при което се наблюдава добро съвпадение.
3. Определени са кристалографските параметри на изследваните телурити. От получените рентгенометрични данни са изчислени сингонията, пространствената група и параметрите на елементарната клетка. Изследваните от нас телурити притежават моноклинна сингония.
4. Определени са температурите на топене, енталпиите и ентропиите на фазови преходи на телуритите, чрез термичен анализ. Температурите на топене в сравнение с поредния номер на лантаноида се изменят постепенно в граници от 1123 K до 1283 K за $\text{Ln}_2(\text{TeO}_3)_3$ и от 1198 K до 1213 K за $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$.
5. Експериментално са определени специфичните моларни топлинни капацитети на някои от синтезираните телурити и за първи път е направена прогноза за неизследвани съединения, чрез интерполационен метод и регресионен анализ. Използвайки връзката между стандартната ентропия и топлинните капацитети са определени температурните зависимости на термодинамичните функции.
6. За първи път са определени стандартните енталпии на образуване на някои синтезирани телурити, чрез експеримент и са съпоставени с изчислителни математични методи за анализ и прогноза.
7. Получените резултати за ΔH_{298}^0 са в добро съответствие с резултатите от проведените изследвания на някои телурити от авторите, които цитират нашата работа.

8. Изчислена е стандартната енталпия по три метода и е сравнена с експериментално определената. Направена е преценка на точността, която показва, че направения от нас експеримент е точен, прецизен и дава надеждна оценка за пълнотата на протичане на химичните реакции.
9. За първи път са определени стандартните ентропии, чрез изчислителни математични методи за анализ и прогноза на еднотипни съединения, за които липсват данни в литературата. Направена е преценка на точността. Относителната процентна грешка е малка, което показва точността на изчислението.
10. За първи път е определено произведението на разтворимост на малко разтворими телурити $\text{Sc}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\text{Y}_2(\text{TeO}_3)_3$, $\text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$ и е описана предложена от нас методика, която може да бъде използвана и за други съединения. Изследвана е зависимостта на киселинността на разтвора от произведението на разтворимост.

НАУЧНИ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Синтезирани са чрез вакуумен ампулен синтез и са охарактеризирани чрез химичен и рентгеноструктурен анализ сравнително чисти фази телурити на редкоземни елементи от типа $\text{Ln}_2(\text{TeO}_3)_3$ и $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. Това е перспективно направление в научните изследвания.
2. Експериментално са определени специфични моларни топлинни капацитети на някои от синтезираните телурити и е направена прогноза на неизследвани съединения за първи път чрез интерполационен метод и регресионен анализ.
3. За първи път са определени стандартните енталпии на образуване, чрез експеримент и са съпоставени с изчислителни математични методи за анализ и прогноза.
4. За първи път са определени стандартните ентропии, чрез изчислителни математични методи за анализ и прогноза. Особено значение придобива ентропията като критерий за устойчивост на фазите с определена степен на безпорядък, например за търсене на нови полупроводници за нуждите на електронната промишленост.

5. Използвайки връзката между стандартната ентропия и топлинните капацитети са определени температурните зависимости на термодинамичните функции.
6. Термодинамичните характеристики на изследваните съединения могат да се използват при разработване на промишлени технологии за синтез на съединения на редкоземни елементи и получаване на продукти на тяхна основа с предварително зададени свойства.
7. Определени са произведенията на разтворимост на някои малко разтворими телурити и е създадената полуемпирична методика, която може да бъде използвана и за други съединения.
8. Изследванията на телурити на редкоземни елементи може да се използва за попълване с информация на важен раздел от неорганичната химия, какъвто е химията на телура.

НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ ВКЛЮЧЕНИ В ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

A. НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ

I. НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ В СПИСАНИЯ

1. Gospodinov, G., G. Baikusheva-Dimitrova, **Enthalpies of formation of the tellurites of the rare earths Gd, Tb, Dy, Tm, and Yb**, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.61, 2000, p. 885-888.
2. Gospodinov, G., G. Baikusheva-Dimitrova, **Determination of standard enthalpies of formation of the tellurites of the rare earths Y, La, Ce and Pr by DSC method**, J. of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 68, 2002, p. 103-107.
3. Господинов, Г., Г. Байкушева-Димитрова, А. Попов, Хр. Узов, **Определяне на кристалографските параметри на телуритите на редкоземните елементи**, Annual of the higher institute of Chemical Technology, Bourgas, Vol. XXVII, 1992, с. 49 - 54.
4. Gospodinov, G., S. Stamov, G. Baikusheva-Dimitrova, **Solubility product of III B Group metal tellurites**, Bulgarian Chemistry and Industry, Vol. 70, Issue 3, 1999, p. 91 - 93.
5. Baikusheva – Dimitrova, G., G. Vissokov, **The Newton interpolation formulas for determination of the standard enthalpies of formation of rare-earth tellurites**, J. Oxydation Communications, Vol. 33, Issue 2, 2010, p. 239 - 246.
6. Atanasova, L., G. Baikusheva – Dimitrova, G. Vissokov, **The effect of solution acidity on the solubility of $\text{La}_2(\text{TeO}_3)_3$** , J. Oxydation Communications, Vol. 34, Issue 1, 2011, p. 1 - 5.

II. НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ В СБОРНИЦИ

7. Gospodinov, G., S. Stamov, G. Baikusheva-Dimitrova, **Solubility product of the tellurites of the elements from the III B Group in the periodic table**, in Proc. 9th International Symposium “Ecology - 2000”, 8 - 10 June, Burgas, Bulgaria, 2000, p. 228 - 232.
8. Gospodinov, G., N. Ilieva, Z. Dimitrova, G. Baikusheva-Dimitrova, **Enthalpies and entropies of phase transition of tellurites of rare earth elements of the cerium group**, 3th Symposium TECHNOMAT'2001, Materials, Methods and Technology, September 3-5, Burgas, Bulgaria, 2001, p. 117 - 121.

9. Байкушева – Димитрова, Г., Г. Високов, **Изчисляване стандартните ентропии на телурити на редкоземни елементи**, в Сб. Международна научна конференция, Стара Загора, юни 4 – 5, 2009, с. 44 – 48.

10. Байкушева – Димитрова, Г., **Изследване състава на синтезираните телурити на редкоземни елементи**, в Сб. Международна научна конференция, юни 4–5, Стара Загора, 2009, с. 49 – 53.

Б. НАУЧНИ КОНФЕРЕНЦИИ

1. Господинов, Г., Г. Байкушева – Димитрова, **Определяне на стандартните топлини на образуване на телуритите на редкоземните елементи**, III Национална конференция по химия, СХБ, Пловдив, 1998, с. 90.

2. Gospodinov, G., S. Stamov, G. Baikusheva-Dimitrova, **Solubility product of the tellurites of the elements from the III B Group in the periodic table**, 9th International Symposium “Ecology - 2000”, 8 - 10 June, Burgas, Bulgaria, 2000, p. 228 - 232.

3. Gospodinov, G., N. Ilieva, Z. Dimitrova, G. Baikusheva-Dimitrova, **Enthalpies and entropies of phase transition of tellurites of rare earth elements of the cerium group**, 3th Symposium TECHNOMAT’2001, Materials, Methods and Technology, September 3-5, Burgas, Bulgaria, 2001, p. 117 - 121.

4. Господинов, Г., Г. Байкушева – Димитрова, **Термодинамични свойства на телурити на редкоземни елементи**, IV Национална конференция по химия, 100 години съюз на химиците, БАН, София, септември 27 – 29, 2001, с. 109.

5. Baikusheva – Dimitrova, G., G. Vissokov, **Methods for determination of the thermodynamic properties of tellurites with rare-earth elements**, 6th International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries, September 10 – 14, Sofia, Bulgaria, 2008, p. 146.

6. Baikusheva – Dimitrova, G., G. Vissokov, Z. Nikolaeva, **Determination of the standard enthalpies of formation of rare earth tellurites**, 2nd Symposium of Chemistry and Environment, Bar, Montenegro, September 16 – 19, 2009, p. 150.

7. Байкушева – Димитрова, Г., Г. Високов, **Изчисляване стандартните ентропии на телурити на редкоземни елементи**, Международна научна конференция, Стара Загора, юни 4 – 5, 2009, с. 44 – 48.

8. Байкушева – Димитрова, Г., **Изследване състава на синтезираните телурити на редкоземни елементи**, Международна научна конференция, юни 4–5, Стара Загора, 2009, с. 49 – 53.

В. ЗАБЕЛЯЗАНИ ЦИТАТИ

- Gospodinov, G., G. Baikusheva-Dimitrova, **Determination of standard enthalpies of formation of the tellurites of the rare earths Y, La, Ce and Pr by DSC method**, J. of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 68, 2002, p. 103-107.

Цитирана от:

1. Ali, M., S. Bharadwaj, S. Kumar, D. Das, **Standard enthalpy of formation of $\text{La}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ and $\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$** , Journal of Nuclear Materials, Vol 347, Issue 1 - 2, 1 December 2005, p. 69-72.
2. Ali (Basu), M., S. Bharadwaj, D. Das, **Enthalpy measurements of $\text{La}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ and $\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$** , Journal of Nuclear Materials, Vol 360, Issue 1-2, 13 September 2007, p. 99 - 103.
3. Meier, S., P. Hoss, T. Schleid, **$\text{Dy}_2\text{Te}_3\text{O}_9$: The first representative of lanthanoid (III) – oxotellurates (IV) with the composition $\text{Me}_2\text{Te}_3\text{O}_9$** , Zeitschrift fur Allgemeine Chemie, Vol. 635, 2009, Issue 4 – 5, p. 768 – 775.
4. Hoss, P., **Synthese und Kristallstrukturen neuer Oxotellurate der Seltenerdmetalle sowie Untersuchungen zu den Lumineszenzeigenschaften europium (III) – dotierter Yttrium – Vertreter**, Institute fur Anorganische Chemie der Universitat Stuttgart, 2009.

- Gospodinov, G., G. Baikusheva-Dimitrova, **Enthalpies of formation of the tellurites of the rare earths Gd, Tb, Dy, Tm, and Yb**, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.61, 2000, p. 885-888.

Цитирана от:

5. Meier, S., P. Hoss, T. Schleid, **$\text{Dy}_2\text{Te}_3\text{O}_9$: The first representative of lanthanoid (III) – oxotellurates (IV) with the composition $\text{Me}_2\text{Te}_3\text{O}_9$** , Zeitschrift fur Allgemeine Chemie, Vol. 635, 2009, Issue 4 – 5, p. 768 – 775.
6. Hoss, P., **Synthese und Kristallstrukturen neuer Oxotellurate der Seltenerdmetalle sowie Untersuchungen zu den Lumineszenzeigenschaften europium (III) – dotierter Yttrium – Vertreter**, Institute fur Anorganische Chemie der Universitat Stuttgart, 2009.