

**РП-81**  
**ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ КАРБОКСИЛАТОВ**  
**РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

**Поляченко О.Г.<sup>а</sup>, Поляченко Л.Д.<sup>б</sup>, Иорбалиди А.А.<sup>а</sup>, Войтенко С.И.<sup>а</sup>,  
 Пахоменко А.Н.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Могилевский государственный университет продовольствия,  
 212027, пр. Шмидта, 3, Могилев, Республика Беларусь*

<sup>б</sup>*Могилевский государственный университет им. А.А. Кулешова,  
 212022, ул. Космонавтов, 1, Могилев, Республика Беларусь*

*E-mail: polyachenok@mogilev.by*

Термодинамические свойства кристаллических карбоксилатов редкоземельных элементов (РЗЭ), практически не изучены – почти полностью отсутствуют данные об их энтальпии образования и стандартной энтропии<sup>1</sup>. Между тем многие карбоксилаты, в частности, формиаты и оксалаты РЗЭ, получили широкое применение в химии и химической технологии. Поэтому весьма желательно получить хотя бы предварительную термодинамическую информацию об их химическом поведении в условиях различных химических реакций, температур и давлений.

Ниже представлены результаты расчета  $\Delta_f H^0_{298}(cr)$  формиата (Ft) и оксалата (Ox) одного из РЗЭ – неодама, основанные на имеющейся величине для его ацетата (Ac):  $\Delta_f H^0_{298} Nd(CH_3COO)_3(cr) = -2114,6$  кДж/моль. Нами проанализированы все имеющиеся данные<sup>1</sup> для формиатов, оксалатов и ацетатов. Оказалось, что разности величин  $\Delta_f H^0_{298}$  формиатов и ацетатов  $\Delta(Ft - Ac)$ , оксалатов и ацетатов  $\Delta(Ox - Ac)$  для одно- и двухвалентных элементов близки к постоянным величинам, равным, соответственно,  $47 \pm 4$  и  $59 \pm 7$  кДж/экв. Есть основания предполагать, что эти разности будут близкими к указанным значениям и для трехвалентных элементов. Таким путем были получены величины стандартной энтальпии образования для формиата  $\Delta_f H^0_{298} Nd(HCOO)_3(cr) = -1974 \pm 20$  кДж/моль и для оксалата неодама  $\Delta_f H^0_{298} Nd_2(C_2O_4)_3(cr) = -3875 \pm 40$  кДж/моль. Указанные погрешности включают также оценку возможной неточности предположения о постоянстве использованных величин  $\Delta(Ft - Ac)$  и  $\Delta(Ox - Ac)$ .

Полученные величины  $\Delta_f H^0_{298}$  позволяют впервые рассчитать, например, термическое поведение формиата и оксалата неодама при их нагревании в инертной и в кислородсодержащей атмосфере. Энтропия этих реакций оценена на основании результатов расчетов для однотипных реакций с участием формиата Mg и оксалатов Pb и Ni (данные для энтропии формиатов и оксалатов металлов вообще крайне малочисленны<sup>1</sup>). Реакции термического разложения обоих карбоксилатов неодама оказываются сильно эндотермическими, поэтому при низких температурах они термодинамически устойчивы. Их разложение при давлении, близком к атмосферному, должно начинаться лишь выше 250–300<sup>0</sup>С, что вполне соответствует реально наблюдаемым значениям. В присутствии кислорода оба соединения становятся термодинамически неустойчивыми, а их термическое поведение на воздухе определяется кинетическими факторами и наличием катализаторов.

В докладе будут представлены оценки величин  $\Delta_f H^0_{298}$  формиатов и оксалатов других РЗЭ, для которых изложенный выше метод непригоден ввиду отсутствия данных для их ацетатов.

<sup>1</sup> *Термические константы веществ*: Справочник в 10 вып./под ред. В.П. Глушко и др. М.:1965–1982.