

Politechnika Wrocławska
Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich

PRACA DOKTORSKA

**Badania termodynamiki układów
chlorek litowca-chlorek lantanowca(III) metodą
wysokotemperaturowej spektrometrii mas**

Iwona Rutkowska

Promotor: dr hab. inż. Mirosław Miller

Wrocław 2001

Składam podziękowania:

Opiekunowi pracy - dr hab. inż. Mirosławowi Millerowi za naukę, ogromną pomoc i cenne porady udzielone mi w trakcie wykonywania tej pracy.

Dr inż. Janowi Kapale za współpracę, pomoc i czas poświęcony mi w trakcie wykonywania tej pracy.

Dr hab. inż. Szczepanowi Roszakowi za wykonanie obliczeń kwantowo-chemicznych.

Moim Rodzicom za wsparcie okazane mi podczas pisania tej pracy.

Mojemu Mężowi za wiarę we mnie i dobre słowo.

SPIS TREŚCI

WPROWADZENIE.....	5
1. PRZEGLĄD LITERATURY.....	6
1.1. Gazowe kompleksy halogenków metali	6
1.2. Dotychczasowe badania parowania układów $ACl-LnCl_3$	8
1.3. Doświadczalne i teoretyczne badania struktury gazowych cząsteczek kompleksów $ALnX_4(g)$	10
1.4. Badania właściwości termodynamicznych układów $ACl-LnCl_3$ w fazie skondensowanej.....	12
1.5. Optymalizacja danych termodynamicznych	16
2. CEL I ZAKRES PRACY	18
3. METODA BADAWCZA.....	20
3.1. Wysokotemperaturowa spektrometria mas	20
3.2. Zastosowanie wysokotemperaturowej spektrometrii mas do badań właściwości termodynamicznych fazy gazowej i skondensowanej	24
4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	28
4.1. Przygotowanie próbek	28
4.2. Aparatura badawcza i opis wykonania pomiarów parowania.....	34
5. WYNIKI BADAŃ.....	37
5.1. Interpretacja widm mas par układów $ACl-LnCl_3$	37
5.2. Obliczanie prężności cząstkowych składników fazy gazowej	52
5.3. Termodynamika fazy gazowej	59
5.3.1. Teoretyczne obliczenia struktur cząsteczek $ALnCl_4(g)$	59
5.3.2. Obliczenia entalpii dysocjacji cząsteczek kompleksów $ALnCl_4(g)$ według II zasady termodynamiki	65
5.3.3. Obliczenia entalpii dysocjacji cząsteczek kompleksów $ALnCl_4(g)$ według III zasady termodynamiki.....	70
5.3.4. Równowagi jonowo-cząsteczkowe w parach czystego $CeCl_3$ oraz układu $CsCl-CeCl_3$	75
5.4. Właściwości termodynamiczne faz skondensowanych.....	78
5.4.1. Skład fazowy próbek w trakcie pomiarów parowania	78

5.4.2. Obliczenia aktywności termodynamicznych składników układów CsCl-LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd, Dy}$).....	79
5.4.3. Obliczenie funkcji termodynamicznych tworzenia związków podwójnych $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ i $\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$	81
5.5. Optymalizacja diagramów fazowych układów CsCl-LnCl_3	85
5.5.1. Dane termodynamiczne układów CsCl-LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd}$) dostępne w literaturze	85
5.5.2. Opis analityczny faz.....	86
5.5.3. Przebieg procedury optymalizacji	87
5.5.4. Wyniki optymalizacji	89
6. OMÓWIENIE WYNIKÓW	94
6.1. Termodynamiczna trwałość cząsteczek $\text{ALnCl}_4(\text{g})$	94
6.2. Struktura i charakter wiązań chemicznych w cząsteczkach $\text{ALnCl}_4(\text{g})$	97
6.3. Reakcje jonowo-cząsteczkowe w parach czystego CeCl_3 i układu CsCl-CeCl_3	105
6.4. Cząstkowe prężności par składników a skład fazowy próbek układów CsCl-LnCl_3	108
6.5. Faza skondensowana.....	110
6.6. Zgodność funkcji termodynamicznych faz skondensowanych.....	113
7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	117
8. CHARAKTERYSTKA BŁĘDÓW METODY	119
8.1. Główne źródła błędów metody	119
8.2. Rachunek błędów.....	119
9. LITERATURA.....	122
DODATEK	128

WPROWADZENIE

Rozwój nowych technologii na przełomie XX i XXI wieku spowodował znaczne zainteresowanie materiałami odznaczającymi się specjalnymi właściwościami fizycznymi, chemicznymi, mechanicznymi i elektrycznymi. Coraz więcej z tych technologii wymaga stosowania wysokich i bardzo wysokich temperatur [1,2]. Wymienić tu można metalurgię wykorzystującą transport chemiczny (np. rozdział lantanowców i aktynowców), produkcję nowych energooszczędnych źródeł światła lub technologie stałotlenkowych ogniw chemicznych. Urządzenia pracujące w warunkach oddziaływania wysokich temperatur, w rozmaitych atmosferach, składające się z elementów pozostających ze sobą w bezpośrednim kontakcie, wymagają często stosowania materiałów o wyjątkowych właściwościach. Procesy korozji, dyfuzji i parowania, nieistotne w warunkach normalnych, stanowią często barierę w zastosowaniu konkretnej substancji do budowy urządzenia pracującego w wysokich temperaturach. Stąd bierze się coraz większe zainteresowanie właściwościami termodynamicznymi substancji chemicznych w wysokich i bardzo wysokich temperaturach rzędu 1000-2000 K. Pełen opis układu chemicznego w tych warunkach wymaga między innymi poznania składu fazy gazowej, zwykle zaniedbywanej w niższych temperaturach.

Chemia wysokich temperatur jest nauką o związkach, które często nie występują w warunkach normalnych. W wysokich temperaturach pierwiastki i związki chemiczne wchodzi ze sobą w reakcje tworząc w fazie gazowej nowe, obojętne lub obdarzone ładunkiem połączenia. Dzięki nowoczesnym metodom badawczym identyfikuje się coraz więcej takich cząsteczek i jonów. Najbardziej pomocnym narzędziem w tych badaniach jest wysokotemperaturowa spektrometria mas.

Szczególne miejsce wśród tzw. cząsteczek wysokotemperaturowych zajmują cząsteczki występujące w parach układów halogenków metali. Wynika to z wyjątkowej złożoności tych par i występowania w nich wielu nowych, dotąd nieznanych cząsteczek. Ich budowa, właściwości termodynamiczne, reaktywność z innymi związkami chemicznymi są interesujące zarówno dla zastosowań praktycznych jak również dla podstawowych badań w dziedzinie chemii związków nieorganicznych.

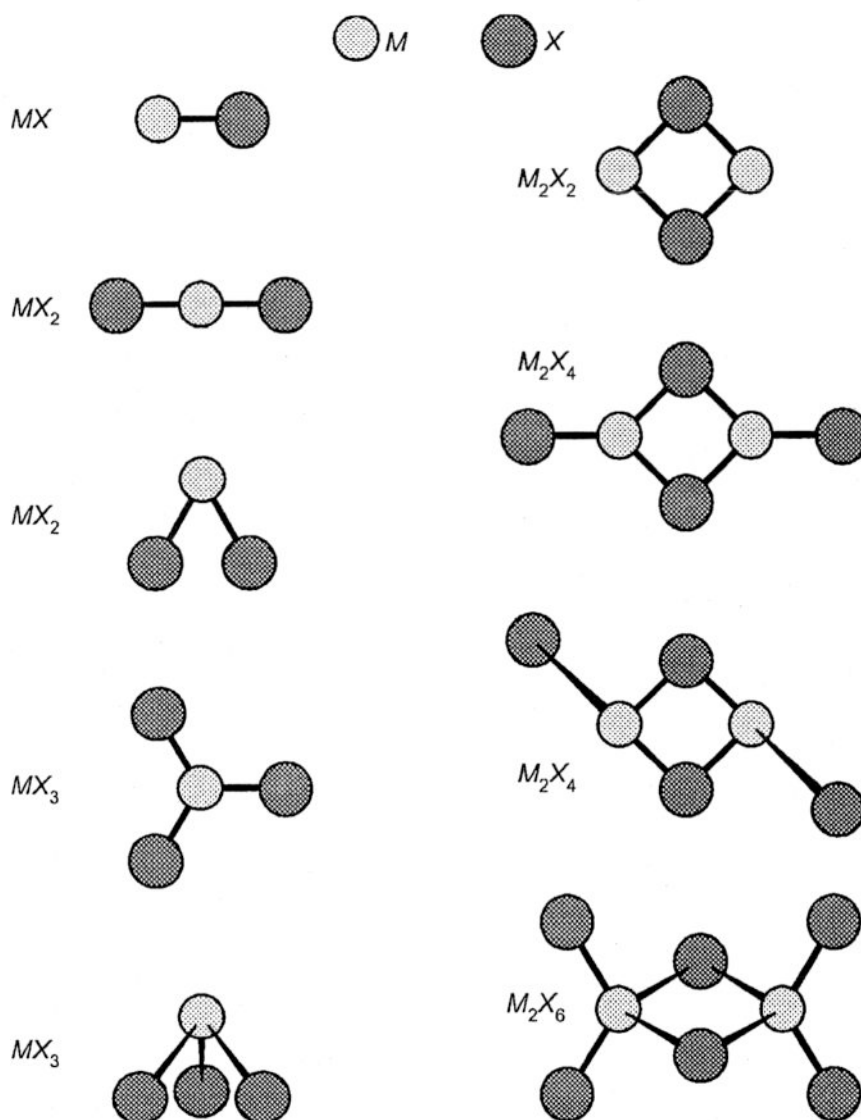
1. PRZEGLĄD LITERATURY

1.1. Gazowe kompleksy halogenków metali

Pary halogenków metali oraz ich układów były i są przedmiotem intensywnych badań wielu autorów różnymi metodami od ponad 50 lat [1]. Szczególnie dużo uwagi poświęcono badaniom halogenków litowców i ich układów z innymi halogenkami metali. Wiedzę na temat dotychczasowych badań termodynamicznych par prostych halogenków metali oraz ich układów złożonych dostarczają prace przeglądowe Schäfera [3,4], Hastiego [1], McPhaila i współpracowników [5], Novikova i współpracowników [6], Hilperta [7-9], Millera [10].

Intensywne badania termodynamiczne oraz strukturalne par halogenków metali z zastosowaniem spektrometrii mas [1,8], dyfrakcji elektronowej w gazach, spektroskopii ramanowskiej i spektroskopii w podczerwieni [11-13] pokazały, że ich skład może bardzo różnić się w zależności od ich chemicznych właściwości, temperatury i ciśnienia. W parach czystych halogenków metali występują głównie cząsteczki monomerów typu $MX_n(g)$ (M = atom metalu, X = fluorowec) oraz w mniejszych ilościach cząsteczki homokompleksów $(MX_n)_i(g)$ ($i = 2, 3, 4$). Spektroskopowe i teoretyczne [11,12] badania struktury monomerów i homokompleksów halogenków metali wykazały, że w zależności od wartościowości metalu mają one różne struktury. Na rysunku 1 przedstawiono możliwe struktury prostych cząsteczek: $MX(g)$, $MX_2(g)$, $MX_3(g)$ oraz ich dimerów.

Na podstawie analizy składu fazy gazowej złożonych układów halogenkowych $MX_n-M'X_m$ (M' = atom metalu innego niż M) stwierdzono, że w podwyższonych temperaturach pary halogenków metali nie tylko ulegają częściowej polimeryzacji ale również reagują z parami lub fazami skondensowanymi innych halogenków metali tworząc gazowe połączenia heterokompleksowe o składzie: $MM'X_{n+m}$, $M_2M'X_{2n+m}$, $(MM'X_{n+m})_2$ itp. [1]. Badania par złożonych układów halogenków metali metodą spektrometrii mas wykazały, że tworzenie się tego rodzaju kompleksów halogenkowych jest zjawiskiem powszechnym. Należy je zatem uwzględnić we wszelkiego rodzaju badaniach termodynamiki procesów z udziałem fazy gazowej tych związków.



Rysunek 1. Najbardziej reprezentatywne struktury geometryczne monomerów (MX_n) i dimerów (M_2X_{2n}) cząsteczek halogenków metali

Powstawanie gazowych kompleksów, złożonych z cząsteczek tego samego lub różnych składników jest możliwe dzięki jonowemu charakterowi wiązań chemicznych w halogenkach metali i ich zdolności do tworzenia wiązań mostkowych [3,13]. Ponieważ cząstkowe prężności kompleksów halogenkowych są często zbliżone, a nawet większe od prężności poszczególnych czystych składników układu, odgrywają one ważną rolę w procesach transportu chemicznego poprzez fazę gazową. Badania cząsteczek kompleksowych halogenków metali jest również bardzo interesujące z punktu widzenia chemii związków koordynacyjnych [9].

W latach siedemdziesiątych dwudziestego wieku, w ramach poszukiwań nowych i wydajniejszych źródeł energii rozpoczęto systematyczne badania parowania prostych oraz złożonych układów bromków i jodków metali. Układy te znalazły praktyczne zastosowanie w wysokociśnieniowych lampach halogenkowych jako składnik tzw. wypełnienia [7,9,14,15]. Wiele z tych prac prowadzono metodą wysokotemperaturowej spektrometrii mas [8]. Metodą tą badane były również niektóre podwójne układy fluorków [16] i chlorków metali [3,8].

1.2. Dotychczasowe badania parowania układów $ACl-LnCl_3$

Układy typu $ACl-LnCl_3$ (A = atom litowca, Ln = atom lantanowca), których badania parowania zostały dotychczas przeprowadzone przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1

Układy $ACl-LnCl_3$, dla których przeprowadzone zostały badania parowania

A	Ln													
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Li				[17]			[18] [19]		[20]					[21]
Na	[22]			[22]			[19]		[23]		[24]			
K	[25]	[26]	[26]	[26] [17] [27]					[24]		[28] [27]			
Cs				[29] [17]	[17]				[30]		[29]			[21]

Badania układów $ACl-LnCl_3$, stanowiących obiekt badań w prezentowanej pracy, prowadzone były w latach sześćdziesiątych XX wieku przez Novikova i Gavryuchenkova metodą punktu wrzenia i analizy kondensatu [18,20,21-23,25,26,28-30]. W cytowanych pracach określone zostały stałe równowagi, entalpie i entropie reakcji dysocjacji cząsteczek kompleksów $ALnCl_4(g)$ na gazowe monomery $ACl(g)$ i $LnCl_3(g)$ metodą według II zasady termodynamiki. W przypadku układów badanych

w pracach [23,29] dodatkowo stosowano metodę spektrometrii mas w celu identyfikacji gazowych cząsteczek obecnych w parach badanego układu. Austin i współpracownicy [17] określili prężności cząstkowe chlorku litowca w parach nad stopionymi układami: LiCl-NdCl_3 , KCl-NdCl_3 , CsCl-NdCl_3 i CsCl-SmCl_3 metodą pomiaru ciśnienia całkowitego. Autorzy określili ponadto jakościowy skład par tych układów metodą spektrometrii mas. Ciach i współpracownicy [19] (LiCl-GdCl_3 , NaCl-GdCl_3) oraz McPhail i współpracownicy [24] (NaCl-DyCl_3 , KCl-DyCl_3) zastosowali metodę wysokotemperaturowej spektrometrii mas w celu identyfikacji gazowych cząsteczek obecnych w parach układów podanych w nawiasach. Jedynym układem typu $A\text{Cl-LnCl}_3$, dla którego określono prężności cząstkowe wszystkich składników par oraz termodynamikę gazowego kompleksu $ALnCl_4(g)$ metodą wysokotemperaturowej spektrometrii mas jest układ KCl-NdCl_3 [27]. W cytowanej pracy opublikowano ponadto widmo mas i jakościowy skład par układu KCl-ErCl_3 , lecz nie przeprowadzono termodynamicznej interpretacji tych rezultatów. W pracy przeglądowej [31] Jiang i współpracownicy przedstawiają możliwość praktycznego wykorzystania cząsteczek $ALnCl_4(g)$ obecnych w parach układów $A\text{Cl-LnCl}_3$ w wysokotemperaturowych procesach ekstrakcji i rozdzielania lantanowców na drodze transportu chemicznego poprzez fazę gazową. W pracy tej przeprowadzono rozdzielanie Pr i Nd w układzie $\text{PrCl}_3\text{-NdCl}_3$ wykorzystując tworzenie się kompleksów $ALnCl_4(g)$ w obecności $A\text{Cl}(g)$ ($A = \text{Li-Cs}$). W obliczeniach wykorzystano dane termodynamiczne kompleksów $ANdCl_4(g)$ wyznaczone przez Novikova i Gavryuchenkova [23,26,29].

Charakterystyka kompleksów halogenkowych obejmuje znajomość funkcji termodynamicznych tworzenia (entalpie, entropie i entalpie swobodne) oraz ich budowy cząsteczkowej. W cytowanych wyżej pracach określono zazwyczaj entalpie i entropie reakcji dysocjacji lub tworzenia cząsteczek kompleksów według II zasady termodynamiki. Tak obliczone wartości entalpii bywają obarczone błędem między innymi wskutek znacznej fragmentacji cząsteczek obecnych w parach tych układów [32] oraz wskutek niewielkiego zakresu temperatur, w których rejestruje się obecność cząsteczek kompleksowych. Z tego powodu entalpie otrzymane metodą według II zasady należy porównywać, o ile to możliwe, z rezultatami otrzymanymi metodą według III zasady. Tymczasem w literaturze napotkano tylko dwie prace, w których przeprowadzono obliczenia entalpii reakcji z udziałem kompleksów halogenkowych drugą z

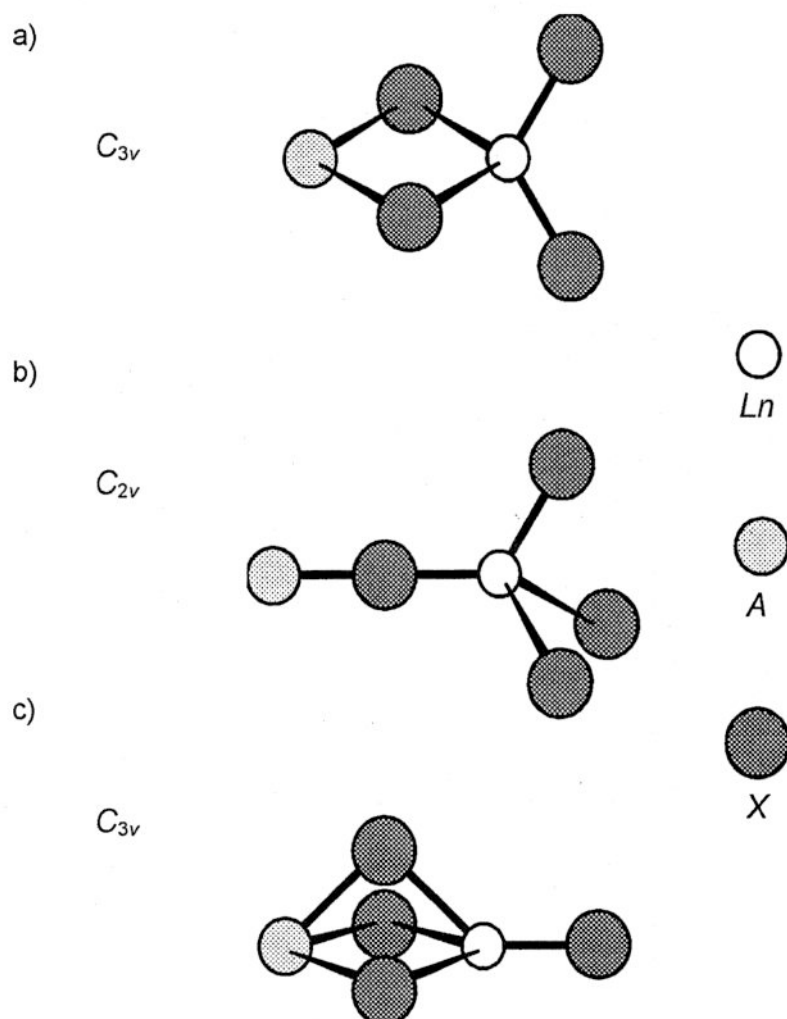
wymienionych metod [33,34]. Przyczyną tego jest brak znajomości wartości funkcji termodynamicznych ($GEF^0(T)$) cząsteczek kompleksów, niezbędnych do wykonania obliczeń według III zasady. Wartości brakujących funkcji termodynamicznych można obliczyć stosując równania termodynamiki statystycznej pod warunkiem znajomości struktury, częstości oscylacji oraz poziomów elektronowych odpowiednich cząsteczek. W wyżej cytowanych pracach [33,34] do obliczeń entalpii reakcji dysocjacji cząsteczek $\text{NaDyI}_4(\text{g})$ i $\text{CsHoI}_4(\text{g})$ [33] oraz $\text{NaHoI}_4(\text{g})$ [34] metodą według III zasady wykorzystano wartości $GEF^0(T)$ cząsteczek kompleksów obliczone na podstawie oszacowanych parametrów struktury i częstości oscylacji cząsteczek stosując przybliżenie sztywnego rotatora i oscylatora harmonicznego.

1.3. Doświadczalne i teoretyczne badania struktury gazowych cząsteczek kompleksów $ALnX_4(\text{g})$

Najlepiej dotychczas poznanymi cząsteczkami kompleksowymi typu $AMX_4(\text{g})$ są $ABX_4(\text{g})$ i $AAIX_4(\text{g})$. Metodą wysokotemperaturowej spektrometrii mas określone zostały ich termodynamiczne właściwości [4,35] zaś metodami spektroskopowymi określono ich struktury i częstości oscylacji [11,12]. Obliczenia struktur $ABX_4(\text{g})$ i $AAIX_4(\text{g})$ przeprowadzono również metodami teoretycznymi [np.36,37]. Jeśli chodzi o doświadczalne badania strukturalne cząsteczek typu $ALnX_4(\text{g})$ to w literaturze znaleziono tylko jedną pracę [38], w której zmierzono widma w podczerwieni cząsteczek $ANdCl_4(\text{g})$ ($A = \text{Li, Na, Cs}$) i $\text{LiDyBr}_4(\text{g})$ izolowanych w matrycy gazów szlachetnych. Na podstawie tych badań nie można było jednak jednoznacznie określić symetrii obserwowanych gazowych cząsteczek kompleksów. Przyjmuje się, że możliwe są trzy rozmaite struktury cząsteczek kompleksów $ALnX_4(\text{g})$ [1,13,35] przedstawione na rysunku 2.

Metody doświadczalne, które umożliwiają wyznaczenie struktur gazowych cząsteczek (dyfrakcja elektronowa w gazach, spektroskopia mikrofalowa) oraz częstości oscylacji (spektroskopia w podczerwieni i spektroskopia Ramana) [11,12,39] prawdopodobnie nie doprowadzą do jednoznacznych wniosków dotyczących struktur cząsteczek kompleksowych. Przyczyną tego są trudności techniczne wynikające z konieczności prowadzenia badań w wysokich i bardzo wysokich temperaturach oraz

złożony skład par układów $AX-LnX_3$. Poza cząsteczkami $ALnX_4(g)$ w parach tych układów obecne są bowiem zawsze monomery $AX(g)$ i $LnX_3(g)$, dimery $A_2X_2(g)$ oraz w mniejszych ilościach cząsteczki $Ln_2X_6(g)$ i $A_2LnX_5(g)$. Obecność tych cząsteczek utrudnia interpretację widm oscylacyjnych cząsteczek $ALnX_4(g)$ ze względu na silne wzajemne nakładanie się widm, szczególnie cząsteczek $AX(g)$, $LnX_3(g)$ i $A_2X_2(g)$. W tej sytuacji wykorzystanie metod teoretycznych stanowi istotne uzupełnienie doświadczalnych metod analizy strukturalnej i oscylacyjnej cząsteczek tego typu. Metody teoretyczne umożliwiają zoptymalizowanie parametrów cząsteczkowych i częstości oscylacji a w dalszej kolejności obliczenie niedostępnych funkcji termodynamicznych cząsteczek kompleksów [11] i przeprowadzenie obliczeń entalpii reakcji z ich udziałem metodą według III zasady.



Rysunek 2. Prawdopodobne struktury cząsteczek $ALnX_4(g)$

W ramach prezentowanej pracy przeprowadzono po raz pierwszy badania teoretyczne kompleksów typu $ALnCl_4(g)$. Rezultaty uzyskane dla $NaCeCl_4(g)$ [40] i $NaNdCl_4(g)$ [41] zostały opublikowane w cytowanych pracach. W roku 2000 ukazały się dwie dalsze prace innych autorów [42,43], w których przeprowadzono teoretyczne obliczenia struktury cząsteczek kompleksów $LiLnX_4(g)$ ($Ln = La, Ce, Dy, X = F, Cl, Br, I$).

1.4. Badania właściwości termodynamicznych układów $ACl-LnCl_3$ w fazie skondensowanej

W literaturze dostępnych jest szereg prac poświęconych badaniom właściwości faz skondensowanych w układach $ACl-LnCl_3$ różnymi metodami. Badania diagramów fazowych prowadzone były przez różnych autorów w latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku, głównie metodą krzywych ostygania [44,45,46 i prace w niej cytowane]. W latach siedemdziesiątych Blachnik i Selle zmierzili powtórnie lub po raz pierwszy diagramy fazowe kilku z tych układów metodą termicznej analizy różnicowej [47]. W ostatnich latach Seifert i współpracownicy przeprowadzili systematyczne badania diagramów fazowych układów $ACl-LnCl_3$ ($A = Na-Cs, Ln = La-Nd, Sm-Yb$) [48-61] metodą termicznej analizy różnicowej. Cytowane powyżej prace zawierają między innymi diagramy fazowe układów badanych w prezentowanej pracy: $NaCl-CeCl_3$ [44,49], $NaCl-NdCl_3$ [44,51], $CsCl-CeCl_3$ [44,46,49], $CsCl-PrCl_3$ [47,50], $CsCl-NdCl_3$ [44,45,51] i $CsCl-DyCl_3$ [47,56]. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że w badanych układach występują związki podwójne o stechiometrii: $A_3LnCl_6(s)$, $A_2LnCl_5(s)$, $ALn_2Cl_7(s)$, $A_3Ln_2Cl_9(s)$, $ALnCl_4(s)$ oraz $A_3Ln_5Cl_{18}(g)$. W Tabeli 2 przedstawiono związki podwójne występujące w fazie stałej układów $ACl-LnCl_3$.

Związki podwójne $A_3LnCl_6(s)$ w układach z $A = Cs, Rb$ oraz w większości układów z $A = K$ topią się kongruentnie. Związki $ALn_2Cl_7(s)$ we wszystkich układach $CsCl-LnCl_3$ i w niektórych układach $ACl-LnCl_3$, $A = K, Rb$ również topią się kongruentnie. Związki $A_2LnCl_5(s)$ w większości układów rozkładają się w fazie stałej przed topnieniem. Związki podwójne $A_3LnCl_6(s)$ występują najczęściej w dwóch odmianach: nisko(L)- i wysokotemperaturowej(H). Związki podwójne $A_2LnCl_5(s)$ są trwałe w temperaturze pokojowej zaś związki $A_3LnCl_6(s)$ i $ALn_2Cl_7(s)$ są trwałe tylko w

wyższych temperaturach. Badania rentgenograficzne omawianych związków podwójnych, prowadzone przez Meyera i współpracowników [62-65], Blachnika i współpracowników [47] oraz Seiferta i współpracowników [48-61,66-68] wykazały, że posiadają one rozmaite struktury krystaliczne w ramach związków o tej samej stechiometrii. Związki $A_2LnCl_5(s)$ mają dwie struktury krystaliczne: strukturę typu K_2PrCl_5 o liczbie koordynacyjnej (CN) Ln^{3+} , CN = 7 i strukturę typu Cs_2DyCl_5 o liczbie koordynacyjnej Ln^{3+} , CN = 6. Zmiana struktury związków $Cs_2LnCl_5(s)$ następuje przy przejściu od Nd do Sm i można to wyjaśnić zmniejszaniem się promienia jonowego Ln (kontrakcja lantanowcowa) w szeregu od La→Lu.

Tabela 2

Związki podwójne występujące w fazie stałej układów $ACl-LnCl_3$

$A_nLn_mCl_{3m+n}$	Ln													
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$A = Na$														
A_3LnCl_6						■	■			■	■			■
A_2LnCl_5					■	■	■							
ALn_2Cl_7							■			■				
$A_3Ln_5Cl_{18}$	■	■	■	■	■									
$ALnCl_4$						■	■			■	■			
$A = K$														
A_3LnCl_6		■	■	■	■	■	■	■	■	■		■	■	■
A_2LnCl_5	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■		■	■	
ALn_2Cl_7				■	■	■	■	■	■	■		■	■	
$A_3Ln_5Cl_{18}$	■	■												
$A_3Ln_2Cl_9$													■	
$A = Rb$														
A_3LnCl_6	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
A_2LnCl_5	■	■	■	■	■	■	■		■	■	■	■	■	
ALn_2Cl_7	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
$A = Cs$														
A_3LnCl_6	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
A_2LnCl_5	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
ALn_2Cl_7	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
$A_3Ln_2Cl_9$										■	■	■	■	

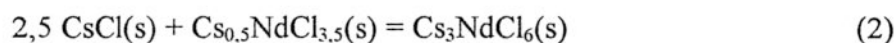
Biblioteka
Pol. Wrocław.

Związki $A_3LnCl_6(s)$ charakteryzuje liczba koordynacyjna Ln^{3+} , CN = 6: niskotemperaturowa odmiana ma strukturę oktaedru i dla $A = Cs, Rb$ jest typu Cs_3BiCl_6 zaś dla $A = K$ typu K_3MoCl_6 ; wysokotemperaturowa odmiana tego związku ma strukturę sześciianu typu elpasolitu. Związki $ALn_2Cl_7(s)$ krystalizują w dwóch typach struktur: związki z $Ln = La-Nd$ mają strukturę KEr_2Cl_7 i liczbę koordynacyjną Ln^{3+} , CN = 8 zaś związki z $Ln = Sm-Yb$ mają strukturę $RbDy_2Cl_7$ i liczbę koordynacyjną Ln^{3+} , CN = 7.

Funkcje termodynamiczne tworzenia faz występujących w układach $ACl-LnCl_3$ zostały określone metodami kalorymetrycznymi oraz elektrochemicznymi. I tak metodą kalorymetrii rozpuszczalnikowej wyznaczone zostały entalpie tworzenia związków podwójnych $A_3LnCl_6(s)$, $A_2LnCl_5(s)$ i $ALn_2Cl_7(s)$ z czystych składników układu oraz ze związków sąsiadujących z nimi na diagramie fazowym [47,48-61,69]. Pomiar siły elektromotorycznej ogniw galwanicznych ze stałym elektrolitem umożliwił określenie entalpii swobodnych i entropii tworzenia związków podwójnych ze związków sąsiednich oraz z czystych składników układu $ACl-LnCl_3$ ($A = Na, K, Rb$) [48-61,70]. W przypadku układów $CsCl-LnCl_3$ do niedawna nie było możliwości przeprowadzenia pomiarów elektrochemicznych ze względu na zbyt duże wartości SEM odpowiednio konstruowanych ogniw i związaną z tym ich nietrwałość w trakcie doświadczenia [66,70]. W ostatnich latach, już w trakcie wykonywania tej pracy, trudności te zostały częściowo przezwyciężone. W rezultacie zmierzone zostały entalpie swobodne tworzenia nisko i wysokotemperaturowej odmiany związków $Cs_3LnCl_6(s)$ ($Ln = La-Pr, Sm-Tm$) ze związków sąsiadujących z nimi na diagramie fazowym w układach $CsCl-LnCl_3$ według reakcji:



a w przypadku układu z $Ln = Nd$ [70] zgodnie z reakcją:



W układach z $Ln = Tb-Er$ zostały ponadto zmierzone entalpie swobodne tworzenia związków $Cs_2LnCl_5(s)$ oraz w układach z $Ln = Ho-Tm$ związków $Cs_3Ln_2Cl_9(s)$ ze związków sąsiadujących z nimi na diagramach fazowych układów. Jedynie dla układu

CsCl-TbCl_3 było możliwe wyznaczenie entalpii swobodnych tworzenia faz $\text{Cs}_2\text{TbCl}_5(\text{s})$ i $\text{L-Cs}_3\text{TbCl}_6(\text{s})$ [55] z czystych składników układu. Na podstawie zmierzonych wartości funkcji termodynamicznych tworzenia związków podwójnych ze związków sąsiadujących na diagramie fazowym można wnioskować o ich trwałości. Związek podwójny jest trwały, gdy entalpia swobodna tworzenia takiej reakcji jest mniejsza od zera ($\Delta_{\text{syn}}G^\circ < 0$). Jeśli $\Delta_{\text{syn}}G^\circ = 0$, wówczas związek ulega rozkładowi na dwa sąsiednie związki. Ponieważ entropia takiej reakcji, $\Delta_{\text{syn}}S^\circ$, zawsze ma wartość dodatnią, to rozkład związku może następować tylko w przypadkach, gdy entalpia reakcji, $\Delta_{\text{syn}}H^\circ$, jest dodatnia. Dla związków $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) entalpie i entropie reakcji (1) są dodatnie co oznacza, że są one tworzone ze stratą entalpii sieci krystalicznej kompensowanej dostatecznie dużym wzrostem entropii. Dlatego też związki te są trwałe tylko w określonym zakresie temperatur. Natomiast dla związków $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ z $\text{Ln} = \text{Sm-Tm}$ wartość $\Delta_{\text{syn}}H^\circ$ jest ujemna a $\Delta_{\text{syn}}S^\circ$ dodatnia. Oznacza to, że związki te są tworzone dzięki zwiększaniu się entalpii sieci krystalicznej i są trwałe w całym zakresie temperatur. Różnice w wartościach entalpii reakcji (1) wynikają ze wspomnianej wyżej zmiany struktury krystalicznej związku $\text{Cs}_2\text{LnCl}_5(\text{s})$. Związki $\text{A}_2\text{LnCl}_5(\text{s})$, gdzie $\text{A} = \text{Rb}, \text{K}$, $\text{Ln} = \text{La-Gd}$ posiadają strukturę $\text{K}_2\text{PrCl}_5(\text{s})$ co powoduje, że entalpie reakcji (1) dla związków $\text{Rb}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ i $\text{K}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ mają wartości dodatnie i związki te są trwałe tylko w określonych zakresach temperatur.

Gaune-Escard i współpracownicy zmierzili entalpie przemian fazowych $\text{L} \rightarrow \text{H}$ związków podwójnych $\text{A}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) [71] oraz ciepła właściwe związków podwójnych $\text{K}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$) metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej [72].

Właściwości termodynamiczne fazy ciekłej układów ACl-LnCl_3 były badane metodą kalorymetrii wysokotemperaturowej. Wynikiem tych badań były zmierzone w całym zakresie składów entalpie mieszania w cieczy układów: ACl-LaCl_3 ($\text{A} = \text{Li-Cs}$) [73], ACl-CeCl_3 ($\text{A} = \text{Li-Cs}$) [74], ACl-PrCl_3 ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$) [75], ACl-NdCl_3 ($\text{A} = \text{Na-Cs}$) [76], ACl-GdCl_3 [77] oraz ACl-DyCl_3 ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$) [78]. Ponadto metodą oscylacyjnej spektroskopii ramanowskiej zbadano strukturę stopionych układów ACl-LnCl_3 ($\text{A} = \text{Li-K}, \text{Cs}$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) [77,79]. Badania te pokazały, że głównym składnikiem cieczy jonowej badanych układów są kompleksy typu LnCl_6^{3-} . Papatheodorou i współpracownicy [77] oszacowali wartości entalpii mieszania w cieczy nie

zbadanych dotąd układów: LiCl-NdCl_3 , $A\text{Cl-DyCl}_3$ ($A = \text{Li, Rb, Cs}$) oraz $A\text{Cl-HoCl}_3$ ($A = \text{Li-Cs}$) wykorzystując podobieństwo częstości oscylacji w cieczy układów $A\text{Cl-LnCl}_3$. Hatem [80] przedstawił pół-empiryczny model opisu wyznaczonych eksperymentalnie entalpii mieszania w cieczy układów $A\text{Cl-LnCl}_3$.

Austin i współpracownicy [17] wyznaczyli aktywności chlorku litowca w fazie ciekłej układów $A\text{Cl-NdCl}_3$ ($A = \text{Li, K, Cs}$) oraz CsCl-SmCl_3 , na podstawie prężności cząstkowych chlorku litowca zmierzonych w parach tych układów. W tej samej pracy obliczono wartości aktywności termodynamicznych $\text{LnCl}_3(\text{c})$ (c - w fazie ciekłej) metodą całkowania równania Gibbsa-Duhema oraz molową entalpię swobodną mieszania w cieczy badanych układów.

1.5. Optymalizacja danych termodynamicznych

Wzrastające zapotrzebowanie na nowe materiały o specjalnych właściwościach wymaga znajomości danych termodynamicznych substancji, które w wielu przypadkach nie były dotychczas wyznaczone eksperymentalnie. Dostępne dane dla wielu prostych substancji i układów złożonych o znaczeniu praktycznym są często niekompletne, a inne nierzadko wymagają powtórnego wyznaczenia. W związku z tym zachodzi konieczność oszacowania brakujących wartości funkcji termodynamicznych z możliwie dużą dokładnością. Szacowanie nieznanymi danych termodynamicznych nie jest rzeczą prostą: wymaga doświadczenia przy wyborze najodpowiedniejszej metody a następnie przy ocenie najlepszego rozwiązania. Krytyczne omówienie metod umożliwiających szacowanie wielkości termodynamicznych tj. ciepł właściwych, entalpii i entropii tworzenia oraz topnienia różnych substancji nieorganicznych zostało zaprezentowane między innymi przez Spencera [81].

Wyznaczanie brakujących danych termodynamicznych faz stałych i ciekłych występujących w złożonym układzie jest obecnie możliwe dzięki programom komputerowym. Równowagi międzyfazowe występujące w układzie stanowią wynik wartości entalpii swobodnych (w rozmaitych temperaturach) poszczególnych faz. Ta współzależność powoduje, że znajomość diagramu fazowego układu umożliwia obliczenie funkcji termodynamicznych faz w nim występujących. Podobnie znajomość funkcji termodynamicznych faz występujących w układzie umożliwia obliczenie

jego diagramu fazowego. Najczęściej jednak mamy do czynienia z sytuacją, w której dostępne są rozmaite dane dotyczące zarówno diagramu fazowego jak też funkcji termodynamicznych faz. W celu sprawdzenia wewnętrznej zgodności tych danych, niezbędna jest ich optymalizacja. Procedury optymalizacji wymagają zaawansowanych technik obliczeniowych, dostępnych obecnie dzięki rozwojowi komputerów nowej generacji. Dostępne na rynku programy komputerowe np. Thermo-Calc, BINGSS [82] umożliwiają uzupełnienie brakujących danych termodynamicznych oraz weryfikację wewnętrznej spójności danych otrzymanych różnymi metodami. Takie postępowanie staje się obecnie standardem i stanowi kryterium oceny prawidłowości wyznaczonych wartości funkcji termodynamicznych oraz ich zgodności z innymi danymi dostępnymi w literaturze.

W literaturze najwięcej prac poświęconych komputerowej optymalizacji danych termodynamicznych dotyczy podwójnych i potrójnych układów metalicznych [83-85] oraz układów halogenkowych [86,87]. Jeśli chodzi o układy typu $AX-LnX_3$ to w literaturze znaleziono tylko jedną pracę tego typu dotyczącą układu KCl-DyCl₃ [88]. W pracy tej przeprowadzono obliczenia diagramu fazowego i wielkości termodynamicznych za pomocą metody SIM (ang. *Surrounded Ion Model*) [89-91]. Wynikiem obliczeń są: diagram fazowy, entropia nadmiarowa i entropia mieszania w cieczy oraz entalpie swobodne tworzenia związków podwójnych występujących w fazie stałej układu KCl-DyCl₃. W pracy tej otrzymano dobrą zgodność z wynikami eksperymentalnymi innych autorów.

2. CEL I ZAKRES PRACY

Celem przedstawianej pracy były wysokotemperaturowe badania termodynamiczne wybranych układów typu chlorek litowca-chlorek lantanowca: NaCl-CeCl_3 , NaCl-NdCl_3 , CsCl-CeCl_3 , CsCl-PrCl_3 , CsCl-NdCl_3 i CsCl-DyCl_3 . Zastosowanie spektrometrii mas połączonej z metodą Knudsen'a efuzji par miało umożliwić identyfikację gazowych cząsteczek obecnych w równowagowych parach badanych układów, obliczenie ich prężności cząstkowych oraz wyznaczenie funkcji termodynamicznych tworzenia gazowych cząsteczek kompleksowych. Podejmując badania zakładano obecność w parach układów cząsteczek kompleksowych typu $ALnCl_4(g)$. Podobne cząsteczki zidentyfikowano w innych złożonych układach halogenków metali. Wykazują one termodynamiczną trwałość wskutek trwałości specyficznych wiązań mostkowych występujących w gazowych kompleksach halogenkowych.

Pomimo wielu prac doświadczalnych dotyczących kompleksowych połączeń halogenków metali, w literaturze brak jest publikacji poświęconych właściwościom i naturze mostkowego wiązania halogenkowego. Celem tej pracy była próba zastosowania zaawansowanych metod teoretycznych do opisu cząsteczek kompleksowych $ALnCl_4(g)$ badanych w tej pracy oraz tych, badanych wcześniej przez innych autorów. Rezultaty takich obliczeń pozwoliły jednocześnie na wyznaczenie parametrów struktury cząsteczek, częstości oscylacji oraz - w konsekwencji - obliczenie ich funkcji termodynamicznych z równań termodynamiki statystycznej. Otrzymane w ten sposób wartości funkcji $GEF^\circ(T)$ cząsteczek $ALnCl_4(g)$ miały posłużyć obliczeniom entalpii reakcji zachodzących z ich udziałem metodą według III zasady termodynamiki. Brak znajomości funkcji $GEF^\circ(T)$ dla tych cząsteczek uniemożliwiał dotychczas korzystanie z tej metody. Tymczasem zgodność entalpii reakcji obliczanych tzw. metodami według II i III zasady termodynamiki stanowi ważne kryterium oceny wyników otrzymanych na podstawie pomiarów parowania metodą spektrometrii mas.

Wyznaczenie prężności cząstkowych składników równowagowych par nad próbkami umożliwiło obliczenie termodynamicznych aktywności składników układów oraz funkcji tworzenia rozmaitych związków podwójnych występujących w badanych

układach. Związki te są szczególnie trwałe w układach CsCl-LnCl_3 , tymczasem badanie ich termodynamiki alternatywną do spektrometrii mas metodą pomiaru SEM ogniów napotkało na doświadczalne trudności. W trakcie wykonywania tej pracy trudności te zostały tylko częściowo przezwyciężone.

Dostępność innych prac doświadczalnych dotyczących termodynamiki układów CsCl-LnCl_3 prowadzonych różnymi metodami sprawiła, że Autorka zdecydowała się na przeprowadzenie komputerowej optymalizacji ich diagramów fazowych oraz funkcji termodynamicznych występujących w nich faz. Celem tej części pracy była weryfikacja rezultatów otrzymanych w niniejszej pracy oraz ocena ich zgodności z innymi danymi dostępnymi w literaturze naukowej. Ponadto procedura optymalizacji miała na celu obliczenie nieznanych dotąd funkcji termodynamicznych faz występujących w badanych układach.

3. METODA BADAWCZA

3.1. Wysokotemperaturowa spektrometria mas

Metoda spektrometrii mas stanowi obecnie najdoskonalsze narzędzie umożliwiające analizę fazy gazowej w wysokich temperaturach. Pomiar składu par halogenków metali tą metodą umożliwia ilościowe określenie głównych i śladowych składników fazy gazowej z porównywalną dokładnością [2,8].

Wysokotemperaturowa spektrometria mas polega na analizie widma mas strumienia cząsteczek efundujących poprzez otworek efuzyjny komórki Knudsen. Powierzchnia otworka efuzyjnego jest na tyle mała w porównaniu z powierzchnią parującej substancji, że ubytek części par z komórki nie zaburza stanu termodynamicznej równowagi wewnątrz komórki. Skład jakościowy i ilościowy efundującego strumienia par można uznać za odpowiadający składowi par będących w równowadze z fazą skondensowaną znajdującą się w komórcie Knudsen.

Strumień efundujących cząsteczek ulega procesowi jonizacji i fragmentacji na skutek bombardowania strumieniem elektronów w źródle jonów spektrometru mas. Powstałe jony są rozdzielane w stałym polu magnetycznym według stosunku ich masy do ładunku, m/e , a następnie rejestrowane w postaci natężeń strumieni poszczególnych jonów tworzących tzw. widmo mas. Analiza zależności zmierzonego widma mas od czasu, temperatury i składu próbek umożliwia:

- identyfikację różnych cząsteczek gazowych obecnych w równowagowych parach nad fazą skondensowaną w komórcie Knudsen,
- obliczenie ich równowagowych ciśnień cząstkowych z zakresie 10^{-5} -10 Pa,
- obliczenie właściwości termodynamicznych zidentyfikowanych cząsteczek gazowych oraz obecnych w komórcie faz skondensowanych.

Wysokotemperaturowa spektrometria mas stosowana jest również do badań mechanizmu i kinetyki procesów parowania i kondensacji, badania reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy fazą gazową i skondensowaną [92] oraz badania reakcji z udziałem jonów dodatnich i ujemnych [93].

W trakcie pomiaru widma mas równowagowych par efundujących z komórki Knudsen, rejestrowane są prądy jonów j pochodzących z jonizacji lub fragmentacji

cząsteczek i , $I(j,i)$. W przypadku, gdy jon j posiada kilka izotopów, dokonuje się pomiaru intensywności jednego z nich, a następnie oblicza się sumaryczny prąd jonowy wszystkich izotopów na podstawie jego składu izotopowego.

Związek intensywności prądów jonowych w widmie mas z prężnością par cząsteczek, z których te jony powstały opisuje następujące wyrażenie:

$$p(i) = \frac{k \cdot T \cdot \Sigma I(j,i)}{\sigma(i)} \quad (3)$$

gdzie k - aparaturowa stała czułości, T - temperatura, $\sigma(i)$ - całkowity przekrój czynny na jonizację cząsteczki i z utworzeniem rozmaitych jonów j , $\Sigma I(j,i)$ - suma rejestrowanych w widmie mas prądów jonów j pochodzących z jednej i tej samej cząsteczki i .

Aby dokonać prawidłowej interpretacji termodynamicznej wyników uzyskanych metodą spektrometrii mas konieczne jest jakościowe i ilościowe przyporządkowanie obserwowanych w widmie mas jonów obojętnym cząsteczkom, z których te jony powstały. Ilościowe określenie stopnia pochodzenia mierzonych prądów jonowych od poszczególnych cząsteczek jest szczególnie trudne w przypadku układów charakteryzujących się złożonym składem par a także wówczas, gdy cząsteczki ulegają znacznej fragmentacji. Taka sytuacja ma miejsce w przypadku układów halogenków metali. Sposoby i stopień fragmentacji zależą od takich czynników jak energia wiązki elektronów jonizujących, struktura cząsteczki, rodzaj wiązań chemicznych oraz temperatura jonizowanej cząsteczki. Sposoby interpretacji widma mas i ilościowego przypisania jonów cząsteczkom gazowym omówiono w rozdziale 5.1.

Zazwyczaj dokonuje się pomiaru intensywności jedynie niektórych jonów pochodzących od cząsteczek i (tych o największej intensywności albo tych, pochodzących tylko z jednego rodzaju cząsteczek i) a do obliczenia sumy intensywności wszystkich jonów, $\Sigma I(j,i)$, wykorzystuje się tzw. współczynniki fragmentacji cząsteczek i . Współczynnik fragmentacji cząsteczek i definiuje się jako stosunek dwóch intensywności prądów jonów j_m i j_n , powstających w wyniku jonizacji lub fragmentacji tych samych cząsteczek i :

$$f_i = \frac{I(j_m, i)}{I(j_n, i)} \quad (4)$$

Stosunki intensywności tych jonów w jednakowych warunkach jonizacji są stałe i zwykle przyjmuje się, że nie zależą od temperatury. Korzystając z wyrażenia (4) możemy zatem wyrazić $\Sigma I(j, i)$ jako sumę współczynników fragmentacji F pomnożoną przez intensywność prądu jednego z jonów pochodzących z cząsteczki i , $I(j_n, i)$:

$$\Sigma I(j, i) = (f_1 + \dots + f_m + 1) \cdot I(j_n, i) = F \cdot I(j_n, i) \quad (5)$$

W celu obliczenia prężności cząstkowych składników fazy gazowej z równania (3) konieczna jest znajomość stałej cechowania aparatury i przekrojów czynnych na jonizację cząsteczek gazowych elektronami. Opis metod, które umożliwiają wyznaczenie stałej cechowania aparatury można znaleźć między innymi w pracy Hilperta [8].

Przekroje czynne na jonizację większości atomów zostały zmierzone doświadczalnie [94]. Dla pozostałych pierwiastków korzysta się najczęściej z wartości przekrojów czynnych obliczonych teoretycznie przez Manna [95,96]. Przekroje czynne na jonizację cząsteczek NY , $\sigma(NY)$, wyznaczone są doświadczalnie lub obliczane teoretycznie. Doświadczalne wyznaczanie przekrojów czynnych oparte jest na jednoczesnym pomiarze prądów jonowych otrzymywanych podczas jonizacji atomów lub cząsteczek znajdujących się w parach dwóch substancji o znanych prężnościach par. Jeśli znany jest przekrój czynny na jonizację jednych z tych cząsteczek, możliwe jest obliczenie przekroju czynnego drugich z nich korzystając z równania (3). Do obliczania przekrojów czynnych na jonizację cząsteczek, dla których brak jest danych doświadczalnych, wykorzystuje się regułę addytywności zaproponowaną przez Otvosa i Stevensona [97]. Zgodnie z tą regułą przekrój czynny na jonizację cząsteczki NY może być obliczony jako suma przekrojów czynnych poszczególnych atomów:

$$\sigma(NY) = \sigma(N) + \sigma(Y) \quad (6)$$

Dostępne doświadczalne wartości przekrojów czynnych na jonizację cząsteczek w niektórych wypadkach wskazują na znaczne odstępstwa od reguły addytywności.

Aby uwzględnić je w obliczeniach stosuje się empiryczne poprawki [8] we wzorze (6).

Specjalnym i interesującym obszarem wysokotemperaturowej spektrometrii mas jest spektrometria mas jonów ujemnych i dodatnich, zapoczątkowana i rozwinięta w latach 70-tych ubiegłego wieku przez Sidorova i współpracowników [93]. W tym przypadku spektrometr mas, przystosowany do badań w wysokich temperaturach, wyposażony jest w specjalne źródło jonów, które umożliwia prace w dwóch trybach. W pierwszym, konwencjonalnym, analizowane są jony dodatnie powstałe na drodze jonizacji par elektronami. W drugim trybie pracy spektrometru mas analizowane są jony dodatnie i ujemne powstałe w wyniku powierzchniowej jonizacji termicznej wewnątrz komórki Knudsen'a i znajdujące się w równowadze z cząsteczkami obojętnymi par próbki. Jony te wyciągane są z komórki Knudsen'a za pomocą słabego pola elektrycznego. Jednoczesny pomiar widma mas par próbki w obu trybach, poza tradycyjnym pomiarem prężności cząstkowych obojętnych cząsteczek (równanie 3), umożliwia:

- badanie równowag jonowo-cząsteczkowych z udziałem jonów ujemnych i dodatnich,
- wyznaczanie właściwości termodynamicznych identyfikowanych jonów,
- wyznaczanie właściwości faz skondensowanych za pomocą równowagowych ciśnień jonów i cząsteczek,
- wyznaczanie powinowactwa elektronowego cząsteczek.

Prężności cząstkowe jonów wyznacza się z następującego wzoru:

$$p(j) = C \cdot I(j) \cdot M(j)^{1/2} \cdot T^{1/2} \cdot S_u^{-1} \quad (7)$$

gdzie $p(j)$ - ciśnienie cząstkowe jonów j , C - stała czułości spektrometru mas w trybie termicznej jonizacji, $M(j)$ - masa jonów j , S_u - efektywna powierzchnia efuzji jonów.

Jedynymi w świecie ośrodkami prowadzącymi badania termodynamiczne równowag jonowo-cząsteczkowych i jonowo-jonowych są: Uniwersytet Moskiewski oraz Uniwersytet Chemii i Technologii w Iwanowie (Rosja).

3.2. Zastosowanie wysokotemperaturowej spektrometrii mas do badań właściwości termodynamicznych fazy gazowej i skondensowanej

Znajomość cząstkowych prężności par składników fazy gazowej nad układem w temperaturze T , umożliwia obliczenie stałych równowagi reakcji zachodzących w badanym układzie zgodnie z równaniem:

$$K_p^\circ = \prod \left(\frac{p(i)}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (8)$$

gdzie ν_i - współczynnik stechiometryczny reakcji odpowiadający danemu reagentowi i , p° - ciśnienie standardowe.

Wartości stałych równowagi reakcji umożliwiają z kolei obliczenie ich entalpii swobodnych według równania:

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T) = -RT \ln K_p^\circ(T) \quad (9)$$

gdzie R – stała gazowa, $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Wartości entalpii reakcji, $\Delta_r H^\circ$, wyznacza się zasadniczo dwiema niezależnymi metodami określanymi w literaturze naukowej mianem według II zasady i według III zasady termodynamiki. Metoda według II zasady polega na pomiarze stałej równowagi reakcji, K_p° , w pewnym zakresie temperatur i obliczeniu entalpii reakcji z zasady van't Hoffa w postaci:

$$\frac{d \ln K_p^\circ(T)}{d(1/T)} = \frac{-\Delta_r H^\circ(T_{\text{sr}})}{R} \quad (10)$$

gdzie T_{sr} - średnia temperatura zakresu, w którym wyznaczono K_p° .

W praktyce temperaturową zależność stałej równowagi K_p° przybliża się równaniem:

$$\ln K_p^\circ(T) = A/T + B \quad (11)$$

Wartości współczynnika regresji A oraz wyrazu wolnego B w równaniu (11) umożliwiają obliczenie odpowiednio wartości zmiany entalpii oraz entropii reakcji w średniej temperaturze pomiarowej (patrz równanie 9):

$$A = \frac{-\Delta_r H^\circ(T_{\text{sr}})}{R} \quad (12)$$

$$B = \frac{\Delta_r S^\circ(T_{\text{sr}})}{R} \quad (13)$$

Równania (12) i (13) są prawdziwe w zakresie temperatur, w którym można przyjąć, że wartości entalpii i entropii reakcji pozostają niezmiennie. W przeciwnym wypadku równanie (11) przestaje mieć charakter liniowy i entalpia reakcji w temperaturze T_{sr} określona jest przez styczną do linii opisującej zależność $\ln K_p^\circ(T)$ od odwrotności temperatury w punkcie $1/T_{\text{sr}}$. Wartość entalpii reakcji w średniej temperaturze pomiarowej można przeliczyć na entalpię w temperaturze standardowej, $\Delta_r H^\circ(T_{\text{st}})$, na podstawie znajomości funkcji $C_p^\circ(T)$ lub funkcji $[H^\circ(T) - H^\circ(T_{\text{st}})]$ w zakresie $T - T_{\text{st}}$ dla wszystkich reagentów biorących udział w reakcji. Funkcje te stabelaryzowane są dla wielu związków w tablicach termodynamicznych. Jako temperaturę standardową, T_{st} , przyjmuje się zwykle 298,15 K (w tej pracy) lub 0 K.

Metoda wyznaczania entalpii reakcji według III zasady wymaga znajomości zredukowanej entalpii swobodnej reagentów biorących udział w reakcji. Funkcja ta jest zdefiniowana jako:

$$GEF^\circ(T) = \frac{-\{G^\circ(T) - H^\circ(T_{\text{st}})\}}{T} \quad (14)$$

Wartości funkcji $GEF^\circ(T)$ stabelaryzowane są dla wielu substancji w rozmaitych fazach i temperaturach. W przypadku, gdy brak jest w literaturze wartości funkcji $GEF^\circ(T)$ gazowych reagentów, można je obliczyć teoretycznie z równań termodynamiki statystycznej na podstawie znanych lub oszacowanych parametrów struktury cząsteczek [98].

Odpowiednie przekształcenie wzorów (9) i (14) prowadzi do następującej zależności, umożliwiającej obliczenie entalpii reakcji w temperaturze standardowej na podstawie znajomości wartości stałej równowagi reakcji w temperaturze T :

$$\Delta_r H^\circ(T_{st}) = -T [R \ln K_p^\circ(T) - \Delta_r G_{EF}^\circ(T)] \quad (15)$$

Zasadnicza różnica pomiędzy metodami wyznaczania entalpii reakcji według II i III zasady polega na tym, że w metodzie według III zasady wystarcza znajomość stałej K_p° w jednej temperaturze, podczas gdy metoda według II zasady wymaga pomiaru wartości K_p° w pewnym zakresie temperatur. Dokładność entalpii według III zasady zależy przede wszystkim od dokładności wyznaczonych prężności par oraz od dokładności wartości zredukowanej entalpii swobodnej reagentów. Jeśli funkcję tę oblicza się z równań termodynamiki statystycznej, jej dokładność zależy od precyzji zmierzonych lub obliczonych parametrów struktury gazowych cząsteczek i jonów. Znaczny rozwój teoretycznych metod badawczych ostatnich lat umożliwia obecnie coraz dokładniejszy opis gazowych cząsteczek i jonów. Dlatego celowym jest szersze niż dotąd włączanie tych metod do interpretacji wyników otrzymywanych metodami doświadczalnymi. Wymienione różnice pomiędzy metodami wyznaczania entalpii reakcji według II i III zasady sprawiają, że za optymalne uważa się dokonanie obliczeń obydwoma metodami. Ich zgodność stanowi o prawidłowości dokonanych pomiarów, obliczeń oraz zastosowanych funkcji termodynamicznych reagentów.

Pomiar cząstkowych ciśnień równowagowych par metodą wysokotemperaturowej spektrometrii mas umożliwia obliczenie aktywności termodynamicznych składników układów w fazie skondensowanej z wyrażenia:

$$a(i) = \frac{p(i)}{p^\circ(i)} \quad (16)$$

gdzie $p(i)$ - ciśnienie cząstkowe cząsteczek i w parach badanego układu, $p^\circ(i)$ - ciśnienie par czystego składnika i .

Z danych uzyskanych metodą spektrometrii mas można wyznaczać aktywności termodynamiczne składników układów również innymi metodami nie wymagającymi

obliczenia prężności par. Szczegółowe omówienie tych metod zawierają między innymi prace [99-101].

Wyznaczone aktywności termodynamiczne wykorzystuje się do obliczenia entalpii swobodnych tworzenia faz stałych o stechiometrii $N_m Y_n(s)$ z czystych substancji N i Y w fazie stałej:



z zależności:

$$\Delta_{tw} G^o(N_n Y_m, s, T) = RT \ln \{a^n(N) \cdot a^m(Y)\} \quad (18)$$

Innymi metodami umożliwiającymi określanie termodynamicznych właściwości faz stałych są kalorymetria oraz pomiar siły elektromotorycznej ogniw galwanicznych ze stałym elektrolitem [102]. Ta ostatnia metoda pozwala wyznaczyć wartości entalpii swobodnych, entalpii oraz entropii reakcji zachodzących w fazie stałej.

Każda z wymienionych metod charakteryzuje się istotnymi ograniczeniami jej zastosowania. W szczególności metoda SEM ogniwa wymaga dużej staranności w doborze odpowiedniego elektrolitu i uwzględnienia reakcji ubocznych. Wysokotemperaturowa spektrometria mas stanowi często alternatywną metodę wyznaczania entalpii swobodnej reakcji lub umożliwia jej pomiar w znacznie różniącym się zakresie temperatur. Należy podkreślić, że zarówno metoda SEM jak też wysokotemperaturowa spektrometria mas są metodami wyznaczania entalpii swobodnej reakcji. Entalpie i entropie obliczone na podstawie temperaturowych zależności SEM ogniw lub stałej równowagi reakcji (równania 10 i 11) mogą być obarczone nawet znacznym błędem. Dlatego też najlepszą metodą uzyskania pełnego opisu termodynamicznego układu jest połączenie wartości entalpii swobodnych reakcji wyznaczonych metodą SEM lub wysokotemperaturowej spektrometrii mas z entalpią tej reakcji wyznaczoną kalorymetrycznie.

4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

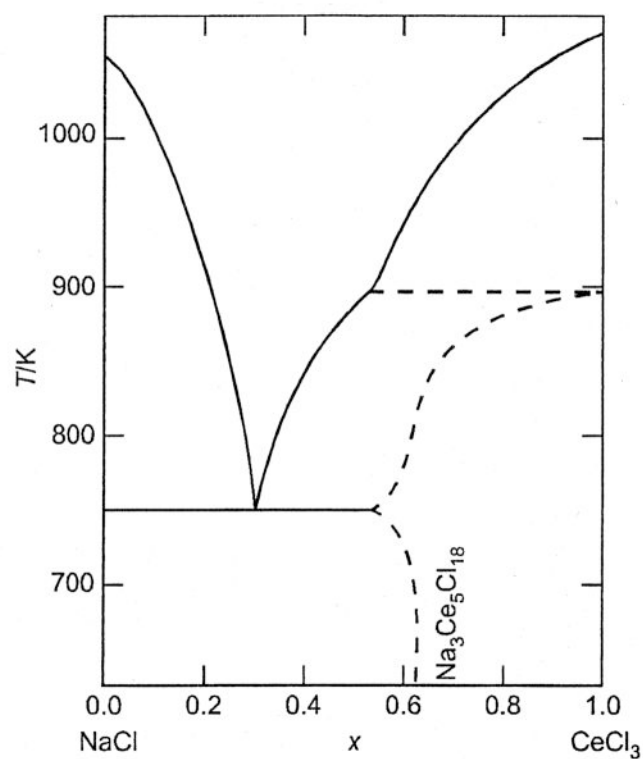
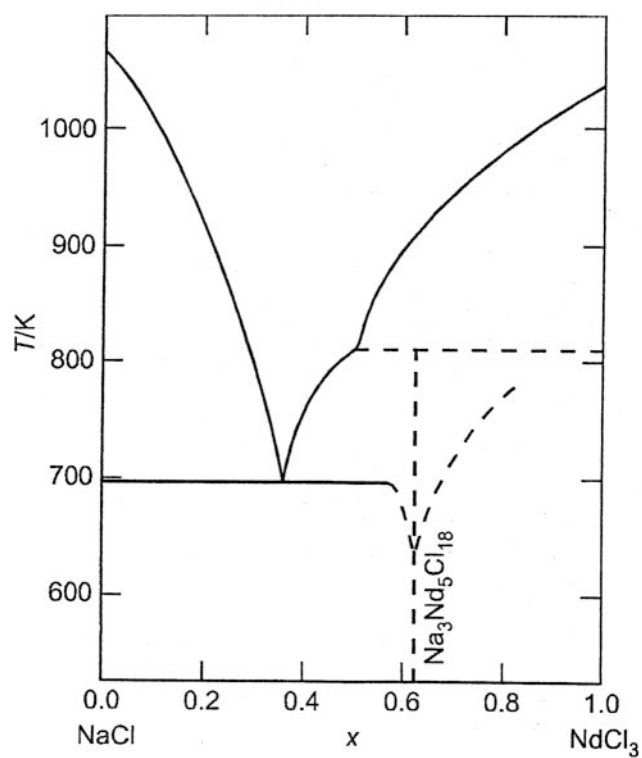
4.1. Przygotowanie próbek

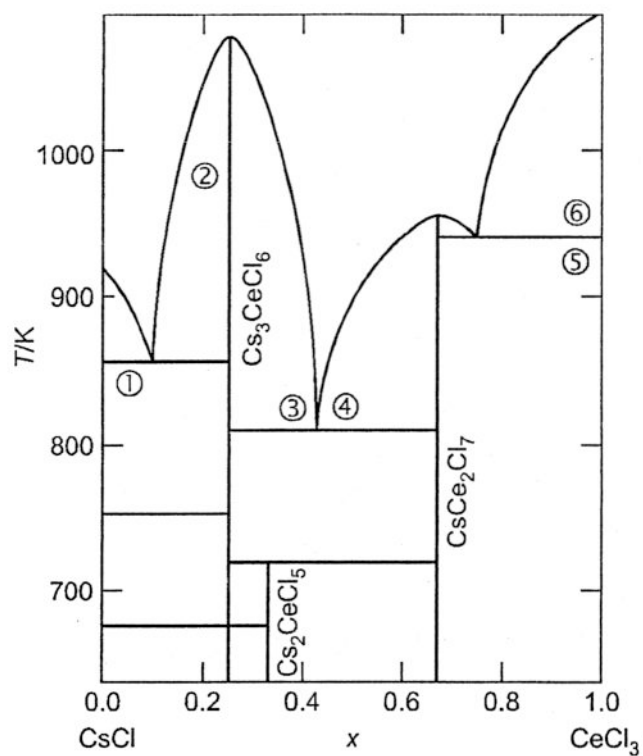
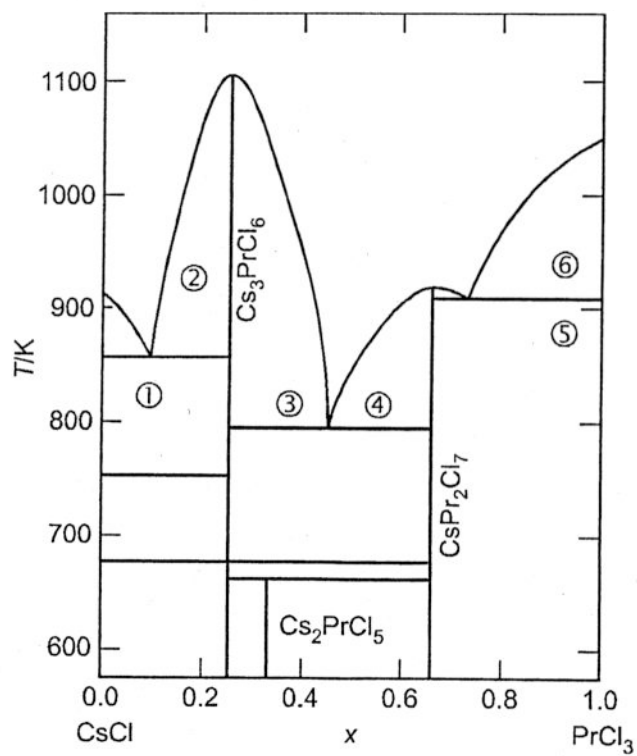
W prezentowanej pracy do badań termodynamicznych przygotowano próbki układów $ACl-LnCl_3$ o następujących składach (x – ułamek molowy):

- $NaCl-CeCl_3$, $x(CeCl_3) = 0,15; 0,80$
- $NaCl-NdCl_3$, $x(NdCl_3) = 0,80$
- $CsCl-CeCl_3$, $x(CeCl_3) = 0,20; 0,30; 0,60; 0,80; 0,90$
- $CsCl-PrCl_3$, $x(PrCl_3) = 0,15; 0,80$
- $CsCl-NdCl_3$, $x(NdCl_3) = 0,20; 0,30; 0,60; 0,80$
- $CsCl-DyCl_3$, $x(DyCl_3) = 0,15; 0,85$

Przy wyborze składów próbek układów $ACl-LnCl_3$ do badań termodynamicznych kierowano się diagramami fazowymi poszczególnych układów dwuskładnikowych opublikowanych w pracach Seiferta [49-51,56], pokazanymi na rysunkach 3-8. Składy próbek odpowiadały różnym obszarom dwufazowym na diagramach fazowych. W przypadku układów $CsCl-LnCl_3$ skład te dobrano tak, aby jedną z równowagowych faz był związek podwójny $Cs_3LnCl_6(s)$ lub $CsLn_2Cl_7(s)$.

Pochodzenie i czystość odczynników stosowanych do przygotowania preparatów przedstawiono w Tabeli 3. Przygotowanie próbek układów halogenków metali badanych w tej pracy polegało na odważeniu odpowiednich mas składników układów. Ze względu na higroskopijność chlorków lantanowców użytych do badań, czynności związane z ich rozdrabnianiem, ważeniem i napełnianiem naczynek pomiarowych prowadzono w komorze rękawicowej wypełnionej bezwodnym i beztlenowym argonem. Pomimo niewielkich ilości próbek użytych do badań, przygotowano każdorazowo ok. 2 g preparatu w celu uniknięcia odchyleń od wymaganego składu próbek w wyniku niedokładności ważenia i strat podczas operacji ich przenoszenia.

Rysunek 3. Diagram fazowy układu NaCl-CeCl₃ [49]Rysunek 4. Diagram fazowy układu NaCl-NdCl₃ [51]

Rysunek 5. Diagram fazowy układu CsCl-CeCl₃ [49]Rysunek 6. Diagram fazowy układu CsCl-PrCl₃ [50]

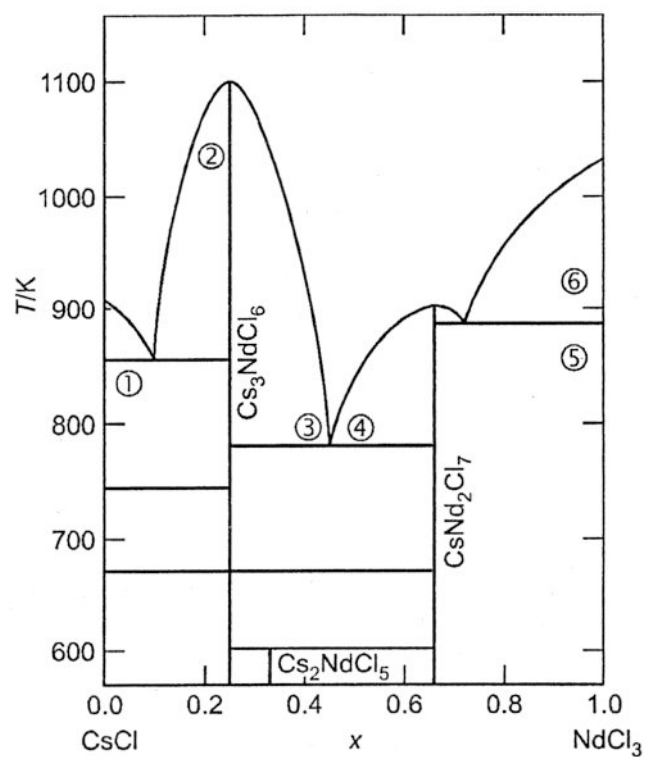
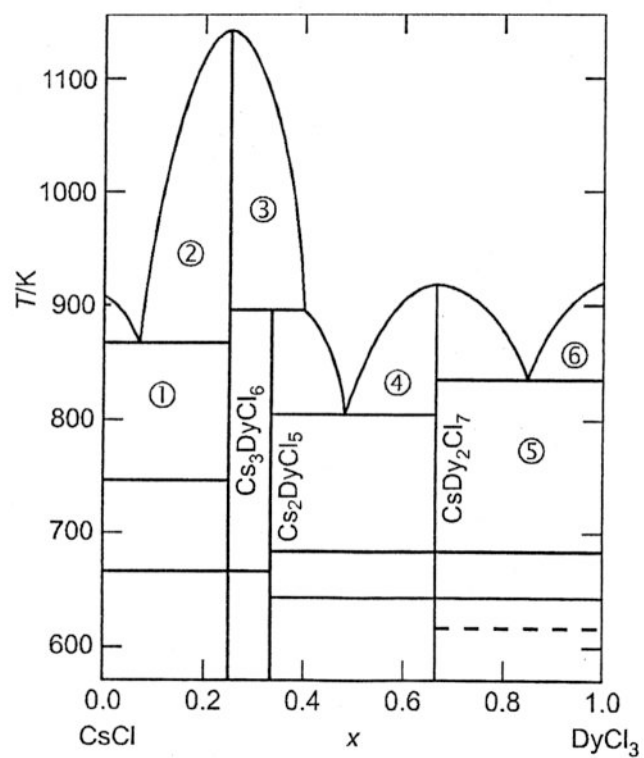
Rysunek 7. Diagram fazowy układu CsCl-NdCl₃ [51]Rysunek 8. Diagram fazowy układu CsCl-DyCl₃ [56]

Tabela 3

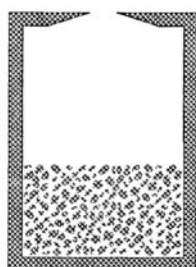
Pochodzenie i czystość substancji stosowanych do sporządzenia próbek układów halogenków metali, badanych w pracy

Substancja	Czystość	Producent
NaCl(s)	cz.d.a.	POCH, Polska
CsCl(s)	99.9 %	BDH Chemicals Ltd Poole, Anglia
CeCl ₃ (s)	99.9 %	otrzymany z Ce ₂ O ₃ (s) (99.9 %) (dostarczony przez Uniwersytet w Lublinie, Wydział Chemii, Polska) [103]
PrCl ₃ (s)	99.9 %	Strem Chemicals, USA
NdCl ₃ (s)	99.9 %	otrzymany z Nd ₂ O ₃ (s) (99.9 %) (dostarczony przez Uniwersytet w Lublinie, Wydział Chemii, Polska) [103]
DyCl ₃ (s)	99.9 %	Johnson Matthey GmbH, RFN

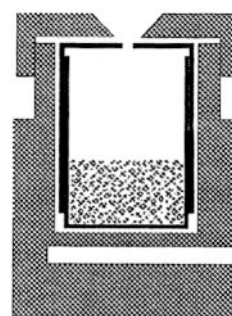
Dokładnie odważone mieszaniny chlorków były następnie stapiane w zamkniętych próżniowo kwarcowych ampułach w piecu elektrycznym w celu ich homogenizacji. Stapianie prowadzono przez 8 godzin w temperaturze ok. 50 K wyższej od temperatury likwidus odczytanej dla danego składu próbek z diagramu fazowego. Następnie próbki wygrzewano przez kolejne 24 godziny w temperaturze ok. 50 K poniżej temperatury solidus w celu ustalenia się równowagi międzyfazowej w fazie stałej.

Otrzymane preparaty, po ostygnięciu, rozcierano w agatowym moździerzu w komorze rękawicowej. Następnie odpowiednią ilością preparatu wypełniano komórki Knudsen. W pracy stosowano komórki Knudsen wykonane z kwarcu (rysunek 9a), tantalu, irydu oraz molibdenu (rysunek 9b).

a)



b)



Rysunek 9. Komórki Knudsen wykonane z SiO₂ (a) i metalu (b) użyte w tej pracy do badań

Średnicę otworka efuzyjnego komórki Knudsen, wyznaczano za pomocą mikroskopu projekcyjnego, a jego powierzchnię obliczano jako powierzchnię elipsy mierząc jej długą i krótką oś. Składy i masy próbek wykorzystanych w eksperymencie oraz średnice otworków efuzyjnych komórek Knudsen podano w Tabeli 4.

Charakterystykę fazową przygotowanych próbek układów CsCl-CeCl₃ i CsCl-NdCl₃ przeprowadzono za pomocą proszkowego dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert firmy Philips. Ze względu na higroskopijność próbek oraz brak możliwości prowadzenia analizy w atmosferze ochronnej, próbki pokrywano warstwą Parafilmu „M” firmy Sigma Chemical CO (USA). Badania rentgenograficzne potwierdziły skład fazowy próbek zgodny z oczekiwanym na podstawie diagramów fazowych układów CsCl-CeCl₃ (rysunek 5) i CsCl-NdCl₃ (rysunek 7). Metodą termicznej analizy różnicowej wykonano pomiary temperatur przejść fazowych próbek układów CsCl-PrCl₃ i CsCl-DyCl₃ za pomocą aparatu STA 429 firmy Netzsch (Selb, RFN) w Centrum Naukowym Jülich w Niemczech. Pomiary próbek prowadzono w zamkniętych ampułach kwarcowych w atmosferze argonu. Pomiary zostały poprzedzone kalibracją wskazań termopary układu TG-DTA na podstawie temperatury przejścia fazowego SrCO₃(s) (1199 K) oraz temperatury topnienia Ag (1234 K). Dla próbki $x(\text{PrCl}_3) = 0,15$ zidentyfikowano następujące przejścia fazowe: L→H Cs₃PrCl₆(s): 660 ± 1 K (677 K [50], 676 K [71]), $\alpha \rightarrow \beta$ CsCl(s): 725 ± 9 K (753 K [50], 743 K [104]) oraz temperaturę eutektyku: 841 ± 4 K (859 K [50]) natomiast dla próbki $x(\text{PrCl}_3) = 0,80$ stwierdzono jedno przejście fazowe odpowiadające temperaturze eutektyku: 867 ± 5 K (905 K [50]). Dla próbki $x(\text{DyCl}_3) = 0,15$ zidentyfikowano następujące przejścia fazowe: L→H Cs₃DyCl₆(s): 657 ± 7 K (669 K [56]), $\alpha \rightarrow \beta$ CsCl(s): 735 ± 9 K (751 K [56], 743 K [104]) oraz temperaturę eutektyku: $869 \pm 1,5$ K (873 K [56]). Podane wartości temperatur przemian fazowych stanowią średnie wartości z temperatur odczytanych z krzywej ogrzewania i krzywej chłodzenia przy zmianie temperatury z prędkością 2 K/min. Porównanie temperatur przemian fazowych wyznaczonych metodą DTA z odpowiednimi temperaturami literaturowymi (podanymi w nawiasach) wskazują na zadowalającą zgodność z diagramami fazowymi układów CsCl-PrCl₃ i CsCl-DyCl₃.

4.2. Aparatura badawcza i opis wykonania pomiarów parowania

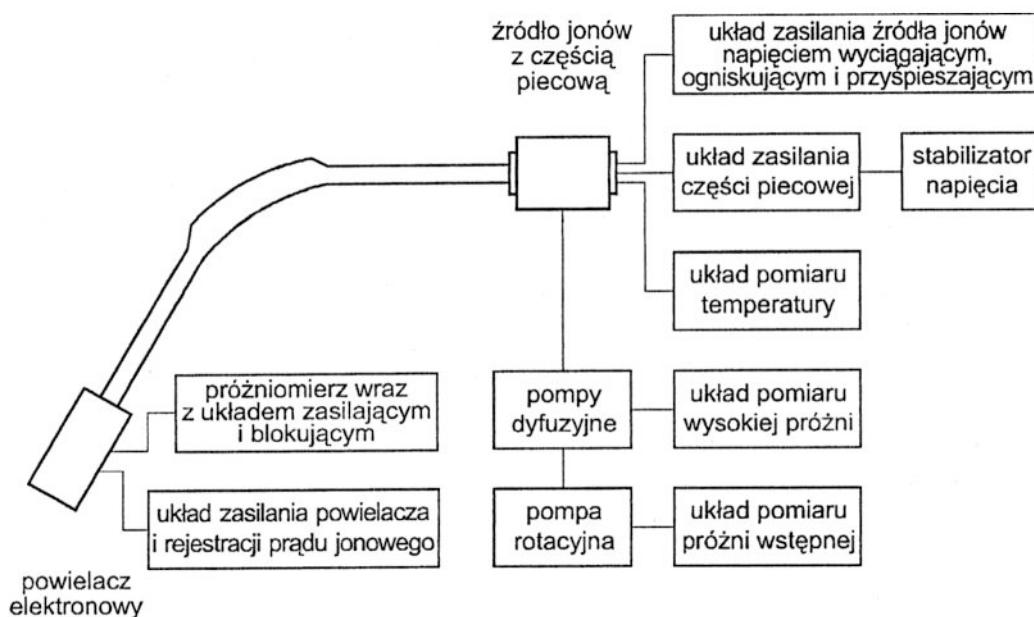
Badania parowania układów halogenków metali zostały wykonane w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej przy użyciu statycznego spektrometru mas typu MI-1201 (firmy Sumy, Ukraina) o pojedynczym ogniskowaniu i kącie ugięcia wiązki w polu magnetycznym równym 90° (rysunek 10). Aparat ten, przebudowany do badań termodynamicznych w wysokich temperaturach [105], umożliwia pomiar widm mas do temperatury ok. 1600 K w zakresie mas 1-1500. Czułość spektrometru umożliwia jednoczesną identyfikację składników fazy gazowej posiadających prężności cząsteczek $>10^{-4}$ Pa.

Komórki Knudseny ogrzewano za pomocą wolframowego drutu oporowego. Pomiaru temperatury próbki dokonywano za pomocą termopary Pt/Pt(Rh,10%) stykającej się z boczną ścianką komórki Knudseny, której siłę elektromotoryczną odczytywano na cyfrowym woltomierzu typu V544. Kalibracja wskazań termopary przez pomiar temperatury topnienia srebra *in situ* wykazała, że dokładność pomiaru temperatury była lepsza niż ± 2 K. Detekcję prądów jonowych prowadzono za pomocą kolektora i powielacza elektronowego. Do zapisu widma mas służył rejestrator X-Y.

Komórkę Knudseny z badaną substancją umieszczano w części piecowej spektrometru mas, w taki sposób, aby otworek efuzyjny znajdował się w osi analizatora mas. Następnie przystępowano do dwustopniowego wytwarzania wysokiej próżni w spektrometrze mas. W pierwszym etapie, dzięki zastosowaniu pompy rotacyjnej uzyskiwano próżnię wstępną rzędu kilku Pa. W drugim etapie przy użyciu pomp dyfuzyjnych obniżano ciśnienie do ok. 10^{-5} Pa. Następnie prowadzono wygrzewanie całej aparatury przez kilka godzin w temperaturze ok. 750 K w celu usunięcia gazów zaadsorbowanych na ściankach spektrometru mas i w źródle jonów. Temperatura ta była niższa o około 30 K od temperatury, w której w widmie mas pojawiały się pierwsze jony. Jednocześnie prowadzono wygrzewanie próbki w celu ustalenia się stanu równowagi międzyfazowej wewnątrz komórki Knudseny. Dowodem ustalenia się stanu równowagi między fazą gazową i skondensowaną była niezmiennosc w czasie intensywności jonów w widmie mas badanych układów w pierwszym punkcie pomiarowym.

Pomiaru widma mas par pochodzących z komórki Knudseny dokonywano w temperaturach podwyższanych lub obniżanych stopniowo o 10-30 K. Po każdorazowym

ustaleniu się temperatury zapisywano na taśmie rejestracyjnej natężenia strumieni wszystkich jonów pochodzących z próbki. Identyfikację rejestrowanych jonów prowadzono w oparciu o znajomość ich mas oraz składów izotopowych określonych teoretycznie dla każdego jonu, na podstawie składu izotopowego pierwiastków wchodzących w ich skład [106]. W celu odróżnienia tła od intensywności jonów pochodzących z jonizacji par efundujących z komórki Knudsen, używano ruchomej przesłonki zainstalowanej pomiędzy otworem efuzyjnym a źródłem jonów.



Rysunek 10. Schemat spektrometru mas MI 1201 (Sumy, Ukraina) stosowanego w pracy do wysokotemperaturowych badań parowania układów $ACl-LnCl_3$

W ramach pracy, w trakcie krótkoterminowego stażu w ramach umowy Polsko-Niemieckiej, przeprowadzono porównawcze pomiary parowania układu $CsCl-PrCl_3$ w C. N. Jülich stosując spektrometr mas MAT 271 firmy Finningan MAT (Brema, Niemcy) [7]. Uzyskanie stypendium Fundacji im. Stefana Batorego umożliwiło ponadto Autorowi odbycie dwumiesięcznego stażu naukowego i przeprowadzenie badań parowania $CeCl_3$ oraz układu $CsCl-CeCl_3$ w Laboratorium Wysokotemperaturowej Spektrometrii Mas Wydziału Fizyki Uniwersytetu Chemii i Technologii w Iwanowie (Rosja). Ośrodek ten dysponuje spektrometrem mas MI-1201 (Sumy, Ukraina) przystosowanym do wysokotemperaturowych badań termodynamicznych oraz do badań równowag jonowo-cząsteczkowych w parach [107].

Przeprowadzone pomiary parowania sześciu układów złożonych $ACl-LnCl_3$ metodą wysokotemperaturowej spektrometrii mas, wraz z ich charakterystyką przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4

Charakterystyka próbek i pomiarów parowania układów $ACl-LnCl_3$ wykonanych w części eksperymentalnej

$ACl-LnCl_3$	Nr pom.	Materiał komórki	$x(LnCl_3)^{1)}$	$\Delta T/K^{2)}$	$n^{3)}$	$a \times b^{4)}$	$m/mg^{5)}$
$CeCl_3$	1	Mo ⁶⁾	1,00	965-1182	37	0,65 x 0,65	35,0
$NaCl-CeCl_3$	1	SiO ₂	0,15	822-1078	31	0,54 x 0,65	9,4
	2	"	0,15	801-982	24	0,68 x 0,73	8,0
	3	"	0,80	777-1028	24	0,66 x 0,73	8,1
	4	"	0,80	865-1002	10	0,78 x 0,80	29,6
$NaCl-NdCl_3$	1	SiO ₂	0,80	857-1105	18	0,52 x 0,53	21,4
	2	"	0,80	833-1116	19	0,55 x 0,60	16,9
$CsCl-CeCl_3$	1	SiO ₂	0,20	770-1079	43	0,43 x 0,46	10,7
	2	"	0,20	768-1016	23	0,45 x 0,48	60,4
	3	"	0,30	802-1003	21	0,52 x 0,56	50,5
	4	"	0,60	749-893	19	0,53 x 0,63	49,6
	5	"	0,80	895-1067	24	0,43 x 0,48	50,3
	6	"	0,90	836-1098	32	0,45 x 0,50	40,2
	7	Mo ⁶⁾	0,20	1010-1030	13	0,65 x 0,65	9,2
	8	"	0,20	767-1177	14	"	20,4
	9	"	0,80	912-1211	13	"	19,2
$CsCl-PrCl_3$	1	SiO ₂	0,15	740-908	19	0,73 x 0,80	25,1
	2	"	0,15	745-940	18	0,41 x 0,48	29,2
	3	"	0,15	747-944	17	0,51 x 0,60	33,1
	4	Ir ⁷⁾	0,15	811-943	38	0,70 x 0,70	15,8
	5	"	0,80	913-1052	9	"	105,2
	6	"	0,80	914-1010	10	"	62,3
	7	"	0,80	863-1033	21	"	31,7
$CsCl-NdCl_3$	1	SiO ₂	0,20	779-1064	69	0,61 x 0,62	32,5
	2	"	0,20	736-988	15	0,46 x 0,48	40,3
	3	"	0,20	767-923	28	0,44 x 0,45	47,9
	4	Ta	0,20	753-937	24	0,65 x 0,65	52,7
	5	SiO ₂	0,30	841-1077	60	0,52 x 0,65	45,1
	6	"	0,30	834-1055	22	0,47 x 0,49	52,1
	7	"	0,60	736-1008	57	0,67 x 0,68	18,3
	8	"	0,80	820-1050	18	0,57 x 0,58	15,8
	9	"	0,80	856-991	18	0,54 x 0,55	51,4
$CsCl-DyCl_3$	1	SiO ₂	0,15	754-949	20	0,74 x 0,75	13,0
	2	"	0,85	888-1004	11	0,48 x 0,62	23,0
	3	"	0,85	855-1007	13	0,70 x 0,70	30,1

¹⁾ Skład początkowy próbki.

²⁾ Zakres temperatur pomiarowych.

³⁾ Liczba punktów pomiarowych.

⁴⁾ Krótka i długa średnica (w mm) otworka efuzyjnego komórki Knudsen.

⁵⁾ Masa początkowa próbki użyta do pomiaru parowania.

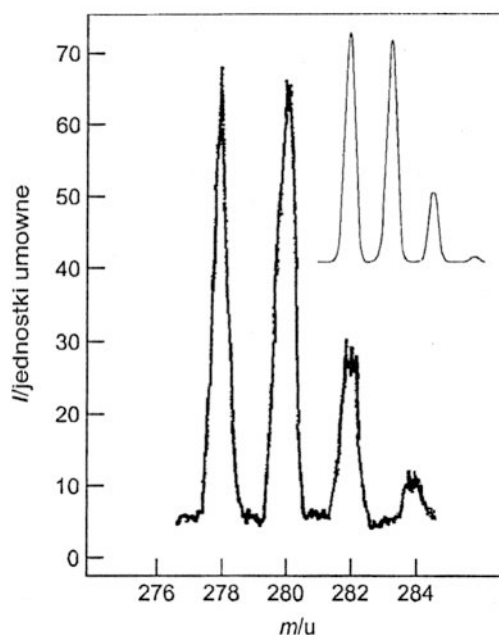
⁶⁾ Pomiary parowania przeprowadzone w Rosji do badań równowag jonowo-cząsteczkowych.

⁷⁾ Porównawcze pomiary parowania przeprowadzone w Niemczech.

5. WYNIKI BADAŃ

5.1. Interpretacja widm mas par układów $ACl-LnCl_3$

W widmach mas par wszystkich badanych w pracy układów $ACl-LnCl_3$ uzyskanych na drodze jonizacji wiązką elektronów zidentyfikowano następujące jony: A^+ , ACl^+ , A_2Cl^+ , Ln^+ , $LnCl^+$, $LnCl_2^+$, $LnCl_3^+$, $ALnCl_3^+$ oraz $Ln_2Cl_5^+$. Ponadto w widmie mas par układu $CsCl-PrCl_3$ rejestrowanym w C. N. Jülich stwierdzono obecność jonów $CsPrCl_2^+$ a w widmie mas par $CsCl-CeCl_3$ rejestrowanym w UChT w Iwanowie zidentyfikowano jony: $Cs_3Cl_2^+$, $CsCeCl^+$, $CsCeCl_2^+$ i $Cs_2CeCl_4^+$. Identyfikacji jonów dokonywano porównując ich skład izotopowy ze składem obliczonym teoretycznie na podstawie składu izotopowego pierwiastków wchodzących w skład jonu. Na rysunku 11 pokazano przykładowo widmo mas jonu $CsCeCl_3^+$.

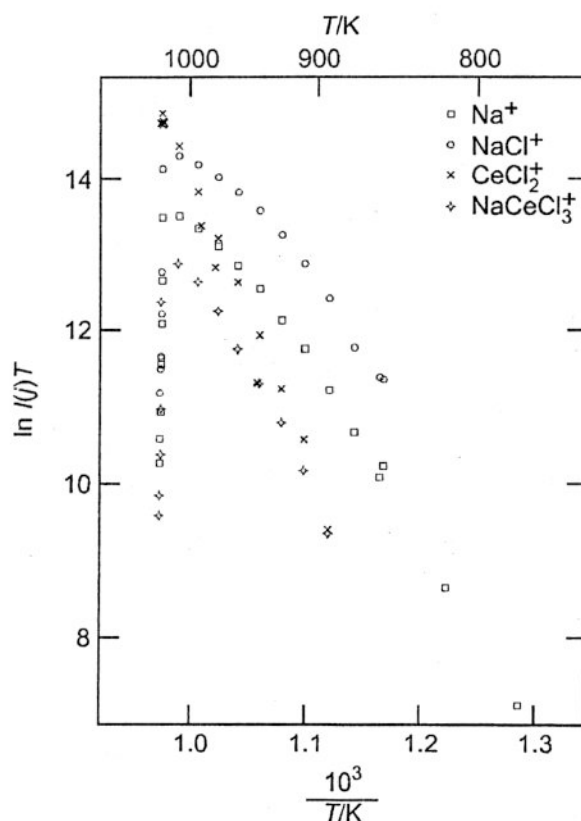


Rysunek 11. Teoretyczne i doświadczalne widmo mas jonu $CsCeCl_3^+$

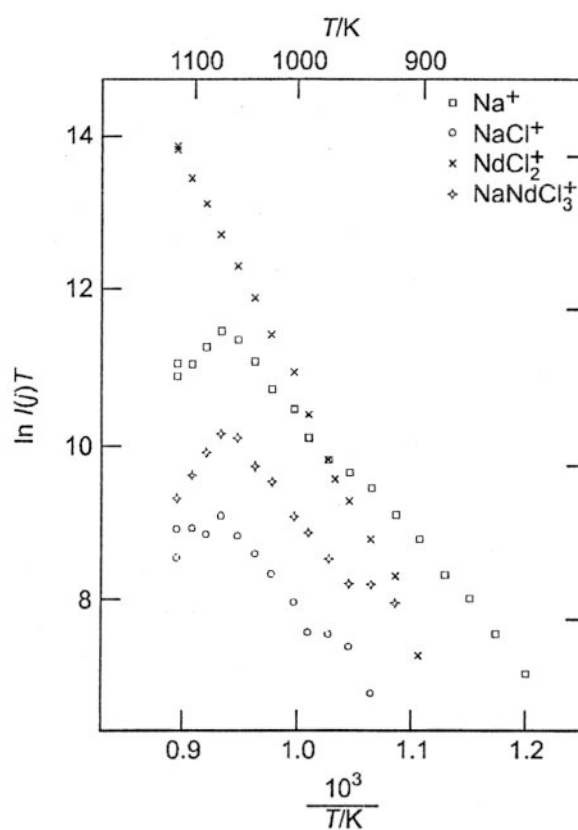
W widmie mas par czystego $CeCl_3$ zarejestrowanym w trybie termicznej jonizacji, zidentyfikowano następujące jony ujemne: Cl^- , $CeCl_4^-$, $Ce_2Cl_7^-$ oraz $Ce_3Cl_{10}^-$. W przypadku układu $CsCl-CeCl_3$, w widmie mas par otrzymanym w trybie termicznej jonizacji, oprócz jonów zidentyfikowanych w parach $CeCl_3$, stwierdzono obecność

następujących jonów dodatnich: Cs^+ , Cs_2Cl^+ , Cs_3Cl_2^+ , $\text{Cs}_2\text{CeCl}_4^+$, $\text{Cs}_3\text{CeCl}_5^+$, $\text{Cs}_4\text{CeCl}_6^+$ oraz ujemnych: CsCeCl_5^- , $\text{CsCe}_2\text{Cl}_8^-$.

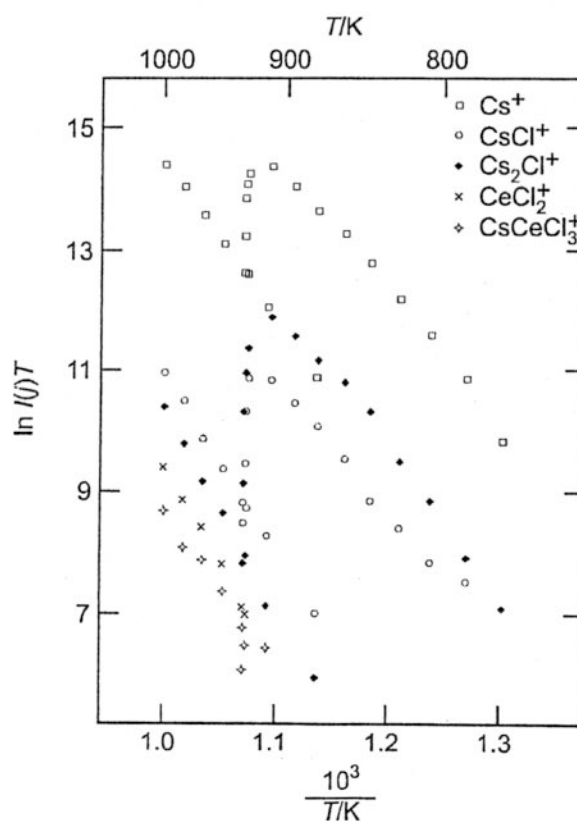
Intensywności prądów jonów zarejestrowanych w poszczególnych pomiarach widm mas par badanych układów, przedstawiono w Tabelach 1-35 zamieszczonych w Dodatku. Tabele te zawierają również informację dotyczącą energii elektronów jonizujących stosowanej w poszczególnych pomiarach. Przykładowe zależności intensywności prądów jonowych od odwrotności temperatury w przeprowadzonych pomiarach parowania układów ACl-LnCl_3 przedstawiono na rysunkach 12-18.



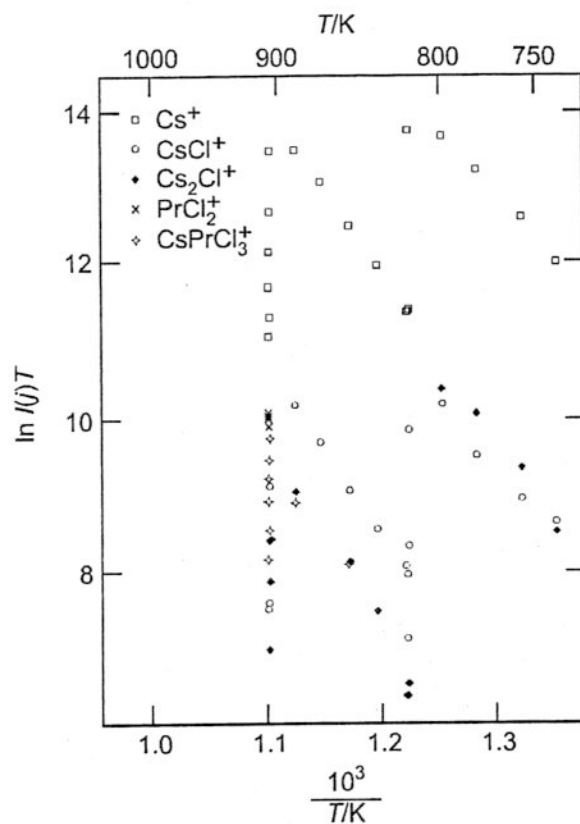
Rysunek 12. Temperaturowa zależność intensywności prądów jonów obecnych w widnie mas par układu NaCl-CeCl_3 o składzie początkowym próbki $x(\text{CeCl}_3) = 0,80$ (pomiar 3)



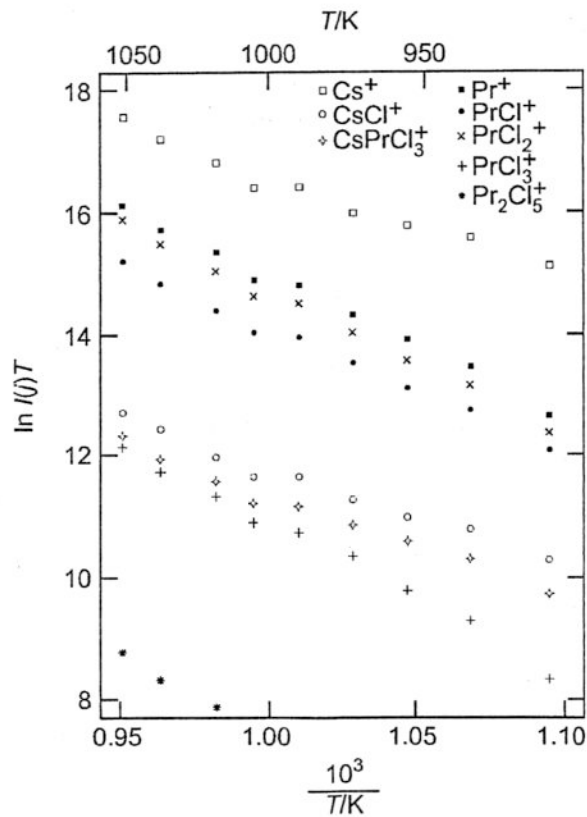
Rysunek 13. Temperaturowa zależność intensywności prądów jonów obecnych w widmie mas par układu NaCl-NdCl₃ o składzie początkowym próbki $x(\text{NdCl}_3) = 0,80$ (pomiar 2)



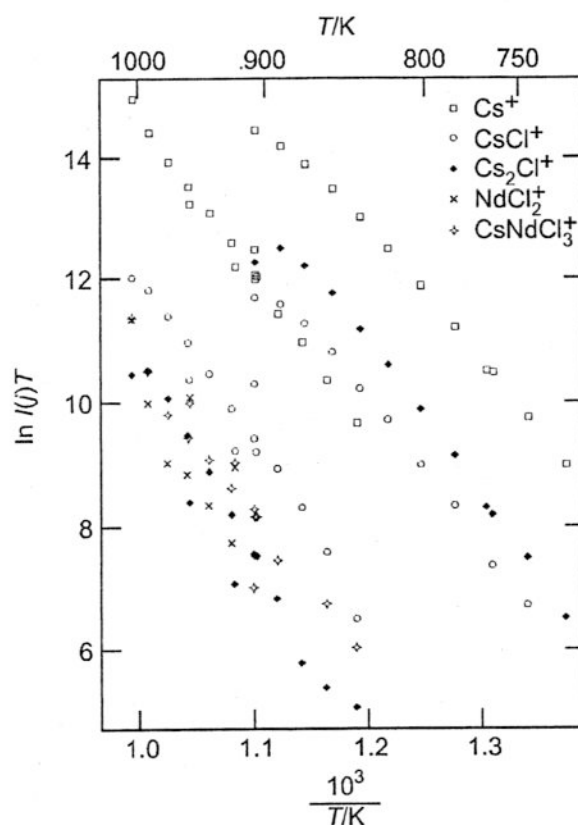
Rysunek 14. Temperaturowa zależność intensywności prądów jonów obecnych w widmie mas par układu CsCl-CeCl₃ o składzie początkowym próbki $x(\text{CeCl}_3) = 0,20$ (pomiar 2)



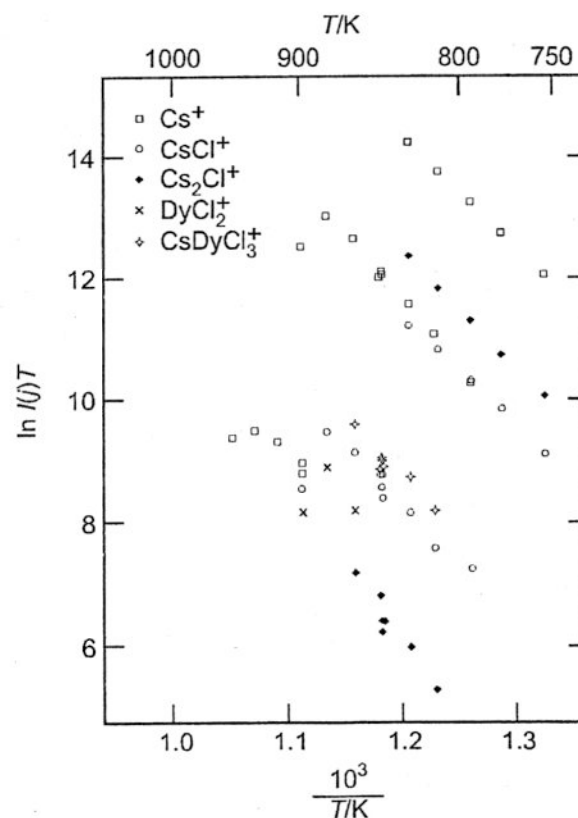
Rysunek 15. Temperaturowa zależność intensywności prądów jonów obecnych w widmie mas par układu CsCl-PrCl_3 o składzie początkowym próbki $x(\text{PrCl}_3) = 0,15$ (pomiar 1)



Rysunek 16. Temperaturowa zależność intensywności prądów jonów obecnych w widmie mas par układu CsCl-PrCl_3 o składzie początkowym próbki $x(\text{PrCl}_3) = 0,80$ (pomiar 4)



Rysunek 17. Temperaturowa zależność intensywności prądów jonów obecnych w widmie mas par układu CsCl-NdCl₃ o składzie początkowym próbki $x(\text{NdCl}_3) = 0,80$ (pomiar 3)



Rysunek 18. Temperaturowa zależność intensywności prądów jonów obecnych w widmie mas par układu CsCl-DyCl₃ o składzie początkowym próbki $x(\text{DyCl}_3) = 0,15$ (pomiar 1)

Badania parowania układów halogenków metali metodą spektrometrii mas wykazują, że częstym przypadkiem jest powstawanie tego samego jonu z dwóch lub większej liczby cząsteczek obojętnych [32]. Przykładem tego są jony A^+ będące fragmentem cząsteczek monomerów $AX(g)$ i cząsteczek kompleksowych $AMX_n(g)$. Jony A^+ obecne w widmach mas układów $ACl-LnCl_3$ posiadają największą intensywność. Aby poprawnie przeprowadzić interpretację termodynamiczną uzyskanych wyników pomiarowych niezbędne jest więc ilościowe podzielenie mierzonego prądu tych jonów na udziały pochodzące z poszczególnych cząsteczek. Metodami wykorzystywanymi w tej pracy do rozdziału widm mas były:

- *metoda regresji*, umożliwiająca obliczenie współczynników fragmentacji poszczególnych cząsteczek na podstawie odpowiednich zależności pomiędzy mierzonymi intensywnościami prądów jonowych [108],
- *metoda izotermicznego parowania próbki*, w trakcie którego zachodzi zmiana składu fazy skondensowanej i gazowej na skutek dużych różnic lotności $ACl(g)$ i $LnCl_3(g)$; zmiana mierzonych intensywności prądów jonowych przy zachowaniu niezmiennych wartości stałych równowagi reakcji zachodzących w układzie umożliwia wyznaczenie z odpowiednich zależności regresyjnych współczynników fragmentacji cząsteczek [16],
- *porównanie widma mas układu z widmami mas czystych substancji*.

Przypisanie poszczególnych jonów gazowym cząsteczkom obecnym w parach układów przeprowadzono w sposób omówiony poniżej. Rezultaty procedur tego przypisania przedstawiono w Tabelach 5 i 6.

W pracy, do rozdziału widm mas układów $ACl-LnCl_3$ wykorzystano również wyniki pomiarów widm mas par czystych substancji: ACl ($A = NaCl, CsCl$) i $LnCl_3$ ($Ln = Ce, Pr, Nd, Dy$). Intensywności prądów jonów zarejestrowanych w tych pomiarach przy energii elektronów jonizujących 60 eV, zamieszczono w Tabelach 36-43, w Dodatku.

a) Jony A_2Cl^+ , $A_3Cl_2^+$ i $Ln_2Cl_5^+$

Jony A_2Cl^+ , $A_3Cl_2^+$ i $Ln_2Cl_5^+$ wskazywały na obecność w fazie gazowej cząsteczek dimerów: $A_2Cl_2(g)$, $Ln_2Cl_6(g)$ oraz trimeru $A_3Cl_3(g)$. W fazie gazowej badanych układów nie stwierdzono innych cząsteczek zawierających więcej niż dwa atomy A lub Ln , zatem

jony A_2Cl^+ i $Ln_2Cl_5^+$ przypisano odpowiednim cząsteczkom dimerów zaś jon $A_3Cl_2^+$ cząsteczce trimeru $A_3Cl_3(g)$.

b) Jony $ALnCl^+$, $ALnCl_2^+$, $ALnCl_3^+$ i $A_2LnCl_4^+$

Jony $ALnCl^+$, $ALnCl_2^+$ i $ALnCl_3^+$ przypisano cząsteczce $ALnCl_4(g)$ zaś jon $A_2LnCl_4^+$ przypisano cząsteczce $A_2LnCl_5(g)$.

c) Jony ACl^+

Jony ACl^+ wskazywały na obecność cząsteczek $ACl(g)$ w fazie gazowej badanych układów. Jednakże, jak pokazano dla układu $NaBr-DyBr_3$ [109], jon ACl^+ może być dodatkowo fragmentem cząsteczek $ALnCl_4(g)$. Aby to sprawdzić, wykorzystano metodę izotermicznego parowania próbki i otrzymane wyniki pomiaru widm mas zastosowano do analizy gazowej równowagi:



Posługując się wzorami (3) i (8) łatwo zauważyć, że stałą równowagi tej reakcji w stałej temperaturze T można wyrazić za pomocą intensywności prądów jonów pochodzących od odpowiednich cząsteczek:

$$K_{pi} = k \cdot \frac{I^2(ACl^+) \cdot T}{I(A_2Cl^+)} \cdot \frac{\sigma(A_2Cl_2)}{\sigma^2(ACl)} = C \cdot \frac{I^2(ACl^+)}{I(A_2Cl^+)} = C \cdot K_1 \quad (20)$$

Ponieważ w stałej temperaturze wartość stałej równowagi reakcji pozostaje niezmienna a $C = \text{const}$, wartości wyrażenia K_1 powinny również zachowywać niezmiennie wartości dla kolejnych widm mas mierzonych w trakcie izotermicznego parowania próbki, pomimo zmian wartości cząstkowych prężności poszczególnych cząsteczek gazowych w reakcji (19). Warunkiem zachowania przez K_1 stałej wartości jest pochodzenie jonów $I(ACl^+)$ i $I(A_2Cl^+)$ wyłącznie z cząsteczek, odpowiednio: $ACl(g)$ i $A_2Cl_2(g)$. Brak zmienności wyrażenia K_1 w trakcie izotermicznego parowania ze zmianą składu próbek w przypadku układów: $NaCl-CeCl_3$ (pomiar 1 i 2), $CsCl-CeCl_3$ (pomiar 1 i 7), $CsCl-NdCl_3$ (pomiar 1) oraz $CsCl-PrCl_3$ (pomiar 1) pozwolił stwierdzić, że w układach tych jon ACl^+ pochodził praktycznie tylko z cząsteczek $ACl(g)$.

W przypadku układu NaCl-NdCl_3 nie można było sprawdzić pochodzenia jonu NaCl^+ z cząsteczki $\text{NaNdCl}_4(\text{g})$, gdyż w pomiarach bogatych w chlorek neodymu, nie zarejestrowano jonów Na_2Cl^+ . W pracy założono pochodzenie jonu NaCl^+ tylko z cząsteczek $\text{NaCl}(\text{g})$ przez analogię do układu NaCl-CeCl_3 .

W pomiarze 1 parowania układu CsCl-DyCl_3 stwierdzono, że jon CsCl^+ pochodził dodatkowo z cząsteczki $\text{CsDyCl}_4(\text{g})$. Wartość tego udziału została oszacowana w sposób opisany poniżej. W początkowych punktach pomiarowych, w fazie gazowej były obecne tylko cząsteczki $\text{CsCl}(\text{g})$ i $\text{Cs}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ (patrz Dodatek, Tabela 33). W tych punktach można było przyjąć, że jon CsCl^+ pochodził tylko z cząsteczki $\text{CsCl}(\text{g})$. Z tych punktów metodą najmniejszych kwadratów wyznaczono zależność $\ln K_1 = f(1/T)$, z której ekstrapolowano wartość $K_1 = 45,9$ w temperaturze 846 K, w której następnie prowadzono izotermiczne parowanie próbki. Wartości cząstkowych intensywności jonów CsCl^+ , $I(\text{CsCl}^+, \text{CsCl})$, w widmach mas uzyskanych w trakcie izotermicznego parowania obliczono w taki sposób aby stała K_1 zachowała początkową wartość 45,9:

$$I(\text{CsCl}^+, \text{CsCl}) = \sqrt{45,9 \cdot I(\text{Cs}_2\text{Cl}^+)} \quad (21)$$

Przez odjęcie od całkowitych intensywności $I(\text{CsCl}^+)$ wartości cząstkowej intensywności $I(\text{CsCl}^+, \text{CsCl})$, w każdym punkcie pomiarowym obliczono cząstkową intensywność jonu CsCl^+ , pochodzącego z cząsteczki kompleksu $\text{CsDyCl}_4(\text{g})$:

$$I(\text{CsCl}^+, \text{CsDyCl}_4) = I(\text{CsCl}^+) - I(\text{CsCl}^+, \text{CsCl}) \quad (22)$$

Wartość współczynnika fragmentacji cząsteczki $\text{CsDyCl}_4(\text{g})$ z utworzeniem jonów CsCl^+ , $f_1 = I(\text{CsCl}^+, \text{CsDyCl}_4)/I(\text{CsDyCl}_3^+) = 0,12 \pm 0,06$ obliczono ostatecznie jako średnią arytmetyczną z wartości otrzymanych z widm mas rejestrowanych w trakcie izotermicznego parowania próbki.

d) Jony A^+

W pracy przyjęto pochodzenie jonu A^+ z cząsteczek $A\text{Cl}(\text{g})$ i $ALn\text{Cl}_4(\text{g})$. Udziały jonów A^+ z cząsteczek: $A\text{Cl}(\text{g})$ i $ALn\text{Cl}_4(\text{g})$ wyznaczono dwoma sposobami.

Metoda regresji (CsCl-LnCl₃, Ln= Ce, Pr, Nd)

Jeżeli przyjmimy, że jony CsCl^+ i CsLnCl_3^+ pochodzą wyłącznie, odpowiednio z cząsteczek: CsCl(g) i $\text{CsLnCl}_4(\text{g})$, zaś jon Cs^+ jest fragmentem obu cząsteczek, wówczas można napisać:

$$I(\text{Cs}^+) = I(\text{Cs}^+, \text{CsCl}) + I(\text{Cs}^+, \text{CsLnCl}_4) \quad (23)$$

$$I(\text{Cs}^+) = f_2 \cdot I(\text{CsCl}^+) + f_3 \cdot I(\text{CsLnCl}_3^+) \quad (24)$$

gdzie f_2 i f_3 są współczynnikami widma mas:

$$f_2 = \frac{I(\text{Cs}^+, \text{CsCl})}{I(\text{CsCl}^+)}, \quad f_3 = \frac{I(\text{Cs}^+, \text{CsLnCl}_4)}{I(\text{CsLnCl}_3^+)} \quad (25)$$

Współczynniki fragmentacji wyznaczono metodą regresji wielokrotnej z równania (24) zastosowanego do widm mas otrzymanych w pomiarach izotermicznego parowania próbek: pomiary 1 i 7 (układ CsCl-CeCl_3), pomiary 1 i 4 (układ CsCl-PrCl_3) oraz pomiar 1 (układ CsCl-NdCl_3). W pomiarach tych, jak wcześniej napisano, skład fazy gazowej i skondensowanej zmieniał się w czasie wskutek niekongruentnej efuzji par z komórki Knudsen. Otrzymana zmienność intensywności jonów Cs^+ , CsCl^+ i CsLnCl_3^+ pozwoliła uzyskać współczynniki regresji równania (24), które przedstawiono w Tabeli 5. Wartości współczynnika fragmentacji CsCl(g) , $f_2 = I(\text{Cs}^+)/I(\text{CsCl}^+)$ uzyskane w pomiarach parowania próbek układów CsCl-CeCl_3 , CsCl-PrCl_3 (pomiar 1) i CsCl-NdCl_3 są zgodne z wartością tego współczynnika, $37,4 \pm 7,5$, wyznaczoną jako średnia arytmetyczna z dwóch niezależnych pomiarów widma mas par czystego CsCl (Dodatek, Tabele 36 i 37). Wynik ten potwierdza prawidłowość wyznaczenia współczynników fragmentacji f_2 w wyżej wymienionych układach. Wartość współczynnika fragmentacji f_2 otrzymana w pomiarze 4 parowania układu CsCl-PrCl_3 jest różna od wartości uzyskanej w pozostałych pomiarach parowania układów zawierających CsCl . Jest to związane z inną wartością energii elektronów jonizujących stosowaną w tym pomiarze oraz z inną konstrukcją źródła jonów w spektrometrze mas MAT 271, za pomocą którego przeprowadzono ten pomiar.

*Porównanie widma mas par układu $ACl-LnCl_3$ ($A = Na, Cs, Ln = Ce, Nd, Dy$)
z widmem mas par czystego ACl*

W pomiarach parowania wymienionych układów, podziału intensywności prądu jonów A^+ dokonano na podstawie porównania widma mas par układów $ACl-LnCl_3$ z widmem mas par czystych chlorków $NaCl$ lub $CsCl$. I tak w przypadku układu $NaCl-NdCl_3$ przyjęto wartość współczynnika fragmentacji $f_2 = I(Na^+)/I(NaCl^+)$ jako równą wartości współczynnika fragmentacji wyznaczonego w pomiarze 1 parowania czystego $NaCl$, przeprowadzonego w tym samym czasie (Dodatek, Tabela 38).

W przypadku układów: $NaCl-CeCl_3$ (pomiar 1 i 2) oraz $CsCl-DyCl_3$ (pomiar 1), współczynniki fragmentacji f_2 zostały obliczone z początkowych punktów pomiarowych, w których pary badanego układu zawierały tylko cząsteczki $ACl(g)$ i $A_2Cl_2(g)$ (Dodatek, Tabele 2, 3 i 33). Wartość f_2 obliczona na podstawie widma mas układu $NaCl-CeCl_3$ jest w zgodzie z wartością współczynnika fragmentacji $NaCl(g)$, $f_2 = 0,34 \pm 0,06$, wyznaczoną na podstawie widm mas par czystego $NaCl$ (pomiar 2) (Dodatek, Tabela 39), biorąc pod uwagę inny zakres temperatur tego pomiaru i możliwą, niewielką zależność współczynnika fragmentacji od temperatury. W przypadku układu $CsCl-DyCl_3$, obliczona wartość współczynnika fragmentacji f_2 jest nieco mniejsza w porównaniu z wartością f_2 wyznaczoną w pomiarze parowania czystego $CsCl$. Różnica ta wynika prawdopodobnie z niewielkiej zmiany parametrów ustawienia źródła jonów spektrometru mas pomiędzy seriami pomiarów.

Tak otrzymane współczynniki fragmentacji f_2 umożliwiły z kolei obliczenie cząstkowych intensywności: $I(A^+, ACl)$ oraz $I(A^+, ALnCl_4)$ w punktach pomiarowych parowania układów $ACl-LnCl_3$, gdzie zarejestrowane były jednocześnie jony A^+ i ACl^+ :

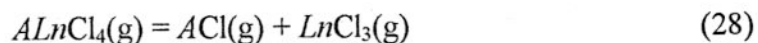
$$I(A^+, ACl) = f_2 \cdot I(ACl^+) \quad (26)$$

$$I(A^+, ALnCl_4) = I(A^+) - I(A^+, ACl) \quad (27)$$

W punktach pomiarowych, w których zmierzono jednocześnie intensywności jonów: A^+ , ACl^+ oraz $ALnCl_3^+$ obliczono współczynnik fragmentacji $ALnCl_4(g)$, $f_3 = I(A^+, ALnCl_4)/I(ALnCl_3^+)$. Otrzymane wartości współczynników fragmentacji cząsteczek $ACl(g)$ i $ALnCl_4(g)$ z utworzeniem jonów A^+ zamieszczono w Tabeli 5.

e) Jony $LnCl_2^+$

Jony $LnCl_2^+$ wskazywały na obecność cząsteczek $LnCl_3(g)$ w parach układów $ACl-LnCl_3$. Ponadto sprawdzono czy jony $LnCl_2^+$ nie powstają dodatkowo w wyniku fragmentacji cząsteczek $ALnCl_4(g)$. W tym celu wykorzystano metodę izotermicznego parowania próbki i otrzymane wyniki pomiaru widm mas zastosowano do analizy gazowej równowagi:



Po uprzednim stwierdzeniu, że jon ACl^+ pochodzi wyłącznie z cząsteczek $ACl(g)$, stałą równowagi reakcji (28) w stałej temperaturze można wyrazić za pomocą intensywności prądów jonów pochodzących od odpowiednich cząsteczek:

$$K_{p2} = C \cdot \frac{I(ACl^+) \cdot I(LnCl_2^+)}{I(ALnCl_3^+)} = C \cdot K_2 \quad (29)$$

W stałej temperaturze wartości stałej równowagi reakcji pozostają niezmiennie a wartość $C = \text{const}$, dlatego też wartości K_2 nie powinny zmieniać się dla widm mas mierzonych podczas izotermicznego parowania próbki o ile całkowity prąd jonów $LnCl_2^+$ można by przypisać cząsteczkom $LnCl_3(g)$. Zmienność wartości K_2 stwierdzona w pomiarze izotermicznego parowania próbki w przypadku układów: $NaCl-CeCl_3$ (pomiar 1 i 2), $CsCl-CeCl_3$ (pomiar 1 i 7) i $CsCl-NdCl_3$ (pomiar 1) świadczyła tymczasem, że w tych układach jony $LnCl_2^+$ powstają dodatkowo w wyniku fragmentacji cząsteczek $ALnCl_4(g)$. Całkowitą intensywność jonów $LnCl_2^+$ można zatem przedstawić w postaci sumy intensywności cząstkowych:

$$I(LnCl_2^+) = I(LnCl_2^+, LnCl_3) + I(LnCl_2^+, ALnCl_4) \quad (30)$$

Definiując współczynnik fragmentacji $ALnCl_4(g)$ z utworzeniem jonów $LnCl_2^+$ jako:

$$f_4 = \frac{I(LnCl_2^+, ALnCl_4)}{I(ALnCl_3^+)} \quad (31)$$

można przekształcić równania (29) i (30) do postaci:

$$\frac{I(LnCl_2^+)}{I(ALnCl_3^+)} = K_2 \cdot \frac{1}{I(ACl^+)} + f_4 \quad (32)$$

Współczynniki fragmentacji f_4 wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów z równania regresji (32) zastosowanego do widm mas zmierzonych w izotermicznych pomiarach parowania. Wyniki obliczeń przedstawiono w Tabeli 5.

W punktach pomiarowych, w których zmierzono jednocześnie intensywności jonów: ACl^+ , $LnCl_2^+$ i $ALnCl_3^+$ obliczono cząstkowe intensywności jonów $LnCl_2^+$ pochodzących z $ALnCl_4(g)$:

$$I(LnCl_2^+, ALnCl_4) = f_4 \cdot I(ALnCl_3^+) \quad (33)$$

Pozostałą część rejestrowanej, całkowitej intensywności prądu jonów $LnCl_2^+$ przypisano cząsteczkom $LnCl_3(g)$:

$$I(LnCl_2^+, LnCl_3) = I(LnCl_2^+) - I(LnCl_2^+, ALnCl_4) \quad (34)$$

Za pomocą wyznaczonej cząstkowej intensywności $I(LnCl_2^+, LnCl_3)$ obliczano w dalszej części pracy sumę intensywności prądów jonów (równanie 5) pochodzących z cząsteczki $LnCl_3(g)$ wykorzystując współczynniki fragmentacji tej cząsteczki z utworzeniem innych jonów (patrz punkt f).

Wartości współczynników f_4 otrzymane metodą regresji były obarczone stosunkowo dużym błędem statystycznym. To powodowało, że cząstkowe intensywności jonów $LnCl_2^+$ pochodzących z $LnCl_3(g)$ obliczone z równania (34) były mało dokładne, szczególnie w przypadkach, gdy głównym źródłem tych jonów były cząsteczki kompleksu $ALnCl_4(g)$. W związku z tym w pracy zdecydowano się przyjąć do dalszych obliczeń tylko te cząstkowe prądy jonów $I(LnCl_2^+, LnCl_3)$, których wartość przewyższała 50% rejestrowanego, całkowitego prądu jonów $LnCl_2^+$.

W przypadku układów $NaCl-NdCl_3$ i $CsCl-PrCl_3$ przyjęto, że jony $LnCl_2^+$ pochodzą tylko z cząsteczek $LnCl_3(g)$. W układach tych jony $LnCl_2^+$ rejestrowano tylko

w pomiarach próbek bogatych w chlorek lantanowca. Ponieważ intensywności prądów jonów $LnCl_2^+$ w widmach mas tych próbek były dużo większe niż intensywności prądów jonów $ALnCl_3^+$, można było zaniedbać pochodzenie jonu $LnCl_2^+$ z cząsteczki $ALnCl_4(g)$.

W przypadku układu CsCl-DyCl₃ nie można było sprawdzić pochodzenia jonu $DyCl_2^+$ z cząsteczki $CsDyCl_4(g)$ metodą izotermicznego parowania próbki. W widmie mas izotermicznego parowania próbki nie zarejestrowano bowiem prądów jonów $DyCl_2^+$. W związku z tym, w pracy nie przeprowadzono obliczeń termodynamicznych dotyczących równowag z udziałem cząsteczek $DyCl_3(g)$ oraz $CsDyCl_4(g)$.

f) Jony Ln^+ , $LnCl^+$ i $LnCl_3^+$

Współczynniki fragmentacji cząsteczek $LnCl_3(g)$ ($Ln = Ce, Pr, Nd, Dy$) z utworzeniem jonów Ln^+ , $LnCl^+$ i $LnCl_3^+$ wyznaczono w pomiarach parowania czystych $LnCl_3$ (Dodatek, Tabele 40-43). Wyjątkiem były pomiary nr 4-7 parowania próbek układu CsCl-PrCl₃, w których stosowano inny spektrometr mas oraz inną energię elektronów jonizujących. Współczynniki fragmentacji cząsteczki $PrCl_3(g)$ w tych pomiarach przyjęto jako średnie arytmetyczne z wartości współczynników fragmentacji otrzymanych w pomiarach 5-7. W pomiarach tych pary próbek były bogate w $PrCl_3(g)$, dzięki czemu można było pominąć udział ewentualnej fragmentacji cząsteczek $CsPrCl_4(g)$ z utworzeniem jonów Pr^+ , $PrCl^+$, $PrCl_2^+$ i $PrCl_3^+$ w widmie mas cząsteczek $PrCl_3(g)$.

Wyznaczone w tej pracy współczynniki fragmentacji cząsteczek $AlCl(g)$, $LnCl_3(g)$ i $ALnCl_4(g)$ (Tabela 5) umożliwiły obliczenie sumy intensywności jonów, $\Sigma I(j,i)$, według równania (5). Do obliczeń wzięto intensywności jonów podkreślonych w Tabeli 6 oraz wartości sumarycznych współczynników fragmentacji, F , przytoczone w Tabeli 6.

Tabela 5

Współczynniki fragmentacji cząsteczek $ACl(g)$, $LnCl_3(g)$ i $ALnCl_4(g)$ z utworzeniem różnych jonów wyznaczone dla poszczególnych układów $ACl-LnCl_3$ różnymi metodami (podane błędy są odchyleniem standardowym)

$ACl-LnCl_3$	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5	f_6	f_7	f_8	f_9
NaCl-CeCl ₃	-	$0,45 \pm 0,03$	$0,85 \pm 0,45$	$1,03 \pm 0,04$	$0,077 \pm 0,015$	$0,102 \pm 0,013$	$0,043 \pm 0,021$	-	-
NaCl-NdCl ₃	-	$1,1 \pm 0,2$	$2,89 \pm 0,35$	-	$0,224 \pm 0,006$	$0,163 \pm 0,010$	$0,029 \pm 0,002$	-	-
CsCl-CeCl ₃	-	$35,2 \pm 2,2$	$10,1 \pm 1,2$	$1,48 \pm 0,10$	$0,077 \pm 0,015$	$0,102 \pm 0,013$	$0,043 \pm 0,021$	-	-
pomiar 1-6	-	$35,2 \pm 2,2$	$10,1 \pm 1,2$	$1,48 \pm 0,10$	$0,077 \pm 0,015$	$0,102 \pm 0,013$	$0,043 \pm 0,021$	-	-
pomiar 7-9	-	$27,8 \pm 1,4$	$7,0 \pm 1,6$	$0,68 \pm 0,2$	$0,109 \pm 0,012$	$0,102 \pm 0,012$	$0,042 \pm 0,004$	$0,014 \pm 0,001$	$0,028 \pm 0,003$
CsCl-PrCl ₃	-	$25,2 \pm 0,53$	$7,04 \pm 0,76$	$1,2 \pm 0,2$	$0,157 \pm 0,017$	$0,126 \pm 0,016$	$0,037 \pm 0,004$	-	-
pomiar 1-3	-	$25,2 \pm 0,53$	$7,04 \pm 0,76$	$1,2 \pm 0,2$	$0,157 \pm 0,017$	$0,126 \pm 0,016$	$0,037 \pm 0,004$	-	-
pomiar 4-7	-	112 ± 5	$19,93 \pm 7,2$	-	$1,39 \pm 0,06$	$0,71 \pm 0,09$	$0,024 \pm 0,002$	-	$0,12 \pm 0,03$
CsCl-NdCl ₃	-	$46,0 \pm 3,0$	$9,10 \pm 0,80$	$0,30 \pm 0,10$	$0,224 \pm 0,006$	$0,163 \pm 0,010$	$0,029 \pm 0,002$	-	-
CsCl-DyCl ₃	$0,12 \pm 0,06$	$18,9 \pm 0,80$	-	-	$0,196 \pm 0,036$	$0,110 \pm 0,016$	$0,122 \pm 0,019$	-	-

$$f_1 = \frac{I(ACl^+, ALnCl_4)}{I(ALnCl_3^+)}$$

$$f_2 = \frac{I(A^+, ACl)}{I(ACl^+)}$$

$$f_3 = \frac{I(A^+, ALnCl_4)}{I(ALnCl_3^+)}$$

$$f_4 = \frac{I(LnCl_2^+, ALnCl_4)}{I(ALnCl_3^+)}$$

$$f_5 = \frac{I(Ln^+, LnCl_3)}{I(LnCl_2^+, LnCl_3)}$$

$$f_6 = \frac{I(LnCl^+, LnCl_3)}{I(LnCl_2^+, LnCl_3)}$$

$$f_7 = \frac{I(LnCl_3^+, LnCl_3)}{I(LnCl_2^+, LnCl_3)}$$

$$f_8 = \frac{I(ALnCl^+, ALnCl_4)}{I(ALnCl_3^+)}$$

$$f_9 = \frac{I(ALnCl_2^+, ALnCl_4)}{I(ALnCl_3^+)}$$

Tabela 6

Widmo mas i udział % poszczególnych jonów w widmie mas par układów badanych w pracy

<i>ACl-LnCl₃</i>	Cząsteczka (g)	Jony i ich udział % w widmie mas cząsteczek	<i>F</i>	
NaCl-CeCl ₃	NaCl	Na ⁺ (31), <u>NaCl</u> ⁺ (69)	1,45	
	Na ₂ Cl ₂	<u>Na₂Cl</u> ⁺ (100)	1	
	CeCl ₃	Ce ⁺ (6,3), CeCl ⁺ (8,3), <u>CeCl₂</u> ⁺ (81,9), CeCl ₃ ⁺ (3,5)	1,22	
	NaCeCl ₃	Na ⁺ (29), <u>NaCeCl₃</u> ⁺ (35), CeCl ₂ ⁺ (36)	2,90	
NaCl-NdCl ₃	NaCl	Na ⁺ (52), <u>NaCl</u> ⁺ (48)	2,10	
	NdCl ₃	Nd ⁺ (15,8), NdCl ⁺ (11,5), <u>NdCl₂</u> ⁺ (70,6), NdCl ₃ ⁺ (2,1)	1,42	
	NaNdCl ₃	Na ⁺ (74), <u>NaNdCl₃</u> ⁺ (26)	3,89	
CsCl-CeCl ₃ pomiar 1-6	CsCl	Cs ⁺ (97,2), <u>CsCl</u> ⁺ (2,8)	36,2	
	Cs ₂ Cl ₂	<u>Cs₂Cl</u> ⁺ (100)	1	
	CeCl ₃	Ce ⁺ (6,3), CeCl ⁺ (8,3), <u>CeCl₂</u> ⁺ (81,9), CeCl ₃ ⁺ (3,5)	1,22	
	CsCeCl ₄	Cs ⁺ (80,2), <u>CsCeCl₃</u> ⁺ (8,0), CeCl ₂ ⁺ (11,8)	12,6	
	Ce ₂ Cl ₆	<u>Ce₂Cl₅</u> ⁺ (100)	1,0	
	pomiar 7-9	CsCl	Cs ⁺ (96), <u>CsCl</u> ⁺ (4)	28,8
		Cs ₂ Cl ₂	<u>Cs₂Cl</u> ⁺ (100)	1
		Cs ₃ Cl ₃	Cs ₃ Cl ₂ ⁺ (100)	1
		CeCl ₃	Ce ⁺ (8,7), CeCl ⁺ (8,1), <u>CeCl₂</u> ⁺ (79,9), CeCl ₃ ⁺ (3,3)	1,25
		CsCeCl ₄	Cs ⁺ (80,2), CsCeCl ⁺ (0,2), CsCeCl ₂ ⁺ (0,5), <u>CsCeCl₃</u> ⁺ (11,3), CeCl ₂ ⁺	8,73
		Cs ₂ CeCl ₅	Cs ₂ CeCl ₄ ⁺ (100)	1,0
		Ce ₂ Cl ₆	<u>Ce₂Cl₅</u> ⁺ (100)	1,0
		CsCl-PrCl ₃ pomiar 1-3	CsCl	Cs ⁺ (96,2), <u>CsCl</u> ⁺ (3,8)
Cs ₂ Cl ₂	<u>Cs₂Cl</u> ⁺ (100)		1,0	
PrCl ₃	Pr ⁺ (11,8), PrCl ⁺ (9,5), <u>PrCl₂</u> ⁺ (75,9), PrCl ₃ (2,8)		1,32	
CsPrCl ₄	Cs ⁺ (76,2), <u>CsPrCl₃</u> ⁺ (10,8), PrCl ₂ ⁺ (13)		9,24	
pomiar 4-7	CsCl		Cs ⁺ (99,1), <u>CsCl</u> ⁺ (0,9)	113
	Cs ₂ Cl ₂		<u>Cs₂Cl</u> ⁺ (100)	1
	PrCl ₃		Pr ⁺ (44,6), PrCl ⁺ (22,8), <u>PrCl₂</u> ⁺ (31,8), PrCl ₃ (0,8)	3,12
	CsPrCl ₄		Cs ⁺ (94,5), CsPrCl ₂ ⁺ (4,9), <u>CsPrCl₃</u> ⁺ (0,6)	21,1
Pr ₂ Cl ₆	<u>Pr₂Cl₅</u> ⁺ (100)	1		
CsCl-NdCl ₃	CsCl	Cs ⁺ (97,9), <u>CsCl</u> ⁺ (2,1)	47,0	
	Cs ₂ Cl ₂	<u>Cs₂Cl</u> ⁺ (100)	1	
	NdCl ₃	Nd ⁺ (15,8), NdCl ⁺ (11,5), <u>NdCl₂</u> ⁺ (70,6), NdCl ₃ ⁺ (2,1)	1,42	
	CsNdCl ₄	Cs ⁺ (87,3), <u>CsNdCl₃</u> ⁺ (9,5), NdCl ₂ ⁺ (3,2)	10,5	
	Nd ₂ Cl ₆	<u>Nd₂Cl₅</u> ⁺ (100)	1	
CsCl-DyCl ₃	CsCl	Cs ⁺ (31), <u>CsCl</u> ⁺ (69)	19,0	
	Cs ₂ Cl ₂	<u>Cs₂Cl</u> ⁺ (100)	1	
	DyCl ₃ ¹⁾	Dy ⁺ , DyCl ⁺ , DyCl ₂ ⁺ , DyCl ₃ ⁺	-	
	CsDyCl ₄ ¹⁾	Cs ⁺ , CsCl ⁺ , CsDyCl ₃ ⁺	-	

¹⁾ Z powodu braku możliwości sprawdzenia pochodzenia jonu DyCl₂⁺ z cząsteczki CsDyCl₄(g) nie obliczono współczynników fragmentacji cząsteczek DyCl₃(g) i CsDyCl₄(g).

5.2. Obliczanie prężności cząstkowych składników fazy gazowej

W celu obliczenia prężności cząstkowych gazowych cząsteczek z równania (3) należało uprzednio wyznaczyć współczynnik $k/\sigma(i)$ oraz względne przekroje czynne na jonizację gazowych cząsteczek i . Względne przekroje czynne na jonizację szacuje się zwykle stosując pewne założenia (patrz rozdział 3.1) [110] przez co stanowią one główne źródło niedokładności wyznaczanych, cząstkowych prężności cząsteczek gazowych metodą spektrometrii mas. W pomiarach parowania układów NaCl-NdCl₃ i CsCl-LnCl₃ (Ln = Pr, Dy) przekroje czynne na jonizację cząsteczek monomerów ACl(g) i LnCl₃(g) obliczono z przekrojów czynnych na jonizację atomów: Na, Cs [111], Cl [112], Nd, Pr, Dy [113,96], stosując regułę addytywności (równanie 4). W przypadku pozostałych trzech badanych w pracy układów: CsCl-CeCl₃ (pomiar 1), CsCl-NdCl₃ (pomiar 1) oraz NaCl-CeCl₃ (pomiar 2) wyznaczono doświadczalnie stosunek przekrojów czynnych $\sigma(\text{LnCl}_3)/\sigma(\text{ACl})$. W pomiarach tych, próbka o składzie początkowym $x(\text{LnCl}_3) = 0,2$ lub $0,15$ (patrz Tabela 4) odparowana była w różnych temperaturach z równoczesnym zapisem widma mas równowagowych par. Zgodnie z diagramami fazowymi tych układów (rysunki 3, 5 i 7) na początku pomiaru, w komórce efuzyjnej były obecne dwie fazy skondensowane w równowadze z fazą gazową. W układach CsCl-LnCl₃ były to: stały CsCl(s) i związek podwójny Cs₃LnCl₆(s), zaś w układzie NaCl-CeCl₃: czysty NaCl(s) i ciecz o składzie określonym linią likwidus. Dlatego też przyjęto, że prężność cząstkowa ACl(g) (A = Na, Cs) w tych punktach pomiarowych równa jest prężności nad czystym, stałym ACl(s). Z powodu znacznie większej lotności ACl(s) w porównaniu z LnCl₃(s), skład chemiczny fazy skondensowanej zmieniał się wskutek parowania i efuzji w kierunku czystego LnCl₃(s) osiągając w końcowym etapie pomiaru obszar, w którym jedną z równowagowych faz był czysty LnCl₃(s). Można było zatem przyjąć, że w ostatnich punktach pomiarowych prężność cząstkowa LnCl₃(g) jest taka jak nad czystym LnCl₃(s). Wartości $k/\sigma(\text{ACl})$ i $k/\sigma(\text{LnCl}_3)$ wyznaczono odpowiednio z początkowych i końcowych punktów pomiarowych korzystając z równania (3) przekształconego do postaci:

$$\frac{k}{\sigma(i)} = \frac{p^\circ(i)}{\sum I(j,i) \cdot T} \quad (35)$$

gdzie $p^{\circ}(i)$ - cząstkowa prężność cząsteczek gazowych i nad czystym składnikiem i .

Potrzebne do obliczeń prężności cząstkowe nad czystymi: NaCl(s), CsCl(s), CeCl₃(s) i NdCl₃(s) wyznaczono z równań $\ln p^{\circ}(i) = f(1/T)$ zaczerpniętych z literatury (Tabela 7). Ponieważ stała aparaturowa k w jednym i tym samym pomiarze ma jednakową wartość, można było z tak uzyskanych danych obliczyć względny stosunek przekrojów czynnych na jonizację $\sigma(\text{LnCl}_3)/\sigma(\text{ACl})$.

Tabela 7

Wartości współczynników równania $\ln p^{\circ}(i) = A/T + B$ dla czystych związków ACl(s,c) i LnCl₃(s,c)

Związek	<i>A</i>	<i>B</i>	Lit.
NaCl(s)	-26 205	28,02	[104]
NaCl(c)	-22 239	24,31	„
CsCl(s)	-22 696	27,63	„
CsCl(c)	-19 397	24,02	„
CeCl ₃ (s)	-36 580	33,99	[114]
CeCl ₃ (c)	-30 019	27,92	„
PrCl ₃ (s)	-37 570	35,36	„
PrCl ₃ (c)	-24 450	22,98	„
NdCl ₃ (s)	-32 685	30,83	„
NdCl ₃ (c)	-26 774	25,10	„
DyCl ₃ (s)	-33 825	33,82	„
DyCl ₃ (c)	-30 920	30,67	„

Otrzymane wyniki: $\sigma(\text{CeCl}_3)/\sigma(\text{CsCl}) = 2,31 \pm 0,26$ i $\sigma(\text{NdCl}_3)/\sigma(\text{CsCl}) = 1,76 \pm 0,5$ są zgodne z wartościami odpowiednio 2,06 i 2,03, obliczonymi według reguły addytywności z przekrojów czynnych na jonizację atomów: Cs [111], Cl [112], Ce i Nd [113,96]. W przypadku układu NaCl-CeCl₃ obliczona wartość $\sigma(\text{CeCl}_3)/\sigma(\text{NaCl}) = 2,04 \pm 0,10$ różni się znacznie od wartości 4,2 otrzymanej z atomowych przekrojów czynnych na jonizację atomów: Na [111], Cl [112], Ce [113,96], z równania (6). Różnica w wartościach może wynikać z odchyień od reguły addytywności oraz z niedokładności użytych w obliczeniach wartości przekrojów czynnych na jonizację atomów i prężności cząstkowych czystych substancji. Względne przekroje czynne na jonizację dimerów i cząsteczek kompleksowych obliczono stosując empiryczną zależność [8]:

$$\sigma(NY) = 0,75 \cdot \{\sigma(N) + \sigma(Y)\} \quad (36)$$

gdzie: N , Y – cząsteczki monomerów (ACl lub $LnCl_3$), NY – cząsteczki homo- lub heterokompleksu.

W Tabeli 8 zamieszczono otrzymane dla każdego układu i przyjęte do dalszych obliczeń wartości przekrojów czynnych na jonizację poszczególnych cząsteczek gazowych. Względny przekrój czynny na jonizację cząsteczek $A_2Cl_2(g)$, $\sigma(A_2Cl_2)/\sigma(ACl)$ wynikający ze wzoru (36) wynosi 1,5.

Tabela 8

Wartości względnych przekrojów czynnych na jonizację cząsteczek wykorzystane w obliczeniach prężności cząstkowych składników par badanych układów $ACl-LnCl_3$

$ACl-LnCl_3$	$\frac{\sigma(LnCl_3)}{\sigma(ACl)}$	$\frac{\sigma(ALnCl_4)}{\sigma(ACl)}$	$\frac{\sigma(Ln_2Cl_6)}{\sigma(ACl)}$
NaCl-CeCl ₃	$2,04 \pm 0,10^{1)}$	2,28	3,06
NaCl-NdCl ₃	$4,17^{2)}$	3,88	6,25
CsCl-CeCl ₃	$2,31 \pm 0,26^{1)}$	2,48	3,46
CsCl-PrCl ₃	$2,06^{2)}$	2,30	3,09
CsCl-NdCl ₃	$1,76 \pm 0,15^{1)}$	2,07	2,64
CsCl-DyCl ₃	$1,89^{2)}$	2,17	2,84

¹⁾ Wartości wyznaczone doświadczalnie.

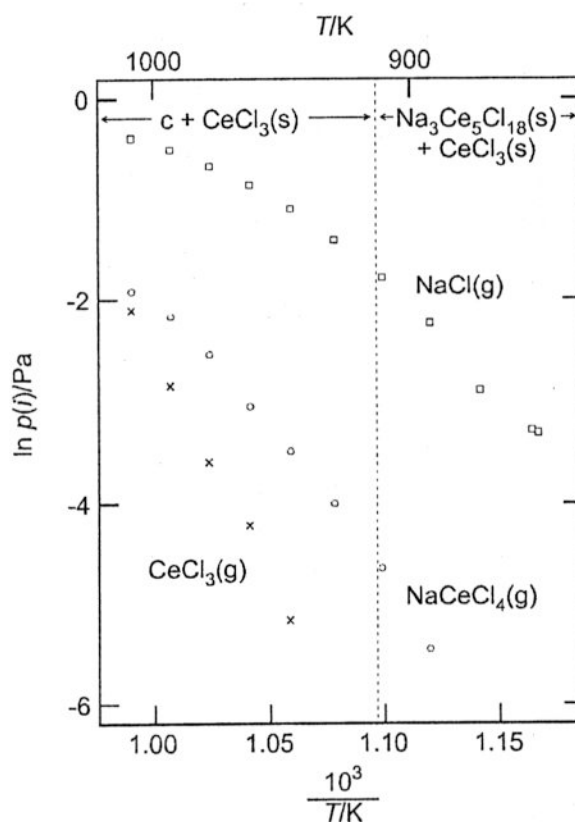
²⁾ Wartości obliczone z reguły addytywności przekrojów czynnych na jonizację atomów i cząsteczek.

Wartości $k/\sigma(i)$, niezbędne do obliczeń prężności cząstkowych par według równania (3) wyznaczono indywidualnie dla każdego pomiaru, stosując równanie (35) do punktów pomiarowych, w których badana próbka zawierała $ACl(s)$ ($i = ACl$) lub $LnCl_3(s)$ ($i = LnCl_3$) jako jedną z równowagowych faz. Prężności cząstkowe $ACl(g)$ i $LnCl_3(g)$ nad czystymi substancjami potrzebne do obliczeń $k/\sigma(i)$ otrzymano z równań w Tabeli 7.

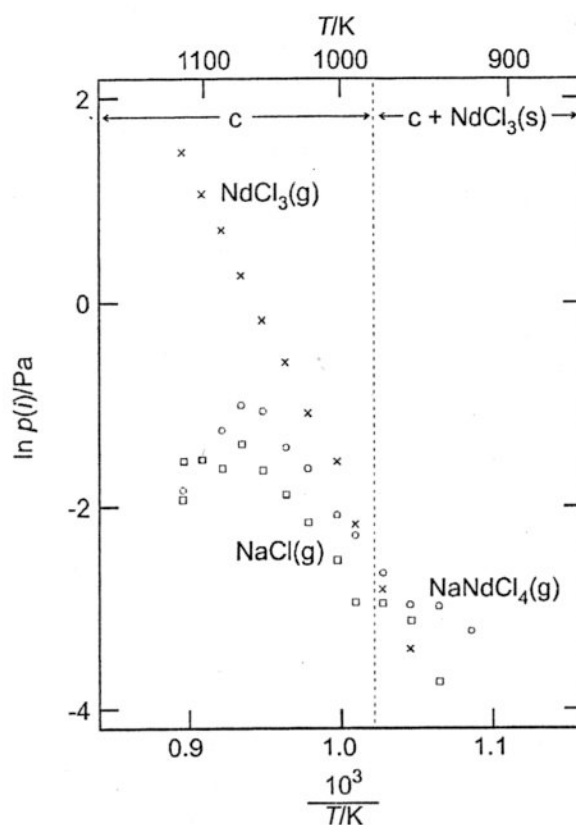
Prężności cząstkowe składników fazy gazowej m obliczono ostatecznie z wyrażenia:

$$p(m) = \frac{k}{\sigma(i)} \cdot \frac{\sigma(i)}{\sigma(m)} \cdot \Sigma I(j, m) \cdot T \quad (37)$$

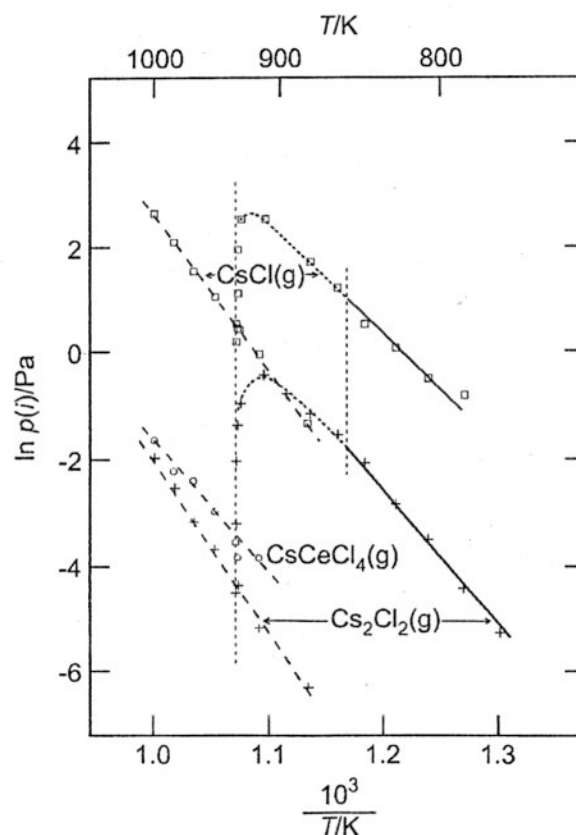
Wyniki obliczeń zawierają Tabele 2-33, w Dodatku. W Tabelach tych zamieszczono również wartości $k/\sigma(i)$ stosowane do obliczeń prężności w poszczególnych pomiarach. Na rysunkach 19-25 przedstawiono przykładowe zależności $\ln p(i) = f(1/T)$ wyznaczone w pomiarach: 3 (układ NaCl-CeCl₃), 2 (układ NaCl-NdCl₃), 2 (układ CsCl-CeCl₃), 1 i 4 (układ CsCl-PrCl₃) oraz 3 (układ CsCl-NdCl₃). Są to te same pomiary, dla których w punkcie 5.1 przedstawione zostały zależności $\ln I(j)T = f(1/T)$.



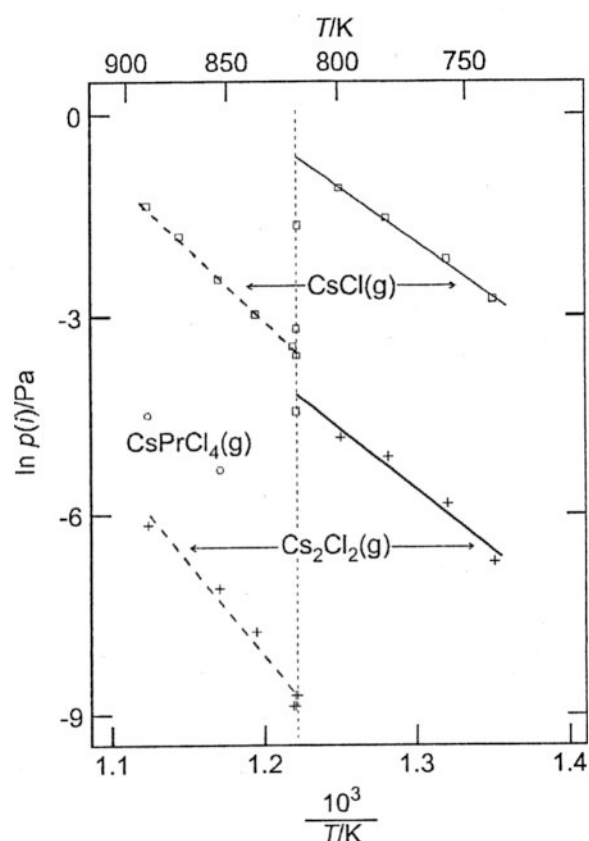
Rysunek 19. Prężności cząstkowe składników równowagowych par układu NaCl-CeCl₃ (pomiar 3) w różnych temperaturach i obszarach dwufazowych



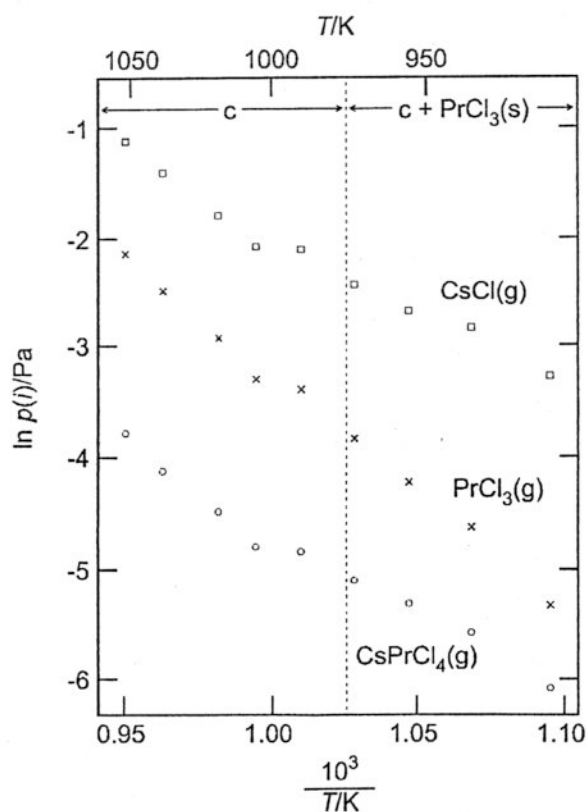
Rysunek 20. Prężności cząstkowe składników równowagowych par układu NaCl-NdCl₃ (pomiar 2) w różnych temperaturach i obszarach fazowych



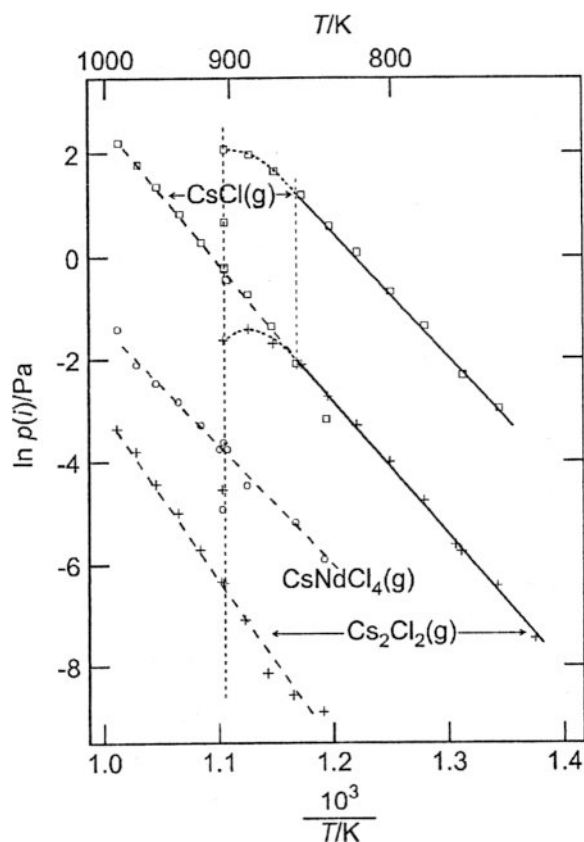
Rysunek 21. Prężności cząstkowe składników równowagowych par układu CsCl-CeCl₃ (pomiar 2) w różnych temperaturach i obszarach dwufazowych: 1 (—), 2 (---) i 3 (- - -)



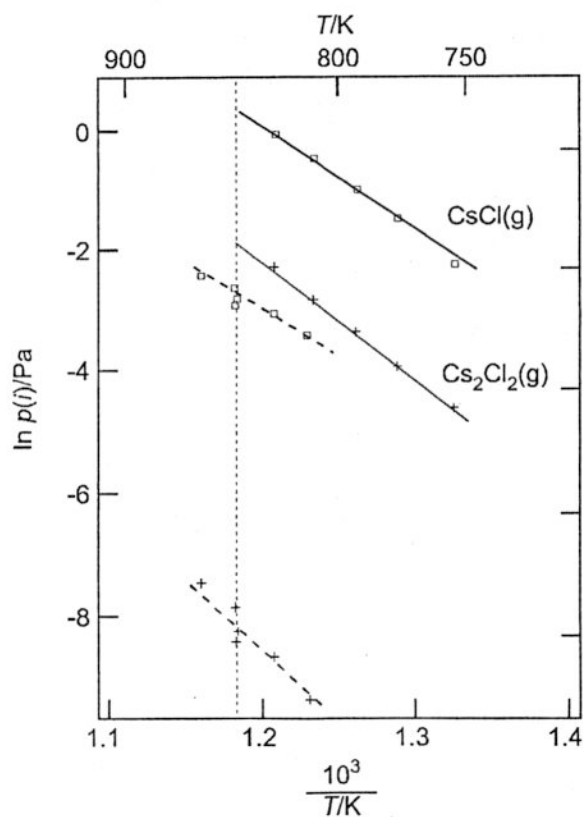
Rysunek 22. Prężności cząstkowe składników równowagowych par układu CsCl-PrCl_3 (pomiar 2) w różnych temperaturach i obszarach dwufazowych: 1 (—) i 3 (---)



Rysunek 23. Prężności cząstkowe składników równowagowych par układu CsCl-PrCl_3 (pomiar 4) w różnych temperaturach i obszarach fazowych



Rysunek 24. Prężności cząstkowe składników równowagowych par układu CsCl-NdCl_3 (pomiar 3) w różnych temperaturach i obszarach dwufazowych: 1 (—), 2 (----) i 3 (---)



Rysunek 25. Prężności cząstkowe składników równowagowych par układu CsCl-DyCl_3 (pomiar 1) w różnych temperaturach i obszarach dwufazowych: 1 (—) i 3 (---)

5.3. Termodynamika fazy gazowej

5.3.1. Teoretyczne obliczenia struktur cząsteczek $ALnCl_4(g)$

W ramach pracy, we współpracy z Instytutem Chemii Teoretycznej i Fizycznej Politechniki Wrocławskiej (dr hab. inż. Szczepan Roszak) obliczone zostały metodami kwantowo-chemicznymi struktury oraz częstości oscylacji cząsteczek $ALnCl_4(g)$. Wyniki obliczeń uzyskanych dla cząsteczek $NaCeCl_4(g)$ [40] i $NaNdCl_4(g)$ [41] przedstawione zostały w cytowanych publikacjach.

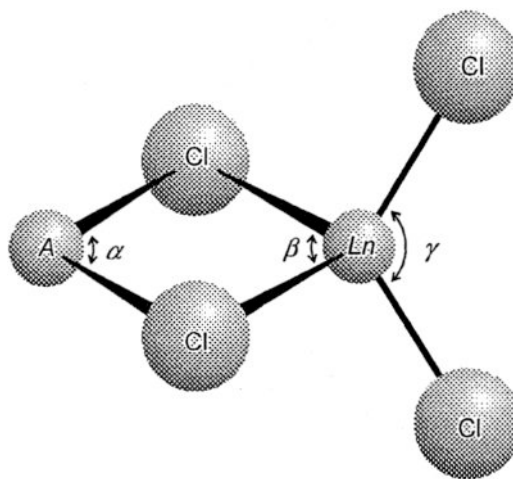
Obliczenia teoretyczne wykonano metodami: Hartree-Focka (HF) [115], Møllera-Plesseta drugiego rzędu (MP2) [116] oraz funkcjonałów gęstości (DFT, ang. *density functional theory*) [117]. W obliczeniach metodą DFT zastosowano hybrydowy funkcjonał B3LYP zaproponowany przez Becke [118].

Badania kwantowo-chemiczne cząsteczek $ALnCl_4(g)$ ($A = Na, Cs, Ln = Ce, Pr, Nd, Dy$) przeprowadzono z wykorzystaniem metod MP2 oraz DFT(B3LYP). Ponadto takie obliczenia wykonano dla gazowych cząsteczek kompleksowych $KCeCl_4$, $KNdCl_4$, $CsErCl_4$ oraz $CsLuCl_4$, których termodynamika tworzenia była badana przez innych autorów. W obliczeniach tych atomy lantanowców opisano za pomocą relatywistycznych efektywnych potencjałów zaproponowanych przez Dolga i współpracowników [119,120]. Jedenasto elektronową przestrzeń walencyjną opisano optymalizowaną bazą funkcyjną $(7s6p5d)/[5s4p3d]$ [119]. W wykonanych obliczeniach atom Cs został opisany za pomocą relatywistycznego potencjału efektywnego i związanej z nim bazy funkcyjnej podanej przez Stevensa i współpracowników [121]. Do opisu atomów Cl, Na [122] i K [123] zastosowano standardową bazę funkcyjną 6-31g*. Zaprezentowane obliczenia przeprowadzono przy użyciu programu Gamess [124] oraz Gaussian-98 [125].

Struktury cząsteczek $NaCeCl_4(g)$ i $NaNdCl_4(g)$ obliczono ponadto metodą Hartree-Focka. Rdzenie atomów Ce i Nd opisano za pomocą relatywistycznego efektywnego potencjału rdzenia (RECP) [126]. Jako rdzeń atomów Ce i Nd przyjęto 46 elektronów zaś bazy funkcyjne elektronów walencyjnych opisano za pomocą powłok: $5s^25p^64f^26s^2$ dla atomu Ce i $5s^25p^64f^46s^2$ dla atomu Nd. Oryginalna baza minimalna podana dla atomów Ce i Nd została całkowicie zdekontraktowana w przypadku orbitali s, p i d. Ponadto, w przypadku orbitalu f dwa najmniejsze wykładniki pozostały nieskontraktowane. W przypadku atomów Na i Cl użyto standardowe bazy funkcyjne 6-31g* [127]. Bazy te

zostały poprawione w taki sposób, że dodano do nich po jednej dyfuzyjnej funkcji s i p . W pracy [128] pokazano, że taki sposób postępowania daje zadowalające wyniki w przypadku cząsteczek kompleksowych zawierających atomy lantanowca.

Zoptymalizowaną strukturę cząsteczek kompleksowych $ALnCl_4(g)$ ($A = Na, Cs, K$, $Ln = Ce, Pr, Nd, Dy, Er, Lu$) przedstawiono na rysunku 26. W Tabelach 9-11 zamieszczono obliczone dla tych cząsteczek parametry strukturalne: długości wiązań, kąty między wiązaniami oraz częstości oscylacji.



Rysunek 26. Struktura cząsteczek typu $ALnX_4(g)$ zoptymalizowana metodami kwantowo-chemicznymi

Wyniki obliczeń zostały również użyte do interpretacji rozkładu gęstości elektronowej i charakteru wiązań w cząsteczkach $ALnCl_4(g)$. Badania rozkładu gęstości elektronowej dostarczają cennych informacji o podobieństwie i różnicach w strukturze elektronowej cząsteczek. Metodą analizy populacyjnej Mullikena [129] obliczono ładunki na atomach w cząsteczkach $ALnCl_4(g)$. Wyniki tych obliczeń przedstawiono w Tabeli 12. Porównanie wartości ładunków jest bardzo pomocne w interpretacji dystrybucji elektronów w cząsteczce. Zgodnie z przyjętą definicją [129] znak ujemny oznacza, że ładunek jest większy niż w izolowanym atomie. Graficzną ilustracją rozkładu gęstości elektronowej w cząsteczce jest różnicowa mapa gęstości elektronowej. Na rysunku 27, jako przykład, przedstawiono mapę gęstości elektronowej otrzymaną dla cząsteczki $NaCeCl_4(g)$.

Tabela 9

Długości wiązań (t- terminalne, b- mostkowe) w cząsteczkach $ALnCl_4(g)$, ($A = Na, Cs$, $Ln = Ce-Nd, Dy, Er, Lu$) zoptymalizowane metodami HF, DFT(B3LYP), MP2 oraz długości wiązań (r) w cząsteczkach $ACl(g)$ i $LnCl_3(g)$ wyznaczone metodą dyfrakcji elektronowej w gazie [11]

$ALnCl_4(g)$	$r(Ln-Cl)_t/\text{\AA}$			$r(Ln-Cl)_b/\text{\AA}$			$r(A-Cl)_b/\text{\AA}$			$r(Ln-Cl)_{LnCl_3}/\text{\AA}$	$r(A-Cl)_{ACl}/\text{\AA}$
	HF	DFT	MP2	HF	DFT	MP2	HF	DFT	MP2		
NaCeCl ₄	2,629	2,598	2,606	2,745	2,721	2,719	2,626	2,588	2,584	2,577	2,360
NaNdCl ₄	2,597	2,558	2,564	2,745	2,679	2,677	2,628	2,591	2,588	2,540	2,360
KCeCl ₄	-	2,606	2,606	-	2,701	2,699	-	3,004	3,013	2,577	2,703
KNdCl ₄	-	2,567	2,565	-	2,662	2,657	-	3,004	3,015	2,540	2,703
CsCeCl ₄	-	2,611	2,618	-	2,693	2,689	-	3,061	3,097	2,577	2,940
CsPrCl ₄	-	2,590	2,596	-	2,671	2,667	-	3,063	3,098	2,553	2,940
CsNdCl ₄	-	2,572	2,576	-	2,652	2,648	-	3,063	3,100	2,540	2,940
CsDyCl ₄	-	2,452	2,450	-	2,525	2,518	-	3,051	3,104	2,469	2,940
CsErCl ₄	-	2,439	2,422	-	2,527	2,505	-	3,079	3,122	2,447	2,940
CsLuCl ₄	-	2,624	2,630	-	2,719	2,718	-	3,077	3,119	2,417	2,940

Tabela 10

Kąty między wiązaniami w cząsteczkach $ALnCl_4(g)$ (rysunek 26) wyznaczone metodami HF, DFT(B3LYP) i MP2

$ALnCl_4(g)$	α/deg			β/deg			γ/deg		
	HF	DFT	MP2	HF	DFT	MP2	HF	DFT	MP2
NaCeCl ₄	90,4	94,3	92,9	83,9	88,5	87,1	117,3	117,5	118,8
NaNdCl ₄	89,7	93,7	92,2	84,9	89,7	88,3	117,0	117,0	118,3
KCeCl ₄	-	78,8	77,6	-	89,8	88,8	-	117,1	118,3
KNdCl ₄	-	78,5	77,3	-	91,1	90,2	-	116,6	117,8
CsCeCl ₄	-	76,0	74,9	-	88,9	88,9	-	116,9	119,0
CsPrCl ₄	-	75,8	74,7	-	89,6	89,7	-	116,9	118,7
CsNdCl ₄	-	75,5	74,6	-	90,0	90,3	-	116,7	118,4
CsDyCl ₄	-	74,1	73,0	-	93,5	94,3	-	115,3	116,2
CsErCl ₄	-	74,9	73,6	-	95,5	96,6	-	113,8	113,8
CsLuCl ₄	-	76,8	75,8	-	89,2	89,7	-	116,4	117,9

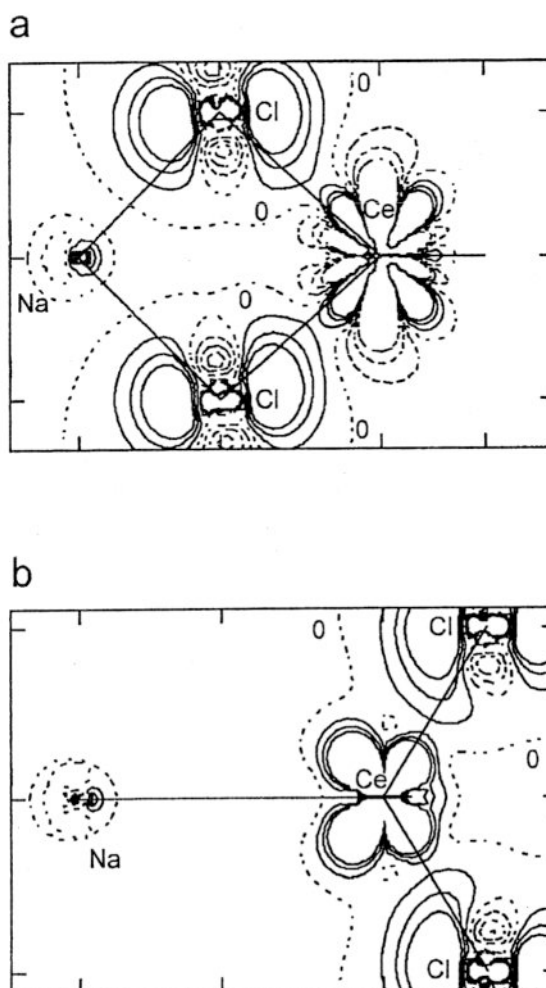
Tabela 11Częstości oscylacji w cząsteczkach $ALnCl_4(g)$ obliczone metodami HF, DFT(B3LYP) i MP2

$ALnCl_4(g)$	ν_1/cm^{-1}			ν_2/cm^{-1}			ν_3/cm^{-1}			ν_4/cm^{-1}		
	HF	DFT	MP2	HF	DFT	MP2	HF	DFT	MP2	HF	DFT	MP2
NaCeCl ₄	237	255	263	245	258	265	301	304	306	306	315	319
NaNdCl ₄	241	258	266	249	260	268	304	308	311	311	319	324
KCeCl ₄	-	251	255	-	260	263	-	299	302	-	310	316
KNdCl ₄	-	254	258	-	262	267	-	302	307	-	313	319
CsCeCl ₄	-	253	263	-	264	268	-	297	300	-	308	312
CsPrCl ₄	-	256	265	-	265	270	-	299	303	-	310	315
CsNdCl ₄	-	258	267	-	266	271	-	302	305	-	312	317
CsDyCl ₄	-	270	283	-	275	283	-	314	322	-	325	333
CsErCl ₄	-	248	262	-	254	271	-	297	311	-	309	324
CsLuCl ₄	-	241	252	-	252	261	-	290	293	-	297	304

Tabela 12

Ładunki na atomach A , Ln , Cl_t i Cl_b , (t - w pozycji terminalnej, b - w pozycji mostkowej) w cząsteczkach $ALnCl_4(g)$ (rysunek 26) obliczone metodą analizy populacyjnej Mullikena na podstawie parametrów cząsteczkowych wyznaczonych metodami HF, DFT(B3LYP) i MP2

$ALnCl_4(g)$	q_A/e			q_{Ln}/e			q_{Cl_t}/e			q_{Cl_b}/e		
	HF	DFT	MP2	HF	DFT	MP2	HF	DFT	MP2	HF	DFT	MP2
NaCeCl ₄	0,654	0,622	0,652	1,642	1,358	1,557	-0,581	-0,531	-0,604	-0,567	-0,458	-0,500
NaNdCl ₄	0,655	0,630	0,662	1,668	1,415	1,602	-0,590	-0,554	-0,624	-0,572	-0,469	-0,508
KCeCl ₄	-	0,893	0,913	-	1,246	1,441	-	-0,530	-0,593	-	-0,540	-0,584
KNdCl ₄	-	0,897	0,918	-	1,299	1,483	-	-0,558	-0,618	-	-0,540	-0,582
CsCeCl ₄	-	0,762	0,824	-	1,262	1,458	-	-0,548	-0,609	-	-0,464	-0,532
CsPrCl ₄	-	0,763	0,825	-	1,281	1,468	-	-0,557	-0,615	-	-0,465	-0,531
CsNdCl ₄	-	0,764	0,826	-	1,317	1,502	-	-0,570	-0,628	-	-0,470	-0,536
CsDyCl ₄	-	0,751	0,819	-	1,336	1,446	-	-0,563	-0,603	-	-0,481	-0,529
CsErCl ₄	-	0,754	0,820	-	1,046	1,171	-	-0,465	-0,511	-	-0,435	-0,484
CsLuCl ₄	-	0,744	0,807	-	0,922	1,196	-	-0,409	-0,498	-	-0,423	-0,503



Rysunek 27. Różnicowa mapa gęstości elektronowej pomiędzy cząsteczką $\text{NaCeCl}_4(\text{g})$ a atomami w płaszczyźnie mostka halogenkowego (a) oraz w rzucie prostopadłym do mostka (b). Przestrzeń pomiędzy warstwicami jest równa $0,008 \text{ electron/bohr}^2$. Linie bez zmiany gęstości elektronowej oznaczone są jako 0, linie ciągłe wskazują na wzrost gęstości elektronowej

5.3.2. Obliczenia entalpii dysocjacji cząsteczek kompleksów $\text{ALnCl}_4(\text{g})$ według II zasady termodynamiki

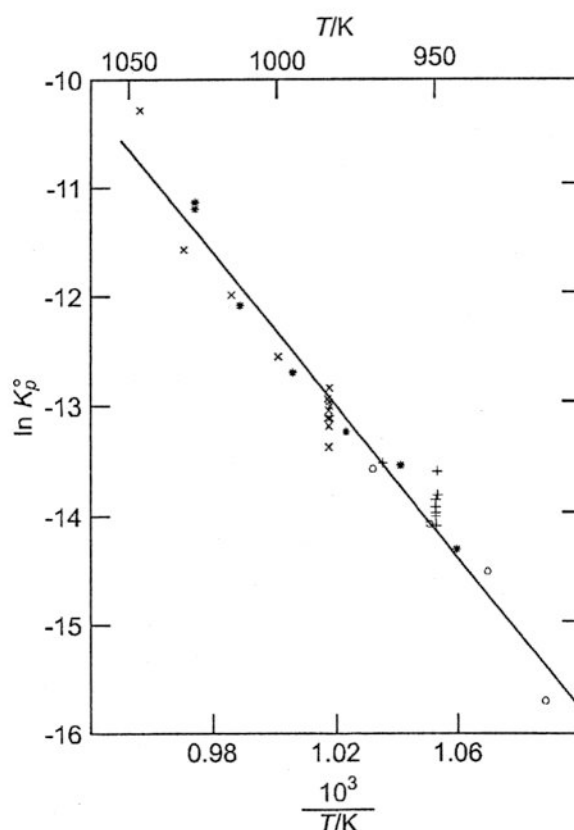
Wyznaczone w punkcie 5.2 cząstkowe prężności $\text{AlCl}(\text{g})$, $\text{LnCl}_3(\text{g})$ i $\text{ALnCl}_4(\text{g})$ wykorzystano do obliczenia stałych równowagi reakcji dysocjacji cząsteczek kompleksów (reakcja 28) według równania:

$$K_p^\circ(T) = \frac{p(\text{AlCl}) \cdot p(\text{LnCl}_3)}{p(\text{ALnCl}_4) \cdot p^\circ} \quad (38)$$

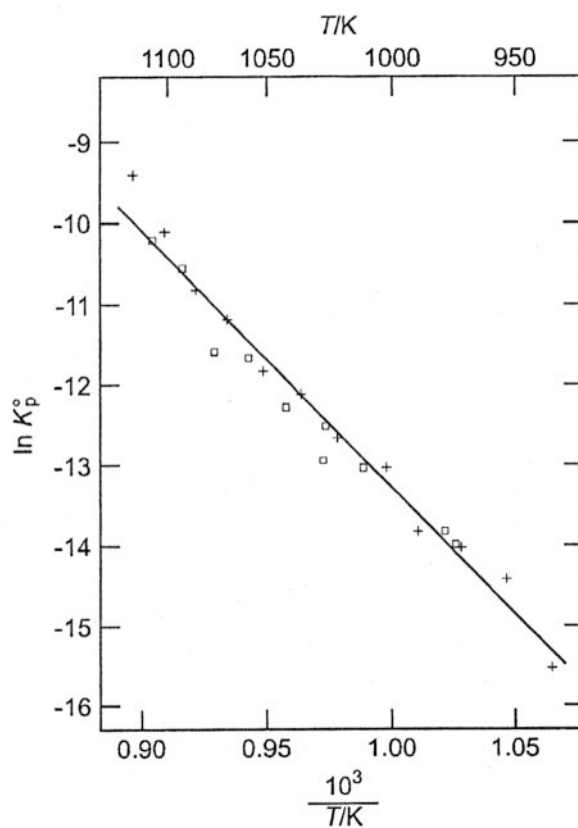
gdzie: p° - ciśnienie standardowe, 10^5 Pa .

Z otrzymanych wartości K_p° (równanie 38), wyznaczono entalpie dysocjacji cząsteczek kompleksów $ALnCl_4(g)$ metodą według II zasady termodynamiki w sposób omówiony w rozdziale 3.2.

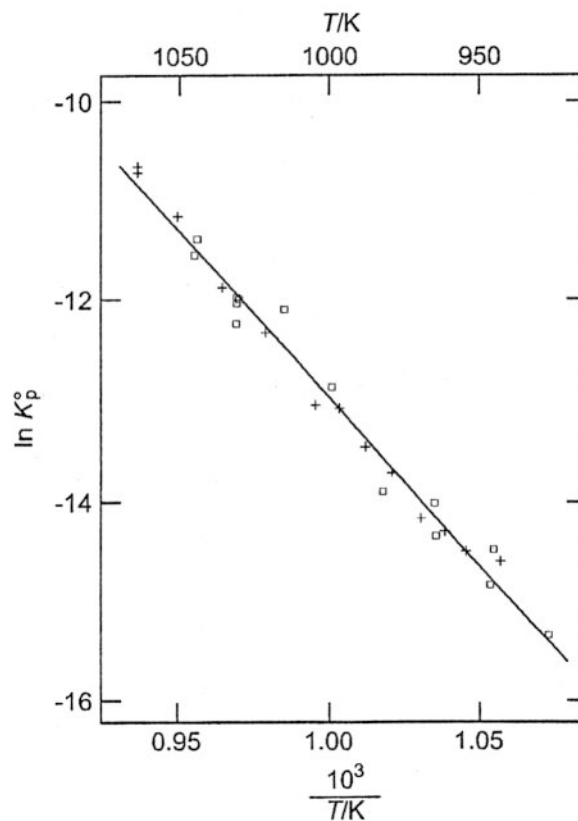
Temperaturowe zależności stałej równowagi reakcji (28), $\ln K_p^\circ = A/T + B$, wyznaczone na podstawie wyników badań parowania układów $ACl-LnCl_3$ ($A = Na, Cs$; $Ln = Ce, Pr, Nd$) przedstawiono na rysunkach 28-32 oraz w Tabeli 13. W tej samej Tabeli zamieszczono również wartości entalpii dysocjacji cząsteczek kompleksów obliczone z równania (12) w średniej temperaturze zakresu temperatur, w którym obliczono K_p° . W przypadku układów $NaCl-NdCl_3$, $CsCl-CeCl_3$ i $CsCl-NdCl_3$, zależności $\ln K_p^\circ = f(1/T)$ oraz wartości entalpii dysocjacji według II zasady obliczono w każdym pomiarze indywidualnie, na podstawie wyznaczonego współczynnika regresji A . Na podstawie uśrednionej wartości współczynnika regresji A obliczono średnią wartość entalpii dysocjacji, którą przyjęto do dalszych rozważań w tej pracy. Na rysunkach 28-32 pokazano wartości K_p° obliczone w poszczególnych pomiarach, zaś linie regresji wykreślono każdorazowo na podstawie uśrednionych równań regresji w Tabeli 13.



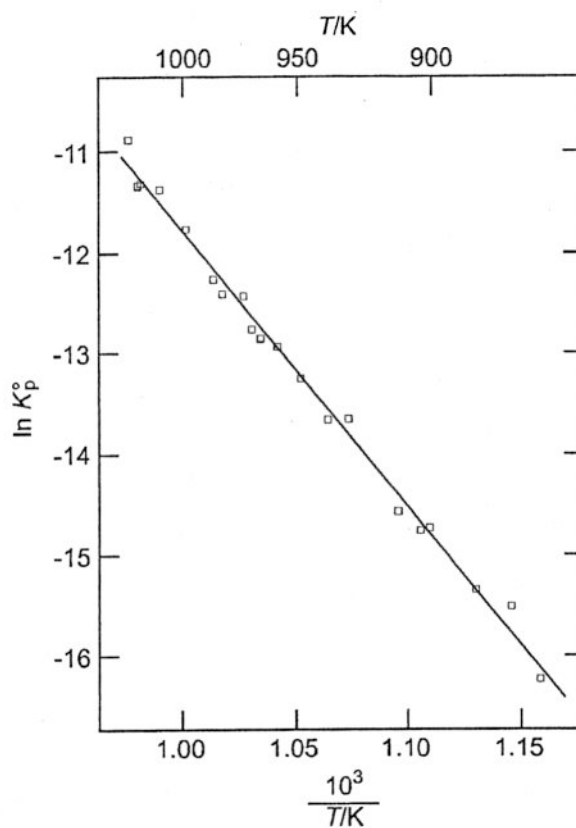
Rysunek 28. Temperaturowa zależność stałej równowagi, K_p° , reakcji $NaCeCl_4(g) = NaCl(g) + CeCl_3(g)$ otrzymana w pomiarach 1-4. Legenda: ($\square$)-pomiar 1, (+)-pomiar 2, (o)-pomiar 3, (*)-pomiar 4



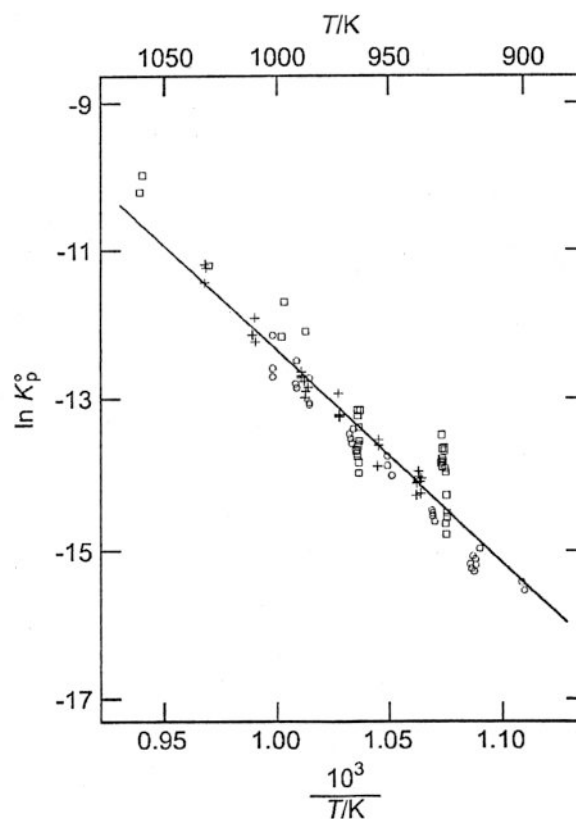
Rysunek 29. Temperaturowa zależność stałej równowagi, K_p^0 , reakcji $\text{NaNdCl}_4(\text{g}) = \text{NaCl}(\text{g}) + \text{NdCl}_3(\text{g})$ otrzymana w pomiarach 1 i 2. Legenda: ($\square$)-pomiar 1, (+)-pomiar 2



Rysunek 30. Temperaturowa zależność stałej równowagi, K_p^0 , reakcji $\text{CsCeCl}_4(\text{g}) = \text{CsCl}(\text{g}) + \text{CeCl}_3(\text{g})$ otrzymana w pomiarach 1 i 5. Legenda: ($\square$)-pomiar 1, (+)-pomiar 5



Rysunek 31. Temperaturowa zależność stałej równowagi, K_p^0 , reakcji $\text{CsPrCl}_4(\text{g}) = \text{CsCl}(\text{g}) + \text{PrCl}_3(\text{g})$ otrzymana w pomiarze 4



Rysunek 32. Temperaturowa zależność stałej równowagi, K_p^0 , reakcji $\text{CsNdCl}_4(\text{g}) = \text{CsCl}(\text{g}) + \text{NdCl}_3(\text{g})$ otrzymana w pomiarach 1, 5 i 7. Legenda: ($\square$)-pomiar 1, (+)-pomiar 2, (o)-pomiar 3

Tabela 13

Temperaturowa zależność stałej równowagi reakcji (28), K_p° , oraz entalpie reakcji dysocjacji $ALnCl_4(g)$, $\Delta_{dys}H^\circ(T_{sr})$, obliczone według II zasady termodynamiki (równanie 12) w pomiarach parowania układów $ACl-LnCl_3$ ($A = Na, Cs$, $Ln = Ce, Pr, Nd$)

$ACl-LnCl_3$ Nr pom.	$\Delta T/K$	n	$\ln K_p^{\circ 1)} = A/T + B$		T_{sr}/K	$\Delta_{dys}H^{\circ 1)}(T_{sr})$ $kJ\ mol^{-1}$	$K_p^\circ(T_{sr})$
			A	B			
NaCl-CeCl ₃							
1-4	919-1046	34	$-34\ 772 \pm 1281$	$22,48 \pm 1,31$	980	-	$2,3 \cdot 10^{-6}$
NaCl-NdCl ₃							
1	975-1105	10	$-30\ 108 \pm 2114$	$16,75 \pm 2,04$	1040	$250,3 \pm 17,6$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
2	935-1116	12	$-33\ 234 \pm 1303$	$20,00 \pm 1,27$	1030	$276,3 \pm 10,8$	$4,7 \cdot 10^{-6}$
Średnia:	935-1116		$-31\ 671 \pm 2210$	$18,40 \pm 2,26$	1030	$263,3 \pm 10,3^{2)}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$
CsCl-CeCl ₃							
1	931-1046	15	$-32\ 313 \pm 1413$	$19,36 \pm 1,42$	990	$268,6 \pm 11,7$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
5	946-1068	13	$-33\ 903 \pm 1076$	$20,93 \pm 1,07$	1007	$281,9 \pm 8,9$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
Średnia:	931-1068		$-33\ 108 \pm 1124$	$20,14 \pm 1,11$	1000	$275,3 \pm 9,9^{2)}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$
CsCl-PrCl ₃							
1	863-1033	21	$-27\ 145 \pm 497$	$15,33 \pm 0,52$	950	$225,7 \pm 4,1$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
CsCl-NdCl ₃							
1	930-1064	38	$-27\ 502 \pm 2030$	$15,32 \pm 2,12$	1000	$228,7 \pm 16,9$	$5,1 \cdot 10^{-6}$
5	939-1032	33	$-27\ 931 \pm 801$	$15,58 \pm 0,83$	990	$232,2 \pm 6,7$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
7	900-1002	30	$-29\ 124 \pm 797$	$16,63 \pm 0,84$	950	$242,1 \pm 6,6$	$8,1 \cdot 10^{-7}$
Średnia:	900-1064		$-28\ 186 \pm 840$	$15,84 \pm 0,69$	980	$234,3 \pm 7,6^{2)}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$

¹⁾ Odchylenie standardowe.

²⁾ Błąd statystyczny.

W przypadku układu NaCl-CeCl₃, zależność $\ln K_p^\circ = f(1/T)$ wyznaczono ze wszystkich wartości K_p° obliczonych na podstawie widm mas par zarejestrowanych w pomiarach 1-4. Jednocześnie zrezygnowano z wyznaczenia tej wielkości indywidualnie dla każdego pomiaru z powodu małych zakresów temperatur (podanych w nawiasach), w których rejestrowano jednocześnie obecność wszystkich trzech reagentów reakcji (28): pomiar 1

(983-1046 K), pomiar 2 (950-966 K), pomiar 3 (944-1027 K) i pomiar 4 (919-969 K). Jak widać na rysunku 28, otrzymane wartości są zgodne, pomimo znacznie różniących się składów fazy gazowej w pomiarach 1 i 2 oraz 3 i 4 (Tabela 4). Znaczny rozrzut statystyczny punktów widoczny na rysunku 28 wynika głównie z faktu, że w pomiarach parowania próbek o składzie $x(\text{CeCl}_3) = 0,20$ (pomiar 1 i 2) wartości prężności cząstkowych $\text{CeCl}_3(\text{g})$ i $\text{NaCeCl}_4(\text{g})$ były na granicy czułości spektrometru mas. Znaczny rozrzut wartości współczynników równania regresji $\ln K_p^\circ = A/T + B$ spowodował, że nie obliczono entalpii dysocjacji kompleksu $\text{NaCeCl}_4(\text{g})$ według II zasady termodynamiki.

5.3.3. Obliczenia entalpii dysocjacji cząsteczek kompleksów $ALnCl_4(\text{g})$ według III zasady termodynamiki

W ramach pracy przeprowadzono obliczenia entalpii dysocjacji według III zasady termodynamiki dla cząsteczek typu $ALnCl_4(\text{g})$. Poza kompleksami, których właściwości termodynamiczne badano w tej pracy, obliczenia te przeprowadzono dla dalszych sześciu kompleksów, których właściwości termodynamiczne dostępne były w literaturze.

Funkcje termodynamiczne cząsteczek $ALnCl_4(\text{g})$ w fazie gazowej nie są stabelaryzowane w pracach kompilacyjnych. W literaturze brak jest również danych doświadczalnych potrzebnych do obliczenia tych funkcji z równań termodynamiki statystycznej. W tej sytuacji wartości funkcji $\{H(T) - H(298,15)\}$ oraz $GEF^\circ(T)$ zostały obliczone na podstawie parametrów struktury i częstości oscylacji cząsteczek $ALnCl_4(\text{g})$ wyznaczonych teoretycznie w tej pracy (patrz Tabele 9-11). Obliczenia funkcji termodynamicznych wykonano przy zastosowaniu przybliżeń gazu idealnego, sztywnego rotatora i oscylatora harmonicznego [130]. Zaprezentowane obliczenia przeprowadzono przy użyciu programu Gamess [124] oraz Gaussian-98 [125].

Potrzebne do obliczeń entalpii według III zasady wartości zredukowanych entalpii swobodnych $GEF^\circ(T)$ dla cząsteczek $ACl(\text{g})$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) zaczerpnięto z tablic termodynamicznych IVTANTHERMO [104], natomiast odpowiednie dane dla cząsteczek $LnCl_3(\text{g})$ ($Ln = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$) biorących udział w reakcji (28) wzięto z pracy kompilacyjnej [114]. W pracy [114] przytoczono wartości funkcji termodynamicznych obliczone na podstawie parametrów struktury $LnCl_3(\text{g})$ otrzymanych, podobnie jak w tej pracy, metodami teoretycznymi DFT(B3LYP) i MP2. W związku z tym każdorazowo obliczono dwie wartości entalpii dysocjacji stosując wartości $GEF^\circ(T)$ wyznaczone dla

obu cząsteczek $ALnCl_4(g)$ i $LnCl_3(g)$ odpowiednio - metodą - DFT(B3LYP) lub MP2. W każdym z dwóch obliczeń entalpii dysocjacji kompleksu stosowano te same funkcje termodynamiczne cząsteczek $ACl(g)$ zaczerpnięte z cytowanych tablic [104].

Otrzymane w wyżej opisany sposób wartości entalpii dysocjacji cząsteczek: $NaN_4Cl_4(g)$ (28 kJ mol^{-1} i 26 kJ mol^{-1}), $CsCeCl_4(g)$ (56 kJ mol^{-1} i 49 kJ mol^{-1}), $CsPrCl_4(g)$ (17 kJ mol^{-1} i 9 kJ mol^{-1}) i $CsNdCl_4(g)$ (17 kJ mol^{-1} i 11 kJ mol^{-1}) obliczone według III zasady były w każdym przypadku mniejsze od odpowiedniej wartości entalpii dysocjacji obliczonej według II zasady. W nawiasach podano wartości tej różnicy otrzymane dla dwóch procedur obliczeniowych przeprowadzonych z zastosowaniem funkcji $GEF^0(T)$ wyprowadzonych z rezultatów odpowiednio DFT(B3LYP) i MP2. Ponieważ we wszystkich przypadkach lepszą zgodność uzyskano wówczas, gdy stosowano funkcje termodynamiczne wynikające z rezultatów otrzymanych metodą MP2, w dalszej części obliczeń ustalono te właśnie funkcje dla cząsteczek $ALnCl_4(g)$ oraz $LnCl_3(g)$.

W celu ustalenia możliwych źródeł niezgodności entalpii dysocjacji kompleksów otrzymanych metodami według II i III zasady, przeanalizowano wartości funkcji termodynamicznych cząsteczek $ACl(g)$ i $LnCl_3(g)$, podanych w rozmaitych źródłach literaturowych [104,114,131,132]. Stwierdzono bardzo dobrą zgodność wartości funkcji $GEF^0(T)$ tych cząsteczek w 1000 K; jej wartość w przypadku $ACl(g)$ różni się w zależności od źródła nie więcej niż o $0,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, a w przypadku $LnCl_3(g)$ nie więcej niż o $7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Te różnice mogą wpłynąć na zmianę wartości entalpii dysocjacji według III zasady nie więcej niż o 10 kJ mol^{-1} . Wobec powyższego najbardziej prawdopodobnym źródłem braku zgodności entalpii według II i III zasady jest niedokładność funkcji $GEF^0(T)$ cząsteczek kompleksowych, a konkretnie ich systematycznie zbyt duża wartość.

Aby potwierdzić to przypuszczenie, wykonano obliczenia entalpii dysocjacji według II i III zasady dla sześciu innych cząsteczek kompleksowych $ALnCl_4(g)$, badanych poprzednio przez innych autorów. Wzory tych kompleksów, szczegóły dotyczące obliczeń ich entalpii dysocjacji według II zasady oraz odpowiednie źródła literaturowe podano w Tabeli 14. Otrzymane wyniki potwierdziły wcześniejszą obserwację, zgodnie z którą wartości entalpii dysocjacji wyznaczone według III zasady są znacząco mniejsze od wartości entalpii dysocjacji otrzymanych metodą według II zasady. Wartości tej różnicy, δ , przedstawiono również w Tabeli 14.

Tabela 14

Entalpie dysocjacji cząsteczek $ALnCl_4(g)$ ($A = Na, K, Cs$ $Ln = Ce, Nd, Dy, Er, Lu$) obliczone według II zasady na podstawie danych literaturowych oraz entalpie dysocjacji tych cząsteczek obliczone według III zasady na podstawie funkcji termodynamicznych $ALnCl_4(g)$ wyznaczonych na podstawie parametrów cząsteczkowych oraz przeskalowanych wartości częstości oscylacyjnych zoptymalizowanych metodą MP2

$ALnCl_4(g)$	Lit.	T_{sr}/K	$K_p(T_{sr})$	$\Delta_{dys}H^o(T_{sr})$ II zasada kJ mol ⁻¹	δ^1 kJ mol ⁻¹		$\Delta_{dys}\{H(T_{sr}) - H(298,15)\}$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{dys}H^o(298,15)$ II zasada kJ mol ⁻¹	$\Delta_{dys}GEF^o(T_{sr})$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta_{dys}H^o(298,15)$ III zasada kJ mol ⁻¹
					DFT	MP2				
NaN ₄ Cl ₄	[22]	1500	$1,56 \cdot 10^{-2}$	$256,5 \pm 12,6$	26	20	-12,82	269,3	157,379	288,0
KCeCl ₄	[26]	1350	$1,78 \cdot 10^{-3}$	$255,2 \pm 16,7$	30	24	-11,38	266,6	153,104	277,6
KNdCl ₄	[26]	1350	$3,35 \cdot 10^{-3}$	$248,1 \pm 16,7$	32	24	-11,35	259,5	153,191	270,8
KNdCl ₄	[27]	1235	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$173,0 \pm 21$	127	120	-10,07	183,1	153,751	331,7
CsNdCl ₄	[29]	1400	$3,85 \cdot 10^{-3}$	239,3	21	13	-11,96	251,3	150,227	275,0
CsDyCl ₄	[30]	1350	$2,96 \cdot 10^{-3}$	$266,5 \pm 8,4$	52	31	-11,28	277,8	160,629	282,2
CsErCl ₄	[29]	1400	$4,76 \cdot 10^{-3}$	242,7	48	43	-11,91	254,6	132,515	247,8
CsLuCl ₄	[21]	1400	$2,91 \cdot 10^{-2}$	$222,2 \pm 2,1$	41	26	-12,05	234,3	145,444	244,8

¹⁾ Różnica entalpii dysocjacji $\Delta_{dys}H^o(298,15)$ obliczonych według II i III zasady termodynamiki na podstawie tablic termodynamicznych wyznaczonych z parametrów cząsteczkowych otrzymanych metodami DFT(B3LYP) i MP2.

Wartości funkcji $GEF^{\circ}(T)$ są szczególnie wrażliwe na zmiany częstości oscylacji, szczególnie tych o niskich energiach. Rzeczywiste oscylacje cząsteczek mają charakter anharmoniczny, gdy tymczasem w obliczeniach teoretycznych stosowano model oscylatora harmonicznego. Z powodu dużego stopnia trudności obliczeń funkcji $GEF^{\circ}(T)$ przy założeniu oscylatora anharmonicznego, stosuje się poprawki polegające na dobraniu współczynnika skalującego do częstości oscylacyjnych otrzymanych z zastosowaniem modelu oscylatora harmonicznego [133]. W przedstawianej pracy przeprowadzono taką właśnie procedurę skalowania częstości oscylacji cząsteczek $ALnCl_4(g)$ w sposób opisany poniżej.

Kryterium przyjętym do oszacowania współczynnika skalującego była zgodność wartości entalpii dysocjacji $NaNdCl_4(g)$ obliczonych według II zasady przeliczonych do temperatury standardowej 298,15 K. Jak już wspomniano, entalpia dysocjacji tej cząsteczki według II zasady została wyznaczona w pracy [22] metodą pomiaru punktu wrzenia w zakresie 1373-1573 K oraz w niniejszej pracy metodą spektrometrii mas w zakresie 935-1116 K. Bardzo dobra zgodność obu wartości w temperaturze 298,15 K (270,5 kJ mol⁻¹ [22] i 271,9 kJ mol⁻¹ (ta praca)) otrzymanych w tych dwóch badaniach potwierdza poprawność ich wyznaczenia. Procedurę skalowania rozpoczęto od obliczenia wartości funkcji $GEF^{\circ}(1030\text{ K})$ dla $NaNdCl_4(g)$ z równania (15), podstawiając jako wartość entalpii dysocjacji według III zasady wartość entalpii według II zasady otrzymaną w tej pracy, 271,9 kJ mol⁻¹. Ponadto do obliczeń użyto wartość $K_p^{\circ}(1030\text{ K})$ wyznaczoną w tej pracy oraz wartości funkcji $GEF^{\circ}(1030\text{ K})$ dla $NdCl_3(g)$ i $NaCl(g)$ ze źródeł literaturowych cytowanych powyżej. Tak obliczona wartość $GEF^{\circ}(1030\text{ K})$ dla $NaNdCl_4(g)$ wyniosła 508,5 J mol⁻¹ K⁻¹ wobec 534,3 kJ mol⁻¹ otrzymanej na podstawie parametrów struktury i nie skalowanych częstości oscylacji. W drugim kroku procedury skalowania dobrano wartość współczynnika skalującego częstości oscylacji $NaNdCl_4(g)$, tak aby w rezultacie otrzymać wartość $GEF^{\circ}(1030\text{ K})$ najbardziej zbliżoną do wartości 508,5 J mol⁻¹ K⁻¹. Ostatecznie otrzymano wartość współczynnika skalującego częstości oscylacji w kompleksie $NaNdCl_4(g)$ jako równą 1,3.

Otrzymany współczynnik skalujący zastosowano następnie do przeliczenia częstości oscylacji oraz obliczenia funkcji termodynamicznych wszystkich cząsteczek kompleksów badanych w ramach pracy oraz badanych przez innych autorów. Wyniki obliczeń zamieszczono w Tabelach 44-53, w Dodatku. Entalpie dysocjacji wyznaczone według III zasady z zastosowaniem tak obliczonych funkcji $GEF^{\circ}(T)$ cząsteczek $ALnCl_4(g)$ oraz

entalpie według II zasady przeliczone do temperatury standardowej przedstawiono w Tabelach 14 i 15. Ostatecznie przyjęto, że przyczyną niezgodności entalpii dysocjacji według II i III zasady cząsteczek $ALnCl_4(g)$ są zbyt duże wartości funkcji $GEF^o(T)$ cząsteczek kompleksowych.

Tabela 15

Entalpie dysocjacji według II i III zasady obliczone dla cząsteczek $ALnCl_4(g)$ badanych w tej pracy na podstawie wartości funkcji $GEF^o(T)$ $ALnCl_4(g)$ wyznaczonych z przeskalowanych wartości ich częstości oscylacji oraz parametrów cząsteczkowych otrzymanych teoretycznie metodą MP2

$ACl-LnCl_3$ Nr pom.	n	$\Delta_{dys}H^o(298,15)^{1)}$, III zasada kJ mol^{-1}
NaCl-CeCl ₃		
1	14	$262,8 \pm 2,3$
2	7	$261,7 \pm 1,3$
3	9	$261,0 \pm 2,3$
4	4	$264,1 \pm 2,0$
Wartość średnia: $\Delta_{dys}H^o(298,15):$		$262,4 \pm 6,4^{2)}$ $262,4 \pm 6,4^{2)}$
NaCl-NdCl ₃		
1	10	$272,2 \pm 2,2$
2	12	$270,2 \pm 2,1$
Wartość średnia:		$271,2 \pm 7,1^{2)}$
$\Delta_{dys}H^o(298,15)$, II zasada:		$270,9 \pm 14^{2)}) \text{ kJ mol}^{-1}$
Średnia ważona: $\Delta_{dys}H^o(298,15):$		$271,1 \pm 6,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
CsCl-CeCl ₃		
1	15	$260,2 \pm 1,8$
5	13	$260,1 \pm 1,8$
Wartość średnia:		$260,2 \pm 6,3^{2)}$
$\Delta_{dys}H^o(298,15)$, II zasada:		$282,9 \pm 14^{2)}) \text{ kJ mol}^{-1}$
Średnia ważona: $\Delta_{dys}H^o(298,15):$		$264,0 \pm 5,7^{2)}) \text{ kJ mol}^{-1}$
CsCl-PrCl ₃		
2	9	$248,9 \pm 2,6$
3	10	$247,6 \pm 2,3$
4	21	$249,4 \pm 1,3$
Wartość średnia:		$248,6 \pm 6,5^{2)}$
$\Delta_{dys}H^o(298,15)$, II zasada:		$232,7 \pm 9,6^{2)}) \text{ kJ mol}^{-1}$
Średnia ważona: $\Delta_{dys}H^o(298,15):$		$243,6 \pm 5,4^{2)}) \text{ kJ mol}^{-1}$
CsCl-NdCl ₃		
1	38	$253,4 \pm 3,4$
5	33	$255,2 \pm 1,3$
7	30	$256,5 \pm 1,2$
Wartość średnia:		$255,0 \pm 6,6^{2)}$
$\Delta_{dys}H^o(298,15)$, II zasada:		$241,3 \pm 12^{2)}) \text{ kJ mol}^{-1}$
Średnia ważona: $\Delta_{dys}H^o(298,15):$		$251,8 \pm 5,8^{2)}) \text{ kJ mol}^{-1}$

¹⁾ Odchylenie standardowe.

²⁾ Prawdopodobny błąd całkowity.

Wszystkie dane potrzebne do obliczeń entalpii dysocjacji według III zasady cząsteczek badanych w tej pracy przedstawiono w Tabelach 54-58, w Dodatku. Tabela 15 przedstawia średnie wartości entalpii dysocjacji według III zasady otrzymane w poszczególnych pomiarach oraz ich średnie arytmetyczne obliczone dla poszczególnych cząsteczek. Ostateczne wartości entalpii dysocjacji cząsteczek $AlnCl_4(g)$ obliczono jako średnie ważone na podstawie entalpii dysocjacji wyznaczonych według II i III zasady. Wagę statystyczną każdej z tych wartości była odwrotność kwadratu jej prawdopodobnego błędu całkowitego.

5.3.4. Równowagi jonowo-cząsteczkowe w parach czystego $CeCl_3$ oraz układu $CsCl-CeCl_3$

W ramach pracy przeprowadzono badania termodynamiki reakcji jonowo-cząsteczkowych zachodzących w parach $CeCl_3$ i układu $CsCl-CeCl_3$. W tym celu wykonano jednoczesną rejestrację „konwencjonalnego” widma mas oraz widma mas jonów ujemnych znajdujących się w równowagowych parach $CeCl_3$ oraz próbek układu $CsCl-CeCl_3$ o składzie początkowym $x(CeCl_3) = 0,20$ i $0,80$. Ponieważ jednoczesny pomiar obu widm mas jest długotrwały, możliwa była rejestracja jedynie kilku punktów doświadczalnych z udziałem jonów ujemnych i dodatnich w przypadku $CeCl_3$ (1089-1182 K) i układu $CsCl-CeCl_3$ (971-1180 K) w zakresach temperatur podanych w nawiasach. Z tego powodu możliwe było zastosowanie jedynie III zasady do obliczeń entalpii sześciu reakcji jonowo-cząsteczkowych pokazanych w Tabeli 16.

Stałe równowagi reakcji 1-6 obliczono wg równania (8). Ponieważ aktywność czystej substancji w fazie skondensowanej jest równa 1, stałą równowagi reakcji 1-6 w pomiarze czystego $CeCl_3$ wyznaczono jako stosunek intensywności odpowiednich jonów ujemnych w reakcjach 1-6 (Tabela 16). W przypadku układu $CsCl-CeCl_3$, do obliczeń K_p° tych reakcji konieczna była znajomość aktywności termodynamicznych $CeCl_3$, które obliczono stosując wzór (16). Wartości stałej równowagi reakcji 1-6 obliczone na podstawie pomiaru parowania czystego $CeCl_3$ i układu $CsCl-CeCl_3$ zamieszczono w Tabelach 59 i 60, w Dodatku.

Tabela 16

Entalpie reakcji jonowo-cząsteczkowych wyznaczone według III zasady termodynamiki w pomiarach parowania czystego CeCl_3 i układu CsCl-CeCl_3

Reakcja	$\Delta_r H^\circ(298,15)/\text{kJ mol}^{-1}$		
	$\text{CeCl}_3^{2)}$	$\text{CsCl-CeCl}_3^{2)}$	Wartość średnia ³⁾
1. $\text{CeCl}_4^- = \text{Cl}^- + \text{CeCl}_3^{1)}$	$-76,9 \pm 0,6$	$-52,8 \pm 8,9$	$-64,9 \pm 18$
2. $\text{Ce}_2\text{Cl}_7^- = \text{Cl}^- + 2\text{CeCl}_3$	$-199,8 \pm 4,5$	$-174,9 \pm 7,1$	$-187,4 \pm 34$
3. $\text{Ce}_3\text{Cl}_{10}^- = \text{Cl}^- + 3\text{CeCl}_3$	$-251,7 \pm 3,0$	$-232,1 \pm 11$	$-241,9 \pm 45$
4. $\text{Ce}_2\text{Cl}_7^- = \text{CeCl}_4^- + \text{CeCl}_3$	$-124,1 \pm 4,5$	$-121,0 \pm 7,2$	$-122,6 \pm 37$
5. $\text{Ce}_3\text{Cl}_{10}^- = \text{CeCl}_4^- + 2\text{CeCl}_3$	$-174,7 \pm 3,6$	$-180,7 \pm 7,8$	$-177,7 \pm 47$
6. $\text{Ce}_3\text{Cl}_{10}^- = \text{Ce}_2\text{Cl}_7^- + \text{CeCl}_3$	$-51,9 \pm 3,4$	$-58,0 \pm 5,3$	$-55,0 \pm 55$

¹⁾ CeCl_3 oznacza, że CeCl_3 występuje w fazie skondensowanej.

²⁾ Odchylenie standardowe.

³⁾ Prawdopodobny błąd całkowity.

Wartości funkcji $GEF^\circ(T)$: Cl^- oraz $\text{CeCl}_3(\text{s,c})$ niezbędne do obliczeń entalpii reakcji 1-6 według III zasady zaczerpnięto odpowiednio z tablic termodynamicznych [104] oraz [132]. W przypadku jonów ujemnych CeCl_4^- , Ce_2Cl_7^- oraz $\text{Ce}_3\text{Cl}_{10}^-$, brak jest w literaturze informacji na temat wartości ich funkcji $GEF^\circ(T)$ jak również wyników badań spektroskopowych i teoretycznych ich struktur oraz częstości oscylacji. Dlatego też wartości $GEF^\circ(T)$ tych jonów zostały obliczone z równań termodynamiki statystycznej na podstawie oszacowanych parametrów ich struktury i częstości oscylacji. W obliczeniach funkcji $GEF^\circ(T)$ przyjęto przybliżenie sztywnego rotatora i oscylatora harmonicznego.

Symetrię jonów CeCl_4^- i Ce_2Cl_7^- przyjęto odpowiednio jako T_d oraz D_{3d} , przez analogię do symetrii jonów ujemnych LnCl_4^- i Ln_2Cl_7^- ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu}$) [134-139]. Przyjęto, że długość wiązania $r(\text{Ce-Cl})$ w jonach CeCl_4^- jest równa odległości międzyatomowej w cząsteczce $\text{CeCl}_3(\text{g})$ i wynosi $2,58 \text{ \AA}$ [140]. Wartości częstości oscylacji dla tego jonu przyjęto również identyczne jak dla cząsteczki $\text{CeCl}_3(\text{g})$ [140]. Dla jonów Ce_2Cl_7^- długość wiązania terminalnego $r(\text{Ce-Cl})_t$ przyjęto jako równą długości wiązania $r(\text{Ce-Cl})$ w cząsteczce $\text{CeCl}_3(\text{g})$ [140], zaś długość wiązania mostkowego $r(\text{Ce-Cl})_b$ oszacowano jako $1,075 \cdot r(\text{Ce-Cl})_t$ [141]. Częstości oscylacji jonu Ce_2Cl_7^- zostały oszacowane na podstawie wartości częstości oscylacji Al_2Cl_7^- , Ga_2Cl_7^- i In_2Cl_7^- w analogiczny sposób jak dla jonów La_2Cl_7^- [134]. W obliczeniach funkcji $GEF^\circ(T)$ jonów Ce_2Cl_7^- uwzględniono występowanie jednej wewnętrznej zahamowanej rotacji.

Funkcje $GEF^{\circ}(T)$ jonów $Ce_3Cl_{10}^{-}$ zostały ekstrapolowane z zależności $GEF^{\circ}(T, (CeCl_3)_nCl^{-}) = f(n)$, gdzie $n = 0-2$. Otrzymane wartości funkcji $GEF^{\circ}(T)$ jonów $CeCl_4^{-}$, $Ce_2Cl_7^{-}$ i $Ce_3Cl_{10}^{-}$ zamieszczono w Tabeli 61, w Dodatku.

Szczegóły obliczeń entalpii reakcji 1-6 według III zasady na podstawie widm mas par czystego $CeCl_3$ i układu $CsCl-CeCl_3$ przedstawiono w Tabelach 59 i 60, w Dodatku. W Tabeli 16 zamieszczono wartości entalpii reakcji 1-6 obliczone jako średnie arytmetyczne wartości entalpii podanych w Tabelach 59 i 60 (Dodatek).

Wyznaczone w tej pracy entalpie niezależnych reakcji jonowo-cząsteczkowych 1-3 (Tabela 16) oraz entalpie tworzenia, $\Delta_{tw}H^{\circ}(298,15)$, jonów Cl^{-} [104] ($-233,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) i stałego $CeCl_3$ [132] ($-1053,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) umożliwiły obliczenie entalpii tworzenia jonów $CeCl_4^{-}$, $Ce_2Cl_7^{-}$ i $Ce_3Cl_{10}^{-}$. Wyniki tych obliczeń przedstawiono w Tabeli 17.

Tabela 17

Entalpie tworzenia jonów $CeCl_4^{-}$, $Ce_2Cl_7^{-}$, $Ce_3Cl_{10}^{-}$

Jon	Nr reakcji	$\Delta_{tw}H^{\circ}(298,15)^{1})/\text{kJ mol}^{-1}$
$CeCl_4^{-}$	1	-1222 ± 20
$Ce_2Cl_7^{-}$	2	-2153 ± 35
$Ce_3Cl_{10}^{-}$	3	-3152 ± 46

¹⁾ Prawdopodobny błąd całkowity.

5.4. Właściwości termodynamiczne faz skondensowanych

5.4.1. Skład fazowy próbek w trakcie pomiarów parowania

Na skutek niekongruentnej efuzji par, zachodzącej w trakcie pomiarów parowania układów dwuskładnikowych $A\text{Cl}-Ln\text{Cl}_3$ ($A = \text{Na}, \text{Cs}$, $Ln = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}$), następowała zmiana składu chemicznego próbek. Powodowało to przekraczanie różnych obszarów fazowych, które można było rozróżnić dzięki regule faz Gibbsa. Zgodnie z tą regułą wszystkie prężności cząstkowe w obszarze dwufazowym, a w konsekwencji także widmo mas równowagowych par, zależą tylko od temperatury i nie zależą od składu chemicznego próbki. Prężności cząstkowe każdego składnika par określone w obszarze dwufazowym wykazują zatem te same zależności temperaturowe i pozostają stałe w trakcie izotermicznego parowania ze zmianą składu próbki. Z drugiej strony, w trakcie parowania ze zmianą składu próbki prężności cząstkowe składników par w obszarach jednofazowych zmieniają się w sposób ciągły w stałej temperaturze.

W fazie skondensowanej układów $\text{NaCl}-\text{CeCl}_3$ i $\text{NaCl}-\text{NdCl}_3$ występuje jeden związek typu $\text{Na}_3Ln_5\text{Cl}_{18}(\text{s})$. Granice istnienia tego związku w wyższych temperaturach w obu przypadkach nie są dokładnie określone (rysunki 3 i 4). Dlatego też przeprowadzone pomiary parowania tych układów posłużyły jedynie badaniom termodynamicznym równowagowych par tych układów. Na rysunkach 19 i 20 pokazano prężności cząstkowe $\text{NaCl}(\text{g})$, $Ln\text{Cl}_3(\text{g})$ ($Ln = \text{Ce}, \text{Nd}$) i $\text{NaLnCl}_4(\text{g})$, które zmierzono w równowagowych parach nad obszarami dwufazowymi oraz cieczą układów $\text{NaCl}-\text{CeCl}_3$ i $\text{NaCl}-\text{NdCl}_3$. Obszary fazowe tych układów określono na podstawie ich diagramów fazowych w sposób omówiony poniżej.

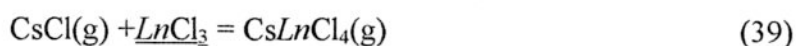
Przedstawione na rysunkach 21, 22, 24 i 25 prężności cząstkowe $\text{CsCl}(\text{g})$, $\text{Cs}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ i $\text{CsLnCl}_4(\text{g})$ odpowiadają obszarom dwufazowym 1, 2 i 3 na diagramach fazowych układów $\text{CsCl}-Ln\text{Cl}_3$ ($Ln = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}$) (rysunki 5-8). Wyraźne zmiany ciśnień cząstkowych $\text{CsCl}(\text{g})$ i $\text{Cs}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ dla ustalonej temperatury, zachodzące podczas procesu parowania, wynikały z przejścia z obszaru dwufazowego $\{\text{CsCl}(\text{s}) + \text{Cs}_3Ln\text{Cl}_6(\text{s})\}$ (obszar 1) lub $\{\text{ciecz} + \text{Cs}_3Ln\text{Cl}_6(\text{s})\}$ (obszar 2) do obszaru dwufazowego $\{\text{Cs}_3Ln\text{Cl}_6(\text{s}) + \text{ciecz}\}$ (obszar 3). Można to wyjaśnić ubywkami $\text{CsCl}(\text{s})$ z próbki z powodu stosunkowo dużej lotności CsCl i niekongruentnej efuzji par przez otwór komórki Knudsen. Obserwowane w trakcie pomiarów szybkie zmniejszanie się

prężności cząstkowych CsCl(g) na granicy obszarów dwufazowych wskazuje na wąski zakres homogeniczności związku podwójnego $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ i określa ilościowo różnicę wartości aktywności CsCl w obszarach dwufazowych, przyległych do związku $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$.

W pomiarach parowania próbek o składach $x(\text{LnCl}_3) = 0,85$ i $0,90$ obszary dwufazowe określono na podstawie diagramów fazowych układów CsCl-LnCl_3 . Temperaturę przejścia z obszaru dwufazowego $\{\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s}) + \text{ciecz}\}$ do obszaru dwufazowego $\{\text{ciecz} + \text{LnCl}_3(\text{s})\}$ wyznaczała temperatura eutektyku. Jako górną granicę istnienia obszaru dwufazowego $\{\text{ciecz} + \text{LnCl}_3(\text{s})\}$ przyjęto temperaturę odczytaną z linii likwidus o składzie odpowiadającym składowi początkowemu badanej próbki. Obszary dwufazowe i jednofazowe zidentyfikowane w poszczególnych pomiarach układów CsCl-LnCl_3 zaznaczono w Tabelach 8-35 zamieszczonych w Dodatku. Oznaczenia obszarów fazowych w Tabelach 8-35 (Dodatek) odpowiadają oznaczeniom na diagramach fazowych układów CsCl-LnCl_3 (rysunki 5-8). Zaznaczone na rysunkach 19-25 linie pionowe odpowiadają temperaturom, w których w trakcie eksperymentu nastąpiło przejście z jednego do drugiego obszaru dwufazowego lub cieczy.

5.4.2. Obliczenia aktywności termodynamicznych składników układów CsCl-LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd, Dy}$)

Aktywności termodynamiczne CsCl obliczono na podstawie wyznaczonych w punkcie 5.2 prężności cząstkowych $p(\text{CsCl})$ w parach badanych układów CsCl-LnCl_3 oraz prężności nad czystym stałym lub ciekłym CsCl(s,c) [104], $p^\circ(\text{CsCl})$, korzystając z równania (16). Ciśnienia cząstkowe $\text{LnCl}_3(\text{g})$ można było wyznaczyć jedynie w próbkach bogatych w $\text{LnCl}_3(\text{s})$. Z tego względu, aktywności termodynamiczne LnCl_3 , w próbkach o składzie początkowym $x(\text{LnCl}_3) = 0,15, 0,20$ i $0,30$ określono wykorzystując heterogeniczną równowagę:



gdzie $\underline{\text{LnCl}_3}$ oznacza, że LnCl_3 obecny był w fazie skondensowanej, ale niekoniecznie jako czysta faza. Stała równowagi reakcji (39) ma postać:

$$K_p^{\circ'} = \frac{p(\text{CsLnCl}_4)}{p(\text{CsCl}) \cdot a(\text{LnCl}_3)} \quad (40)$$

Wartość $K_p^{\circ'}$ wyznaczono w pomiarach parowania próbek bogatych w chlorek lantanowca. W tym celu przyjęto, że w obszarach dwufazowych $\{\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s}) + \text{LnCl}_3(\text{s})\}$ oraz $\{\text{ciecz} + \text{LnCl}_3(\text{s})\}$ aktywność chlorku lantanowca wynosi 1 i wówczas $K_p^{\circ'}$ (równanie 40) można obliczyć jako stosunek ciśnień cząstkowych $p(\text{CsLnCl}_4)/p(\text{CsCl})$. Korzystając z tak wyznaczonej wartości $K_p^{\circ'}$ określono aktywności termodynamiczne LnCl_3 w próbkach, gdzie $a(\text{LnCl}_3) < 1$, według równania:

$$a(\text{LnCl}_3) = \frac{p(\text{CsLnCl}_4)}{p(\text{CsCl}) \cdot K_p^{\circ'}} \quad (41)$$

Wartości stałej równowagi reakcji (39), $K_p^{\circ'}$, przyjęte w równaniu (41) do obliczeń aktywności LnCl_3 , wyznaczono jako średnie arytmetyczne wartości $K_p^{\circ'}$ obliczonych z widm mas zarejestrowanych w obszarach dwufazowych: $\{\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s}) + \text{LnCl}_3(\text{s})\}$ i $\{\text{ciecz} + \text{LnCl}_3(\text{s})\}$ (Dodatek, Tabele 8, 12, 21, 23, 28 i 30). Dla poszczególnych układów otrzymano następujące średnie wartości $K_p^{\circ'}$: $0,34 \pm 0,06$ ($\text{CsCl}-\text{CeCl}_3$, pomiary 1 i 5), $0,054 \pm 0,007$ ($\text{CsCl}-\text{PrCl}_3$, pomiary 5-7), $0,38 \pm 0,06$ ($\text{CsCl}-\text{NdCl}_3$, pomiary 5 i 7) (w nawiasach podano numery pomiarów wykorzystanych do obliczeń $K_p^{\circ'}$). W pomiarach 1-3 parowania układu $\text{CsCl}-\text{PrCl}_3$, aktywność PrCl_3 w obszarze dwufazowym $\{\text{Cs}_3\text{PrCl}_6(\text{s}) + \text{ciecz}\}$ nie została obliczona. Powodem była zbyt mała prężność cząsteczek $\text{CsPrCl}_4(\text{g})$ niezbędna do wyznaczenia aktywności PrCl_3 z równania (39) w obszarze dwufazowym $\{\text{Cs}_3\text{PrCl}_6(\text{s}) + \text{ciecz}\}$. Dlatego postanowiono powtórzyć pomiary parowania tego układu w Centrum Badawczym w Jülich, dysponując aparaturą o większej czułości (pomiary 4-7). W wyniku badań parowania układu $\text{CsCl}-\text{DyCl}_3$ było możliwe obliczenie jedynie aktywności termodynamicznych CsCl w obszarze dwufazowym $\{\text{Cs}_3\text{DyCl}_6(\text{s}) + \text{Cs}_2\text{DyCl}_3(\text{s})\}$ w pomiarze 1. Wartości aktywności termodynamicznych CsCl i LnCl_3 obliczonych w obszarach dwufazowych w wyżej opisany sposób zostały przedstawione w Tabelach 62-65, w Dodatku

5.4.3. Obliczenia funkcji termodynamicznych tworzenia związków podwójnych $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ i $\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$

Aktywności termodynamiczne CsCl i LnCl_3 wyznaczone w obszarach dwufazowych, w których jedną z równowagowych faz był związek podwójny $\text{Cs}_n\text{Ln}_m\text{Cl}_{3m+n}(\text{s})$ posłużyły do obliczenia entalpii swobodnych ich tworzenia z czystych chlorków według reakcji (17), z zależności (18).

Wartości entalpii swobodnych tworzenia związków $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ obliczono na podstawie termodynamicznych aktywności składników otrzymanych dla próbek o składzie fazowym $\{\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s}) + \text{ciecz}\}$. Wartości aktywności interpolowano w poszczególnych pomiarach do średniej temperatury za pomocą zależności $\ln a(i) = f(1/T)$. Wyjątkiem był układ CsCl-PrCl_3 . W pomiarze 4 parowania tego układu w obszarze dwufazowym $\{\text{Cs}_3\text{PrCl}_6(\text{s}) + \text{ciecz}\}$ pomiar widma mas prowadzony był w nieznacznie zmieniającej się temperaturze ale można było przyjąć, że jest to pomiar izotermiczny. Przyjmując średnią temperaturę izotermicznego parowania $T = 848 \text{ K}$, aktywności termodynamiczne CsCl i PrCl_3 w pomiarze 4 wyznaczono jako średnie arytmetyczne wartości aktywności CsCl i PrCl_3 obliczonych w obszarze dwufazowym $\{\text{Cs}_3\text{PrCl}_6(\text{s}) + \text{ciecz}\}$ (Dodatek, Tabela 63). W pomiarze 4 prężności cząstkowe $\text{CsPrCl}_4(\text{g})$ zostały zmierzone w temperaturach niższych o około 10-30 K (duża czułość spektrometru mas w Centrum Badawczym Jülich) od najniższych temperatur, w których rejestrowano widma mas w pomiarach: 2 (873-940 K) i 3 (860-928 K). Dlatego też w pomiarach 2 i 3 aktywności CsCl ekstrapolowano do temperatury 848 K z zależności $\ln a(\text{CsCl}) = f(1/T)$. Wartości tak otrzymanych aktywności CsCl i LnCl_3 zawiera Tabela 18.

Entalpie swobodne tworzenia związków podwójnych $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ obliczono z równania:

$$\Delta_{\text{tw}}G^\circ(\text{Cs}_3\text{LnCl}_6, \text{s}, T) = RT \ln \{a^3(\text{CsCl}) \cdot a(\text{LnCl}_3)\} \quad (42)$$

Otrzymane wartości przedstawia również Tabela 18.

Tabela 18

Termodynamiczne aktywności CsCl i $LnCl_3$ ($Ln = Ce, Pr, Nd, Dy$) w obszarze dwufazowym $\{Cs_3LnCl_6(s) + \text{ciecz}\}$, entalpie swobodne i entropie tworzenia związków podwójnych $Cs_3LnCl_6(s)$ (reakcja 17)

CsCl- $LnCl_3$	Nr pom.	T/K	$a(CsCl)^{1)}$	$a(LnCl_3)^{1)}$	$\Delta_{tw}G^\circ(T)^{2)}$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{tw}S^\circ(T)^{2)}$ J mol ⁻¹ K ⁻¹
CsCl-CeCl ₃	1	950	0,088	0,075	-80,11	55,9
	2	950	0,078	0,051	-86,01	62,1
	3	950	0,110	0,032	-81,55	57,4
Wartość średnia:		950	0,092 ± 0,016	0,053 ± 0,022	-82,6 ± 3,1	58,5 ± 3,2
CsCl-PrCl ₃	1	848	0,032	-	-	-
	2	848	0,026	-	-	-
	3	848	0,035	-	-	-
	4	848	0,038	0,151 ± 0,043	-82,50	55,3
Wartość średnia:		848	0,033 ± 0,005	0,151 ± 0,043	-85,5 ± 2,4	58,8 ± 2,9
CsCl-NdCl ₃	2	950	0,068	0,167	-79,90	41,7
	3	950	0,080	0,070	-82,91	44,9
	4	950	0,043	0,189	-89,78	52,1
	5	950	0,051	0,148	-87,67	49,9
	6	950	0,079	0,097	-80,63	42,5
Wartość średnia:		950	0,064 ± 0,017	0,134 ± 0,049	-84,2 ± 4,4	46,2 ± 4,6
CsCl-DyCl ₃	1	850	0,027	-	-	-

¹⁾ Odchylenie standardowe.

²⁾ Prawdopodobny błąd całkowity.

Entalpie swobodne tworzenia związków podwójnych $CsLn_2Cl_7(s)$ ($Ln = Ce, Pr, Nd$) obliczono na podstawie aktywności termodynamicznych składników układów CsCl- $LnCl_3$ wyznaczonych w obszarze dwufazowym $\{CsLn_2Cl_7(s) + LnCl_3(s)\}$. Aktywności termodynamiczne CsCl wyznaczono z prężności cząstkowych CsCl(g) otrzymanych w tym obszarze dwufazowym (Dodatek, Tabele 12, 13, 20 i 32). Na podstawie tych prężności interpolowano wartość $p(CsCl)$ do temperatury T stosując zależność $\ln p(CsCl) = f(1/T)$. Otrzymane wartości prężności cząstkowych CsCl(g): 0,092 Pa (CsCl-CeCl₃, 930 K), 0,014 Pa (CsCl-PrCl₃, 900 K) oraz 0,020 Pa (CsCl-NdCl₃, 891 K) posłużyły z kolei do obliczenia aktywności termodynamicznych CsCl, według równania (16). Wartości otrzymanych aktywności CsCl przedstawiono w Tabeli 19.

Ponieważ w tym obszarze można przyjąć, że aktywność $LnCl_3(s)$ jest równa 1, zatem entalpię swobodną tworzenia związków $CsLn_2Cl_7(s)$ obliczono na podstawie aktywności $CsCl$ według równania (18):

$$\Delta_{tw}G^0(CsLn_2Cl_7, s, T) = RT \ln \{a(CsCl)\} \quad (43)$$

Otrzymane wartości przedstawiono w Tabeli 19.

Tabela 19

Termodynamiczne aktywności $CsCl$ w obszarze dwufazowym $\{CsLn_2Cl_7(s) + LnCl_3(s)\}$ oraz entalpie swobodne tworzenia i entropie tworzenia związków podwójnych $CsLn_2Cl_7(s)$ ($Ln = Ce, Pr, Nd$) (reakcja 17)

$CsCl-LnCl_3$	Nr pom.	T/K	$a(CsCl)$	$\Delta_{tw}G^0(T)$ $kJ\ mol^{-1}$	$\Delta_{tw}S^0(T)$ $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
$CsCl-CeCl_3$	5, 6	930	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$-43,1 \pm 3,1$	$25,2 \pm 3,3$
$CsCl-PrCl_3$	4	900	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$-41,9 \pm 3,0$	$16,2 \pm 3,3$
$CsCl-NdCl_3$	9	891	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$-45,0 \pm 2,0$	$19,4 \pm 2,2$

W obliczeniach $\Delta_{tw}G^0(Cs_nLn_mCl_{3m+n}, s, T)$ w temperaturach powyżej temperatury topnienia $CsCl$ (919 K) należało dodatkowo uwzględnić entalpię swobodną topnienia chlorku cezu. W tym celu wykorzystano następujące równowagi:



z których wynika, że:

$$\Delta G(\text{równanie 17}) = \Delta G(\text{równanie 44}) + n \cdot \Delta G(\text{równanie 45}) \quad (46)$$

Wartość $\Delta G(\text{równanie 45})$ w temperaturach różnych od temperatury topnienia $CsCl(s)$ obliczono na podstawie funkcji termodynamicznych topnienia $CsCl(s)$, $\Delta_{top}H^0$ i $\Delta_{top}S^0$ [104] z zależności:

$$\Delta_{\text{top}}G^{\circ}(\text{CsCl}) = 20,380 - T \cdot 22,176 \cdot 10^{-3} \quad (47)$$

Na podstawie wyznaczonych entalpii swobodnych tworzenia związków podwójnych oraz znajomości zmierzonych kalorymetrycznie entalpii ich tworzenia w temperaturze 298,15 K [49-51], obliczono entropie tworzenia tych związków z równania (7) przekształconego do postaci:

$$\Delta_{\text{tw}}S^{\circ} = \frac{(\Delta_{\text{tw}}H^{\circ} - \Delta_{\text{tw}}G^{\circ})}{T} \quad (48)$$

Entalpie tworzenia związków podwójnych w 298,15 K dostępne w cytowanej literaturze przeliczono do temperatur doświadczalnych, stosowanych w tej pracy. Wobec braku doświadczalnych wartości ciepł właściwych związków podwójnych $\text{Cs}_n\text{Ln}_m\text{Cl}_{3m+n}(\text{s})$ w obliczeniach tych stosowano prawo Koppa, zgodnie z którym ciepło właściwe związku w fazie stałej lub ciekłej jest równe sumie ciepł właściwych składowych substancji w odpowiedniej fazie. W przeliczeniach tych, korzystając z prawa Hessa, uwzględniono entalpie przemian fazowych: $\text{L} \rightarrow \text{H}$ związków $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ [71] (Dodatek, Tabela 66) oraz $\alpha \rightarrow \beta$ $\text{CsCl}(\text{s})$ [104] (Dodatek, Tabela 67). Zmierzone przez Seiferta [49-51] wartości entalpii tworzenia badanych w tej pracy związków podwójnych $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ i $\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$ w 298,15 K oraz wartości tych entalpii przeliczone do wyższych temperatur przedstawiono w Tabeli 66, w Dodatku.

Wartości entropii tworzenia związków podwójnych $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ i $\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) obliczonych z równania (48) zawierają odpowiednio Tabele 18 i 19.

5.5. Optymalizacja diagramów fazowych układów CsCl-LnCl_3

W ramach pracy sprawdzono zgodność otrzymanych w tej pracy funkcji termodynamicznych związków podwójnych występujących w układach CsCl-LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd}$) z diagramami fazowymi odpowiednich układów oraz innymi dostępnymi w literaturze danymi termodynamicznymi faz skondensowanych. Do tego celu użyto programu komputerowego BINGSS Lukasa i współpracowników [142].

Program Bingss służy do optymalizacji diagramów fazowych i innych danych termodynamicznych układów dwuskładnikowych metodą najmniejszych kwadratów [82]. Procedura obliczeniowa oparta jest na wykorzystaniu równości potencjałów chemicznych w punkcie równowagi fazowej i minimalizacji energii Gibbsa. Program ten umożliwia równoczesne porównywanie wewnętrznej zgodności wszystkich wprowadzonych danych termodynamicznych ze sobą. Diagramy fazowe oraz funkcje termodynamiczne dopasowane przez program do wprowadzonych danych eksperymentalnych otrzymywane są w postaci tabel i współrzędnych punktów do wykresów.

5.5.1. Dane termodynamiczne układów CsCl-LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd}$) dostępne w literaturze

Dostępne w literaturze dane termodynamiczne czystych składników układów CsCl-LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd}$), związków podwójnych w nich występujących: $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ i $\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$ oraz fazy ciekłej tych układów zamieszczono w Tabeli 20. Właściwości termodynamiczne $\text{CsCl}(\text{s,c})$ zaczerpnięto z tablic termodynamicznych IVTANTHERMO [104], natomiast właściwości $\text{LnCl}_3(\text{s,c})$ ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd}$) przyjęto za kompilacją [114]. W Dodatku w Tabelach 66-68, zamieszczono liczbowe wartości danych termodynamicznych czystych: CsCl i LnCl_3 w fazie skondensowanej oraz związków podwójnych $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ i $\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$. W Tabeli 20 podano również obliczone w tej pracy entalpie swobodne tworzenia związków podwójnych $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ i $\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$. Diagramy fazowe układów CsCl-LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd}$) zostały zmierzone przez różnych autorów (Tabela 20). W cytowanych pracach zamieszczono graficzne prezentacje diagramów fazowych tych układów, bez podania cyfrowych danych dotyczących punktów eksperymentalnych. Wartości ułamków molowych i temperatur punktów pomiarowych wyznaczających linie likwidus diagramów fazowych,

odtworzono na podstawie diagramów fazowych zamieszczonych w cytowanych pracach. Do tego celu użyto programu komputerowego TECHDIG [143] umożliwiającego digitalizację wykresów.

Tabela 20

Dane termodynamiczne faz skondensowanych występujących w układach CsCl-LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) wyznaczone w tej pracy oraz dostępne w literaturze

Substancja	Dane	Lit.
CsCl	$C_p(T)$	[104]
$\alpha \rightarrow \beta$	$T_{\text{pf}}, \Delta_{\text{pf}}H^\circ, \Delta_{\text{pf}}S^\circ$	"
	$T_{\text{top}}, \Delta_{\text{top}}H^\circ, \Delta_{\text{top}}S^\circ$	"
LnCl_3	$C_p(T)$	[114]
	$T_{\text{top}}, \Delta_{\text{top}}H^\circ, \Delta_{\text{top}}S^\circ$	"
CsCl-CeCl₃	Diagramy fazowe	[44,49]
CsCl-PrCl₃		[47,50]
CsCl-NdCl₃		[44,51]
CsCl-CeCl₃(c)	H^E	[74]
CsCl-NdCl₃(c)	H^E	[76]
$\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$	$\Delta_{\text{tw}}H^\circ(T)$	[49-51,69]
	$\Delta_{\text{tw}}G^\circ(T)$	Ta praca
	$T_{\text{top}}, \Delta_{\text{top}}H^\circ, \Delta_{\text{top}}S^\circ$	[71]
$\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$	$\Delta_{\text{tw}}H^\circ(T)$	[49-51]
	$\Delta_{\text{tw}}G^\circ(T)$	Ta praca

5.5.2. Opis analityczny faz

Do obliczeń przyjęto, że składniki układów CsCl-LnCl_3 nie rozpuszczają się w występujących w nich fazach stałych co oznacza, że wszystkie związki chemiczne można traktować jako ściśle stechiometryczne fazy. Temperaturową zależność entalpii swobodnej czystych składników układów opisano w pracy za pomocą wyrażenia:

$$G(T) = A + BT + CT \ln(T) + DT^2 + E/T + FT^3 + C_m T^n \quad (49)$$

Związki podwójne $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ i $\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$ opisano równaniem:

$$\Delta_{tw}G = \Delta_{tw}H - T\Delta_{tw}S \quad (50)$$

Zależność funkcji nadmiarowych w cieczy od ułamka molowego opisano za pomocą równania Redlicha-Kistera:

$$G^E = x(1-x) \sum_n G_n (1-2x)^{n-1} \quad (51)$$

gdzie parametry G_n są współczynnikami regresji zwanymi parametrami Redlicha-Kistera. Zgodnie z równaniem (51) opis analityczny zależności entalpii nadmiarowej i entropii nadmiarowej w cieczy od ułamka molowego jest następujący:

$$H^E = x(1-x) \sum_n H_n (1-2x)^{n-1} \quad (52)$$

$$S^E = x(1-x) \sum_n S_n (1-2x)^{n-1} \quad (53)$$

gdzie współczynniki regresji H_n i S_n są odpowiednimi parametrami Redlicha-Kistera.

5.5.3. Przebieg procedury optymalizacji

W pierwszym etapie procedury optymalizacji opisano zmierzoną kalorymetrycznie entalpię nadmiarową w cieczy układów CsCl-CeCl₃ [74] i CsCl-NdCl₃ [76] za pomocą równania Redlicha-Kistera (52). Entalpie nadmiarowe tych układów zostały zmierzone w temperaturze 1118 K (układ CsCl-CeCl₃) i 1122 K (układ CsCl-NdCl₃) w całym zakresie składów. Parametry równania (52) były wynikiem zastosowania n -parametrowego równania Redlicha-Kistera do doświadczalnych zależności entalpii nadmiarowych w cieczy tych układów od ułamka molowego:

$$H^E = x(1-x) \{ H_1 + H_2(1-2x) + H_3(1-2x)^2 + H_4(1-2x)^3 + \dots \} \quad (54)$$

Dla obu układów zastosowano równanie (54), w którym liczbę parametrów Redlicha-Kistera zmieniano od 1 do 6. Dobór stopnia wielomianu Redlicha-Kistera, który w najlepszy sposób opisywał entalpię nadmiarową w cieczy badanych układów przeprowadzono za pomocą statystycznego testu Fishera. W wyniku tego testu zdecydowano się na opis entalpii nadmiarowej układu CsCl-CeCl₃ pięcioparametrowym a układu CsCl-NdCl₃ czteroparametrowym równaniem Redlicha-Kistera. Trzeba w tym miejscu zaznaczyć, że dla układu CsCl-NdCl₃ równanie Redlicha-Kistera zawierające zarówno 4 jak i 5 parametrów dawało statystycznie równie dobre dopasowanie.

W drugim etapie procedury optymalizacji wykonano serię testów wewnętrznej zgodności danych termodynamicznych wyznaczonych różnymi metodami oraz różnych modeli opisujących funkcje nadmiarowe. W tym celu zmieniano jednocześnie liczbę parametrów Redlicha-Kistera opisujących entalpię nadmiarową w cieczy, liczbę parametrów Redlicha-Kistera opisujących entropię nadmiarową w cieczy oraz dane doświadczalne ujęte w Tabeli 20. Ta procedura umożliwiła ocenę zgodności opisu entalpii nadmiarowej w cieczy tych układów z wykresem fazowym, jakość danych termodynamicznych uwzględnionych w obliczeniu oraz ich wpływ na wykres fazowy i wartość obliczonej entropii nadmiarowej w cieczy. Wybór rozwiązania na tym etapie oparty był na następujących kryteriach: sensowność danych termodynamicznych (np. dodatnie entalpie topnienia związków), istnienie obliczalnego wykresu fazowego oraz zgodność obliczonych i zmierzonych danych termodynamicznych. W ten sposób dokonano wyboru liczby współczynników równania Redlicha-Kistera opisującego H^E i S^E w cieczy układów CsCl-*Ln*Cl₃ (*Ln* = Ce, Nd), dla których obliczony diagram fazowy był najbardziej zgodny z wyznaczonym eksperymentalnie diagramem fazowym oraz uwzględnionymi w procesie optymalizacji danymi termodynamicznymi. Najlepsze wyniki otrzymano wówczas, gdy obie funkcje nadmiarowe opisane były pięcioparametrowym równaniem Redlicha-Kistera. Model ten zastosowano w ostatecznych obliczeniach. Wartości otrzymanych parametrów Redlicha-Kistera zamieszczono w Tabeli 21.

Entalpia nadmiarowa układu CsCl-PrCl₃ w cieczy nie została dotychczas zmierzona. Wartości parametrów Redlicha-Kistera opisujących tę funkcję zostały oszacowane. Na podstawie podobieństwa analizowanych układów CsCl-*Ln*Cl₃ (*Ln* = Ce, Pr, Nd) założono, że liczba parametrów Redlicha-Kistera dla układu CsCl-PrCl₃ będzie taka sama, zaś ich wartości będą pośrednie względem odpowiednich parametrów opisujących nadmiarową entalpię stopionych układów CsCl-CeCl₃ i CsCl-NdCl₃

(Tabela 21). Wartości tych parametrów przyjęto jako średnią arytmetyczną odpowiednich parametrów otrzymanych dla układów CsCl-CeCl₃ oraz CsCl-NdCl₃. W Tabeli 21 zamieszczono oszacowane w ten sposób wartości współczynników równania Redlicha-Kistera opisujące entalpię nadmiarową w cieczy układu CsCl-PrCl₃.

Tabela 21

Wartości współczynników równania Redlicha-Kistera (w kJ mol⁻¹) opisujące entalpię nadmiarową w cieczy układów CsCl-*Ln*Cl₃ (*Ln*= Ce, Pr, Nd)

CsCl- <i>Ln</i> Cl ₃	H_1	H_2	H_3	H_4	H_5
CsCl-CeCl ₃	-87,398	-29,497	-36,945	14,184	30,203
CsCl-PrCl ₃	-87,982	-35,214	-23,114	19,922	14,975
CsCl-NdCl ₃	-88,567	-40,931	-9,284	25,661	-0,253

W wyniku krytycznej analizy zebranych danych literaturowych, do obliczeń diagramów fazowych układów CsCl-CeCl₃ i CsCl-NdCl₃ przyjęto ostatecznie diagramy fazowe Seiferta [49,51] natomiast dla układu CsCl-PrCl₃ diagramy fazowe wyznaczone przez Blachnika [47] i Seiferta [50]. Inne dane termodynamiczne przyjęte do obliczeń zaznaczono w Tabeli 66, w Dodatku. Pozostałe dane zostały odrzucone głównie ze względu na mniejszą dokładność ich wartości, co objawiło się wewnętrzną niespójnością przy obliczaniu diagramów fazowych. W procesie komputerowej optymalizacji ważna jest bowiem precyzja wprowadzanych do obliczeń danych termodynamicznych. Wpływa ona znacząco na końcowy wynik obliczeń.

Ostatni etap procedury optymalizacji wymagał ustalenia niektórych właściwości termodynamicznych układów. I tak w ostatecznych obliczeniach ustalono wartości entalpii nadmiarowej w cieczy badanych układów CsCl-*Ln*Cl₃, funkcje termodynamiczne czystych składników układów oraz entalpie tworzenia związków podwójnych Cs₃*Ln*Cl₆(s) i Cs*Ln*₂Cl₇(s).

5.5.4. Wyniki optymalizacji

W wyniku przeprowadzonych obliczeń otrzymano: potencjały nadmiarowe składników układów w cieczy, μ^E , w całym zakresie składów, wartości temperatur i ułamków molowych punktów eutektycznych oraz temperatury topnienia związków podwójnych. Wynikiem obliczeń były ponadto wartości entropii tworzenia związków

podwójnych $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ i $\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$, wartości entropii nadmiarowych i entropii mieszania w fazie ciekłej w całym zakresie składów. Na rysunkach 33-38 przedstawiono obliczone diagramy fazowe oraz entropie mieszania w cieczy układów CsCl-LnCl_3 za pomocą programu BINGSS. Na rysunkach 34, 36 i 38 przedstawiono również entropie idealne obliczone w całym zakresie składów układów CsCl-LnCl_3 . Obliczone w wyniku optymalizacji wartości parametrów Redlicha-Kistera opisujących entropię nadmiarową w cieczy układów CsCl-LnCl_3 zamieszczono w Tabeli 22.

Tabela 22

Wartości współczynników równania Redlicha-Kistera (w $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) opisującego entropię nadmiarową w cieczy układów CsCl-LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) otrzymane w wyniku optymalizacji

CsCl-LnCl_3	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
CsCl-CeCl_3	11,696	15,779	15,835	-10,464	5,552
CsCl-PrCl_3	9,809	22,404	19,002	-12,778	-11,916
CsCl-NdCl_3	10,360	14,303	-7,531	-13,897	23,936

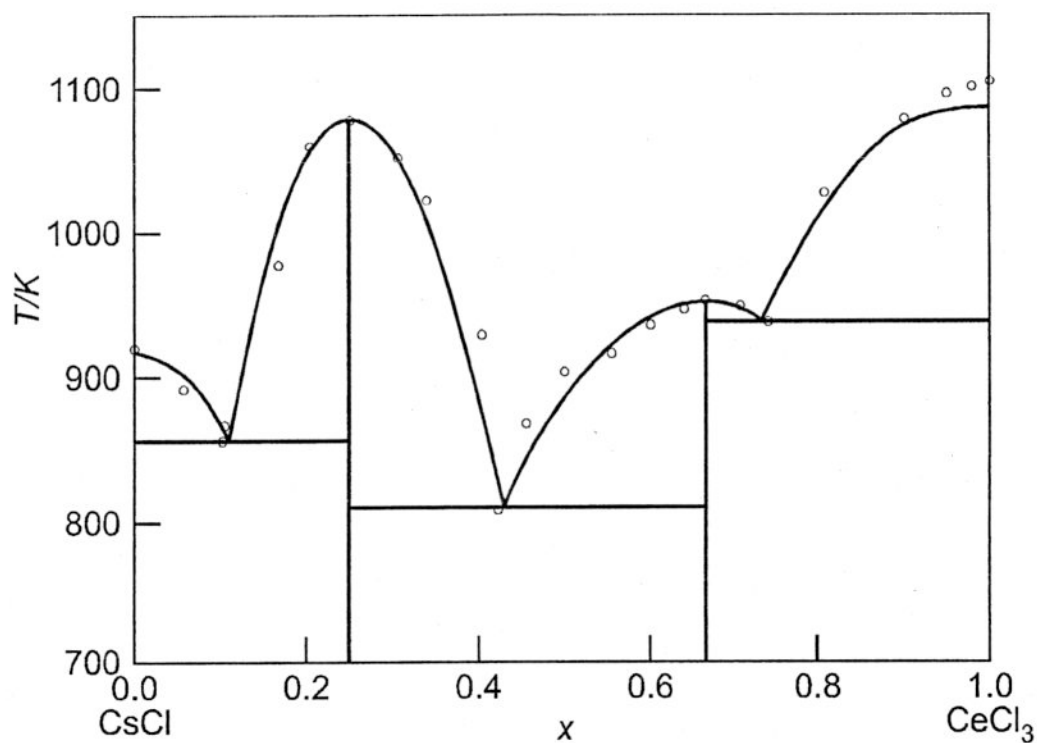
Funkcje termodynamiczne tworzenia związków podwójnych wyznaczone w tej pracy i uzgodnione w wyniku przeprowadzonych obliczeń zestawiono w Tabeli 23.

Tabela 23

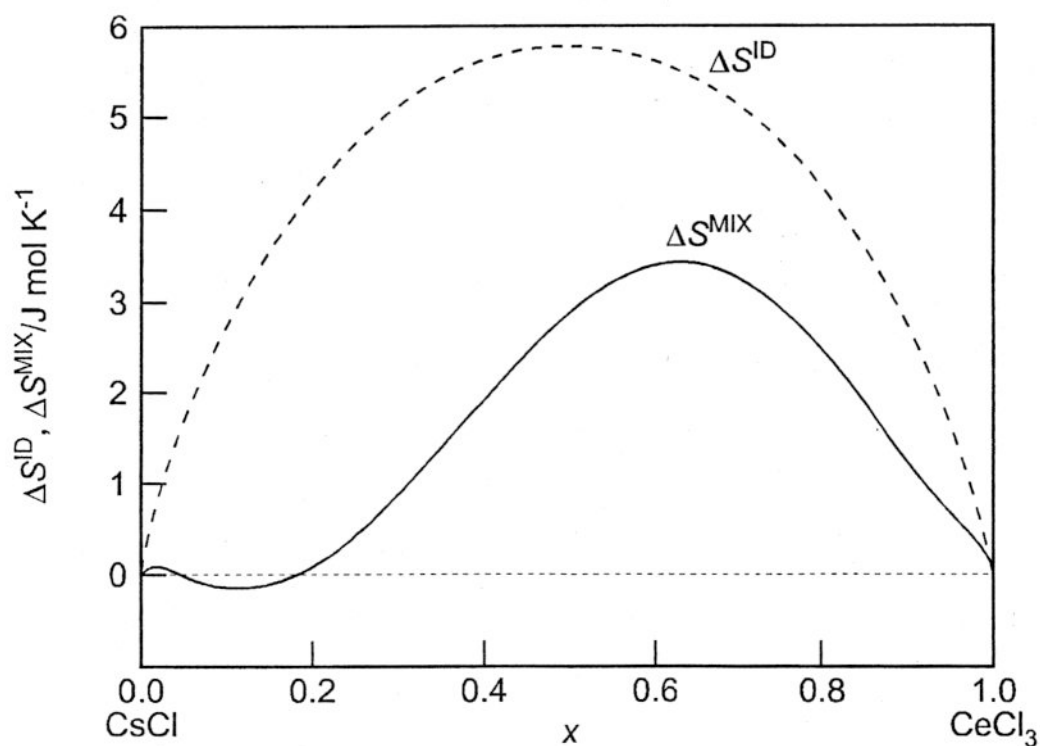
Entalpie swobodne tworzenia związków podwójnych, według reakcji (17), otrzymane w wyniku komputerowej optymalizacji i wyznaczone w tej pracy

Związek Ln	$T/\text{K}^{1)}$	$\Delta_{\text{tw}}H^0(T)$ kJ mol^{-1}	$\Delta_{\text{tw}}S^0(T)$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_{\text{tw}}G^0(T)$ kJ mol^{-1}	
		Optymalizacja		Optymalizacja	Ta praca
$\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$					
Ce	950	-27,0	61,3	-85,2	-82,6
Pr	848	-35,6	55,2	-82,4	-85,5
Nd	950	-40,3	58,6	-96,0	-84,2
$\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$					
Ce	930	-19,7	33,8	-51,1	-43,1
Pr	900	-27,3	25,0	-49,8	-41,9
Nd	891	-27,7	24,6	-49,6	-45,0

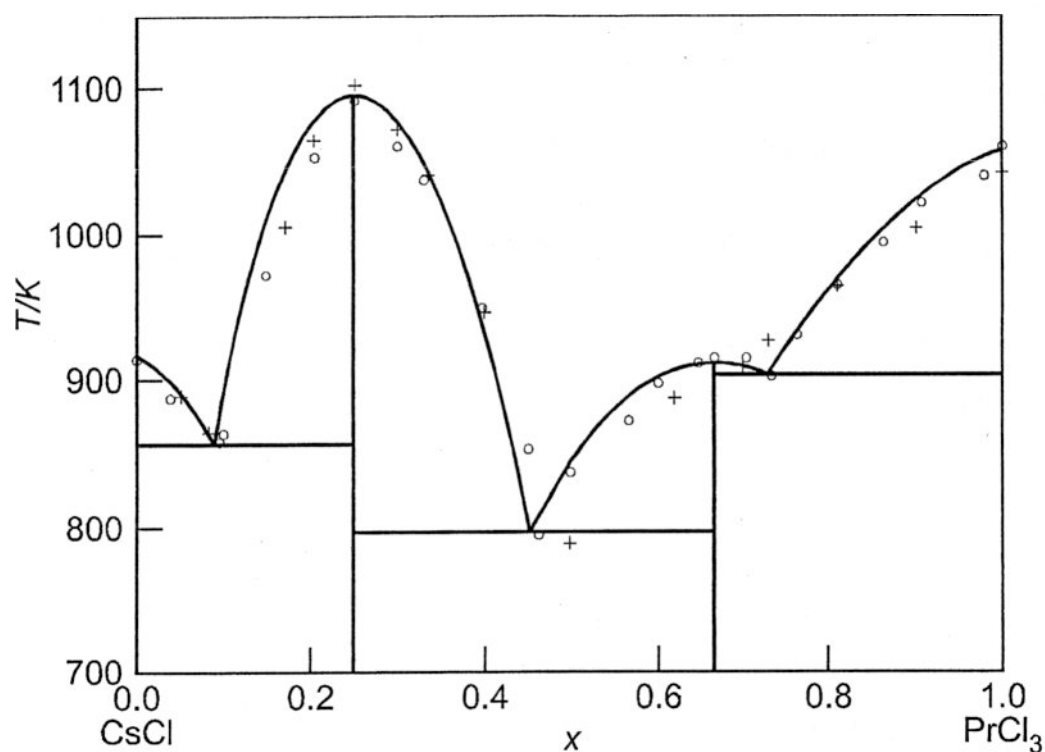
¹⁾ Temperatura, dla której zostały obliczone entropie tworzenia związków podwójnych.



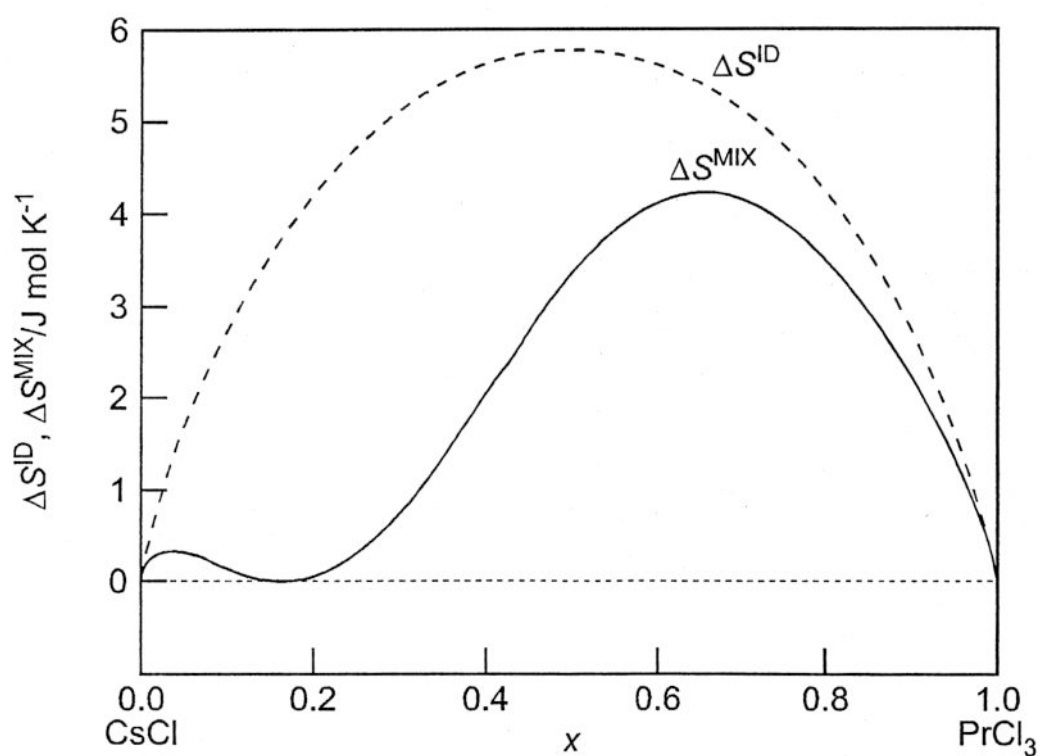
Rysunek 33. Diagram fazowy układu CsCl-CeCl₃ obliczony za pomocą programu BINGSS (linia ciągła) i punkty eksperymentalne wyznaczone przez Seiferta [49]



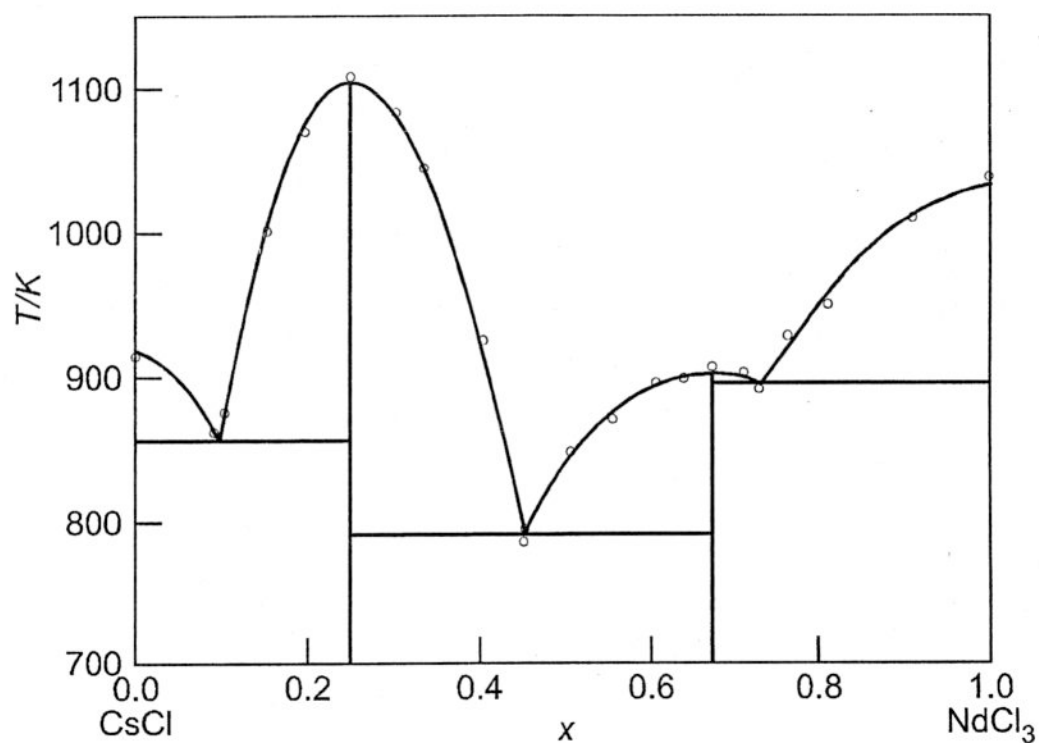
Rysunek 34. Entropia mieszania w cieczy układu CsCl-CeCl₃ obliczona w $T = 1118$ K za pomocą programu BINGSS



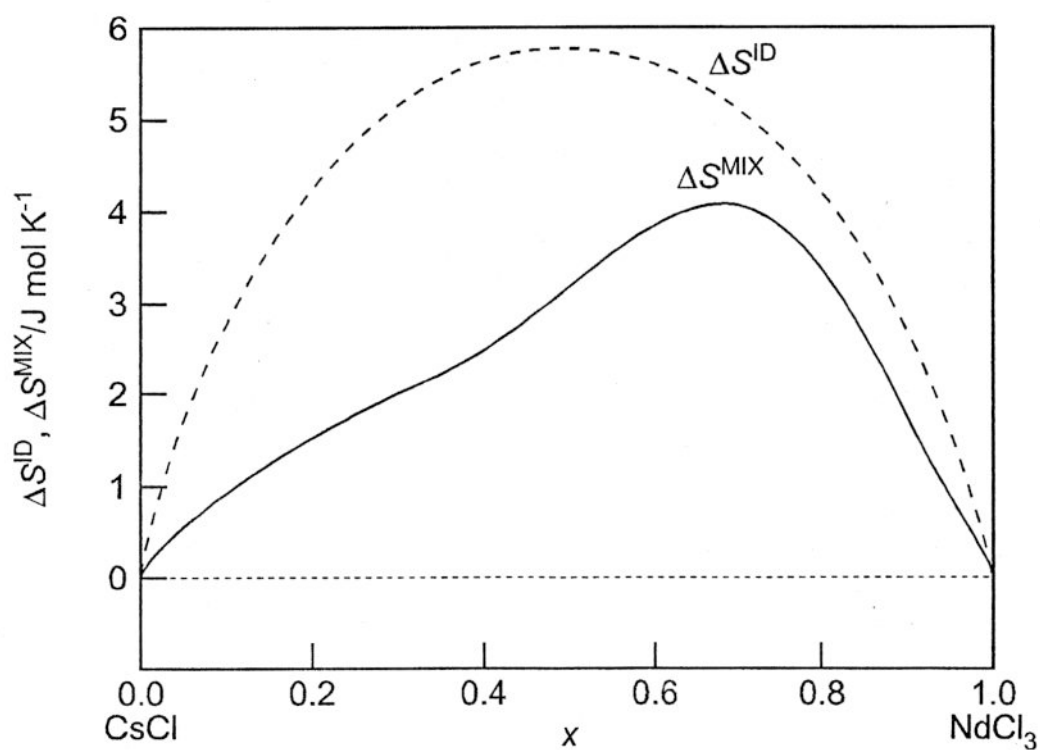
Rysunek 35. Diagram fazowy układu CsCl-PrCl₃ obliczony za pomocą programu BINGSS (linia ciągła) i punkty eksperymentalne wyznaczone przez Seiferta [50] (o) i Blachnika [47] (+)



Rysunek 36. Entropia mieszania w cieczy układu CsCl-PrCl₃ obliczona w $T = 1122$ K za pomocą programu BINGSS



Rysunek 37. Diagram fazowy układu CsCl-NdCl₃ obliczony za pomocą programu BINGSS (linia ciągła) i punkty eksperymentalne wyznaczone przez Seiferta [51]



Rysunek 34. Entropia mieszania w cieczy układu CsCl-NdCl₃ obliczona w $T = 1122$ K za pomocą programu BINGSS

6. OMÓWIENIE WYNIKÓW

6.1. Termodynamiczna trwałość cząsteczek $ALnCl_4(g)$

W ramach pracy zbadano termodynamikę parowania oraz obliczono entalpie dysocjacji pięciu cząsteczek kompleksów $ALnCl_4(g)$. Trzy z tych cząsteczek: $NaCeCl_4(g)$, $CsCeCl_4$ i $CsPrCl_4(g)$ zostały zidentyfikowane po raz pierwszy w tej pracy. Również po raz pierwszy zastosowano metodę według III zasady do obliczenia entalpii dysocjacji kompleksów typu $ALnCl_4(g)$; poza pięcioma cząsteczkami będącymi obiektem badań, metodę tę zastosowano także do pięciu innych cząsteczek, których dane termodynamiczne były dostępne w literaturze.

Entalpia dysocjacji $NaNdCl_4(g)$ wyznaczona według II zasady termodynamiki, przeliczona do temperatury standardowej 298,15 K, $270,9 \pm 14 \text{ kJ mol}^{-1}$ jest w bardzo dobrej zgodności z wartością $269,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ otrzymaną przez Nowikowa i współpracowników [22]. Entalpia swobodna reakcji dysocjacji $NaNdCl_4(g)$ w 1000 K obliczona na podstawie danych z pracy [22], 120 kJ mol^{-1} , różni się od wartości $110,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ obliczonej z danych otrzymanych w niniejszej pracy. Wynika to z różnic wartości $K_p^\circ(1000 \text{ K})$ równych $5,3 \cdot 10^{-7}$ [22] oraz $1,7 \cdot 10^{-6}$ (ta praca). Biorąc pod uwagę różne zakresy temperatur i rozmaite metody zastosowane w obu pracach zgodność obu wartości entalpii swobodnych reakcji dysocjacji $NaNdCl_4(g)$ trzeba uznać za zadowalającą. Entalpia dysocjacji cząsteczki $NaCeCl_4(g)$ obliczona w tej pracy jest tylko o $8,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ mniejsza od entalpii dysocjacji otrzymanej dla cząsteczki $NaNdCl_4(g)$.

Entalpie dysocjacji cząsteczki $CsNdCl_4(g)$ w 298,15 K obliczone według II zasady w tej pracy ($241,3 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$) oraz w pracy [29] ($251,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) są zbliżone. Porównanie wartości entalpii swobodnych reakcji dysocjacji $CsNdCl_4(g)$ w 1000 K obliczone na podstawie danych otrzymanych w obu pracach: 115 kJ mol^{-1} [29] i $102,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ta praca) różnią się między sobą podobnie jak w przypadku cząsteczek $NaNdCl_4(g)$. Różne wartości stałej równowagi reakcji dysocjacji w 1000 K, $1,03 \cdot 10^{-6}$ [29] i $4,3 \cdot 10^{-6}$ (ta praca) dają w efekcie entalpie swobodne reakcji dysocjacji $CsNdCl_4(g)$ różniące się nieco bardziej, niż w przypadku kompleksu $NaNdCl_4(g)$.

Porównując ze sobą otrzymane wartości entalpii dysocjacji: $CsCeCl_4(g)$, $264,0 \pm 5,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $CsPrCl_4(g)$, $243,6 \pm 5,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ oraz $CsNdCl_4(g)$, $251,8 \pm 5,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

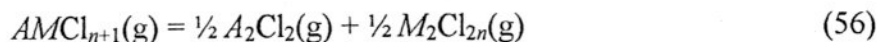
widać, że są one do siebie podobne biorąc pod uwagę ich oszacowane błędy całkowite. Uwagę zwraca jednak stosunkowo duża różnica pomiędzy wartościami entalpii dysocjacji tych trzech cząsteczek obliczonych według II i III zasady (Tabela 15) wynosząca od 14 do 23 kJ mol⁻¹. Prawdopodobną przyczyną tej niezgodności jest błąd wyznaczenia współczynnika regresji w równaniu opisującym temperaturową zależność stałej równowagi reakcji dysocjacji i w konsekwencji entalpii tej reakcji według II zasady. Nie można jednak wykluczyć, że zastosowana w pracy procedura skalowania częstości oscylacji spowodowała błąd funkcji $GEF^{\circ}(T)$ kompleksów $CsLnCl_4(g)$: należy pamiętać, że współczynnik skalujący oszacowano na podstawie danych dla cząsteczki $NaNCl_4(g)$. Wartość tego współczynnika może być inna dla kompleksów zawierających znacznie różniący się atom litowca. Wydaje się, że obliczenia teoretyczne dotyczące gazowych cząsteczek kompleksowych należy rozwijać tak, aby móc uzyskiwać bardziej wiarygodne częstości oscylacji. W tym celu należałoby zastosować model oscylatora anharmonicznego oraz starać się odtworzyć teoretycznie częstości oscylacji cząsteczek, dla których zostały one wyznaczone doświadczalnie (ABX_4 , $AAlX_4$).

W pracy Millera [10] pokazano, że wartości entropii reakcji dysocjacji kompleksów (równanie 28) obliczone dla dużej liczby cząsteczek $MM'X_n$ (M , M' - atomy metalu, X - atom fluorowca) są podobne i wynoszą 146 ± 12 J mol⁻¹ K⁻¹. Na tej podstawie można stwierdzić, że różnica trwałości cząsteczek tego typu a więc i tych badanych w niniejszej pracy wynika przede wszystkim z różnic ich entalpii dysocjacji. Schäfer [4] w swoich pracach dotyczących trwałości gazowych kompleksów chlorków metali wykazał, że entalpia dysocjacji cząsteczek $AMCl_{n+1}(g)$ (M - atom metalu) związana jest z entalpiami dysocjacji dimerów halogenków metali wchodzących w skład kompleksu w następujący sposób:

$$\Delta_{\text{dys}}H^{\circ}(AMCl_{n+1}(g)) = \frac{1}{2} [\Delta_{\text{dys}}H^{\circ}(A_2Cl_2(g)) + \Delta_{\text{dys}}H^{\circ}(M_2Cl_{2n}(g))] + \delta H \quad (55)$$

Wyraz δH w równaniu (55) jest „dodatkową” entalpią wynikającą z kulombowskiego oddziaływania różnych kationów A^+ i M'^{+} . Zjawisko to można wyjaśnić faktem, że w takich cząsteczkach możliwe jest dodatkowe zmniejszenie energii wskutek polaryzacji anionów. Gdy oba kationy w mostku różnią się od siebie rozmiarem, anion jest silniej polaryzowany przez kation o mniejszym promieniu jonowym (w tej pracy atom Ln).

Oddziaływanie to dodatkowo stabilizuje pierścień halogenkowy w porównaniu z pierścieniami zawierającymi jednakowe kationy. Wyraz δH można wyrazić jako entalpię reakcji:



Hilpert i Niemann w swojej pracy [9] przedstawiają wartości δH obliczone dla 17 cząsteczek kompleksowych na podstawie równania (55) oraz entalpii dysocjacji odpowiednich homo- i heterokompleksów. Otrzymane w pracy [9] wartości „dodatkowej” entalpii δH mieszczą się w granicach około 20-90 kJ mol⁻¹.

Korzystając z literaturowych wartości entalpii dysocjacji dimerów $A_2Cl_2(g)$ i $Ln_2Cl_6(g)$ oraz wyznaczonych w tej pracy wartości entalpii dysocjacji cząsteczek $ALnCl_4(g)$ (Tabela 15) obliczono wartości δH zgodnie z równaniem (55). Wyniki obliczeń zamieszczono w Tabeli 25.

Tabela 25

Entalpie dysocjacji cząsteczek $A_2Cl_2(g)$ i $Ln_2Cl_6(g)$ zaczerpnięte z literatury oraz wartości wyrazu δH w równaniu (55) obliczone dla cząsteczek $ALnCl_4(g)$ na podstawie ich entalpii dysocjacji

$ALnCl_4(g)$	$\Delta_{dys}H^\circ(A_2Cl_2(g), 298,15) [144]$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{dys}H^\circ(Ln_2Cl_6(g), 298,15) [114]$ kJ mol ⁻¹	δH kJ mol ⁻¹
NaCeCl ₄	207,6	226,4	45,4
NaNdCl ₄	"	220,8	56,9
CsCeCl ₄	171,9	226,4	64,8
CsPrCl ₄	"	227,9	43,7
CsNdCl ₄	"	220,8	55,4
Wartość średnia:			53,2 ± 8,7¹⁾

¹⁾ Odchylenie standardowe.

Analizując dane literaturowe dotyczące entalpii dysocjacji 34 kompleksów gazowych $AMX_{n+1}(g)$ Miller [10] przedstawił dodatkową entalpię δH w postaci wyrażenia $\Phi(m-n)$, gdzie $m-n$ jest różnicą wartościowości metali A i M w cząsteczce kompleksu. Według tej koncepcji, wartość Φ stanowi „wkład” kationów różnych metali w stabilizację pierścienia w cząsteczce kompleksu w przypadku jednostkowej różnicy ich formalnego ładunku ($m-n$). Dla konkretnej cząsteczki składnik Φ powinien więc być

pomnożony przez różnicę wartościowości obu metali. Na tej podstawie entalpię dysocjacji cząsteczki $AMCl_{n+1}(g)$ można wyrazić jako [10]:

$$\Delta_{\text{dys}}H^{\circ}(AMCl_{n+1}(g)) = H_A + H_M + u_A(\chi_x - \chi_A) + u_M(\chi_x - \chi_M) + \Phi(m-n) \quad (57)$$

gdzie H_A , H_M - stały składnik charakterystyczny dla metalu odpowiednio A , M , $u_A(\chi_x - \chi_A)$, $u_M(\chi_x - \chi_M)$ - składnik proporcjonalny do różnicy elektroujemności atomu fluorowca i atomu metalu odpowiednio A , M .

W pracy [10] otrzymano średnią wartość Φ dla analizowanych cząsteczek kompleksowych, równą $26,7 \pm 7,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dla cząsteczek $ALnCl_4(g)$, badanych w niniejszej pracy, gdzie $m = 3$ i $n = 1$, wartość Φ obliczona według modelu (57) jest równa $53,4 \pm 10,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Wyznaczona w tej pracy średnia wartość δH , $53,2 \pm 8,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Tabela 25) jest więc w znakomitej zgodności z wartością wynikającą z modelu Millera [10]. Znajomość wartości δH umożliwia oszacowanie nieznanych wartości entalpii dysocjacji cząsteczek kompleksów według równania (55).

Hastie w pracy [1] wykazał na podstawie dostępnych danych doświadczalnych, że energia dysocjacji pojedynczego mostkowego wiązania halogenkowego w cząsteczce dimerów $A_2X_2(g)$ ma energię wynoszącą ok. 60% energii dysocjacji odpowiedniego terminalnego wiązania w monomerze: $D(A-X)_b \cong 0,6 \cdot D(A-X)_t$. W cząsteczce $ALnCl_4(g)$ atom chloru w pozycji mostkowej bierze udział w dwóch wiązaniach. Zgodnie z postulatem Hastiego każde z tych wiązań ma energię równą ok. 60% energii odpowiedniego wiązania terminalnego. Oznacza to, że w wyniku utworzenia dwóch wiązań mostkowych w miejsce jednego wiązania terminalnego, cząsteczka zyskuje energię wiązań równą ok. 20% energii wiązania terminalnego, gdyż $2D(A-Cl)_b \cong 1,2 \cdot D(A-Cl)_t$. Proces asocjacji monomerów jest więc korzystny energetycznie. Obecność różnych kationów A i Ln w kompleksie, jak wcześniej wspomniano, dodatkowo stabilizuje pierścień halogenkowy w takiej cząsteczce.

6.2. Struktura i charakter wiązań chemicznych w cząsteczkach $ALnCl_4(g)$

W ramach pracy zostały obliczone parametry struktury cząsteczek $ALnCl_4(g)$ metodami teoretycznymi. Wstępne obliczenia pokazały, że najtrwalszą strukturą tych

kompleksów jest struktura mostkowa o symetrii C_{2v} (rysunek 2b). Taką geometrię posiadają najlepiej dotąd poznane gazowe kompleksy halogenkowe: ABX_4 i $AAlX_4$ [11,12]. Przeprowadzone w roku 2000 przez Kovácsa i współpracowników obliczenia teoretyczne dla trzech różnych możliwych struktur cząsteczek $LiLnX_4(g)$ ($Ln = La, Ce, Dy, X = F, Cl, Br, I$) [42,43] również potwierdziły najniższą energię tego właśnie izomeru.

Parametry cząsteczkowe obliczone w tej pracy metodami MP2 i DFT(B3LYP) są zbliżone, z tym, że pierwsza z tych metod generuje większe energie oscylacji oraz mniejsze wartości długości wiązań mostkowych $Ln-Cl$ i z reguły większe wartości długości wiązań mostkowych $A-Cl$ w cząsteczkach kompleksowych. Z kolei zastosowanie metody Hartree-Focka do obliczeń struktur i częstości oscylacji dwóch kompleksów $NaLnCl_4(g)$ ($Ln = Ce, Nd$) dała wyniki wyraźnie odbiegające od tych, uzyskanych bardziej zaawansowanymi metodami. Z tego powodu nie zastosowano tej metody do obliczeń pozostałych cząsteczek $ALnCl_4(g)$. Funkcja $GEF^o(T)$ cząsteczek $ALnCl_4(g)$ obliczona za pomocą równań termodynamiki statystycznej na podstawie parametrów uzyskanych metodą MP2 osiągała we wszystkich przypadkach wartości większe o 1-6 J mol⁻¹ K⁻¹ od analogicznej wartości obliczonej z zastosowaniem parametrów cząsteczkowych uzyskanych metodą DFT(B3LYP). Różnica ta była przyczyną lepszej zgodności pomiędzy entalpiami dysocjacji kompleksów obliczonymi według II i III zasady w wypadku zastosowania do obliczeń $GEF^o(T)$ parametrów struktury cząsteczek otrzymanych metodą MP2. Jednakże i w tym przypadku zaobserwowano systematyczną różnicę obu wartości entalpii. Różnica ta wynika najprawdopodobniej ze zbyt dużych wartości częstości oscylacji obliczonych metodą MP2. Z tego powodu zdecydowano się na zastosowanie współczynnika skalującego w stosunku do wszystkich częstości oscylacji cząsteczek kompleksowych $ALnCl_4(g)$, badanych w tej pracy.

Interesujące jest porównanie parametrów cząsteczkowych, częstości oscylacji oraz formalnych ładunków na atomach w cząsteczkach $ALnCl_4(g)$ otrzymanych w tej pracy dla różnych atomów A i Ln . Ich wartości zawierają Tabele 9-12. Znaczna zmiana elektrododatniego charakteru atomów A w szeregu $Na < K < Cs$ powinna skutkować określonymi, regularnymi zmianami tych parametrów dla cząsteczek zawierających jednakowy atom lantanowca. Natomiast w szeregu cząsteczek $CsLnCl_4(g)$, różniących się jedynie atomem lantanowca, można oczekiwać regularnych zmian parametrów cząsteczek spowodowanych zjawiskiem tzw. kontrakcji lantanowcowej [145]. Zjawisko

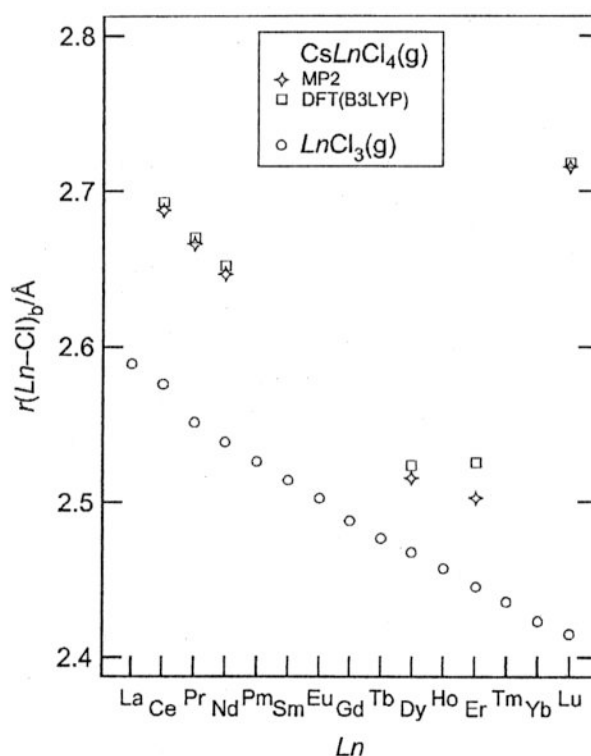
to polega na systematycznym zmniejszaniu się promieni atomowych i jonowych wraz ze wzrostem liczby atomowej lantanowca w kierunku od La do Lu. Jest to następstwem oddziaływania wzrastającego ładunku jądra na nieznacznie zmieniającą się powłokę elektronową, w której rozbudowuje się wewnętrzna podpowłoka 4 *f*. Ze względu na kształt orbitali *f*, ekranowanie jednego elektronu przez inny elektron z tej samej podpowłoki *f* jest bardzo słabe i dochodzi do zmniejszania się promieni atomowych i jonowych lantanowców. Jednakże w miarę zapelniania się podpowłoki 4 *f* elektronami jądro coraz słabiej oddziałuje na elektrony zewnętrznych podpowłok ze względu na ekranujące działanie elektronów 4 *f*. W wyniku tego, zmniejszanie się promieni atomowych lantanowców jest bardziej widoczne dla lżejszych lantanowców (La-Eu) a mniej dla cięższych (Gd-Lu).

Pierwszym wnioskiem jaki można wysnuć na podstawie parametrów cząsteczek $ALnCl_4(g)$ zamieszczonych w Tabeli 9 jest to, że długości wiązań terminalnych *Ln*-Cl we wszystkich zbadanych kompleksach są podobne do wiązań *Ln*-Cl w monomerach $LnCl_3(g)$. Wyjątek stanowi cząsteczka $CsLuCl_4(g)$; w jej przypadku jednak mamy prawdopodobnie do czynienia z błędnym wynikiem obliczeń teoretycznych, gdyż inne parametry tej cząsteczki również wyraźnie odbiegają od tendencji wykazywanych przez pozostałe kompleksy $CsLnCl_4(g)$. Podobieństwo długości wiązań terminalnych w kompleksach i w monomerach chlorków lantanowców wynika najpewniej ze słabego oddziaływania atomu litowca i mostka halogenkowego na to wiązanie wskutek ekranowania atomem *Ln*.

Długości wiązań mostkowych *A*-Cl otrzymane metodą DFT(B3LYP) różnią się mniej niż o 0,05 Å od tych otrzymanych metodą MP2. Różnice te są szczególnie widoczne dla kompleksów zawierających atomy cezu. Wiązanie mostkowe *A*-Cl jest dłuższe od wiązania w cząsteczce monomeru $ACl(g)$ o 0,15-0,3 Å, co jest zgodne z obserwacjami dla podobnych cząsteczek [39]. Wiązania mostkowe *Ln*-Cl we wszystkich badanych kompleksach $ALnCl_4(g)$ są dłuższe od wiązań terminalnych (będących niemalże równymi z długościami wiązań w odpowiednich cząsteczkach $LnCl_3(g)$) o 0,05-0,14 Å. Jak się wydaje, w cząsteczkach $ALnCl_4(g)$ z jednakowym atomem lantanowca *Ln*, różnica pomiędzy długością wiązania mostkowego i terminalnego maleje w szeregu $Na > K > Cs$. Związane jest to prawdopodobnie ze zwiększaniem się trwałości mostka halogenkowego (a więc i termodynamicznej trwałości kompleksu) w szeregu od Na do Cs i - co za tym idzie - względnie

mniejszymi długościami wiązania mostkowego dla kompleksów zawierających cięższe atomy litowców.

Rysunek 39 przedstawia graficzną ilustrację długości wiązania mostkowego $Ln-Cl$ w kompleksach $CsLnCl_4(g)$ w zależności od atomu lantanowca. Na tym samym rysunku przedstawiono dla porównania długości wiązań $Ln-Cl$ w odpowiednich cząsteczkach $LnCl_3(g)$. Jak widać, w przypadku cząsteczek kompleksowych zachowana jest analogiczna tendencja do zmniejszania się długości tego wiązania dla cięższych lantanowców. Wyjątkiem jest i w tym przypadku cząsteczka $CsLuCl_4(g)$, której jednak z przyczyn wymienionych wyżej nie bierzemy pod uwagę w analizie. Wyniki otrzymane metodą MP2 i DFT(B3LYP) są - jak już zauważono wyżej - zgodne ze sobą;

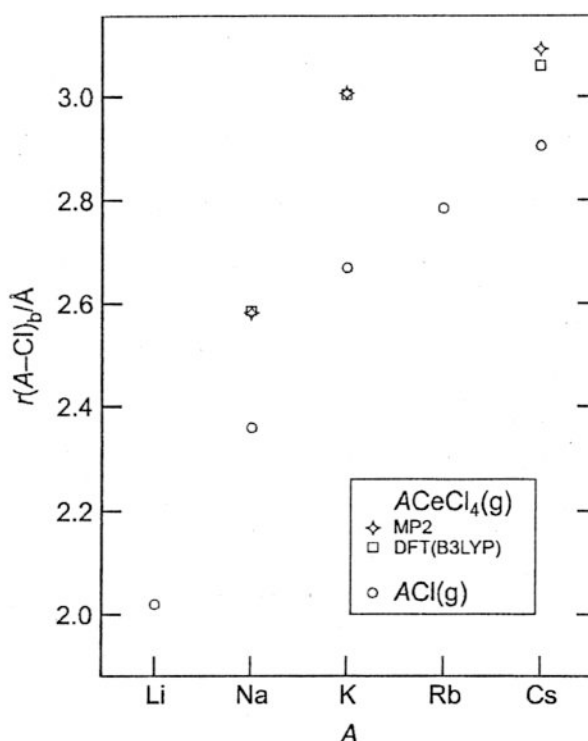


Rysunek 39. Długości wiązania mostkowego $Ln-Cl$ w cząsteczkach $CsLnCl_4(g)$ w zależności od atomu lantanowca obliczone metodami MP2 i DFT(B3LYP) oraz długość wiązania $Ln-Cl$ w cząsteczkach monomerów $LnCl_3(g)$

niewielka różnica około 0,02 Å występuje jedynie w przypadku cząsteczki $CsErCl_4(g)$. Zmniejszanie się długości wiązania $Ln-Cl$ w cząsteczkach $CsLnCl_4(g)$ w szeregu od Ce do Er można wytłumaczyć zjawiskiem kontrakcji lantanowcowej. Efekt ten prowadzi

do silniejszego oddziaływania jonów Ln^{3+} z chmurą elektronową jonu chlorkowego i w efekcie do skrócenia wiązania.

Inną interesującą tendencję można zaobserwować w przypadku cząsteczek $ALnCl_4(g)$ zawierających jednakowy atom lantanowca i różne atomy litowca. Takimi cząsteczkami są zbadane w tej pracy kompleksy $ACeCl_4(g)$ i $ANdCl_4(g)$ ($A = Na, K, Cs$). Długość wiązania mostkowego $A-Cl$ w przypadkach obu serii kompleksów wyraźnie zwiększa się w szeregu $Na < K < Cs$ (rysunek 40), co jest zgodne ze zwiększaniem się długości wiązania $A-Cl$ w cząsteczkach $ACl(g)$.

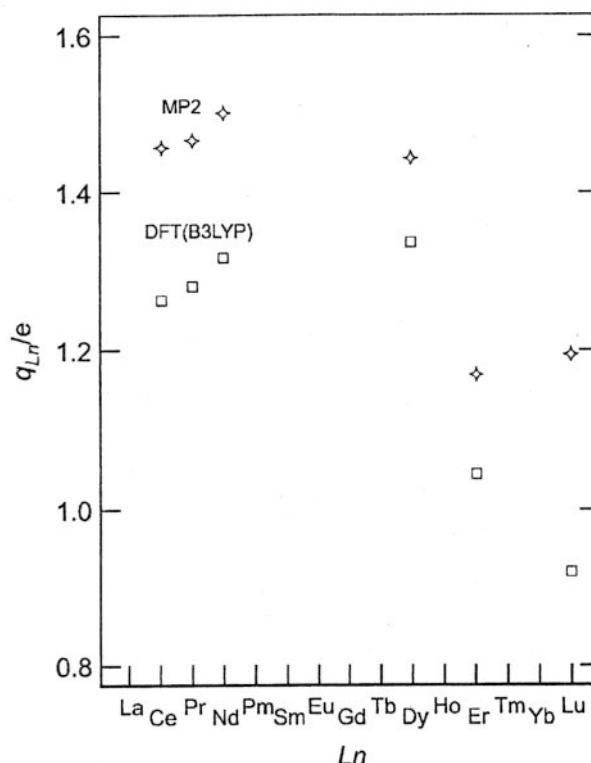


Rysunek 40. Długości wiązania mostkowego $A-Cl$ w cząsteczkach $ACeCl_4(g)$ w zależności od atomu litowca obliczone metodami MP2 i DFT(B3LYP) oraz długość wiązania $A-Cl$ w cząsteczkach monomerów $ACl(g)$

Powyższe obserwacje powinny znajdować odzwierciedlenie w wartościach efektywnych ładunków na poszczególnych atomach cząsteczek $ALnCl_4(g)$. Wynika to z faktu, że wartości tych ładunków są wynikiem przemieszczenia się gęstości elektronowej w ramach cząsteczki względem izolowanych atomów wchodzących w jej skład. W Tabeli 12 przedstawiono wyniki obliczeń takich ładunków metodą analizy populacyjnej Mullikena. Pomimo, że zastosowana metoda oceny ładunków na atomach

ma jedynie przybliżony charakter [43], daje ona możliwość zaobserwowania ogólnych tendencji i różnic w charakterze rozkładu gęstości elektronowej w badanych cząsteczkach. Ujemny znak ładunku oznacza zwiększenie a dodatni zmniejszenie gęstości elektronowej na danym atomie w kompleksie $ALnCl_4(g)$ w porównaniu z izolowanym atomem. Jak widać w Tabeli 12, wartości ładunków obliczonych z zastosowaniem metody DFT(B3LYP) są w każdym przypadku większe od wartości uzyskanych metodą MP2. Różnice te są szczególnie duże w przypadku ładunków obliczonych dla atomów Ln . Niemniej w obu wypadkach są widoczne podobne tendencje i różnice pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami.

Na rysunku 41 przedstawiono graficzną ilustrację zależności dodatniego ładunku na atomach Ln w cząsteczkach $CsLnCl_4(g)$ od atomu lantanowca. Dla lekkich lantanowców obserwuje się niewielkie zwiększanie się ładunku ze wzrostem liczby atomowej, natomiast w przypadku ostatnich pierwiastków tej grupy następuje wyraźne zmniejszenie się obliczonej wartości q . Taką tendencję można wytłumaczyć za pomocą dwóch czynników wpływających przeciwnie na wartość q . Pierwszym z nich jest ilość elektronów f atomów Ln , które mogą częściowo brać udział w wiązaniu chemicznym, gdyż ich energia zbliżona jest do energii elektronów walencyjnych. Zwiększanie się liczby elektronów walencyjnych dla kilku pierwszych lantanowców decyduje o zwiększaniu się gęstości elektronowej transferowanej na orbital atomu Cl. Drugim czynnikiem decydującym o wielkości ładunku transferowanego przez atom Ln na wolny orbital Cl jest kontrakcja lantanowcowa powodująca silniejsze związanie elektronów z jądrami cięższych lantanowców i zwiększenie ich energii. Ten czynnik zaczyna przeważać w przypadku ostatnich pierwiastków grupy powodując zmniejszanie się ładunku na atomie Ln w cząsteczkach kompleksów. Przedstawione wyjaśnienie tendencji pokazanej na rysunku 41 potwierdzają wartości ujemnych ładunków obliczonych na mostkowych i terminalnych atomach Cl (Tabela 12). Ładunki te zwiększają się dla kompleksów zawierających lżejsze lantanowce i zmniejszają się począwszy od cząsteczki $CsDyCl_4(g)$. Ujemny ładunek na terminalnym atomie Cl jest znacznie większy, niż ładunek na mostkowym atomie Cl. Różnica ta wynika z faktu, że chmury elektronowe atomów Ln i Cs konkurują ze sobą o wolny orbital mostkowego atomu Cl powodując ich wzajemne odpychanie.



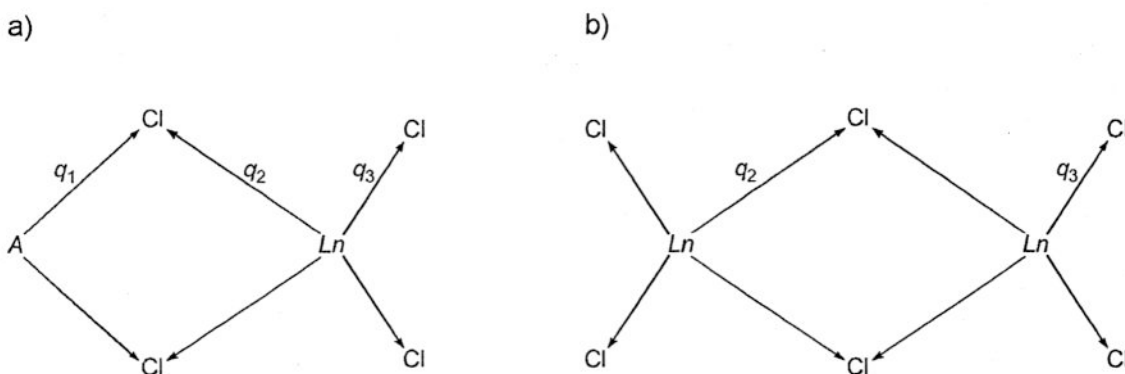
Rysunek 41. Zależność wielkości ładunku q_{Ln} (obliczonego metodą analizy populacyjnej Mullikena) od atomu lantanowca w cząsteczkach $CsLnCl_4(g)$

Nie stwierdzono oczekiwanych regularności jeśli chodzi o wpływ atomu litowca na wartości ładunków na poszczególnych atomach w dwóch szeregach cząsteczek kompleksowych $ACeCl_4(g)$ i $ANdCl_4(g)$ ($A = Na, K, Cs$). Zgodnie z oczekiwaniem, dodatni ładunek na atomach K w obu przypadkach jest większy, niż na atomach Na w tych cząsteczkach. Jednakże ładunek na atomach Cs przyjmuje wartość pośrednią, a nie największą w szeregu jak można by oczekiwać na podstawie bardziej elektrododatniego charakteru tego pierwiastka. Konsekwencją tego jest prawdopodobnie brak regularnych zmian ujemnych ładunków na terminalnych i mostkowych atomach chloru. Ładunki te są bowiem między innymi wynikiem transferu gęstości elektronowej atomów A w kierunku atomów Cl znajdujących się w mostku halogenkowym. Zjawisko to wynika przypuszczalnie z efektów relatywistycznych, które mogą mieć wpływ na właściwości ciężkiego atomu Cs.

Obliczone wartości ładunków na poszczególnych atomach w kompleksach $ALnCl_4(g)$ posłużyły ilościowemu oszacowaniu chmur elektronowych (gęstości elektronowych) przeniesionych z atomów litowca (q_1) i lantanowca (q_2) na atomy chloru w mostku halogenkowym oraz z atomu lantanowca na atomy chloru w

wiązaniach terminalnym (q_3) (rysunek 42). W tym celu wykorzystano następujące założenia:

1. Dodatni ładunek na atomie A , q_A , powstał wskutek przeniesienia chmury elektronowej q_1 na każdy z dwóch równocennych atomów Cl w mostku, czyli $q_A = 2q_1$.
2. Ujemny ładunek na mostkowym atomie Cl, $q_{Cl,b}$, jest rezultatem sumowania gęstości elektronowej q_1 przeniesionej z atomu A oraz gęstości elektronowej q_2 przeniesionej z atomu Ln , czyli $q_{Cl,b} = q_1 + q_2$.
3. Dodatni ładunek na atomie Ln , q_{Ln} , jest rezultatem przeniesienia gęstości elektronowej na dwa mostkowe i dwa terminalne atomy Cl, czyli $q_{Ln} = 2q_2 + 2q_3$.



Rysunek 42. Schematyczny obraz przesunięć chmury elektronowej w obrębie cząsteczek $ALnCl_4(g)$ (a) i $Ln_2Cl_6(g)$ (b) prowadzących do utworzenia halogenkowego wiązania mostkowego. Strzałki wskazują kierunek transferu elektronów z atomów litowca i lantanowca na atomy Cl w tych cząsteczkach

Otrzymane w ten sposób wartości q_1 , q_2 i q_3 przedstawiono w Tabeli 24. Dla porównania w tej samej Tabeli pokazano wartości gęstości elektronowej przeniesionych z atomu lantanowca na atomy Cl_b i Cl_t w cząsteczkach dimerów $Ln_2Cl_6(g)$ ($Ln = Ce, Pr, Nd$ i Dy), które obliczono na podstawie wyników analizy populacyjnej Mullikena zamieszczonych w pracy [114]. Ponieważ ładunki na atomach $Ln_2Cl_6(g)$ w cytowanej pracy obliczono z zastosowaniem metody DFT(B3LYP), obliczenia dla cząsteczek $ALnCl_4(g)$ przeprowadzono w oparciu o wyniki otrzymane tą samą metodą.

Tabela 24

Wartości ładunków przeniesionych z atomów litowca i lantanowca na atomy Cl w cząsteczkach $ALnCl_4(g)$ i $Ln_2Cl_6(g)$

$ALnCl_4(g)$	q_1/e	q_2/e	q_3/e	$Ln_2Cl_6(g)$	q_2/e	q_3/e
NaCeCl ₄	0,311	0,147	0,532	Ce ₂ Cl ₆	0,190	0,480
NaNdCl ₄	0,315	0,154	0,554	Pr ₂ Cl ₆	0,195	0,500
KCeCl ₄	0,447	0,093	0,530	Nd ₂ Cl ₆	0,205	0,530
KNdCl ₄	0,449	0,092	0,558	Dy ₂ Cl ₆	0,225	0,550
CsCeCl ₄	0,381	0,083	0,548			
CsPrCl ₄	0,382	0,084	0,557			
CsNdCl ₄	0,382	0,088	0,570			
CsDyCl ₄	0,376	0,105	0,563			
CsErCl ₄	0,377	0,058	0,465			
CsLuCl ₄	0,372	0,052	0,409			

Otrzymane wyniki pokazują, że przeniesienie gęstości elektronowej z atomu lantanowca na terminalne atomy Cl_t w cząsteczkach kompleksów jest znacznie większe w porównaniu z tym, które ma miejsce w cząsteczkach dimerów chlorków odpowiednich lantanowców. Wynika to najprawdopodobniej z oddziaływania chmury elektronowej atomu Cs na chmurę elektronową atomu lantanowca poprzez wiązanie mostkowe. W wyniku tego oddziaływania pewna część gęstości elektronowej zostaje przesunięta w kierunku atomu lantanowca a w dalszej konsekwencji w kierunku terminalnych atomów Cl_t. Silne oddziaływanie repulsywne chmury elektronowej atomu Cs na elektrony walencyjne atomu *Ln* skutkuje ponadto tym, że sumaryczny ładunek na atomach *Ln* w cząsteczkach kompleksowych jest w każdym przypadku wyraźnie mniejszy, niż ładunek na tym atomie w cząsteczce dimeru chlorku odpowiedniego lantanowca. „Wypchnięcie” elektronów należących do atomu *Ln* z orbitali mostkowych atomów Cl przez elektrony atomu Cs nie może być wystarczająco zrekompensowane zwiększonym transferem ładunku na zajęte orbitale terminalnych atomów Cl w kompleksie.

6.3. Reakcje jonowo-cząsteczkowe w parach czystego CeCl₃ i układu CsCl-CeCl₃

Przeprowadzone w ramach tej pracy badania umożliwiły identyfikację cząsteczek obojętnych oraz jonów naładowanych dodatnio i ujemnie w równowagowych parach

nad CeCl_3 i układem CsCl-CeCl_3 . Porównanie wartości entalpii reakcji jonowo-cząsteczkowych obliczonych w obu doświadczeniach (Tabela 16) wskazuje na dobrą zgodność otrzymanych wyników. Potwierdza to poprawność przeprowadzonej interpretacji widma mas oraz ilościowego i jakościowego przypisania jonów cząsteczkom obecnym w fazie gazowej układu CsCl-CeCl_3 .

Otrzymane entalpie tworzenia jonów ujemnych CeCl_4^- , Ce_2Cl_7^- i $\text{Ce}_3\text{Cl}_{10}^-$ (Tabela 17) są w zgodzie z wartościami entalpii tworzenia uzyskanymi przez Kudina i współpracowników [134-139] dla podobnych jonów ujemnych zawierających atom lantanowca. Ze względu na duże podobieństwo chemiczne szeregu lantanowców należało się spodziewać podobieństwa wartości funkcji termodynamicznych związków chemicznych, które one tworzą. W Tabeli 26 przedstawiono porównanie entalpii tworzenia jonów ujemnych typu LnCl_4^- , Ln_2Cl_7^- oraz $\text{Ln}_3\text{Cl}_{10}^-$, tych obliczonych w pracy i dostępnych w literaturze. Jak widać, entalpie tworzenia odpowiednich jonów ujemnych LnCl_4^- , Ln_2Cl_7^- oraz $\text{Ln}_3\text{Cl}_{10}^-$ w szeregu lantanowców są do siebie zbliżone. Niestety, stosunkowo duży całkowity błąd wyznaczenia tych wartości uniemożliwia zaobserwowanie wyraźnej tendencji wartości entalpii tworzenia w ramach szeregu La-Lu.

Tabela 26

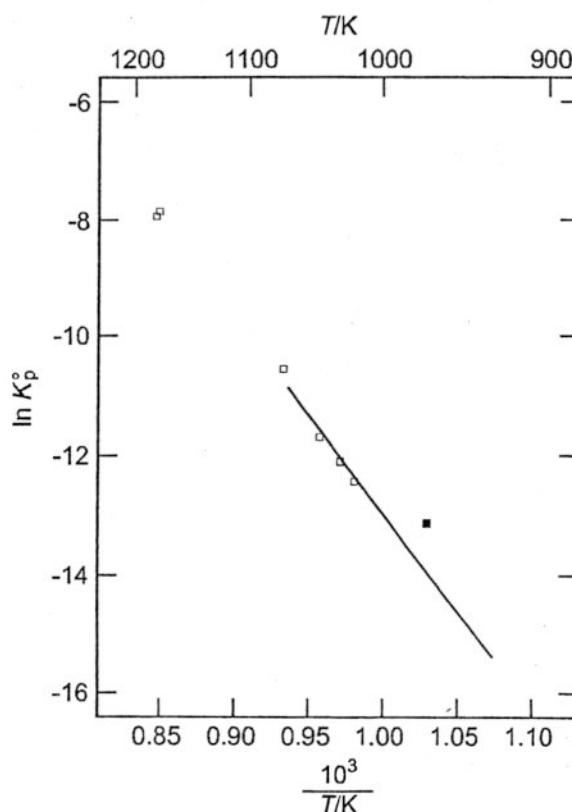
Literaturowe i wyznaczone w tej pracy wartości entalpii tworzenia jonów ujemnych typu LnCl_4^- , Ln_2Cl_7^- i $\text{Ln}_3\text{Cl}_{10}^-$

<i>Ln</i>	$\Delta_{\text{tw}}H^\circ(298,15)/\text{kJ mol}^{-1}$			Lit.
	LnCl_4^-	Ln_2Cl_7^-	$\text{Ln}_3\text{Cl}_{10}^-$	
La	-1261 ± 15	-2196 ± 30	-	[134]
Ce	-1222 ± 20	-2153 ± 35	-3151 ± 46	Ta praca
Nd	-1312 ± 20	-2338 ± 30	-3348 ± 50	[135]
Sm	-1324 ± 20	-2320 ± 35	-	[138]
Gd	-1248 ± 20	-2168 ± 35	-3028 ± 40	„
Tb	-1233 ± 20	-2180 ± 35	-3138 ± 40	„
Dy	-1257 ± 15	-2235 ± 20	-	[137]
Tm	-1239 ± 16	-2151 ± 22	-3093 ± 23	[139]
Yb	-1204 ± 15	-2078 ± 20	-	„
Lu	-1194 ± 10	-2067 ± 15	-2982 ± 20	[136]

Obliczone w temperaturze 1141 K entalpie swobodne reakcji 1-3 (Tabela 16): $1,9 \cdot 10^4$ kJ mol^{-1} (reakcja 1), $-4,0 \cdot 10^4$ kJ mol^{-1} (reakcja 2), $-6,0 \cdot 10^4$ kJ mol^{-1} (reakcja 3) pozwoliły

stwierdzić, że jonem o największej trwałości termodynamicznej, spośród CeCl_4^- , Ce_2Cl_7^- i $\text{Ce}_3\text{Cl}_{10}^-$, jest jon CeCl_4^- . Termodynamiczna trwałość tych jonów maleje w szeregu $\text{CeCl}_4^- > \text{Ce}_2\text{Cl}_7^- > \text{Ce}_3\text{Cl}_{10}^-$. Takie same wnioski dotyczące trwałości termodynamicznej jonów tego typu wyciągnięto w przypadku badań równowag jonowo-cząsteczkowych w parach $\text{LuCl}_3(\text{s})$ [136].

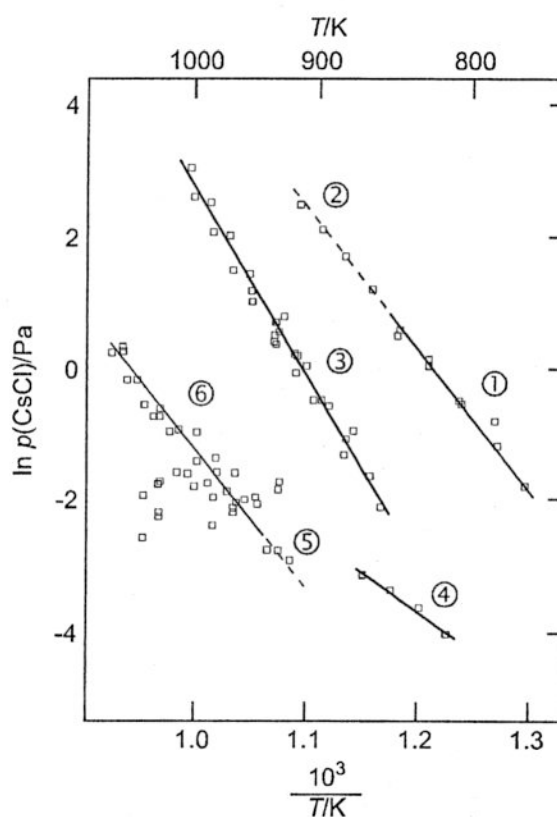
Na rysunku 43 przedstawiono uśrednioną linię regresji $\ln K_p^\circ(T) = f(1/T)$ dla stałej równowagi reakcji dysocjacji cząsteczki $\text{CsCeCl}_4(\text{g})$ uzyskaną w „konwencjonalnych” pomiarach 1 i 5 parowania układu $\text{CsCl}-\text{CeCl}_3$ (Tabela 4). Przedstawione na rysunku 43 punkty odpowiadają natomiast wartościom K_p° obliczonym na podstawie wyników uzyskanych w pomiarze 9, w trakcie którego poza widmem mas cząsteczek obojętnych rejestrowano także widma mas jonów znajdujących się w parach. Jak widać, dane te są w bardzo dobrej zgodności ze sobą za wyjątkiem jednego punktu zaznaczonego na wykresie innym symbolem. Punkt ten jest początkowym punktem pomiarowym i najprawdopodobniej brak w nim było stanu termodynamicznej równowagi pomiędzy fazą skondensowaną i parami układu $\text{CsCl}-\text{CeCl}_3$ wewnątrz komórki efuzyjnej Knudsen.



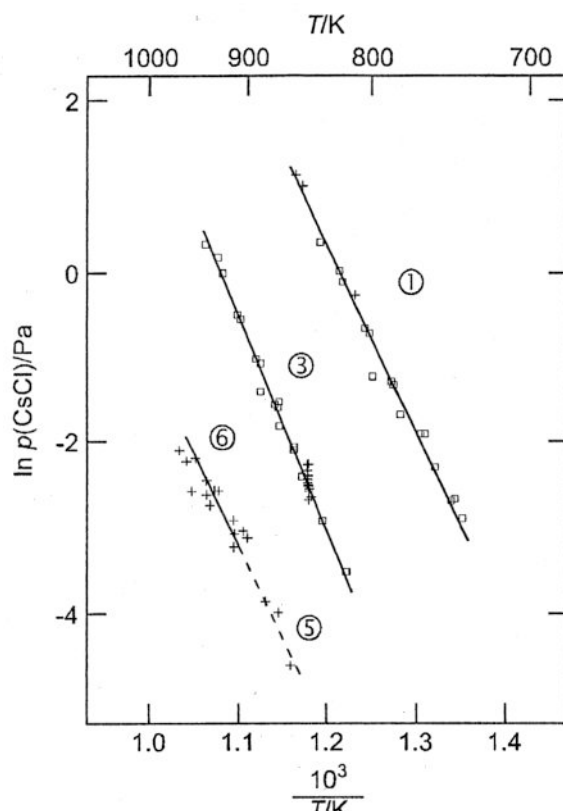
Rysunek 43. Temperaturowa zależność stałej równowagi, K_p° , reakcji $\text{CsCeCl}_4(\text{g}) = \text{CsCl}(\text{g}) + \text{CeCl}_3(\text{g})$ otrzymana w pomiarach 1 i 5 (linia ciągła) oraz 9 (□)

6.4. Częstkowe prężności par składników a skład fazowy próbek układów CsCl-LnCl_3

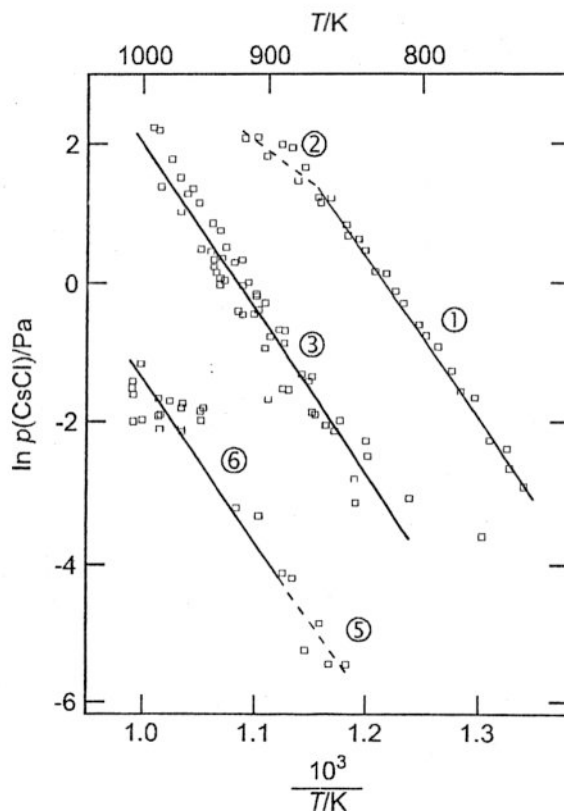
Na rysunkach 44-46 przedstawiono temperaturowe zależności $\ln p(\text{CsCl})$ od odwrotności temperatury otrzymane we wszystkich pomiarach parowania próbek układów CsCl-LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Prężności CsCl(g) obliczone zostały z widm mas zarejestrowanych w różnych obszarach dwufazowych.



Rysunek 44. Temperaturowa zależność prężności cząstkowych CsCl(g) otrzymana w pomiarach parowania wszystkich próbek układu CsCl-CeCl_3



Rysunek 45. Temperaturowa zależność prężności cząstkowych CsCl(g) otrzymana w pomiarach parowania wszystkich próbek układu CsCl-PrCl_3 . Legenda: ($\square$) – pomiary 1-3, (+) – pomiary 4-7



Rysunek 46. Temperaturowa zależność prężności cząstkowych CsCl(g) otrzymana w pomiarach parowania wszystkich próbek układu CsCl-NdCl_3

Jak widać na rysunkach 44-46, prężności cząstkowe CsCl(g) odpowiadające danemu obszarowi dwufazowemu i wyznaczone w pomiarach parowania próbek o różnym składzie początkowym są ze sobą w bardzo dobrej zgodności. Jedynym wyjątkiem są zbyt małe prężności cząstkowe CsCl(g) w parach układu CsCl-CeCl_3 (pomiar 1) w obszarze 6 (rysunek 44). Pomiar widma mas w pomiarze 1 parowania układu CsCl-CeCl_3 w obszarze 6 był prowadzony jedynie w końcowym etapie eksperymentu, w którym ilość próbki była najprawdopodobniej zbyt mała aby osiągnąć stan równowagi pomiędzy fazą skondensowaną i gazową w komórce Knudsen. Otrzymana zgodność potwierdza poprawność określenia zakresów obszarów dwufazowych w przeprowadzonych pomiarach parowania rozmaitych próbek układów CsCl-LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}$) o różnym, wyjściowym składzie chemicznym i w konsekwencji - fazowym. W przypadku układu CsCl-PrCl_3 na rysunku 45 przedstawiono prężności cząstkowe CsCl(g) obliczone w pomiarach 1-3 (materiał komórki Knudsen: SiO_2) i 4-7 (materiał komórki Knudsen: Ir). Zgodność $p(\text{CsCl})$ w obu przypadkach wskazuje na brak wpływu materiału komórki na widmo mas badanych próbek układu CsCl-PrCl_3 .

6.5. Faza skondensowana

Związki podwójne $A_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ i $\text{ALn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$ występują w fazie skondensowanej układów ACl-LnCl_3 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, $\text{Ln} = \text{La-Yb}$). Entalpie i entropie tworzenia wybranych związków wyznaczone przez Seiferta [49-51] oraz otrzymane w tej pracy zamieszczono w Tabelach 27 i 28. W przypadku związków, które ulegają przemianom polimorficznym, podane wartości odnoszą się do ich odmian wysokotemperaturowych. Zakładając, że w zakresie temperatur istnienia związków $A_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ i $\text{ALn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$ podanych w Tabelach 27 i 28, zmiany ich entalpii i entropii tworzenia są do zaniedbania, obliczono wartości entalpii swobodnych tworzenia wybranych związków dla wspólnej temperatury odpowiednio 900 K i 850 K według zależności $\Delta_{\text{tw}}G^\circ(T) = \Delta_{\text{tw}}H^\circ - T\Delta_{\text{tw}}S^\circ$. Wartości te zamieszczono w Tabelach 27 i 28.

Tabela 27

Entalpie, entropie i entalpie swobodne tworzenia związków podwójnych $A_3LnCl_6(s)$ ($A = K-Cs$, $Ln = Ce-Nd$, Tb) wyznaczone przez Seiferta oraz w tej pracy (zaznaczone wytłuszczonym drukiem)

$A_3LnCl_6(s)$	$\Delta T^1)/K$	$\Delta_{tw}H^\circ$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{tw}S^\circ$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta_{tw}G^\circ(900\text{ K})$ kJ mol ⁻¹	Lit.
K ₃ CeCl ₆	807-905	24,8	79,9	-47,1	[49]
H-Rb ₃ CeCl ₆	651-1012	0,8	69,5	-61,8	„
H-Cs₃CeCl₆	743-1077	-27,0	58,5 ± 3,2	-79,7	„
K ₃ PrCl ₆	762-945	20,5	82,2	-53,5	[50]
H-Rb ₃ PrCl ₆	659-1040	-7,3	68,5	-69,0	„
H-Cs₃PrCl₆	743-1093	-35,6	58,8 ± 2,9	-88,5	„
K ₃ NdCl ₆	719-972	13,5	79,9	-58,4	[51]
H-Rb ₃ NdCl ₆	667-1060	-13,6	66,8	-73,7	„
H-Cs₃NdCl₆	743-1108	-40,3	46,2 ± 4,6	-81,9	„
H-K ₃ EuCl ₆	636-1026	-8,9	72,5	-74,2	[53]
H-Rb ₃ EuCl ₆	681-1097	-42,7	42,3	-80,8	„
H-Cs ₃ EuCl ₆	677-1136	-61,2	-	-	„
H-K ₃ TbCl ₆	640-1049	-24,1	65,5	-83,1	[55]
H-Rb ₃ TbCl ₆	681-1115	-45,3	63,4	-102,4	„
H-Cs ₃ TbCl ₆	673-1153	-68,2	44,2	-108,0	„

¹⁾ Zakres temperatur istnienia związku.

Wartości entalpii swobodnych tworzenia faz $A_3LnCl_6(s)$ i $ALn_2Cl_7(s)$ pozwalają stwierdzić, że ich trwałość termodynamiczna zwiększa się wraz ze wzrostem masy atomowej litowca, A , w kierunku od K do Cs. Zmniejszanie się entalpii swobodnej (czyli jej bardziej ujemna wartość) jest spowodowane coraz bardziej ujemną wartością entalpii tworzenia związków w tym szeregu, podczas gdy entropia tworzenia związków maleje w kierunku od K do Cs częściowo niwelując ten efekt.

Seifert w pracach [66,67] przedyskutował termodynamiczną trwałość związków $A_3LnCl_6(s)$ i $ALn_2Cl_7(s)$ na bazie ich struktury krystalicznej i trwałości sąsiednich związków podwójnych obecnych w fazie stałej układów $ACl-LnCl_3$.

Otrzymane w niniejszej pracy wartości entropii tworzenia związków $Cs_3LnCl_6(s)$: $58,5 \pm 3,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($Ln = Ce$), $58,8 \pm 2,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($Ln = Pr$) i $46,2 \pm 4,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($Ln = Nd$) są w zgodzie z jedyną dostępną w literaturze wartością entropii tworzenia związku $Cs_3TbCl_6(s)$, $44,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, wyznaczoną przez Seiferta [55]. W przypadku związków $ALn_2Cl_7(s)$ brak jest dotychczas elektrochemicznych pomiarów entalpii

swobodnej i entropii tworzenia tych związków zawierających Cs, z powodu trudności eksperymentalnych.

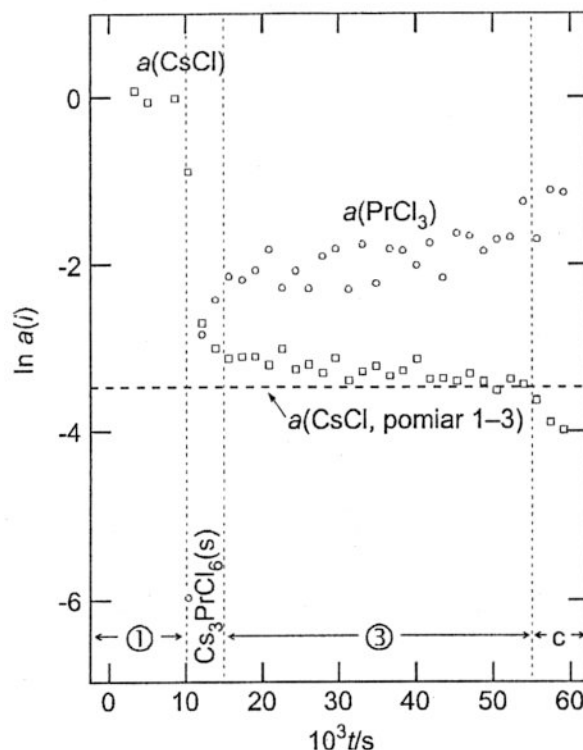
Tabela 28

Entalpie, entropie i entalpie swobodne tworzenia związków podwójnych $ALn_2Cl_7(s)$ ($A = K-Cs$, $Ln = Ce-Nd$) wyznaczone przez Seiferta oraz w tej pracy (zaznaczone wytłuszczonym drukiem)

$ALn_2Cl_7(s)$	$\Delta T^1/K$	$\Delta_{tw}H^\circ$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{tw}S^\circ$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta_{tw}G^\circ(850\text{ K})$ kJ mol ⁻¹	Lit.
H-RbCe ₂ Cl ₇	669-889	-4,0	30,9	-30,3	[49]
CsCe₂Cl₇	743-952	-19,7	25,2 ± 3,3	-41,1	„
H-RbPr ₂ Cl ₇	653-873	-7,0	33,6	-35,6	[50]
CsPr₂Cl₇	743-917	-27,3	16,2 ± 3,3	-41,1	„
KNd ₂ Cl ₇	742-783	3,2	34,2	-25,9	[51]
H-RbNd ₂ Cl ₇	630-864	-9,6	32,9	-37,6	„
CsNd₂Cl₇	743-906	-27,7	19,4 ± 2,2	-44,2	„

¹⁾ Zakres temperatur istnienia związku.

Na rysunku 47 przedstawiono zależność $\ln a(i) = f(t)$ ($i = CsCl, PrCl_3$) otrzymaną w pomiarze 4 układu CsCl-PrCl₃ w temperaturze 848 K. Rysunek ten ilustruje zmiany aktywności CsCl i PrCl₃ w czasie pomiaru parowania próbki o składzie początkowym $x(PrCl_3) = 0,15$. Widoczny na rysunku spadek aktywności CsCl przy wartości $t = 10^4$ s odpowiada przejściu przez wąski zakres homogeniczności związku Cs₃PrCl₆(s). Na rysunku zaznaczono ponadto wartość aktywności CsCl obliczoną jako średnia arytmetyczna wartości $a(CsCl)$ ekstrapolowanych do temperatury 848 K (patrz Tabela 18) z rezultatów uzyskanych w pomiarach 1-3. Jak widać na rysunku 47, aktywności CsCl(s) obliczone w pomiarach 1-3 i 4 są w bardzo dobrej zgodności pomimo stosowania w nich różnych spektrometrów mas (odpowiednio: PWr i C. N. Jülich) oraz materiałów komórek Knudsena (odpowiednio: SiO₂ i Ir).



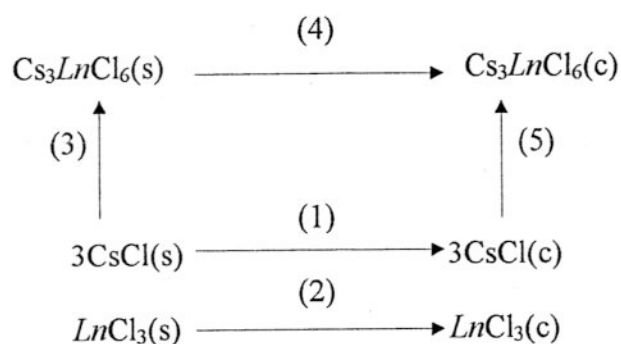
Rysunek 47. Zależność aktywności CsCl i PrCl₃ od czasu (t), wyznaczona w obszarze dwufazowym {Cs₃PrCl₆(s) + ciecz} układu CsCl-PrCl₃ (pomiar 4) w $T = 848$ K. Linia poziomą przerywaną zaznaczono średnią wartość aktywności CsCl ekstrapolowaną do $T = 848$ K na podstawie danych z pomiarów 1-3

6.6. Zgodność funkcji termodynamicznych faz skondensowanych

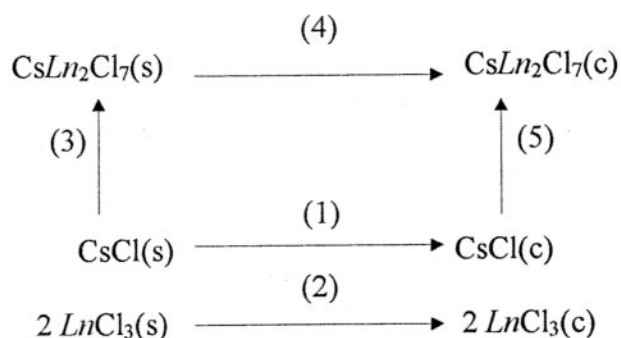
Zgodność różnych funkcji termodynamicznych dla układów CsCl- $LnCl_3$ ($Ln = Ce, Pr, Nd$) otrzymanych w tej pracy z dostępnymi w literaturze sprawdzono przeprowadzając komputerową optymalizację tych danych a także za pomocą cykli termodynamicznych. W wyniku przeprowadzonej komputerowej optymalizacji, stwierdzono zgodność pomiędzy diagramami fazowymi i funkcjami termodynamicznymi tworzenia związków podwójnych wyznaczonymi w tej pracy (rysunki 33, 35 i 37 oraz Tabela 23).

Na rysunku 48 przedstawiono cykle termodynamiczne dla układów CsCl- $LnCl_3$ odpowiadające składom próbek: $x(LnCl_3) = 0,25$ i $0,67$, czyli składom stechiometrycznym podwójnych związków, odpowiednio: Cs₃ $LnCl_6$ (s) i Cs Ln_2Cl_7 (s). W Tabeli 29 przedstawiono literaturowe oraz obliczone w tej pracy wartości odpowiednich reakcji i przemian 1-5 w przedstawionych cyklach.

a)



b)



Rysunek 48. Cykle termodynamiczne dla związków podwójnych $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ (a) i $\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$ (b).

Zestawione w Tabeli 29 wartości funkcji termodynamicznych podane są w przeliczeniu na 1 mol związku $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ lub $\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$. Wewnętrzną zgodność danych zamieszczonych w Tabeli 29 można prześledzić na przykładzie reakcji 5. Obliczona z cyklu termodynamicznego entalpia reakcji 5 jest we wszystkich wypadkach zgodna z entalpią reakcji wyznaczoną kalorymetrycznie przez Papatheodorou [74] ($\text{Ln} = \text{Ce}$) i Gaune-Escard [76] ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$) zwłaszcza uwzględniając różne temperatury doświadczalne w cytowanych pracach oraz możliwe błędy pomiarowe. Cykle termodynamiczne przedstawione w tej pracy posłużyły do obliczenia nie zmierzonych dotychczas eksperymentalnie wartości entalpii i entropii topnienia związków podwójnych $\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$ oraz entropii mieszania (reakcja 5) dla związków podwójnych $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ oraz $\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$. W przypadku układu CsCl-PrCl_3 , obliczono ponadto nieznaną dotychczas wartość entalpii reakcji 5 dla związku $\text{CsPr}_2\text{Cl}_7(\text{s})$.

Tabela 29

Entalpie i entropie reakcji 1-5 w cyklach termodynamicznych (rysunek 48) związków podwójnych $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ i $\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$

Reakcja	$\text{Cs}_3\text{CeCl}_6(\text{s})$		$\text{CsCe}_2\text{Cl}_7(\text{s})$	
	$\Delta_r H^\circ$ kJ mol^{-1}	$\Delta_r S^\circ$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_r H^\circ$ kJ mol^{-1}	$\Delta_r S^\circ$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
1	61,1 [104]	66,6 [104]	20,4 [104]	22,2 [104]
2	55,5 [114]	51,1 [114]	111,0 [114]	102,2 [114]
3	-27,0 [49]	58,5 (Ta praca)	-19,7 [49]	25,2 (Ta praca)
4	67,4 [71]	62,5 [71]	96,8 ^{b)}	101,7 ^{c)}
5 ^{a)}	-80,8 [74]	-	-54,3 [74]	-
5 ^{b)}	-76,2	3,3	-	2,5
	$\text{Cs}_3\text{PrCl}_6(\text{s})$		$\text{CsPr}_2\text{Cl}_7(\text{s})$	
1	61,1 [104]	66,6 [104]	20,4 [104]	22,2 [104]
2	51,35 [114]	48,4 [114]	102,7 [114]	96,8 [114]
3	-35,6 [50]	58,8 (Ta praca)	-27,3 [50]	16,2 (Ta praca)
4	61,1 [71]	55,9 [71]	97,4 ^{b)}	106,2 ^{e)}
5 ^{a)}	-80,4 [75]	-	-53,0 ^{d)}	-
5 ^{b)}	-86,95	-0,3	-	3,4
	$\text{Cs}_3\text{NdCl}_6(\text{s})$		$\text{CsNd}_2\text{Cl}_7(\text{s})$	
1	61,1 [104]	66,6 [104]	20,4 [104]	22,2 [104]
2	48,1 [114]	46,6 [114]	96,2 [114]	93,2 [114]
3	-40,3 [51]	46,2 (Ta praca)	-27,7 [51]	19,4 (Ta praca)
4	66,4 [71]	60,2 [71]	92,8 ^{b)}	102,4 ^{f)}
5 ^{a)}	-80,8 [76]	-	-51,5 [76]	-
5 ^{b)}	-83,1	-6,8	-	6,4

^{a)} Eksperyment.

^{b)} Cykl termodynamiczny.

^{c)} Obliczone z $\Delta_r H^\circ$ i temperatury topnienia związku (952 K [49]).

^{d)} Oszacowane na podstawie entalpii tworzenia $\text{Cs}_3\text{CeCl}_6(\text{c})$ i $\text{Cs}_3\text{NdCl}_6(\text{c})$ (Tabela 29, reakcja 4).

^{e)} Obliczone z $\Delta_r H^\circ$ i temperatury topnienia związku (917 K [50]).

^{f)} Obliczone z $\Delta_r H^\circ$ i temperatury topnienia związku (906 K [51]).

Entalpię tej reakcji oszacowano na podstawie znajomości wartości entalpii analogicznej reakcji 5 dla związków $\text{CsCe}_2\text{Cl}_7(\text{s})$ i $\text{CsNd}_2\text{Cl}_7(\text{s})$. Jak widać w Tabeli 29 obie wartości dla tych związków są bardzo zbliżone. Entalpię reakcji 5 dla związku $\text{CsPr}_2\text{Cl}_7(\text{s})$ przyjęto zatem jako równą średniej arytmetycznej wartości entalpii dla związków $\text{CsCe}_2\text{Cl}_7(\text{s})$ i $\text{CsNd}_2\text{Cl}_7(\text{s})$. Entalpię topnienia związku $\text{CsPr}_2\text{Cl}_7(\text{s})$ obliczono z cyklu termodynamicznego używając oszacowaną wartość entalpii reakcji 5. Na podstawie

cyklu oszacowano ponadto wartości entropii mieszania w cieczy (reakcja 5) o składzie związków $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ i $\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$ przeliczone na 1 mol związków.

Otrzymane z cykli termodynamicznych entropie mieszania w cieczy układów CsCl-LnCl_3 o składach związków podwójnych $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ i $\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$ porównano z wartościami entropii mieszania obliczonymi w procedurze optymalizacji diagramów fazowych tych układów (Tabela 30).

Tabela 30

Wartości entropii mieszania w cieczy układów CsCl-LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) o składzie związków $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ i $\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$ obliczone z cykli termodynamicznych i w wyniku optymalizacji

CsCl-LnCl_3 <i>Ln</i>	$x(\text{LnCl}_3)$	$\Delta S^{\text{MIX}}/\text{J mol K}^{-1}$	
		Cykl termodynamiczny	Optymalizacja
Ce	0,25	3,3	1,76
Pr	0,25	-0,3	1,12
Nd	0,25	-6,8	7,16
Ce	0,67	2,5	10,1
Pr	0,67	3,4	12,7
Nd	0,67	6,4	12,5

Jak widać w Tabeli 30 wartości entropii mieszania obliczone z cykli termodynamicznych oraz w wyniku optymalizacji różnią się. Szczególnie duże różnice występują w przypadku entropii mieszania w cieczy o składzie związków $\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$. Przyczyną tych różnic jest najprawdopodobniej niedokładność obliczonych z cykli termodynamicznych wartości entalpii i entropii topnienia związków $\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$, które użyto do oszacowania entalpii mieszania w cieczy. Przebieg entropii mieszania w cieczy w całym zakresie składów i jej porównanie z wartościami entropii idealnej (rysunki 34, 36 i 38) wskazuje na silną tendencję do aglomeracji w cieczy jonowej układów CsCl-LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Jak widać na rysunkach 34, 36 i 38 zależność entropii mieszania od składu układu jest niesymetryczna i jej wartości są wyraźnie mniejsze w obszarze cieczy o składzie bogatszym w chlorek cezu. Na tej podstawie można przypuszczać, że w tym obszarze występuje największa tendencja do tworzenia się aglomeratów. Zgodnie z tym co stwierdził Papatheodorou [74], jest to najprawdopodobniej wynik lokalnego uporządkowania związanego z obecnością w cieczy tych układów oktaedrycznych kompleksów jonowych typu $[\text{LnCl}_6]^{-3}$.

7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W ramach prezentowanej pracy przeprowadzono badania parowania sześciu układów złożonych typu chlorek litowca-chlorek lantanowca: NaCl-CeCl_3 , NaCl-NdCl_3 , CsCl-CeCl_3 , CsCl-PrCl_3 , CsCl-NdCl_3 i CsCl-DyCl_3 oraz $\text{CeCl}_3(\text{s})$ metodą wysokotemperaturowej spektrometrii mas. Określono jakościowy i ilościowy skład par znajdujących się w równowadze z fazą skondensowaną o różnym składzie chemicznym i fazowym. W fazie gazowej wszystkich badanych układów zidentyfikowano cząsteczki kompleksowe typu $ALnCl_4(\text{g})$. Trzy z nich: $\text{NaCeCl}_4(\text{g})$, $\text{CsCeCl}_4(\text{g})$ i $\text{CsPrCl}_4(\text{g})$ stwierdzono po raz pierwszy. W pracy przeprowadzono szczegółową analizę widm mas par próbek badanych układów, określono drogi fragmentacji oraz współczynniki fragmentacji zidentyfikowanych cząsteczek gazowych.

Na podstawie obliczonych prężności cząstkowych zidentyfikowanych cząsteczek gazowych wyznaczono funkcje termodynamiczne dysocjacji cząsteczek kompleksowych $ALnCl_4(\text{g})$ metodami według II i III zasady termodynamiki. Obliczenia według III zasady termodynamiki przeprowadzono stosując wartości funkcji termodynamicznych tych cząsteczek, obliczonych z równań termodynamiki statystycznej. Niezbędne do obliczeń parametry struktury cząsteczek $ALnCl_4(\text{g})$ oraz ich częstości oscylacji wyznaczone zostały po raz pierwszy metodami kwantowo-chemicznymi. W pracy zbadano po raz pierwszy termodynamikę reakcji z udziałem jonów ujemnych i cząsteczek obojętnych obecnych w parach $\text{CeCl}_3(\text{s})$ i CsCl-CeCl_3 oraz wyznaczono entalpie tworzenia niektórych jonów ujemnych.

Analiza rezultatów badań teoretycznych cząsteczek kompleksowych posłużyła do zaproponowania mechanizmu powstawania mostkowych wiązań halogenkowych, odpowiedzialnych za termodynamiczną trwałość cząsteczek $ALnCl_4(\text{g})$. Omówiono naturę tych wiązań oraz zaproponowano wyjaśnienie niektórych tendencji i regularności zaobserwowanych w zmianie parametrów cząsteczkowych w szeregu kompleksów różniących się atomem A lub Ln .

Wyznaczone prężności cząstkowe składników równowagowych par nad próbkami umożliwiły obliczenie po raz pierwszy termodynamicznych aktywności CsCl i $LnCl_3$ oraz entalpii swobodnych tworzenia i entropii tworzenia związków podwójnych $\text{Cs}_3LnCl_6(\text{s})$ i $\text{CsLn}_2Cl_7(\text{s})$ z czystych chlorków: $\text{CsCl}(\text{s})$ oraz $LnCl_3(\text{s})$. W obliczeniach entropii tworzenia związków wykorzystano wartości entalpii tworzenia odpowiednich związków wyznaczone wcześniej przez innych autorów metodami kalorymetrycznymi.

Przeprowadzono komputerową optymalizację diagramów fazowych układów CsCl-LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) oraz funkcji termodynamicznych występujących w nich faz skondensowanych za pomocą programu BINGGS. W wyniku tych obliczeń zweryfikowano dane termodynamiczne otrzymane w niniejszej pracy oraz oceniono ich zgodność z innymi danymi dostępnymi w literaturze naukowej. W wyniku przeprowadzonych obliczeń otrzymano po raz pierwszy entropie nadmiarowe w cieczy badanych układów CsCl-LnCl_3 .

Przeprowadzone badania i otrzymane wyniki pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Cząsteczki $\text{ALnCl}_4(\text{g})$ wykazują termodynamiczną trwałość wskutek tworzenia się specyficznych, halogenkowych wiązań mostkowych. Trwałość wiązań mostkowych w szeregu cząsteczek $\text{ALnCl}_4(\text{g})$ zawierających jednakowe atomy lantanowca i różne atomy litowca jest największa dla cząsteczek $\text{CsLnCl}_4(\text{g})$.
2. Wiązania mostkowe w cząsteczkach kompleksów $\text{ALnCl}_4(\text{g})$ tworzą się w wyniku przeniesienia gęstości elektronowej z atomów metali A i Ln na orbitale p atomów chloru znajdujących się na pozycjach mostkowych. Tworzenie się cząsteczek $\text{ALnCl}_4(\text{g})$ ze swobodnych atomów prowadzi do znacznych zmian w rozkładzie gęstości elektronowej na atomie Ln .
3. Trwałość termodynamiczna związków podwójnych typu $\text{A}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ i $\text{ALn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$ zawierających jednakowe atomy lantanowca wzrasta w szeregu $\text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$.
4. Silne, ujemne odstępstwa od prawa Raoult'a stwierdzone dla składników układów CsCl-LnCl_3 w fazie skondensowanej potwierdzają tendencję do tworzenia się aglomeratów typu LnCl_6^{3-} w fazie ciekłej. Ujemne odstępstwa od idealności są również przyczyną tworzenia się związków podwójnych w fazie stałej układów CsCl-LnCl_3 .
5. Otrzymane w ramach pracy wartości funkcji termodynamicznych tworzenia związków podwójnych występujących w układach CsCl-LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) oraz inne dane termodynamiczne dla tych układów dostępne w literaturze są zgodne z odpowiednimi diagramami fazowymi.

8. Charakterystyka błędów metody

8.1. Główne źródła błędów metody

Do głównych źródeł błędów popełnianych przy wyznaczaniu wielkości termodynamicznych metodą wysokotemperaturowej spektrometrii mas zalicza się:

- błędy interpretacji widma mas, tzn. ilościowego określenia pochodzenia jonów powstałych w wyniku jonizacji i fragmentacji cząsteczek w źródle jonów spektrometru mas,
- błąd oszacowania względnych przekrojów czynnych na jonizację cząsteczek,
- brak równowagi termodynamicznej w komórce efuzyjnej wynikający np. ze zbyt dużej powierzchni otworka efuzyjnego względem powierzchni parującej próbki,
- zmiany składu próbki wskutek jej częściowego odparowania, gradientu temperatury wewnątrz komórki efuzyjnej lub wpływu czynników kinetycznych na proces parowania,
- chemiczne oddziaływanie próbki z materiałem komórki efuzyjnej,
- niereprezentatywność wiązki jonów w stosunku do fazy gazowej znajdującej się w komórce efuzyjnej wynikającą z reakcji jonowo-cząsteczkowych w źródle jonów, wtórnych reakcji międzycząsteczkowych w obrębie otworka, niemolekularnego wypływu cząsteczek z komórki, zjawiska dyfuzji powierzchniowej, niewłaściwej konstrukcji komórki efuzyjnej lub źródła jonów itp.,
- błąd oznaczenia temperatury próbki,
- niestabilną pracę układów elektronicznych stosowanych do detekcji prądów jonowych.

Omówienie niektórych z wyżej wymienionych błędów metody znaleźć można m.in. w pracach Stafforda [146], Chatillona i Alliberta [147] oraz artykułach przeglądowych [97,99,148-151]. Brak jest natomiast danych doświadczalnych na temat wpływu niektórych z powyższych czynników na dokładność wyznaczanych metodą spektrometrii mas i wielkości termodynamicznych.

8.2. Rachunek błędów

W pracy szacowano dwa rodzaje błędów wyznaczonych wielkości termodynamicznych:

- odchylenie standardowe,
- prawdopodobny błąd całkowity.

Średnie odchylenie standardowe, δF wynikało wprost z równań statystyki zastosowanych do populacji doświadczeń, w których n -krotnie wyznaczono wartość funkcji F uzyskując jej średnią wartość :

$$\delta F = \sqrt{\frac{\sum (F - F_{\text{sr}})^2}{(n-1)}} \quad (58)$$

lub ze statystycznego dopasowania punktów doświadczalnych do modelu matematycznego zawierającego określone parametry związane z wartościami funkcji F . Ten rodzaj błędu podaje się w pracy najczęściej w przypadku wartości nie stanowiących ostatecznych wyników badań.

Prawdopodobny błąd całkowity uwzględnia wszystkie prawdopodobne źródła błędów wyznaczenia wartości określonej funkcji. W tym celu szacowano możliwe niedokładności związane z odpowiednimi źródłami błędów, a następnie obliczano prawdopodobny błąd systematyczny jako średni błąd kwadratowy z błędów cząstkowych. Ostatecznie obliczano prawdopodobny błąd całkowity jako średni błąd kwadratowy dwóch wartości: prawdopodobnego błędu systematycznego i odchylenia standardowego. W oszacowaniu prawdopodobnych błędów całkowitych poszczególnych wielkości termodynamicznych uwzględniono następujące błędy cząstkowe:

- błąd statystyczny wynikający ze standardowego odchylenia współczynnika regresji A w równaniu $\ln K_p = A/T + B$,
- systematyczny błąd pomiaru temperatury próbki, jednakowy w całym zakresie doświadczalnym, wynoszący ± 2 K,
- różnicowy błąd pomiaru temperatury, wynoszący ± 4 K, (tzn. $+ 2$ K/ $- 2$ K) w zakresie 100 K,
- błąd przeliczenia entalpii i entropii reakcji ze średniej temperatury pomiarowej na temperaturę standardową wynoszący 10% wartości $\{\Delta_r H^\circ(T) - \Delta_r H^\circ(298,15\text{K})\}$ obliczonej na podstawie znanych lub oszacowanych tablic termodynamicznych,
- błąd stałej czułości aparatury szacowany każdorazowo w zależności od sposobu cechowania spektrometru mas,

- błąd oszacowania przekrojów czynnych na jonizację produktów i substratów reakcji, wynoszący dla monomerów $\pm 20\%$ zaś dla dimerów i cząsteczek kompleksowych $\pm 30\%$ wartości K_p° ,
- błąd wartości funkcji $\Delta_r\{G^\circ(T)-H^\circ(298,15\text{ K})\}/T$, który dla cząsteczek $ALnCl_4(g)$ oszacowano jako $\pm 5\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$, dla monomerów $ACl(g)$ i $LnCl_3(g)$ przyjęto $\pm 2\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$, dla jonu jonów ujemnych oszacowano jako: $\pm 15\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ($CeCl_4^-$), $\pm 30\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ($Ce_2Cl_7^-$) i $\pm 40\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ($Ce_3Cl_{10}^-$).

9. LITERATURA

- [1] J. W. Hastie, High Temperature Vapors, Academic Press, Nowy Jork 1975.
- [2] K. Hilpert, Rapid Communications in Mass Spectrometry 5 (1991) 175.
- [3] H. Schäfer, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 26 (1983) 201.
- [4] H. Schäfer, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15 (1976) 713.
- [5] D. S. McPhail, M. G. Hocking, J. H. E. Jeffes, J. Mat. Sci. 20 (1985) 449.
- [6] G. I. Novikov, F. G. Gavryuchenkov, Russ. Chem. Rev. 36 (1967) 156.
- [7] K. Hilpert, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 2099.
- [8] K. Hilpert, w. M. J. Clarke, J. B. Goodenough, J. A. Ibers, C. K. Jorgensen, D. M. P. Mingos, J. B. Neilands, G. A. Palmer, D. Reinen, P. J. Sadler, R. Weiss, R. J. P. Williams (Eds.), Structure and Bonding, vol. 73, Springer, Berlin, 1990, s. 97.
- [9] K. Hilpert, U. Niemann, Thermochim. Acta 299 (1997) 49.
- [10] M. Miller, Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej Nr 66, Monografia Nr 33, Wrocław, 1997.
- [11] M. Hargittai, Chem. Rev. 100 (2000) 2233.
- [12] G.N. Papatheodorou, w: Current Topics in Materials Science, E. Kaldis, North Holland, Nowy Jork, 1982, s.250.
- [13] P. Davidovits, D. L. McFadden, w P. Davidovits, D. L. McFadden, Alkali halide vapors, Structure, spectra, and reaction dynamics, Acad. Press, New York 1979.
- [14] K. Hilpert, M. Miller, High Temp-High Press. 20 (1988) 231.
- [15] D. E. Work, Light. Res & Techn. 13 (1981) 143.
- [16] L. N. Sidorov, B. Shol'ts, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 8 (1972) 437.
- [17] S. R. Austin, T. Matschushima, A. Schneider, Z. anorg. allg. Chem. 373 (1970) 133.
- [18] Yu. B. Patrikeev, G. I. Novikov, N. V. Badovskaya, Zhur. Fiz. Khim. 47 (1973) 2177.
- [19] S. Ciach, A. J. C. Nicholson, D. L. Swingle, P. J. Thistlethwaite, Inorg. Chem. 12 (1973) 2072.
- [20] G. I. Novikov, V. A. Shnyp, Zhur. Fiz. Khim. 47 (1973) 1610.
- [21] V. A. Shnyp, G. I. Novikov, Zhur. Fiz. Khim. 2 (1972) 540.
- [22] G. I. Novikov, V. D. Tolmacheva, Russ. J. Inorg. Chem. 10 (1965) 1472.
- [23] F. G. Gavryuchenkov, G. I. Novikov, Zhur. Neorg. Khim. 11 (1966) 1515.
- [24] D. S. McPhail, M. G. Hocking, J. H. E. Jeffes, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 59 (1984) 261.
- [25] G. I. Novikov, F. G. Gavryuchenkov, Russ. J. Inorg. Chem. 10 (1965) 1469.
- [26] G. I. Novikov, A. K. Baev, Zhur. Neorg. Khim. 9 (1964) 1669.
- [27] K. Murase, G. Adachi, M. Hashimoto, H. Kudo, Bull. Chem. Soc. Jpn. 69 (1996) 353.
- [28] G. I. Novikov, F. G. Gavryuchenkov, Russ. J. Inorg. Chem. 10 (1965) 909.

- [29] F. G. Gavryuchenkov, G. I. Novikov, *Vestnik Lening. Univ.* 1 (1966) 106.
- [30] G. I. Novikov, V. A. Shnyp, *Russ. J. Phys. Chem* 4 (1971) 1681.
- [31] J. Jiang, T. Ozaki, K. Machida, G. Adachi, *J. Alloys Comp.* 260 (1997) 222.
- [32] M. Miller, *Annales U-MCS XLVI/XLVII* 27 (1991/1992) 239.
- [33] E. N. Gavrilin, N. S. Chilingarov, E. V. Skokan, I. D. Sorokin, O. Kaposi, L. N. Sidorov, *Russ. J. Phys. Chem.* 61 (1987) 265.
- [34] A. Popović, J. Marsel, L. Lelik, Zs. Ajtony, O. Kaposi, *J. Less-Common Met.* 152 (1989) 87.
- [35] M. Hargittai, w: I. Hargittai, M. Hargittai (Eds.), *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction, Part B*, VCH, New York, 1988, s. 383.
- [36] M. Spoliti, N. Sanna, V. Di Martino, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 258 (1992) 83.
- [37] G. Scholz, L. A. Curtiss, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 258 (1992) 251.
- [38] Feltrin, S. N. Cesaro, *High Temp. Mat. Sci.* 35 (1996) 203.
- [39] M. Hargittai, *Coord. Chem. Rev.* 91 (1988) 35.
- [40] J. Kapala, S. Roszak, I. Lisek, M. Miller, *Chem. Phys.* 238 (1998) 221.
- [41] J. Kapala, S. Roszak, I. Lisek, M. Miller, *Polyhedron* 18 (1999) 2845.
- [42] P. Groen, A. Oskam, A. Kovács, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 531 (2000) 23.
- [43] C. P. Groen, A. Oskam, A. Kovács, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 6001.
- [44] Sun in' Chzhu, I. S. Morozov, *Zh. Neorg. Khim.* 3 (1958) 1914.
- [45] R. Forthman, G. Vogel, A. Schneider, *Z. anorg. allg. Chem.* 367 (1969) 19.
- [46] J. Kutscher, A. Schneider, *Z. anorg. allg. Chem.* 408 (1974) 135.
- [47] R. Blachnik, D. Selle, *Z. anorg. allg. Chem.* 454 (1979) 90.
- [48] H. J. Seifert, H. Fink, G. Thiel, *J. Less-Common Metals* 110 (1985) 139.
- [49] H. J. Seifert, J. Sandrock, G. Thiel, *J. Thermal Anal.* 31 (1986) 1309.
- [50] H. J. Seifert, J. Sandrock, J. Uebach, *Z. anorg. allg. Chem.* 555 (1987) 143.
- [51] H. J. Seifert, H. Fink, J. Uebach, *J. Thermal Anal.* 33 (1988) 625.
- [52] G. Thiel, H. J. Seifert, *Thermochim. Acta* 133 (1988) 275.
- [53] H. J. Seifert, J. Sandrock, *Z. anorg. allg. Chem.* 587 (1990) 110.
- [54] H. J. Seifert, J. Sandrock, G. Thiel, *Z. anorg. allg. Chem.* 598/599 (1991) 307.
- [55] S. Mitra, J. Uebach, H. J. Seifert, *J. Solid State Chem.* 115 (1995) 484.
- [56] H. J. Seifert, R. Krämer, *Z. anorg. allg. Chem.* 620 (1994) 1543.
- [57] M. Roffe, H. J. Seifert, *J. Alloys Comp.* 257 (1997) 128.
- [58] H. J. Seifert, J. Sandrock, *Z. anorg. allg. Chem.* 623 (1997) 1525.
- [59] D. Büchel, J. Krok-Kowalski, H. J. Seifert, *Thermochim. Acta* 282/283 (1995) 297.
- [60] Ch. Zheng, H. J. Seifert, *J. Solid State Chem.* 135 (1998) 127.
- [61] J. Sebastian, H. J. Seifert, *Thermochim. Acta* 318 (1998) 29.
- [62] M. S. Wickleder, G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* 621 (1995) 457.

- [63] G. Meyer, P. Ax, A. Cromm, H. Linzmeier, *J. Less-Common Metals* 98 (1984) 323.
- [64] H. Mattfeld, G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* 618 (1992) 13.
- [65] G. Meyer, E. Hüttel, *Z. anorg. allg. Chem.* 497 (1983) 191.
- [66] H. J. Seifert, *Thermochim. Acta* 214 (1993) 41.
- [67] H. J. Seifert, H. Fink, B. Baumgartner, *J. Solid State Chem.* 107 (1993) 19.
- [68] G. Reuter, J. Sebastian, M. Roffe, H. J. Seifert, *Thermochim. Acta* 296 (1997) 47.
- [69] R. Blachnik, D. Selle, *Z. anorg. allg. Chem.* 454 (1979) 82.
- [70] H. J. Seifert, H. Fink, B. Baumgartner, *J. Solid State Chem.* 107 (1993) 19.
- [71] M. Gaune-Escard, L. Rycerz, W. Szczepaniak, A. Bogacz, *J. Alloys Comp.* 204 (1994) 189.
- [72] M. Gaune-Escard, L. Rycerz, *Z. Naturforsch.* 54 a (1998) 229.
- [73] G. N. Papatheodorou, T. Østvold, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 181.
- [74] G. N. Papatheodorou, O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 178.
- [75] M. Gaune-Escard, L. Rycerz, W. Szczepaniak, A. Bogacz, *Thermochim. Acta* 236 (1994) 59.
- [76] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szczepaniak, *Thermochim. Acta* 236 (1994) 67.
- [77] A. Chrissanthopoulos, G. D. Zissi, G. N. Papatheodorou, w: K. Hilpert, F.W. Froben, L. Singheiser (Eds.), *High Temperature Materials Chemistry, Proceedings of the 10th International IUPAC Conference Jülich, RFN, Part I, vol. 15 (2000)* 43.
- [78] M. Gaune-Escard, L. Rycerz, A. Bogacz, *J. Alloys Comp.* 204 (1994) 185.
- [79] G. M. Photiadis, B. Borresen, G. N. Papatheodorou, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94 (1998) 2605.
- [80] G. Hatem, *Thermochim. Acta* 338 (1999) 95.
- [81] P. J. Spencer, *Thermochim. Acta* 314 (1998) 1.
- [82] H. L. Lukas, E. Th. Henig, B. Zimmermann, *Calphad* 1 (1977) 225.
- [83] K. J. Lee, P. Nash, *J. Phase Eq.* 12 (1991) 94.
- [84] L. Kaufman, H. Nesor, *Metal. Trans.* 5 (1974) 1623.
- [85] R. Blachnik, E. Klose, F. Römermann, *Thermochim. Acta* 326 (1999) 27.
- [86] J. Sangster, A. D. Pelton, *J. Phase Eq.* 12 (1991) 511.
- [87] G. Hatem, M. Gaune-Escard, H. L. Lukas, *J. Chem. Thermodynamics* 32 (2000) 17.
- [88] G. Hatem, M. Gaune-Escard, *Thermochim. Acta* 293 (1997) 137.
- [89] G. Hatem, M. Gaune-Escard, *J. Chim. Phys.* 4 (1975) 463.
- [90] G. Hatem, B. de Gasquet, M. Gaune-Escard, *J. Chem. Thermodynamics* 11 (1979) 927.
- [91] M. Gaune-Escard, G. Hatem, *High Temp. Sci.* 26 (1990) 275.
- [92] J. Drowart, P. Goldfinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* 6 (1967) 581.
- [93] L. N. Sidorov, L. V. Zhuravleva, I. D. Sorokin, *Mass Spectrom. Rev.* 5 (1986) 73.

- [94] R. S. Freund, R. C. Wetzel, R.J. Hayes, *Phys. Rev. A* 41 (1990) 3575.
- [95] J. B. Mann, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 1646.
- [96] J. B. Mann, informacja prywatna.
- [97] J. W. Otvos, D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 546.
- [98] H. Buchowski, *Elementy termodynamiki statystycznej*, WNT, Warszawa, 1998.
- [99] P. K. Raychaudhuri, F. E. Stafford, *Mat. Sci. Eng.* 20 (1975) 1.
- [100] G. R. Belton, R. J. Fruehan, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 1403.
- [101] L. N. Sidorov, M. V. Korobov, *Mass Spectroskopy* 29 (1981) 199.
- [102] H. J. Seifert, *Thermochim. Acta* 110 (1987) 297.
- [103] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szczepaniak, *J. Alloys Comp.* 235 (1996) 176.
- [104] 'IVTANTHERMO – A Thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer', V. S. Yungman, V. A. Medvedev, I. V. Veits, G. A. Bergman, CRC Press and Begell House, Boca Raton, 1993.
- [105] J. Kapala, A. Chuda, *J. Chem. Thermodynamics* 27 (1995) 1313.
- [106] D. Kobertz, MASSPEC – komputerowy program do obliczania składów izotopowych jonów i cząsteczek, KFA Jülich, RFN.
- [107] F. Butman, L. S. Kudin, G. G. Burdukovskaya, K. S. Krasnov, *Teplofiz. Vys. Temp.* 22 (1984) 686.
- [108] M. Miller, J. Kapala, *Annales U-MCS XLVI/XLVII* 28 (1991/1992) 283.
- [109] K. Hilpert, M. Miller, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2769.
- [110] T. D. Märk, *Electron Impact Ionization*, Springer, Wiedeń, 1985, s. 137.
- [111] J. Drowart, P. Goldfinger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 13 (1967) 589.
- [112] T. R. Hayes, R. C. Wetzel, R. S. Freund, *Phys. Rev. A* 35 (1987) 578.
- [113] J. B. Mann, w: K. Ogata, T. Hayakawa (Eds.), *Recent developments in mass spectrometry*, University of Tokyo Press, Tokyo, 1970, s. 814.
- [114] J. Kapala, M. Miller, Sz. Roszak, praca wysłana do *J. Alloys Comp.*
- [115] J. Warren, H. L. Radom, P. V. R. Schleyer, J. A. Pople in: *ab initio molecular orbital theory*, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, USA 1986.
- [116] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.
- [117] R. G. Parr, W. Yang, *Density functional theory of atoms and molecules*, Oxford Univ. Press., Oxford 1989.
- [118] J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* (Second Ed), Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, USA
- [119] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* 75 (1989) 173.
- [120] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* 85 (1993) 441.
- [121] W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, *Can. J. Chem* 70 (1992) 628.

- [122] M. M. Francl, W. J. Pietro, J. Chem. Phys. 77 (1982) 3654.
- [123] V. Rassolov, J. A. Pople, M. Ratner, T. L. Windus, J. Chem. Phys. 109 (1998) 1223.
- [124] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, J. H. Jensen, S. Koseki, N. M. Matsunaga, M. S. Gordon, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, S. T. Elbert, J. Comput. Chem. 14 (1993) 1347.
- [125] Gaussian 98 (Revision A.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Srtatmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Roresman, J. Cislowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzales, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [126] T. R. Cundari, W. S. Stevens, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5555.
- [127] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, J. S. Binkley, J. Chem. Phys. 80 (1984) 3265.
- [128] T. R. Cundari, S. O. Sommerer, L. A. Strohecker, L. Tippet, J. Chem. Phys. 103 (1995) 7058.
- [129] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23 (1955) 1833.
- [130] N. Davidson, Statistical Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1962.
- [131] L. V. Gurvich, I. V. Veitz, V. A. Medvedev, G. A. Hachkuruzov, V. S. Yungman, G. A. Bergman, V. F. Baybuz, V. S. Iorich, G. N. Yurkov, S. I. Gorbov, L. F. Kuratova, N. P. Ptichceva, I. N. Przhivalsky, V. Yu. Zicerman, V. Ya. Leonidov, Yu. S. Yezhov, S. E. Tombert, I. I. Nazarenko, A. L. Pogacky, O. V. Dorofeeva, M. S. Demidova, Temodinamicheskie Svoistva Indyvidualnykh Veschestv, Moskva, Nauka, 1-4 (1978-1984).
- [132] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances: Part I i II, VCH, Weinheim, 1989.
- [133] J. A. Pople, A. P. Scott, M. W. Wong, L. Random, Irs. J. Chem. 33 (1993) 345.
- [134] M. F. Butman, L. C. Kudin, G. G. Burdukovskaya, K. C. Krasnov, Zhur. Fiz. Khim. 61 (1987) 2880.
- [135] L. S. Kudin, A. M. Pogrebnoi, G. G. Burdukovskaya, Zhur. Fiz. Khim. 67 (1993) 908.
- [136] A. M. Pogrebnoi, L. S. Kudin, A. Yu. Kuznetsov, M. F. Butman, Rapid Commun. Mass Spectrom. 11 (1997) 1536.
- [137] A. M. Pogrebnoi, L. S. Kudin, A. Yu. Kuznetsov, Russ. J. Phys. Chem. 73 (1999) 868.

- [138] I. V. Khasanshin, Awtoreferat dicertacyi na soiskanie ychenoi stepeni kandidata chimicheskikh nauk, Iwanowo, Rosja 1999.
- [139] L. S. Kudin, A. M. Pogriebmoi, I. V. Khasanshin, V. B. Motalov, High Temp.-High Press. 32 (2000) 557.
- [140] C. E. Myers, D. T. Graves, J. Chem. Eng. Data 22 (4) (1977) 436.
- [141] K. S. Krasnov, V. G. Solomonik, E. V. Morozov, Teplofiz. Vys, Temp. 10 (1972) 760.
- [142] H. L. Lukas, S. Fries, U. Kattner, J. Weiss, „Manual of the Computer Programs BINGSS, BINFKT, TERGSS and TERFKT”, 1991.
- [143] „TECHDIG”- wersja 1.1b, R. B. Jones, 1995.
- [144] W. J. M. van der Kemp, M. J. Van Genderen, A. Schuijff, H. A. Oonk, Z. Phys. Chem. 172 (1991) 115.
- [145] W. Brzyska, Lantanowce i aktynowce, WNT, Warszawa 1996, s. 24.
- [146] F. E. Stafford, Advan. Chem. Soc., t. 72, 1968, American Chemical Society, Waszyngton, 1968, s. 115.
- [147] C. Chatillon, M. Allibert, A. Pattoret, High Temp. Sci. 8 (1976) 233.
- [148] J. Drowart w: Advances in Mass Spectrometry 1985, t. 10A, J. Wiley, Nowy Jork, 1986, s. 195.
- [149] L. N. Gorochov w: Advances in Mass Spectrometry, t. 11B, J. Wiley, Nowy Jork, 1989, s. 1064.
- [150] N. D. I. Coggeshal, J. Chem. Phys. 36 (1962) 1640.
- [151] N. A. Gocken, J. Phys. Chem. 69 (1965) 3538.

DODATEK

Tabela 1

Wyniki jednoczesnego pomiaru widma mas czystego CeCl_3 w trybie konwencjonalnym (energia elektronów jonizujących 70 eV) (I) i w trybie termicznej jonizacji (II)

Nr pkt.	T/K	I//jednostki umowne								
		I					II			
		Ce^+	CeCl^+	CeCl_2^+	CeCl_3^+	Ce_2Cl_5^+	Cl^-	CeCl_4^-	Ce_2Cl_7^-	$\text{Ce}_3\text{Cl}_{10}^-$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1059	$2,81 \cdot 10^3$	$2,61 \cdot 10^3$	$2,87 \cdot 10^4$	$1,35 \cdot 10^3$	$1,44 \cdot 10^2$				
2	1070	$3,62 \cdot 10^3$	$3,82 \cdot 10^3$	$3,47 \cdot 10^4$	$1,71 \cdot 10^3$	$1,62 \cdot 10^2$				
3	1077	$5,36 \cdot 10^3$	$4,84 \cdot 10^3$	$4,58 \cdot 10^4$	$2,09 \cdot 10^3$	$2,21 \cdot 10^2$				
4	1073	$4,22 \cdot 10^3$	$3,95 \cdot 10^3$	$4,03 \cdot 10^4$	$1,95 \cdot 10^3$	$1,83 \cdot 10^2$				
5	1068	$3,75 \cdot 10^3$	$3,36 \cdot 10^3$	$3,47 \cdot 10^4$	$1,56 \cdot 10^3$	$1,38 \cdot 10^2$				
6	1070	$3,96 \cdot 10^3$	$3,68 \cdot 10^3$	$4,03 \cdot 10^4$	$1,54 \cdot 10^3$	$1,09 \cdot 10^2$				
7	1086	$6,23 \cdot 10^3$	$5,93 \cdot 10^3$	$5,65 \cdot 10^4$	$2,48 \cdot 10^3$	$2,95 \cdot 10^2$				
8	1080	$4,35 \cdot 10^3$	$3,94 \cdot 10^3$	$3,98 \cdot 10^4$	$1,69 \cdot 10^3$	$1,53 \cdot 10^2$				
9	1071	$3,55 \cdot 10^3$	$3,26 \cdot 10^3$	$3,51 \cdot 10^4$	$1,32 \cdot 10^3$	$1,09 \cdot 10^2$				
10	1065	$2,37 \cdot 10^3$	$2,28 \cdot 10^3$	$2,48 \cdot 10^4$	$9,77 \cdot 10^2$	70,7				
11	1055	$1,69 \cdot 10^3$	$1,54 \cdot 10^3$	$1,67 \cdot 10^4$	$6,20 \cdot 10^2$	45,1				
12	1030	$6,90 \cdot 10^2$	$6,72 \cdot 10^2$	$6,85 \cdot 10^3$	$2,76 \cdot 10^2$	23,0				
13	1020	$4,42 \cdot 10^2$	$4,05 \cdot 10^2$	$4,43 \cdot 10^3$	$2,14 \cdot 10^2$	9,43				
14	1014	$3,28 \cdot 10^2$	$3,46 \cdot 10^2$	$3,47 \cdot 10^3$	$1,52 \cdot 10^2$					
15	1005	$2,61 \cdot 10^2$	$2,16 \cdot 10^2$	$2,48 \cdot 10^3$	$1,07 \cdot 10^2$					
16	995	$1,75 \cdot 10^2$	$1,66 \cdot 10^2$	$1,80 \cdot 10^3$	73,3					
17	982	$1,00 \cdot 10^2$	$1,13 \cdot 10^2$	$1,13 \cdot 10^3$	58,3					
18	965	60,3	59,3	$6,28 \cdot 10^2$	28,2					
19	991	$1,47 \cdot 10^2$	$1,33 \cdot 10^2$	$1,46 \cdot 10^3$	60,1					
20	1022	$4,69 \cdot 10^2$	$4,35 \cdot 10^2$	$4,71 \cdot 10^3$	$1,80 \cdot 10^2$	11,4				
21	1048	$1,27 \cdot 10^3$	$1,16 \cdot 10^3$	$1,23 \cdot 10^4$	$4,74 \cdot 10^2$	32,7				
22	1071	$2,93 \cdot 10^3$	$2,46 \cdot 10^3$	$2,66 \cdot 10^4$	$1,11 \cdot 10^3$	53,9				
23	1070	$3,01 \cdot 10^3$	$2,67 \cdot 10^3$	$2,44 \cdot 10^4$	$9,59 \cdot 10^2$	94,3				
24	1089	$6,70 \cdot 10^3$	$6,23 \cdot 10^3$	$5,71 \cdot 10^4$	$2,03 \cdot 10^3$	$3,24 \cdot 10^2$	$2,32 \cdot 10^2$	$1,30 \cdot 10^2$	2,45	

c. d. Tabeli 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
25	1095	$8,77 \cdot 10^3$	$7,41 \cdot 10^3$	$8,00 \cdot 10^4$						
26	1083	$5,02 \cdot 10^3$	$4,55 \cdot 10^3$	$4,24 \cdot 10^4$	$1,65 \cdot 10^3$	$1,77 \cdot 10^2$				
27	1073	$4,08 \cdot 10^3$	$3,85 \cdot 10^3$	$3,30 \cdot 10^4$	$1,28 \cdot 10^3$	$2,00 \cdot 10^2$				
28	1079	$5,36 \cdot 10^3$	$4,55 \cdot 10^3$	$4,45 \cdot 10^4$	$1,58 \cdot 10^3$	$1,97 \cdot 10^2$				
29	1094	$7,83 \cdot 10^3$	$7,41 \cdot 10^3$	$6,28 \cdot 10^4$	$2,31 \cdot 10^3$	$4,24 \cdot 10^2$				
30	1109	$1,53 \cdot 10^4$	$1,35 \cdot 10^4$	$1,16 \cdot 10^5$	$4,51 \cdot 10^3$	$8,22 \cdot 10^2$				
31	1125	$6,70 \cdot 10^4$	$5,93 \cdot 10^4$	$5,18 \cdot 10^5$	$2,14 \cdot 10^4$	$6,10 \cdot 10^3$				
32	1130	$6,70 \cdot 10^4$	$6,23 \cdot 10^4$	$5,28 \cdot 10^5$	$1,97 \cdot 10^4$	$6,36 \cdot 10^3$				
33	1139	$6,63 \cdot 10^4$	$5,93 \cdot 10^4$	$5,14 \cdot 10^5$	$2,31 \cdot 10^4$	$6,89 \cdot 10^3$				
34	1152	$7,36 \cdot 10^4$	$5,63 \cdot 10^4$	$4,00 \cdot 10^5$	$1,52 \cdot 10^4$	$2,39 \cdot 10^3$		$2,45 \cdot 10^3$	38,1	
35	1141						$5,15 \cdot 10^2$	$3,88 \cdot 10^3$	55,4	6,85
36	1153						$4,36 \cdot 10^2$	$2,93 \cdot 10^3$	81,5	11,7
37	1182						$1,09 \cdot 10^3$	$8,17 \cdot 10^3$	$3,86 \cdot 10^2$	28,2

Tabela 2

Układ NaCl-CeCl₃, pomiar 1, $x(\text{CeCl}_3) = 0,15$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	I/jednostki umowne						p/Pa			
		Na ⁺	NaCl ⁺	Na ₂ Cl ⁺	NaCeCl ₃ ⁺	CeCl ₂ ⁺	CeCl ₂ ⁺ , CeCl ₃	NaCl(g)	Na ₂ Cl ₂ (g)	NaCeCl ₄ (g)	CeCl ₃ (g)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	822	4,46	8,85	2,61				3,10·10 ⁻²	4,21·10 ⁻³		
2	839	6,69	12,4	5,40				4,43·10 ⁻²	8,90·10 ⁻³		
3	859	13,4	23,4	11,0				8,56·10 ⁻²	1,86·10 ⁻²		
4	862	13,7	22,9	11,9				8,42·10 ⁻²	2,02·10 ⁻²		
5	879	23,7	40,7	22,4				1,53·10 ⁻¹	3,87·10 ⁻²		
6	897	66,9	1,02·10 ²	57,6				3,88·10 ⁻¹	1,01·10 ⁻¹		
7	914	90,6	1,31·10 ²	86,7	5,90	4,70		5,11·10 ⁻¹	1,55·10 ⁻¹	2,02·10 ⁻²	
8	931	1,45·10 ²	2,01·10 ²	1,46·10 ²	8,85	7,69		7,96·10 ⁻¹	2,67·10 ⁻¹	3,08·10 ⁻²	
9	948	2,33·10 ²	3,17·10 ²	2,49·10 ²	14,9	18,9		1,28	4,64·10 ⁻¹	5,30·10 ⁻²	
10	964	3,41·10 ²	4,82·10 ²	3,67·10 ²	21,2	31,6		1,98	6,94·10 ⁻¹	7,66·10 ⁻²	
11	981	4,63·10 ²	6,63·10 ²	4,39·10 ²	28,5	57,2		2,78	8,45·10 ⁻¹	1,05·10 ⁻¹	
12	981	3,98·10 ²	6,08·10 ²	3,69·10 ²	27,9	56,4		2,55	7,10·10 ⁻¹	1,03·10 ⁻¹	
13	982	2,61·10 ²	3,92·10 ²	1,55·10 ²	26,0	52,5		1,64	2,99·10 ⁻¹	9,54·10 ⁻²	
14	983	2,09·10 ²	3,18·10 ²	1,09·10 ²	23,2	50,4		1,33	2,11·10 ⁻¹	8,53·10 ⁻²	
15	983	1,58·10 ²	2,25·10 ²	60,0	22,8	42,7		9,42·10 ⁻¹	1,16·10 ⁻¹	8,39·10 ⁻²	
16	983	1,19·10 ²	1,66·10 ²	30,9	21,6	40,6	17,9	6,95·10 ⁻¹	5,95·10 ⁻²	7,96·10 ⁻²	3,09·10 ⁻²
17	983	97,1	1,31·10 ²	19,6	21,4	41,0	18,5	5,50·10 ⁻¹	3,78·10 ⁻²	7,88·10 ⁻²	3,20·10 ⁻²
18	983	78,1	96,5	11,9	18,1	41,9	22,9	4,05·10 ⁻¹	2,30·10 ⁻²	6,65·10 ⁻²	3,96·10 ⁻²
19	983	64,4	80,9	7,13	17,7	44,8	26,3	3,39·10 ⁻¹	1,37·10 ⁻²	6,51·10 ⁻²	4,55·10 ⁻²
20	983	46,9	53,3	3,39	15,3	39,3	23,2	2,23·10 ⁻¹	6,53·10 ⁻³	5,64·10 ⁻²	4,02·10 ⁻²
21	983	33,6	36,7	1,72	12,8	47,4	34,0	1,54·10 ⁻¹	3,32·10 ⁻³	4,70·10 ⁻²	5,89·10 ⁻²
22	983	25,3	27,6	0,95	10,0	48,7	38,2	1,16·10 ⁻¹	1,83·10 ⁻³	3,69·10 ⁻²	6,61·10 ⁻²
23	983	18,0	18,2	0,59	7,08	48,3	40,8	7,65·10 ⁻²	1,14·10 ⁻³	2,60·10 ⁻²	7,07·10 ⁻²
24	983	13,2	13,0	0,47	5,51	50,0	44,2	5,43·10 ⁻²	9,16·10 ⁻⁴	2,02·10 ⁻²	7,65·10 ⁻²
25	983	9,71	9,90		3,93	50,0	45,8	4,15·10 ⁻²		1,45·10 ⁻²	7,94·10 ⁻²
26	999	11,3	9,95		4,72	89,7	84,7	4,24·10 ⁻²		1,76·10 ⁻²	1,49·10 ⁻¹

c. d. Tabeli 2

[illegible]

Układ NaCl-CeCl₃, pomiar 2, $x(\text{CeCl}_3) = 0,15$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	I/jednostki umowne						p/Pa			
		Na ⁺	NaCl ⁺	Na ₂ Cl ⁺	NaCeCl ₃ ⁺	CeCl ₂ ⁺	CeCl ₂ ⁺ , CeCl ₃	NaCl(g)	Na ₂ Cl ₂ (g)	NaCeCl ₄ (g)	CeCl ₃ (g)
1	801	7,48	12,7	1,96				1,33·10 ⁻²	9,49·10 ⁻⁴		
2	832	17,1	36,2	9,44				3,96·10 ⁻²	4,75·10 ⁻³		
3	861	33,1	78,9	26,4				8,94·10 ⁻²	1,37·10 ⁻²		
4	880	57,0	1,43·10 ²	53,5				1,66·10 ⁻¹	2,85·10 ⁻²		
5	898	97,8	2,52·10 ²	91,5	2,56	1,48		2,97·10 ⁻¹	4,96·10 ⁻²	2,65·10 ⁻³	
6	914	1,43·10 ²	4,17·10 ²	1,57·10 ²	8,26	4,41		5,02·10 ⁻¹	8,67·10 ⁻²	8,71·10 ⁻³	
7	932	2,33·10 ²	6,23·10 ²	2,57·10 ²	10,8	8,83		7,64·10 ⁻¹	1,45·10 ⁻¹	1,16·10 ⁻²	
8	949	3,87·10 ²	1,03·10 ³	4,13·10 ²	27,7	26,9		1,29	2,37·10 ⁻¹	3,04·10 ⁻²	
9	950	2,66·10 ²	7,19·10 ²	2,10·10 ²	28,3	32,5		8,98·10 ⁻¹	1,21·10 ⁻¹	3,11·10 ⁻²	
10	951	1,71·10 ²	4,67·10 ²	92,1	26,7	36,7		5,84·10 ⁻¹	5,29·10 ⁻²	2,93·10 ⁻²	
11	950	1,19·10 ²	2,94·10 ²	43,4	23,2	38,0		3,68·10 ⁻¹	2,49·10 ⁻²	2,54·10 ⁻²	
12	950	84,9	2,11·10 ²	22,8	21,0	37,6		2,64·10 ⁻¹	1,31·10 ⁻²	2,31·10 ⁻²	
13	950	59,7	1,39·10 ²	9,09	19,7	40,1	19,5	1,73·10 ⁻¹	5,22·10 ⁻³	2,16·10 ⁻²	1,05·10 ⁻²
14	950	45,4	99,0	4,63	16,1	41,0	24,1	1,24·10 ⁻¹	2,66·10 ⁻³	1,77·10 ⁻²	1,30·10 ⁻²
15	950	32,7	66,8	2,49	12,2	41,9	29,0	8,35·10 ⁻²	1,43·10 ⁻³	1,34·10 ⁻²	1,56·10 ⁻²
16	950	43,9	99,0	4,69	16,1	37,6	20,6	1,24·10 ⁻¹	2,70·10 ⁻³	1,77·10 ⁻²	1,11·10 ⁻²
17	950	38,4	94,0	3,80	14,2	36,3	21,4	1,17·10 ⁻¹	2,18·10 ⁻³	1,55·10 ⁻²	1,15·10 ⁻²
18	950	21,1	45,2	1,19	5,11	28,6	23,2	5,65·10 ⁻²	6,82·10 ⁻⁴	5,60·10 ⁻³	1,25·10 ⁻²
19	950	11,3									
20	966	6,87	16,9		2,75	38,4	35,5	2,15·10 ⁻²		3,07·10 ⁻³	1,95·10 ⁻²
21	966	2,88	7,39		0,79	38,4		9,39·10 ⁻³		8,77·10 ⁻⁴	
22	982	1,59	3,77		0,79	67,9		4,87·10 ⁻³		8,91·10 ⁻⁴	
23	982	0,79	2,26			68,8		2,92·10 ⁻³			
24	949	0,24	0,50			18,6		6,27·10 ⁻⁴			

$k/\sigma(\text{NaCl}) = (1,03 \pm 0,60) \cdot 10^{-6} \text{ Pa K}^{-1}$
 $k/\sigma(\text{CeCl}_3) = (5,05 \pm 0,51) \cdot 10^{-7} \text{ Pa K}^{-1}$

Tabela 4
Układ NaCl-CeCl₃, pomiar 3, $x(\text{CeCl}_3) = 0,80$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Układ NaCl-CeCl₃, pomiar 3, $x(\text{CeCl}_3) = 0,80$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	I/jednostki umowne					p/Pa		
		Na ⁺	NaCl ⁺	NaCeCl ₃ ⁺	CeCl ₂ ⁺	CeCl ₂ ⁺ , CeCl ₃	NaCl(g)	NaCeCl ₄ (g)	CeCl ₃ (g)
1	777	0,22							
2	819	0,96	0,55				1,40·10 ⁻³		
3	857	4,44	13,9				3,67·10 ⁻²		
4	859	3,87	14,2				3,76·10 ⁻²		
5	876	6,76	20,5				5,55·10 ⁻²		
6	893	11,5	38,7	1,77	1,86		1,07·10 ⁻¹	4,29·10 ⁻³	
7	911	19,4	59,3	3,93	5,98		1,67·10 ⁻¹	9,71·10 ⁻³	
8	928	27,7	85,9	7,28	11,4		2,46·10 ⁻¹	1,83·10 ⁻²	
9	944	41,2	1,15·10 ⁻²	12,0	22,5	9,90	3,34·10 ⁻¹	3,07·10 ⁻²	5,77·10 ⁻³
10	961	54,9	1,43·10 ⁻²	18,3	44,4	25,2	4,25·10 ⁻¹	4,76·10 ⁻²	1,50·10 ⁻²
11	978	70,1	1,70·10 ⁻²	29,7	77,3	46,1	5,15·10 ⁻¹	7,87·10 ⁻²	2,78·10 ⁻²
12	994	86,7	1,98·10 ⁻²	42,5	1,40·10 ²	94,9	6,07·10 ⁻¹	1,14·10 ⁻¹	5,83·10 ⁻²
13	1012	99,3	2,19·10 ⁻²	53,1	2,51·10 ²	1,95·10 ²	6,83·10 ⁻¹	1,46·10 ⁻¹	1,22·10 ⁻¹
14	1027	91,1	1,81·10 ⁻²	31,9	3,76·10 ²	3,42·10 ²	5,74·10 ⁻¹	8,86·10 ⁻²	2,17·10 ⁻¹
15	1027	42,4	47,2	7,87	3,39·10 ²	3,31·10 ²	1,50·10 ⁻¹	2,19·10 ⁻²	2,10·10 ⁻¹
16	1027	24,0							
17	1027	15,3	27,1	4,33	3,27·10 ²	3,23·10 ²	8,61·10 ⁻²	1,20·10 ⁻²	2,05·10 ⁻¹
18	1027	14,0							
19	1027	7,63	15,7	2,56	3,25·10 ²	3,22·10 ²	4,98·10 ⁻²	7,12·10 ⁻³	2,04·10 ⁻¹
20	1027	5,29	13,3	1,97	3,30·10 ²		4,21·10 ⁻²	5,48·10 ⁻³	
21	1028	3,82	9,65	0,98	3,22·10 ²		3,06·10 ⁻²	2,74·10 ⁻³	
22	979	0,54	1,86		53,0		5,63·10 ⁻³		
23	946	0,26			12,1				
24	992				91,1				

$k/\sigma(\text{CeCl}_3) = (2,15 \pm 0,38) \cdot 10^{-7} \text{ Pa K}^{-1}$

Tabela 5

Układ NaCl-CeCl₃, pomiar 4, $x(\text{CeCl}_3) = 0,80$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	I/jednostki umowne					p/Pa		
		Na ⁺	NaCl ⁺	NaCeCl ₃ ⁺	CeCl ₂ ⁺	CeCl ₂ ⁺ , CeCl ₃	NaCl(g)	NaCeCl ₄ (g)	CeCl ₃ (g)
1	866	7,77							
2	883	10,0	22,6				4,26·10 ⁻²		
3	901	14,0	30,7	3,74	6,26		5,89·10 ⁻²	6,30·10 ⁻³	
4	919	19,9	44,7	5,31	9,68	4,10	8,77·10 ⁻²	9,13·10 ⁻³	1,61·10 ⁻³
5	935	24,2	54,3	7,67	23,9	15,9	1,08·10 ⁻¹	1,34·10 ⁻²	6,32·10 ⁻³
6	952	31,8	64,3	10,8	39,7	28,4	1,31·10 ⁻¹	1,93·10 ⁻²	1,15·10 ⁻²
7	969	39,3	72,9	14,7	70,9	55,4	1,51·10 ⁻¹	2,68·10 ⁻²	2,29·10 ⁻²
8	986	30,2	45,2	0,98	1,04·10 ⁻²		9,51·10 ⁻²	1,81·10 ⁻³	
9	986	2,85							
10	1002	2,11	3,97		34,6		8,49·10 ⁻³		

$k/\sigma(\text{NaCl}) = (3,49 \pm 0,16) \cdot 10^{-7} \text{ Pa K}^{-1}$

Tabela 6

Układ NaCl-NdCl₃, pomiar 1, $x(\text{NdCl}_3) = 0,80$; energia elektronów jonizujących 60 eV

[illegible]

Tabela 7

Układ NaCl-NdCl₃, pomiar 2, $x(\text{NdCl}_3) = 0,80$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	I/jednostki umowne				p/Pa		
		Na ⁺	NaCl ⁺	NaN ₂ Cl ₃ ⁺	NdCl ₂ ⁺	NaCl(g)	NaN ₂ Cl ₄ (g)	NdCl ₃ (g)
1	833	1,12						
2	851	1,85						
3	869	2,89						
4	885	3,86						
5	903	6,08			1,55			
6	920	8,27		3,04	4,33			
7	939	11,4	0,91	3,80	6,97	2,20·10 ⁻²	4,39·10 ⁻²	2,74·10 ⁻²
8	956	13,7	1,63	3,80	11,3	4,04·10 ⁻²	4,47·10 ⁻²	4,53·10 ⁻²
9	973	16,1	1,91	5,14	19,0	4,81·10 ⁻²	6,14·10 ⁻²	7,77·10 ⁻²
10	990	20,7	1,91	7,23	33,3	4,90·10 ⁻²	8,79·10 ⁻²	1,38·10 ⁻¹
11	1002	29,7	2,84	8,75	57,0	7,37·10 ⁻²	1,08·10 ⁻¹	2,39·10 ⁻¹
12	1022	37,6	4,02	13,5	90,1	1,06·10 ⁻¹	1,70·10 ⁻¹	3,86·10 ⁻¹
13	1038	53,2	5,18	16,4	1,43·10 ²	1,39·10 ⁻¹	2,09·10 ⁻¹	6,22·10 ⁻¹
14	1054	68,3	6,48	23,0	2,10·10 ²	1,77·10 ⁻¹	2,98·10 ⁻¹	9,28·10 ⁻¹
15	1070	75,5	8,29	24,0	3,13·10 ²	2,30·10 ⁻¹	3,15·10 ⁻¹	1,40
16	1085	61,1	6,41	18,6	4,64·10 ²	1,80·10 ⁻¹	2,49·10 ⁻¹	2,11
17	1100	48,2	6,86	13,7	6,38·10 ²	1,95·10 ⁻¹	1,85·10 ⁻¹	2,94
18	1116	41,0	6,71	10,1	9,47·10 ²	1,94·10 ⁻¹	1,38·10 ⁻¹	4,43
19	1116	48,2	4,60		9,20·10 ²			

$k/\sigma(\text{NdCl}_3) = (2,96 \pm 0,42) \cdot 10^{-6} \text{ Pa K}^{-1}$

Tabela 8

Układ CsCl-CeCl₃, pomiar 1, $x(\text{CeCl}_3) = 0,20$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt	T/K	Obszar fazowy	I/jednostki umowne							p/Pa					K_p°
			Cs ⁺	CsCl ⁺	Cs ₂ Cl ⁺	CsCeCl ₃ ⁺	CeCl ₂ ⁺	Ce ₂ Cl ₅ ⁺	CeCl ₂ ⁺ , CeCl ₃	CsCl(g)	Cs ₂ Cl ₂ (g)	CsCeCl ₄ (g)	CeCl ₃ (g)	Ce ₂ Cl ₆ (g)	
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	13	15	16
1	770	1	97,7	2,57	10,2					$1,71 \cdot 10^{-1}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$				
2	786		$1,76 \cdot 10^2$	4,63	18,3					$3,13 \cdot 10^{-1}$	$2,28 \cdot 10^{-2}$				
3	806		$3,47 \cdot 10^2$	8,48	41,0					$5,89 \cdot 10^{-1}$	$5,24 \cdot 10^{-2}$				
4	826		$6,06 \cdot 10^2$	16,3	82,5	0,94				1,16	$1,08 \cdot 10^{-1}$	$9,37 \cdot 10^{-3}$			$8,1 \cdot 10^{-3}$
5	844		$9,93 \cdot 10^2$	24,9	$1,46 \cdot 10^2$	1,41				1,81	$1,95 \cdot 10^{-1}$	$1,44 \cdot 10^{-2}$			$7,9 \cdot 10^{-3}$
6	863	3	$1,28 \cdot 10^2$	2,66	1,37	0,70				$1,98 \cdot 10^{-1}$	$1,87 \cdot 10^{-3}$	$7,35 \cdot 10^{-3}$			$3,7 \cdot 10^{-2}$
7	879		$1,84 \cdot 10^2$	4,63	2,16	1,41				$3,51 \cdot 10^{-1}$	$3,02 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$			$4,3 \cdot 10^{-2}$
8	897		$2,97 \cdot 10^2$	8,23	4,44	2,11	1,88			$6,36 \cdot 10^{-1}$	$6,31 \cdot 10^{-3}$	$2,29 \cdot 10^{-2}$			$3,6 \cdot 10^{-2}$
9	914		$5,23 \cdot 10^2$	15,7	8,19	2,82	2,99			1,24	$1,19 \cdot 10^{-2}$	$3,11 \cdot 10^{-2}$			$2,5 \cdot 10^{-2}$
10	930		$8,13 \cdot 10^2$	22,2	12,1	5,05	4,01			1,78	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$5,68 \cdot 10^{-2}$			$3,2 \cdot 10^{-2}$
11	932		$8,30 \cdot 10^2$	25,7	14,6	4,93	4,30			2,06	$2,15 \cdot 10^{-2}$	$5,55 \cdot 10^{-2}$			$2,7 \cdot 10^{-2}$
12	932	ciecz	$5,40 \cdot 10^2$		5,12	10,8	16,2				$7,57 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-1}$			
13	932		$3,62 \cdot 10^2$	9,51	1,71	7,98	17,0			$7,64 \cdot 10^{-1}$	$2,52 \cdot 10^{-3}$	$8,99 \cdot 10^{-2}$			$1,2 \cdot 10^{-1}$
14	932		$2,72 \cdot 10^2$	5,48	1,25	7,04	14,9			$4,40 \cdot 10^{-1}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$7,93 \cdot 10^{-2}$			$1,8 \cdot 10^{-1}$
15	932		$2,38 \cdot 10^2$	5,57	0,80	6,10	15,1			$4,47 \cdot 10^{-1}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$6,87 \cdot 10^{-2}$			$1,5 \cdot 10^{-1}$
16	932		$1,94 \cdot 10^2$	5,48	0,46	6,34				$4,40 \cdot 10^{-1}$	$6,73 \cdot 10^{-4}$	$7,14 \cdot 10^{-2}$			$1,6 \cdot 10^{-1}$
17	932		$1,59 \cdot 10^2$	3,77	0,34	4,93	13,8			$3,03 \cdot 10^{-1}$	$5,05 \cdot 10^{-4}$	$5,55 \cdot 10^{-2}$			$1,8 \cdot 10^{-1}$
18	932		$1,34 \cdot 10^2$	3,51		4,22	12,8			$2,82 \cdot 10^{-1}$		$4,76 \cdot 10^{-2}$			$1,7 \cdot 10^{-1}$
19	931		$1,12 \cdot 10^2$	2,31		3,52	12,0			$1,86 \cdot 10^{-1}$		$3,96 \cdot 10^{-2}$			$2,1 \cdot 10^{-1}$
20	932		90,5	1,89		3,29	11,5			$1,51 \cdot 10^{-1}$		$3,70 \cdot 10^{-2}$			$2,4 \cdot 10^{-1}$
21	931		72,7	1,54		3,75	10,4			$1,24 \cdot 10^{-1}$		$4,23 \cdot 10^{-2}$			$3,4 \cdot 10^{-1}$
22	931		65,2	1,20		3,17	10,3			$9,63 \cdot 10^{-2}$		$3,57 \cdot 10^{-2}$			$3,7 \cdot 10^{-1}$
23	931		59,8	1,46		2,11	9,25			$1,17 \cdot 10^{-1}$		$2,38 \cdot 10^{-2}$			$2,0 \cdot 10^{-1}$
25	931		46,0	0,60		1,64	9,54		7,11	$4,81 \cdot 10^{-2}$		$8,33 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-2}$		$3,3 \cdot 10^{-1}$
26	948		69,0	1,63		2,82	14,7		10,5	$1,33 \cdot 10^{-1}$		$1,25 \cdot 10^{-2}$	$3,23 \cdot 10^{-2}$		$3,8 \cdot 10^{-1}$
27	949		63,5	1,07		2,58	14,1		10,3	$8,76 \cdot 10^{-2}$		$1,23 \cdot 10^{-2}$	$2,96 \cdot 10^{-2}$		$2,4 \cdot 10^{-1}$

[illegible]

$$k/\sigma(\text{CsCl}) = (2,38 \pm 0,22) \cdot 10^{-6} \text{ Pa K}^{-1}$$

$$k/\sigma(\text{CeCl}_3) = (1,03 \pm 0,13) \cdot 10^{-6} \text{ Pa K}^{-1}$$

Układ CsCl-CeCl₃, pomiar 2, $x(\text{CeCl}_3) = 0,20$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	Obszar fazowy	I/jednostki umowne						p/Pa			
			Cs ⁺	CsCl ⁺	Cs ₂ Cl ⁺	CsCeCl ₃ ⁺	CeCl ₂ ⁺	CeCl ₂ ⁺ , CeCl ₃	CsCl(g)	Cs ₂ Cl ₂ (g)	CsCeCl ₄ (g)	CeCl ₃ (g)
1	768	1	24,1		1,54					5,23·10 ⁻³		
2	787		64,9	2,40	3,53				4,55·10 ⁻¹	1,23·10 ⁻²		
3	807		1,32·10 ²	3,17	8,65				6,16·10 ⁻¹	3,09·10 ⁻²		
4	826		2,29·10 ²	5,40	16,3				1,07	5,96·10 ⁻²		
5	8445		4,12·10 ²	8,23	34,1	0,47			1,67	1,28·10 ⁻¹	1,34·10 ⁻²	
6	862	2	6,47·10 ²	16,2	56,7	0,23			3,36	2,16·10 ⁻¹	6,83·10 ⁻³	
7	880		9,68·10 ²	26,0	81,9	0,70			5,50	3,20·10 ⁻¹	2,09·10 ⁻²	
8	896		1,39·10 ³	38,3	1,16·10 ²	0,47			8,27	4,61·10 ⁻¹	1,42·10 ⁻²	
9	913		1,91·10 ³	55,7	1,60·10 ²	0,94			12,2	6,49·10 ⁻¹	2,89·10 ⁻²	
10	930	Cs ₃ CeCl ₆ (s)	1,67·10 ³	54,8	94,4	0,70			12,3	3,89·10 ⁻¹	2,21·10 ⁻²	
11	932		1,42·10 ³	13,4	63,1	0,94			3,00	2,61·10 ⁻¹	2,96·10 ⁻²	
12	933		1,08·10 ³	30,3	32,1	0,47			6,82	1,33·10 ⁻¹	1,48·10 ⁻²	
13	933		5,78·10 ²	5,31	10,0	0,47			1,19	4,14·10 ⁻²	1,48·10 ⁻²	
14	933	3	3,23·10 ²	6,86	2,73	0,94	1,28		1,54	1,13·10 ⁻²	2,96·10 ⁻²	
15	933		3,13·10 ²	7,54	2,73	0,94	1,28		1,69	1,13·10 ⁻²	2,96·10 ⁻²	
16	916		1,85·10 ²	4,37	1,37	0,70			9,63·10 ⁻¹	5,54·10 ⁻³	2,18·10 ⁻²	
17	881		61,2	1,29	0,46				2,73·10 ⁻¹	1,78·10 ⁻³		
18	932		3,14·10 ²	6,60	3,07	0,70	1,14		1,48	1,27·10 ⁻²	2,22·10 ⁻²	
19	950		5,11·10 ²	12,3	5,92	1,64	2,56		2,80	2,49·10 ⁻²	5,27·10 ⁻²	
20	967		8,19·10 ²	19,5	9,90	2,82	4,70		4,55	4,24·10 ⁻²	9,20·10 ⁻²	
21	983		1,25·10 ³	33,9	18,0	3,29	6,98		8,03	7,83·10 ⁻²	1,09·10 ⁻¹	
22	1000		1,81·10 ³	57,4	31,4	5,87	12,0		1,38·10 ⁻¹	1,39·10 ⁻¹	1,98·10 ⁻¹	
23	1016		ciecz	2,14·10 ³	60,8	23,6	18,1	89,7	62,9	1,49·10 ⁻¹	1,06·10 ⁻¹	6,20·10 ⁻¹
$k/\sigma(\text{CsCl}) = (6,64 \pm 1,72) \cdot 10^{-6} \text{ Pa K}^{-1}$												

Tabela 10
Układ CsCl-CeCl₃, pomiar 3, $x(\text{CeCl}_3) = 0,30$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Tabela 10
Układ CsCl-CeCl₃, pomiar 3, $x(\text{CeCl}_3) = 0,30$; energia elektronów jonizujących 60 eV

[illegible]

Układ CsCl-CeCl₃, pomiar 4, $x(\text{CeCl}_3) = 0,60$; energia elektronów jonizujących 60 eV

[illegible]

Układ CsCl-CeCl₃, pomiar 5, $x(\text{CeCl}_3) = 0,80$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	Obszar fazowy	I/jednostki umowne										p/Pa					K _p °
			Cs ⁺	CsCl ⁺	Cs ₂ Cl ⁺	CsCeCl ₃ ⁺	CeCl ₂ ⁺	Ce ⁺	CeCl ⁺	CeCl ₃ ⁺	Ce ₂ Cl ₅ ⁺	CeCl ₂ ⁺ , CeCl ₃	CsCl(g)	Cs ₂ Cl ₂ (g)	CsCeCl ₄ (g)	CeCl ₃ (g)	Ce ₂ Cl ₆ (g)	
1	895	5	19,7															
2	912		26,7			1,17	3,84								1,50·10 ⁻²			
3	930		42,5	0,69		1,88	7,55						6,37·10 ⁻²		2,45·10 ⁻²			3,8·10 ⁻¹
4	946	6	61,2	1,37		2,82	13,8					9,64	1,30·10 ⁻¹		3,73·10 ⁻²	1,33·10 ⁻²		2,9·10 ⁻¹
5	963		82,8	1,37		3,75	22,6					17,1	1,32·10 ⁻¹		5,07·10 ⁻²	2,40·10 ⁻²		3,8·10 ⁻¹
6	980		1,05·10 ²	2,14	0,34	6,34	41,4					32,1	2,10·10 ⁻¹	6,15·10 ⁻⁴	8,70·10 ⁻²	4,58·10 ⁻²		4,2·10 ⁻¹
7	997		139	2,49	0,68	7,04	67,1					56,6	2,48·10 ⁻¹	1,25·10 ⁻³	9,84·10 ⁻²	8,24·10 ⁻²		4,0·10 ⁻¹
8	956		63,2	1,46		3,05	15,2					10,7	1,39·10 ⁻¹		4,09·10 ⁻²	1,50·10 ⁻²		2,9·10 ⁻¹
9	921	5	32,8			1,41	5,27								1,82·10 ⁻²			
10	888		15,3			0,70	1,42								8,76·10 ⁻³			
11	868		4,83															
12	902		15,5															
13	920		25,8	0,60	0,11	1,41	4,56						5,51·10 ⁻²	1,93·10 ⁻⁴	1,82·10 ⁻²			3,3·10 ⁻¹
14	938	6	46,3	0,69		2,11	8,40						6,43·10 ⁻²		2,78·10 ⁻²			4,3·10 ⁻¹
15	970		83,9	1,63		4,22	24,4					18,2	1,58·10 ⁻¹		5,75·10 ⁻²	2,57·10 ⁻²		3,6·10 ⁻¹
16	988		109	1,80	0,46	4,69	43,1					36,2	1,78·10 ⁻¹	8,27·10 ⁻⁴	6,50·10 ⁻²	5,22·10 ⁻²		3,7·10 ⁻¹
17	1005		141	2,06	0,80	5,63	64,5					56,2	2,06·10 ⁻¹	1,47·10 ⁻³	7,93·10 ⁻²	8,24·10 ⁻²		3,8·10 ⁻¹
18	1022		203	3,86	2,16	9,62	117					1,03·10 ²	3,94·10 ⁻¹	4,06·10 ⁻³	1,38·10 ⁻¹	1,53·10 ⁻¹		3,5·10 ⁻¹
19	1037		285	4,80	2,50	10,3	152					1,37·10 ²	4,97·10 ⁻¹	4,78·10 ⁻³	1,50·10 ⁻¹	2,08·10 ⁻¹		3,0·10 ⁻¹
20	1053		397	8,14	7,28	18,3	316					2,89·10 ²	8,56·10 ⁻¹	1,41·10 ⁻²	2,70·10 ⁻¹	4,44·10 ⁻¹		3,2·10 ⁻¹
21	1068		543	12,3	12,5	23,5	410	43,2	48,0	16,3	1,17	3,75·10 ²	1,32	2,46·10 ⁻²	3,51·10 ⁻¹	5,85·10 ⁻¹	9,95·10 ⁻⁴	2,7·10 ⁻¹
22	1068		500	13,4	10,6	23,7	410	51,1	52,5	19,4	0,88	3,75·10 ²	1,43	2,08·10 ⁻²	3,55·10 ⁻¹	5,85·10 ⁻¹	7,46·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻¹
23	1067		480	13,1	13,4	19,7	478	53,1	55,4	20,8	1,17	4,49·10 ²	1,40	2,64·10 ⁻²	2,95·10 ⁻¹	7,00·10 ⁻¹	9,94·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻¹
24	1067		480	14,4	12,6	24,91	833	88,8	88,4	34,0	3,81	7,96·10 ²	1,54	2,48·10 ⁻²	3,72·10 ⁻¹	1,24	3,23·10 ⁻³	2,4·10 ⁻¹
k/σ(CeCl ₃) = (6,35 ± 1,13)·10 ⁻⁷ Pa K ⁻¹																		

Tabela 13

Układ CsCl-CeCl₃, pomiar 6, $x(\text{CeCl}_3) = 0,90$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	Obszar fazowy	I/jednostki umowne										p/Pa				
			Cs ⁺	CsCl ⁺	Cs ₂ Cl ⁺	CsCeCl ₃ ⁺	CeCl ₂ ⁺	Ce ⁺	CeCl ⁺	CeCl ₃ ⁺	Ce ₂ Cl ₅ ⁺	CeCl ₂ ⁺ , CeCl ₃	CsCl(g)	Cs ₂ Cl ₂ (g)	CsCeCl ₄ (g)	CeCl ₃ (g)	Ce ₂ Cl ₆ (g)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	836	5	63,2														
2	885		10,7														
3	904		18,1														
4	928		38,5	2,31		2,11	5,21						1,81·10 ⁻¹		2,32·10 ⁻²		
5	929		37,1	2,06		2,11	4,30						1,61·10 ⁻¹		2,32·10 ⁻²		
6	947	6	53,2	1,80		2,11	9,68						1,44·10 ⁻¹		2,37·10 ⁻²		
7	964		70,4	2,57		3,75	21,1					15,5	2,09·10 ⁻¹		4,29·10 ⁻²	1,84·10 ⁻²	
8	981		92,5	3,17		5,87	37,6					28,9	2,62·10 ⁻¹		6,81·10 ⁻²	3,49·10 ⁻²	
9	997		1,16·10 ²	4,63		7,04	67,5					57,1	3,89·10 ⁻¹		8,31·10 ⁻²	7,01·10 ⁻²	
10	1014		1,41·10 ²	4,71		7,74	1,12·10 ²					1,01·10 ²	4,03·10 ⁻¹		9,30·10 ⁻²	1,26·10 ⁻¹	
11	1031		1,57·10 ²	6,34		9,86	1,91·10 ²					1,76·10 ²	5,52·10 ⁻¹		1,20·10 ⁻¹	2,24·10 ⁻¹	
12	1031		1,53·10 ²	5,74		9,15	1,86·10 ²	17,2	16,4	11,4		1,73·10 ²	5,00·10 ⁻¹		1,12·10 ⁻¹	2,20·10 ⁻¹	
13	1047		1,57·10 ²	6,68		9,62	2,93·10 ²	26,8	25,3	17,2		2,79·10 ²	5,90·10 ⁻¹		1,19·10 ⁻¹	3,60·10 ⁻¹	
14	1063		1,54·10 ²	9,51		7,74	4,61·10 ²	37,7	39,6	29,1	2,05	4,50·10 ²	8,53·10 ⁻¹		9,75·10 ⁻²	5,90·10 ⁻¹	1,46·10 ⁻³
15	1079		2,12·10 ²	14,4	10,9	9,62	7,05·10 ²	17,8	60,2	43,8	3,51	6,90·10 ²	1,31	1,83·10 ⁻²	1,23·10 ⁻¹	9,18·10 ⁻¹	2,55·10 ⁻³
16	1094	ciecz	2,91·10 ²	18,0	16,8	12,7	1,02·10 ³	89,5	85,4	66,2	6,15	9,98·10 ²	1,66	2,86·10 ⁻²	1,64·10 ⁻¹	1,34	4,52·10 ⁻³
17	1109		3,85·10 ²	28,3	27,3	16,0	1,42·10 ³	1,26·10 ²	1,22·10 ²	90,9	8,49	1,40·10 ³	2,64	4,70·10 ⁻²	2,09·10 ⁻¹	1,91	6,32·10 ⁻³
18	1125		4,74·10 ²	43,7	36,9	20,6	1,89·10 ³	1,76·10 ²	1,67·10 ²	1,29·10 ²	13,8	1,86·10 ³	4,15	6,44·10 ⁻²	2,75·10 ⁻¹	2,58	1,04·10 ⁻²
19	1124		4,71·10 ²	38,6	35,2	18,5	1,95·10 ³	1,74·10 ²	1,68·10 ²	1,27·10 ²	11,7	1,92·10 ³	3,66	6,14·10 ⁻²	2,47·10 ⁻¹	2,66	8,84·10 ⁻³
20	1124		3,12·10 ²	10,5		14,1	1,79·10 ³	1,59·10 ²	1,60·10 ²	1,17·10 ²	11,4	1,77·10 ³	9,99·10 ⁻¹		1,87·10 ⁻¹	2,46	8,62·10 ⁻³
21	1124		2,84·10 ²	9,00		14,5	1,78·10 ³	1,59·10 ²	1,43·10 ²	1,18·10 ²	11,1	1,76·10 ³	8,53·10 ⁻¹		1,94·10 ⁻¹	2,43	8,40·10 ⁻³
22	1124		2,56·10 ²	8,48		12,9	1,76·10 ³	1,57·10 ²	1,52·10 ²	1,13·10 ²	9,96	1,75·10 ³	8,04·10 ⁻¹		1,72·10 ⁻¹	2,42	7,51·10 ⁻³
23	1100		1,43·10 ²	4,80		6,57	1,03·10 ³	91,5	90,4	67,9	5,27	1,02·10 ³	4,45·10 ⁻¹		8,56·10 ⁻²	1,38	3,89·10 ⁻³
24	1085	6	98,6	2,83		5,16	6,96·10 ²	64,6	62,6	44,9	4,69	6,89·10 ²	2,59·10 ⁻¹		6,63·10 ⁻²	9,21·10 ⁻¹	3,41·10 ⁻³
25	1069		75,9	2,57		3,52	7,52·10 ²	66,6	64,7	50,5	3,22	7,46·10 ²	2,32·10 ⁻¹		4,45·10 ⁻²	9,84·10 ⁻¹	2,31·10 ⁻³
26	1052		89,4	2,23		5,87	1,34·10 ³	1,18·10 ²	1,19·10 ²	83,6	5,56	1,33·10 ³	1,98·10 ⁻¹		7,31·10 ⁻²	1,72	3,93·10 ⁻³

c. d. Tabeli 13

[illegible]

Układ CsCl-CeCl₃, pomiar 7, $x(\text{CeCl}_3) = 0,20$; energia elektronów jonizujących 70 eV

[illegible]

Układ CsCl-CeCl₃, pomiar 7, $x(\text{CeCl}_3) = 0,80$; pomiar widma mas w trybie termicznej jonizacji

[illegible]

Układ CsCl-CeCl₃, pomiar 8, $x(\text{CeCl}_3) = 0,20$; energia elektronów jonizujących 70 eV

Nr pkt.	T/K	I/jednostki umowne										p/Pa			a	
		Cs ⁺	CsCl ⁺	Cs ₂ Cl ⁺	CsCeCl ₃ ⁺	CeCl ₃ ⁺	CeCl ₂ ⁺	CeCl ⁺	Ce ⁺	Ce ₂ Cl ₅ ⁺	Cs ₂ CeCl ₄ ⁺	CsCl(g)	CsCeCl ₄ (g)	CeCl ₃ (g)	CsCl	CeCl ₃
1	767															
2	805	1,50·10 ⁴		2,16·10 ³												
3	916	1,35·10 ⁵	1,95·10 ³	9,16·10 ³	29,4							8,71	1,60·10 ⁻²		4,98·10 ⁻¹	
4	921	7,26·10 ⁴		3,26·10 ³												
5	971	1,12·10 ⁵	1,08·10 ³	2,68·10 ³	5,46·10 ²			2,00·10 ²			19,7	5,10	3,16·10 ⁻¹	1,78·10 ⁻²	8,96·10 ⁻¹	7,13·10 ⁻¹
6	971															
7	954	4,90·10 ⁴	5,48·10 ²	5,50·10 ²	3,99·10 ²		2,53·10 ²	1,84·10 ²	33,5		8,56	2,55	2,27·10 ⁻¹	2,21·10 ⁻²	6,37·10 ⁻²	1,73
8	995	1,56·10 ⁴	5,65·10 ²	2,61·10 ²	1,05·10 ³		8,85·10 ²	5,83·10 ²	3,35·10 ²		9,42	2,74	6,22·10 ⁻¹	8,07·10 ⁻²	2,95·10 ⁻²	1,29
9	1021	4,09·10 ⁴	8,48·10 ²	58,4	1,63·10 ³		2,44·10 ³	1,01·10 ³			2,85	4,21	9,93·10 ⁻¹	2,28·10 ⁻¹	2,79·10 ⁻²	1,46
10	1043	4,73·10 ⁴	6,34·10 ²		1,56·10 ³	84,6	3,68·10 ³		9,64·10 ²		5,42	3,22	9,71·10 ⁻¹	3,52·10 ⁻¹	1,43·10 ⁻²	1,05
11	1068	2,94·10 ⁴	3,68·10 ²		8,40·10 ²	1,41·10 ²	7,57·10 ³	1,87·10 ³	1,85·10 ³	24,7		1,92	5,34·10 ⁻¹	7,40·10 ⁻¹	5,42·10 ⁻³	9,51·10 ⁻¹
12	1102															
13	1157	5,19·10 ³	1,03·10 ²		84,0	8,46·10 ²	1,13·10 ⁴	5,44·10 ³	5,49·10 ³	1,94·10 ²		5,79·10 ⁻¹	5,79·10 ⁻²	1,20	4,07·10 ⁻⁴	1,66·10 ⁻¹
14	1177															

$k/\sigma(\text{CeCl}_3) = (7,31 \pm 0,53) \cdot 10^{-8}$

Tabela 15b

Układ CsCl-CeCl₃, pomiar 8, $x(\text{CeCl}_3) = 0,20$; pomiar widma mas w trybie termicznej jonizacji

Nr pkt.	T/K	I/jednostki umowne											
		Cs ⁺	Cs ₂ Cl ⁺	Cs ₃ Cl ₂ ⁺	CeCl ₂ ⁺	CeCl ⁺	Cs ₂ CeCl ₄ ⁺	Cs ₃ CeCl ₅ ⁺	Cs ₄ CeCl ₆ ⁺	Cl ⁻	CeCl ₄ ⁻	Ce ₂ Cl ₇ ⁻	Ce ₃ Cl ₁₀ ⁻
1	767	1,52·10 ⁴	1,65·10 ²										
2	805	3,60·10 ⁵	2,71·10 ³	4,96									
3	916												
4	921	8,98·10 ⁶	1,33·10 ⁵	1,36·10 ²			5,61	8,65			2,09·10 ²	8,15·10 ⁻¹	
5	971	9,45·10 ⁷	8,71·10 ⁵	1,49·10 ³			1,50·10 ²	1,65·10 ²	1,92·10 ²				
6	971	1,38·10 ⁸	1,01·10 ⁶	1,25·10 ³			2,27·10 ²	1,85·10 ²	11,7				
7	954			46,2			19,5						
8	995	2,77·10 ⁷	8,51·10 ⁴	49,6			1,68·10 ²	98,3		5,28	5,49·10 ³		
9	1021	9,34·10 ⁷	2,06·10 ⁵	32,2	1,33·10 ²	1,57·10 ²	4,39·10 ²	39,3		1,21·10 ²	2,56·10 ⁴	65,2	
10	1043	1,13·10 ⁸	1,03·10 ⁵	10,2			2,49·10 ²	13,4		4,62·10 ²	3,66·10 ⁴	2,93·10 ²	7,83
11	1068	1,92·10 ⁸	2,44·10 ⁴	1,92			48,8			2,24·10 ²	6,71·10 ⁴	7,34·10 ²	24,1
12	1102	7,54·10 ⁷	1,74·10 ⁴				69,5				1,52·10 ⁴	2,69·10 ³	14,7
13	1157												
14	1177									1,76·10 ³	6,59·10 ⁴	1,01·10 ³	34,7

Układ CsCl-CeCl₃, pomiar 9, $x(\text{CeCl}_3) = 0,80$; energia elektronów jonizujących 70 eV

[illegible]

Tabela 16b

Układ CsCl-CeCl₃, pomiar 9, $x(\text{CeCl}_3) = 0,80$; pomiar widma mas w trybie termicznej jonizacji

Nr pkt.	T/K	I/jednostki umowne												
		Cs ⁺	Cs ₂ Cl ⁺	Cs ₃ Cl ₂ ⁺	CeCl ₂ ⁺	CeCl ⁺	Cs ₂ CeCl ₄ ⁺	Cs ₃ CeCl ₅ ⁺	Cl ⁻	CeCl ₄ ⁻	Ce ₂ Cl ₇ ⁻	Ce ₃ Cl ₁₀ ⁻	CsCe ₂ Cl ₈ ⁻	CsCeCl ₅ ⁻
1	912	2,75·10 ⁵	2,77·10 ³											
2	971	3,51·10 ⁶	1,58·10 ⁴	7,84·10 ⁻¹			28		2,18	64,6				
3	999	2,93·10 ⁶	1,21·10 ⁴	5,23·10 ⁻¹	1,62·10 ²	4,47·10 ²	29,3							
4	1012								17,2	3,00·10 ²	2,61			
5	1019	3,01·10 ⁷	3,50·10 ⁴	6,10·10 ⁻¹			63,4							
6	1029	1,22·10 ⁸	5,15·10 ⁴	9,58·10 ⁻¹			70,7		5,21·10 ²	1,10·10 ⁴	1,63·10 ²	5,48		
7	1044	9,23·10 ⁷	5,15·10 ⁴	1,13			1,10·10 ²	2,88	7,72·10 ²	2,67·10 ⁴	4,94·10 ²	29,4	9,98·10 ⁻¹	6,55·10 ⁻¹
8	1072	9,45·10 ⁷	1,54·10 ⁵	2,53			4,63·10 ²		1,37·10 ³	1,24·10 ⁵	3,37·10 ³	2,06·10 ²		1,97
9	1118	3,71·10 ⁷	3,23·10 ⁴	8,71·10 ⁻¹	7,18·10 ²	1,83·10 ³	89	1,05						
10	1180	2,03·10 ⁸	5,02·10 ⁴	7,84·10 ⁻¹			1,90·10 ²		1,82·10 ⁴	7,56·10 ⁵	4,30·10 ⁴	3,76·10 ³		
11	1177													
12	1177													
13	1211	1,19·10 ⁷	6,53							8,54·10 ⁴	3,13·10 ³	1,59·10 ²		

Układ CsCl-PrCl₃, pomiar 1, $x(\text{PrCl}_3) = 0,15$; energia elektronów jonizujących 60 eV

[illegible]

Układ CsCl-PrCl₃, pomiar 2, $x(\text{PrCl}_3) = 0,15$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	<i>T</i> /K	Obszar fazowy	<i>I</i> /jednostki umowne						<i>p</i> /Pa			
			Cs ⁺	CsCl ⁺	Cs ₂ Cl ⁺	CsPrCl ₃ ⁺	PrCl ₂ ⁺	PrCl ₂ ⁺ , PrCl ₃	CsCl(g)	Cs ₂ Cl ₂ (g)	CsPrCl ₄ (g)	PrCl ₃ (g)
1	745	1	12,4	0,86	0,57				6,90·10 ⁻²	2,05·10 ⁻³		
2	763		25,9	1,03					1,48·10 ⁻¹			
3	784		45,6	2,91					2,68·10 ⁻¹			
4	801		81,0	3,16	0,57				4,87·10 ⁻¹	2,20·10 ⁻³		
5	821		1,44·10 ²	3,68	1,72	0,45			8,83·10 ⁻¹	6,77·10 ⁻³	1,06·10 ⁻²	
6	838		2,23·10 ²	5,05	1,03				1,40	4,15·10 ⁻³		
7	856	Cs ₃ PrCl ₆ (s)	1,42·10 ²	3,08	0,80				4,98·10 ⁻¹	3,30·10 ⁻³		
8	856		72,7	1,37					2,21·10 ⁻¹			
9	855		46,7									
10	855		19,6									
11	873	3	33,2	0,94					1,55·10 ⁻¹			
12	874		31,1	0,68					1,13·10 ⁻¹			
13	889		51,6	1,03					1,72·10 ⁻¹			
14	907		85,1	2,22					3,81·10 ⁻¹			
15	924		1,43·10 ²	2,91			3,16		5,08·10 ⁻¹			
16	940		1,95·10 ²	3,68			2,24	9,99	7,31	6,53·10 ⁻¹	6,10·10 ⁻²	3,18·10 ⁻²
17	940	ciecz	1,63·10 ²									
18	940		1,14·10 ²									

$k/\sigma(\text{CsCl}) = (7,21 \pm 1,16) \cdot 10^{-6} \text{ Pa K}^{-1}$

Układ CsCl-PrCl₃, pomiar 3, $x(\text{PrCl}_3) = 0,15$; energia elektronów jonizujących 60 eV

[illegible]

Tabela 20

Układ CsCl-PrCl₃, pomiar 4, $x(\text{PrCl}_3) = 0,15$; energia elektronów jonizujących 70 eV

Nr pkt.	T/K	Obszar fazowy	I/jednostki umowne					p/Pa		
			Cs ⁺	CsCl ⁺	Cs ₂ Cl ⁺	CsPrCl ₂ ⁺	CsPrCl ₃ ⁺	CsCl(g)	Cs ₂ Cl ₂ (g)	CsPrCl ₄ (g)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	811	1	$9,80 \cdot 10^4$	$7,46 \cdot 10^2$	$3,15 \cdot 10^3$			7,61	$1,89 \cdot 10^{-2}$	
2	858			$2,85 \cdot 10^3$	$1,25 \cdot 10^4$			3,08	$7,96 \cdot 10^{-2}$	
3	852			$2,52 \cdot 10^3$	$9,80 \cdot 10^3$			2,70	$6,18 \cdot 10^{-2}$	
4	854	Cs ₃ PrCl ₆ (s)		$1,09 \cdot 10^3$	$1,67 \cdot 10^2$		1,86	1,17	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$1,62 \cdot 10^{-4}$
5	854			$1,78 \cdot 10^2$	41,6	0,77	6,90	$1,92 \cdot 10^{-1}$	$2,63 \cdot 10^{-4}$	$6,00 \cdot 10^{-4}$
6	852			$1,23 \cdot 10^2$	26,4	0,75	7,26	$1,32 \cdot 10^{-1}$	$1,66 \cdot 10^{-4}$	$6,30 \cdot 10^{-4}$
7	850	3		$1,04 \cdot 10^2$	26,1		8,14	$1,12 \cdot 10^{-1}$	$1,64 \cdot 10^{-4}$	$7,05 \cdot 10^{-4}$
8	850			$1,06 \cdot 10^2$	18,2		7,93	$1,13 \cdot 10^{-1}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$6,87 \cdot 10^{-4}$
9	850			$1,06 \cdot 10^2$	17,2	0,59	8,83	$1,13 \cdot 10^{-1}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$7,64 \cdot 10^{-4}$
10	848			90,1	15,6		9,82	$9,62 \cdot 10^{-2}$	$9,78 \cdot 10^{-5}$	$8,48 \cdot 10^{-4}$
11	848			$1,08 \cdot 10^2$	16,9		7,29	$1,16 \cdot 10^{-1}$	$1,06 \cdot 10^{-4}$	$6,29 \cdot 10^{-4}$
12	849			88,0	16,9	1,78	7,26	$9,41 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^{-4}$	$6,28 \cdot 10^{-4}$
13	849			92,6	16,4		6,21	$9,90 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^{-4}$	$5,36 \cdot 10^{-4}$
14	848			82,1	19,1		8,16	$8,76 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$7,05 \cdot 10^{-4}$
15	848			96,9	17,0		10,5	$1,03 \cdot 10^{-1}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$9,07 \cdot 10^{-4}$
16	848			75,2	16,6		5,01	$8,03 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$4,33 \cdot 10^{-4}$
17	849			85,3	23,5	1,01	9,79	$9,11 \cdot 10^{-2}$	$1,48 \cdot 10^{-4}$	$8,46 \cdot 10^{-4}$
18	849			90,4	14,0		6,44	$9,66 \cdot 10^{-2}$	$8,78 \cdot 10^{-5}$	$5,56 \cdot 10^{-4}$
19	849			81,6	14,9	0,47	8,92	$8,71 \cdot 10^{-2}$	$9,37 \cdot 10^{-5}$	$7,71 \cdot 10^{-4}$
20	849			85,8	13,0	0,66	9,17	$9,16 \cdot 10^{-2}$	$8,16 \cdot 10^{-5}$	$7,93 \cdot 10^{-4}$
21	848			97,4	14,3	1,46	8,67	$1,04 \cdot 10^{-1}$	$8,95 \cdot 10^{-5}$	$7,49 \cdot 10^{-4}$
22	848			76,8	14,6		8,99	$8,20 \cdot 10^{-2}$	$9,20 \cdot 10^{-5}$	$7,76 \cdot 10^{-4}$
23	849			78,0	18,1		6,00	$8,33 \cdot 10^{-2}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$5,18 \cdot 10^{-4}$
24	847			73,1	11,4		9,54	$7,80 \cdot 10^{-2}$	$7,15 \cdot 10^{-5}$	$8,23 \cdot 10^{-4}$
25	848			80,9	13,9		10,2	$8,63 \cdot 10^{-2}$	$8,83 \cdot 10^{-4}$	$8,69 \cdot 10^{-5}$
26	847			71,9	10,9		7,63	$7,67 \cdot 10^{-2}$	$6,58 \cdot 10^{-4}$	$6,84 \cdot 10^{-5}$

c. d. Tabeli 20

[illegible]

Układ CsCl-PrCl₃, pomiar 5, $x(\text{PrCl}_3) = 0,80$; energia elektronów jonizujących 70 eV

Nr pkt.	T/K	Obszar fazowy	I/jednostki umowne								p/Pa			K _p ^{o'}	
			Cs ⁺	CsCl ⁺	CsPrCl ₃ ⁺	CsPrCl ₂ ⁺	PrCl ₂ ⁺	Pr ⁺	PrCl ⁺	PrCl ₃ ⁺	Pr ₂ Cl ₅ ⁺	CsCl(g)	CsPrCl ₄ (g)		PrCl ₃ (g)
1	913	6	4,20·10 ³	33,0	18,4	2,09	2,58·10 ²	3,40·10 ²	2,07·10 ²	4,60		3,97·10 ⁻²	1,80·10 ⁻³	4,14·10 ⁻³	4,5·10 ⁻²
2	936		6,40·10 ³	52,8	32,2	4,35	5,57·10 ²	7,80·10 ²	3,93·10 ²	11,5		6,51·10 ⁻²	3,23·10 ⁻³	9,18·10 ⁻³	5,0·10 ⁻²
3	955		7,60·10 ³	60,7	41,4	4,35	8,36·10 ²	1,20·10 ³	5,81·10 ²	18,4		7,64·10 ⁻²	4,24·10 ⁻³	1,41·10 ⁻²	5,6·10 ⁻²
4	972	ciecz	9,20·10 ³	79,2	52,9	6,97	1,27·10 ³	1,74·10 ³	8,31·10 ²	32,2		1,01·10 ⁻¹	5,51·10 ⁻³	2,18·10 ⁻²	5,4·10 ⁻²
5	990		1,39·10 ⁴	1,12·10 ²	69,0	8,71	2,00·10 ³	2,80·10 ³	1,24·10 ³	46,0		1,46·10 ⁻¹	7,32·10 ⁻³	3,49·10 ⁻²	5,0·10 ⁻²
6	1005		1,33·10 ⁴	1,12·10 ²	71,3	9,58	2,26·10 ³	3,05·10 ³	1,35·10 ³	52,9		1,49·10 ⁻¹	7,68·10 ⁻³	4,01·10 ⁻²	5,2·10 ⁻²
7	1018		2,02·10 ⁴	1,52·10 ²	98,8	12,4	3,31·10 ³	4,58·10 ³	1,91·10 ³	80,5	2,50	2,04·10 ⁻¹	1,08·10 ⁻²	5,93·10 ⁻²	5,3·10 ⁻²
8	1038		2,85·10 ⁴	2,28·10 ²	1,43·10 ²	19,2	5,19·10 ³	6,60·10 ³	2,94·10 ³	1,15·10 ²	3,76	3,12·10 ⁻¹	1,59·10 ⁻²	9,48·10 ⁻²	5,1·10 ⁻²
9	1052		4,00·10 ⁴	3,10·10 ²	2,07·10 ²	27,9	7,59·10 ³	9,60·10 ³	4,16·10 ³	1,70·10 ²	5,76	4,30·10 ⁻¹	2,33·10 ⁻²	1,41·10 ⁻¹	5,4·10 ⁻²
k/σ(PrCl ₃)= (5,64 ± 1,72)·10 ⁻⁹ Pa K ⁻¹															

Układ CsCl-PrCl₃, pomiar 6, $x(\text{PrCl}_3) = 0,80$; energia elektronów jonizujących 70 eV

Nr pkt.	T/K	Obszar fazowy	I/jednostki umowne								p/Pa			$K_p^{\circ'}$
			Cs ⁺	CsCl ⁺	CsPrCl ₃ ⁺	CsPrCl ₂ ⁺	PrCl ₂ ⁺	Pr ⁺	PrCl ⁺	PrCl ₃ ⁺	CsCl(g)	CsPrCl ₄ (g)	PrCl ₃ (g)	
1	914	6	4,94·10 ³	38,5	29,4	2,61	2,39·10 ²	1,58·10 ³	3,17·10 ²	6,21	5,43·10 ⁻²	3,37·10 ⁻³	4,49·10 ⁻³	6,2·10 ⁻²
2	928		5,63·10 ³	53,8	27,1	2,23	3,87·10 ²	1,95·10 ³	3,96·10 ²	9,66	7,70·10 ⁻²	3,16·10 ⁻³	7,39·10 ⁻³	4,1·10 ⁻²
3	939		6,35·10 ³	50,7	31,7	3,20	4,58·10 ²	2,38·10 ³	5,33·10 ²	14,3	7,34·10 ⁻²	3,74·10 ⁻³	8,86·10 ⁻³	5,1·10 ⁻²
4	947		7,41·10 ³	71,1	36,1	6,01	6,32·10 ²	2,49·10 ³	5,99·10 ²	19,3	1,04·10 ⁻¹	4,29·10 ⁻³	1,23·10 ⁻²	4,1·10 ⁻²
5	955		8,08·10 ³	63,7	42,1	5,38	7,14·10 ²	2,38·10 ³	5,87·10 ²	18,6	9,38·10 ⁻²	5,04·10 ⁻³	1,40·10 ⁻²	5,4·10 ⁻²
6	972	ciecz	9,66·10 ³	75,9	60,0	7,59	1,09·10 ³	3,07·10 ³	8,34·10 ²	24,8	1,14·10 ⁻¹	7,31·10 ⁻³	2,18·10 ⁻²	6,4·10 ⁻²
7	980		1,11·10 ⁴	94,5	62,1	5,92	1,36·10 ³	2,83·10 ³	9,62·10 ²	26,4	1,43·10 ⁻¹	7,63·10 ⁻³	2,75·10 ⁻²	5,3·10 ⁻²
8	987		1,25·10 ⁴	1,04·10 ²	76,8	7,93	1,48·10 ³	2,76·10 ³	1,05·10 ³	37,5	1,58·10 ⁻¹	9,50·10 ⁻³	3,00·10 ⁻²	6,0·10 ⁻²
9	1003		1,81·10 ⁴	1,37·10 ²	1,01·10 ²	11,4	2,36·10 ³	3,74·10 ³	1,55·10 ³	58,9	2,12·10 ⁻¹	1,28·10 ⁻²	4,87·10 ⁻²	6,0·10 ⁻²
10	1010		2,08·10 ⁴	1,76·10 ²	1,14·10 ²	15,1	2,80·10 ³	4,19·10 ³	1,82·10 ³	65,5	2,73·10 ⁻¹	1,44·10 ⁻²	5,82·10 ⁻²	5,3·10 ⁻²
$k/\sigma(\text{PrCl}_3) = (6,60 \pm 1,60) \cdot 10^{-9} \text{ Pa K}^{-1}$														

Układ CsCl-PrCl₃, pomiar 7, $x(\text{PrCl}_3) = 0,80$; energia elektronów jonizujących 70 eV

Nr pkt.	T/K	Obszar fazowy	I/jednostki umowne								p/Pa			K _p ^{o'}
			Cs ⁺	CsCl ⁺	CsPrCl ₃ ⁺	CsPrCl ₂ ⁺	PrCl ₂ ⁺	Pr ⁺	PrCl ⁺	PrCl ₃ ⁺	CsCl(g)	CsPrCl ₄ (g)	PrCl ₃ (g)	
1	863	5	8,49·10 ²	5,12	4,37		23,7	30,3	23,0		9,97·10 ⁻³	6,92·10 ⁻⁴	6,16·10 ⁻⁴	7,0·10 ⁻²
2	873		1,07·10 ³	9,41	5,47	0,94	33,3	43,3	34,4		1,85·10 ⁻²	8,77·10 ⁻⁴	8,75·10 ⁻⁴	4,7·10 ⁻²
3	885		1,51·10 ³	10,6	8,32		52,4	69,0	48,8		2,11·10 ⁻²	1,35·10 ⁻³	1,40·10 ⁻³	6,4·10 ⁻²
4	901		2,58·10 ³	21,6	14,6		81,3	1,32·10 ²	82,4	2,67	4,40·10 ⁻²	2,42·10 ⁻³	2,21·10 ⁻³	5,5·10 ⁻²
5	905		2,75·10 ³	23,5	18,9	1,17	94,6	1,40·10 ²	88,0	3,08	4,80·10 ⁻²	3,14·10 ⁻³	2,58·10 ⁻³	6,6·10 ⁻²
6	913	6	3,24·10 ³	22,6	18,6		1,16·10 ²	1,89·10 ²	1,14·10 ²	2,39	4,65·10 ⁻²	3,12·10 ⁻³	3,18·10 ⁻³	6,7·10 ⁻²
7	932		4,41·10 ³	36,3	24,6	3,57	2,33·10 ²	3,01·10 ²	1,79·10 ²	5,49	7,63·10 ⁻²	4,21·10 ⁻³	6,53·10 ⁻³	5,5·10 ⁻²
8	940		5,14·10 ³	40,8	32,9	4,56	2,73·10 ²	4,26·10 ²	2,19·10 ²	6,23	8,65·10 ⁻²	5,67·10 ⁻³	7,75·10 ⁻³	6,6·10 ⁻²
9	951		5,64·10 ³	52,4	40,7	4,77	3,92·10 ²	6,05·10 ²	3,62·10 ²	14,5	1,12·10 ⁻¹	7,10·10 ⁻³	1,12·10 ⁻²	6,3·10 ⁻²
10	960		6,36·10 ³	50,2	40,5	6,27	5,52·10 ²	7,83·10 ²	4,03·10 ²	15,2	1,09·10 ⁻¹	7,13·10 ⁻³	1,60·10 ⁻²	6,6·10 ⁻²
11	967		6,67·10 ³	56,6	46,9	6,15	6,13·10 ²	9,38·10 ²	4,54·10 ²	17,3	1,24·10 ⁻¹	8,33·10 ⁻³	1,79·10 ⁻²	6,7·10 ⁻²
12	974	ciecz	7,38·10 ³	58,1	41,4	5,17	7,94·10 ²	1,16·10 ³	5,27·10 ²	20,5	1,28·10 ⁻¹	7,40·10 ⁻³	2,33·10 ⁻²	5,8·10 ⁻²
13	987		8,43·10 ³	63,6	51,5	9,21	1,04·10 ³	1,60·10 ³	7,47·10 ²	23,7	1,42·10 ⁻¹	9,34·10 ⁻³	3,10·10 ⁻²	6,6·10 ⁻²
14	999		1,01·10 ⁴	85,1	62,3	9,06	1,54·10 ³	2,07·10 ³	9,81·10 ²	35,4	1,92·10 ⁻¹	1,14·10 ⁻²	4,63·10 ⁻²	6,0·10 ⁻²
15	1011		1,33·10 ⁴	1,06·10 ²	68,7	8,95	1,99·10 ³	2,81·10 ³	1,32·10 ³	54,7	2,42·10 ⁻¹	1,28·10 ⁻²	6,05·10 ⁻²	5,3·10 ⁻²
16	1021		1,63·10 ⁴	1,22·10 ²	104	10,2	2,69·10 ³	3,55·10 ³	1,56·10 ³	57,0	2,81·10 ⁻¹	1,95·10 ⁻²	8,29·10 ⁻²	6,9·10 ⁻²
17	1026		1,79·10 ⁴	1,50·10 ²	89,7	13,1	2,97·10 ³	4,09·10 ³	1,83·10 ³	71,5	3,48·10 ⁻¹	1,69·10 ⁻²	9,19·10 ⁻²	4,8·10 ⁻²
18	1020		1,48·10 ⁴	1,22·10 ²	1,00·10 ²	10,8	2,65·10 ³	3,56·10 ³	1,49·10 ³	61,6	2,80·10 ⁻¹	1,88·10 ⁻²	8,13·10 ⁻²	6,7·10 ⁻²
19	971		4,03·10 ³	32,6	27,6	3,69	6,83·10 ²	9,51·10 ²	4,29·10 ²	13,9	7,14·10 ⁻²	4,92·10 ⁻³	2,00·10 ⁻²	6,9·10 ⁻²
20	983		8,11·10 ³	61,0	50,1	6,69	9,27·10 ²	1,31·10 ³	6,47·10 ²	18,8	1,35·10 ⁻¹	9,05·10 ⁻³	2,75·10 ⁻²	6,7·10 ⁻²
21	1033		1,85·10 ⁴	1,36·10 ²	1,02·10 ²	17,6	3,21·10 ³	4,56·10 ³	1,92·10 ³	74,0	3,17·10 ⁻¹	1,93·10 ⁻²	9,98·10 ⁻²	6,1·10 ⁻²
k/σ(PrCl ₃)= (9,66 ± 3,96)·10 ⁻⁹ Pa K ⁻¹														

Tabela 24

Układ CsCl-NdCl₃, pomiar 1, $x(\text{NdCl}_3) = 0,20$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	Obszar fazowy	I/jednostki umowne						p/Pa			
			Cs ⁺	CsCl ⁺	Cs ₂ Cl ⁺	CsNdCl ₃ ⁺	NdCl ₂ ⁺	NdCl ₂ ⁺ , NdCl ₃	CsCl(g)	Cs ₂ Cl ₂ (g)	CsNdCl ₄ (g)	NdCl ₃ (g)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	779	1	$2,20 \cdot 10^2$	2,94					$2,07 \cdot 10^{-1}$			
2	798		$3,97 \cdot 10^2$	6,34					$4,59 \cdot 10^{-1}$			
3	816		$6,84 \cdot 10^2$	11,8					$8,76 \cdot 10^{-1}$			
4	835		$1,17 \cdot 10^3$	20,8	$1,30 \cdot 10^2$				1,58	$1,40 \cdot 10^{-1}$		
5	854	Cs ₃ NdCl ₆ (s)	$1,62 \cdot 10^2$	5,40	1,59				$4,18 \cdot 10^{-1}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$		
6	854		$1,40 \cdot 10^2$	1,63	1,14				$1,26 \cdot 10^{-1}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$		
7	854	3	$1,20 \cdot 10^2$	1,54	0,80				$1,19 \cdot 10^{-1}$	$8,75 \cdot 10^{-4}$		
8	872		$1,88 \cdot 10^2$	3,09	0,91				$2,44 \cdot 10^{-1}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$		
9	888		$3,06 \cdot 10^2$	5,14	1,82				$4,14 \cdot 10^{-1}$	$2,08 \cdot 10^{-3}$		
10	915		$6,78 \cdot 10^2$	12,1	5,12				1,00	$6,03 \cdot 10^{-3}$		
11	932		$1,09 \cdot 10^3$	20,1	10,8	12,7	5,29		1,70	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-1}$	
12	932	ciecz	$1,07 \cdot 10^3$	20,1	10,5	13,6	4,35		1,70	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$1,24 \cdot 10^{-1}$	
13	932		$1,04 \cdot 10^3$	19,9	10,1	12,7	4,97		1,68	$1,21 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-1}$	
14	932		$1,04 \cdot 10^3$	19,0	9,56	14,0	5,29		1,61	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^{-1}$	
15	932		$1,15 \cdot 10^3$	21,1	9,67	32,5	14,6		1,78	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$2,97 \cdot 10^{-1}$	
16	932		$1,34 \cdot 10^3$	23,1	9,10	39,8	21,5		1,96	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$3,63 \cdot 10^{-1}$	
17	932		$1,35 \cdot 10^3$	21,6	8,65	39,3	22,7		1,83	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$3,59 \cdot 10^{-1}$	
18	932		$1,07 \cdot 10^3$	18,0	5,69	28,5	19,9	11,4	1,52	$6,82 \cdot 10^{-3}$	$2,60 \cdot 10^{-1}$	$1,64 \cdot 10^{-2}$
19	931		$8,91 \cdot 10^2$	14,4	3,19	28,9	22,4	13,7	1,22	$3,82 \cdot 10^{-3}$	$2,64 \cdot 10^{-1}$	$1,98 \cdot 10^{-2}$
20	931		$7,87 \cdot 10^2$	11,8	2,50	27,1	25,5	17,4	$9,99 \cdot 10^{-1}$	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$2,47 \cdot 10^{-1}$	$2,51 \cdot 10^{-2}$
21	931		$7,07 \cdot 10^2$	11,1	1,82	23,1	28,6	21,7	$9,34 \cdot 10^{-1}$	$2,18 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^{-1}$	$3,14 \cdot 10^{-2}$
22	931		$6,47 \cdot 10^2$	9,86	2,05	24,0	28,3	21,1	$8,33 \cdot 10^{-1}$	$2,45 \cdot 10^{-3}$	$2,18 \cdot 10^{-1}$	$3,05 \cdot 10^{-2}$
23	931		$5,83 \cdot 10^2$	8,48	1,25	24,9	28,9	21,5	$7,16 \cdot 10^{-1}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$2,27 \cdot 10^{-1}$	$3,10 \cdot 10^{-2}$
24	931		$4,66 \cdot 10^2$	7,11	0,80	18,1	27,7	22,2	$6,00 \cdot 10^{-1}$	$9,54 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-1}$	$3,21 \cdot 10^{-2}$
25	930		$4,71 \cdot 10^2$	5,48		16,3	29,8	25,0	$4,63 \cdot 10^{-1}$		$1,48 \cdot 10^{-1}$	$3,61 \cdot 10^{-2}$
26	930		$4,17 \cdot 10^2$	5,14		15,4	30,8	26,2	$4,34 \cdot 10^{-1}$		$1,40 \cdot 10^{-1}$	$3,78 \cdot 10^{-2}$

c. d. Tabeli 24

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
27	930	ciecz	$3,84 \cdot 10^2$	5,14		14,9	23,6	19,2	$4,34 \cdot 10^{-1}$		$1,36 \cdot 10^{-1}$	$2,77 \cdot 10^{-2}$
28	930		$3,25 \cdot 10^2$	3,51		12,7	26,7	22,9	$2,96 \cdot 10^{-1}$		$1,15 \cdot 10^{-1}$	$3,31 \cdot 10^{-2}$
29	930		$2,66 \cdot 10^2$	3,26		11,3	25,2	21,8	$2,75 \cdot 10^{-1}$		$1,03 \cdot 10^{-1}$	$3,15 \cdot 10^{-2}$
30	930		$2,28 \cdot 10^2$	2,31		11,8	19,9	16,4	$1,95 \cdot 10^{-1}$		$1,07 \cdot 10^{-1}$	$2,36 \cdot 10^{-2}$
31	930		$1,97 \cdot 10^2$	2,31		10,4	19,0	15,8	$1,95 \cdot 10^{-1}$		$9,46 \cdot 10^{-2}$	$2,29 \cdot 10^{-2}$
32	930		$1,72 \cdot 10^2$	2,31		8,14	19,0	16,5	$1,95 \cdot 10^{-1}$		$7,40 \cdot 10^{-2}$	$2,39 \cdot 10^{-2}$
33	929		$1,54 \cdot 10^2$	2,06		9,04	19,0	16,3	$1,73 \cdot 10^{-1}$		$8,23 \cdot 10^{-2}$	$2,35 \cdot 10^{-2}$
34	929		$1,31 \cdot 10^2$	1,89		6,78	14,6	12,6	$1,59 \cdot 10^{-1}$		$6,17 \cdot 10^{-2}$	$1,82 \cdot 10^{-2}$
35	930		$1,18 \cdot 10^2$	1,20		5,42	14,3	12,7	$1,01 \cdot 10^{-1}$		$4,94 \cdot 10^{-2}$	$1,83 \cdot 10^{-2}$
36	965		$2,76 \cdot 10^2$	4,11		11,7	43,2	39,7	$3,60 \cdot 10^{-1}$		$1,11 \cdot 10^{-1}$	$5,95 \cdot 10^{-2}$
37	965		$2,37 \cdot 10^2$	2,83		13,6	43,8	39,8	$2,48 \cdot 10^{-1}$		$1,28 \cdot 10^{-1}$	$5,96 \cdot 10^{-2}$
38	965		$2,01 \cdot 10^2$	2,40		11,3	41,4	38,0	$2,10 \cdot 10^{-1}$		$1,07 \cdot 10^{-1}$	$5,69 \cdot 10^{-2}$
39	965		$1,72 \cdot 10^2$	2,06		9,49	40,4	37,6	$1,80 \cdot 10^{-1}$		$8,97 \cdot 10^{-2}$	$5,63 \cdot 10^{-2}$
40	965		$1,43 \cdot 10^2$	1,54		7,23	39,2	37,0	$1,35 \cdot 10^{-1}$		$6,83 \cdot 10^{-2}$	$5,54 \cdot 10^{-2}$
41	965		$1,27 \cdot 10^2$	1,54		5,88	34,5	32,7	$1,35 \cdot 10^{-1}$		$5,55 \cdot 10^{-2}$	$4,91 \cdot 10^{-2}$
42	965		$1,05 \cdot 10^2$	1,54		4,07	35,8	34,5	$1,35 \cdot 10^{-1}$		$3,84 \cdot 10^{-2}$	$5,17 \cdot 10^{-2}$
43	965		88,2	1,11		4,97	35,1	33,6	$9,75 \cdot 10^{-2}$		$4,70 \cdot 10^{-2}$	$5,04 \cdot 10^{-2}$
44	964		77,0	1,11		4,07	33,3	32,0	$9,75 \cdot 10^{-2}$		$3,84 \cdot 10^{-2}$	$4,80 \cdot 10^{-2}$
45	964		65,2	0,94		4,52	30,5	29,1	$8,25 \cdot 10^{-2}$		$4,27 \cdot 10^{-2}$	$4,36 \cdot 10^{-2}$
46	964		58,9	1,03		3,16	35,1	34,2	$9,00 \cdot 10^{-2}$		$2,99 \cdot 10^{-2}$	$5,12 \cdot 10^{-2}$
47	964	6	52,3	0,69		3,16	33,6	32,6	$6,00 \cdot 10^{-2}$		$2,99 \cdot 10^{-2}$	$4,89 \cdot 10^{-2}$
48	964		43,4	0,51		1,81	33,3	32,7	$4,50 \cdot 10^{-2}$		$1,71 \cdot 10^{-2}$	$4,90 \cdot 10^{-2}$
49	964		37,9	0,60		1,36	31,7	31,3	$5,25 \cdot 10^{-2}$		$1,28 \cdot 10^{-2}$	$4,69 \cdot 10^{-2}$
50	987		74,7	1,37		2,71	78,3	77,5	$1,23 \cdot 10^{-1}$		$2,62 \cdot 10^{-2}$	$1,19 \cdot 10^{-1}$
51	997		85,3	1,54		2,26	85,8	85,1	$1,39 \cdot 10^{-1}$		$2,21 \cdot 10^{-2}$	$1,32 \cdot 10^{-1}$
52	998		71,8	0,94		2,26	87,7	87,0	$8,53 \cdot 10^{-2}$		$2,21 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-1}$
53	1031	ciecz	$1,34 \cdot 10^2$	2,14		5,42	$2,36 \cdot 10^2$	$2,35 \cdot 10^2$	$2,00 \cdot 10^{-1}$		$5,47 \cdot 10^{-2}$	$3,76 \cdot 10^{-1}$
54	1063		$1,90 \cdot 10^2$	3,17		5,88	$5,66 \cdot 10^2$	$5,64 \cdot 10^2$	$3,06 \cdot 10^{-1}$		$6,12 \cdot 10^{-2}$	$9,31 \cdot 10^{-1}$
55	1064		87,9	0,94		2,26	$5,78 \cdot 10^2$	$5,78 \cdot 10^2$	$9,10 \cdot 10^{-2}$		$2,35 \cdot 10^{-2}$	$9,55 \cdot 10^{-1}$

Tabela 25
Układ CsCl-NdCl₃, pomiar 2, $x(\text{NdCl}_3) = 0,20$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Układ CsCl-NdCl₃, pomiar 2, $x(\text{NdCl}_3) = 0,20$; energia elektronów jonizujących 60 eV

[illegible]

Układ CsCl-NdCl₃, pomiar 3, $x(\text{NdCl}_3) = 0,20$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	Obszar fazowy	I/jednostki umowne						p/Pa			
			Cs ⁺	CsCl ⁺	Cs ₂ Cl ⁺	CsNdCl ₃ ⁺	NdCl ₂ ⁺	NdCl ₂ ⁺ , NdCl ₃	CsCl(g)	Cs ₂ Cl ₂ (g)	CsNdCl ₄ (g)	NdCl ₃ (g)
1	767	1	91,9	1,00	9,91				2,73·10 ⁻²	3,83·10 ⁻³		
2	728		21,0		1,71					6,26·10 ⁻⁴		
3	746		44,0	2,06	4,55				5,45·10 ⁻²	1,71·10 ⁻³		
4	764		89,1	3,86	8,87				1,05·10 ⁻¹	3,42·10 ⁻³		
5	784		1,81·10 ²	10,0	22,9				2,79·10 ⁻¹	9,03·10 ⁻³		
6	803		3,41·10 ²	19,0	47,1				5,43·10 ⁻¹	1,91·10 ⁻²		
7	822		6,03·10 ²	38,6	94,4	0,90			1,13	3,91·10 ⁻²	2,85·10 ⁻³	
8	839		9,86·10 ²	62,6	1,63·10 ²	1,36			1,86	6,88·10 ⁻²	4,36·10 ⁻³	
9	857		1,55·10 ³	1,11·10 ²	2,90·10 ²	2,71			3,36	1,25·10 ⁻¹	8,91·10 ⁻³	
10	875	2	2,29·10 ³	1,70·10 ²	4,37·10 ²	2,26			5,27	1,93·10 ⁻¹	7,58·10 ⁻³	
11	891		3,03·10 ³	2,29·10 ²	5,73·10 ²	1,36			7,24	2,57·10 ⁻¹	4,63·10 ⁻³	
12	909		3,81·10 ³	2,49·10 ²	4,49·10 ²	1,36			8,05	2,05·10 ⁻¹	4,72·10 ⁻³	
13	909	Cs ₃ NdCl ₆ (s)	5,40·10 ²	62,1	24,6	2,26			2,01	1,13·10 ⁻²	7,88·10 ⁻³	
14	909	3	3,60·10 ²	26,0	3,87	7,23			8,38·10 ⁻¹	1,77·10 ⁻³	2,52·10 ⁻²	
15	909		3,37·10 ²	25,5	3,98	8,14			8,22·10 ⁻¹	1,82·10 ⁻³	2,83·10 ⁻²	
16	892		1,97·10 ²	15,9	1,93	3,62			5,05·10 ⁻¹	8,70·10 ⁻⁴	1,24·10 ⁻²	
17	876		1,26·10 ²	8,66	0,68				2,69·10 ⁻¹	3,01·10 ⁻⁴		
18	860		70,4	4,29	0,46	1,81			1,31·10 ⁻¹	1,97·10 ⁻⁴	5,96·10 ⁻³	
19	840		35,3	1,46	0,34	0,90			4,35·10 ⁻²	1,45·10 ⁻⁴	2,91·10 ⁻³	
20	907		3,49·10 ²	20,8	3,87	7,23			6,71·10 ⁻¹	1,77·10 ⁻³	2,52·10 ⁻²	
21	926		5,92·10 ²	41,1	7,40	11,3	4,66		1,35	3,45·10 ⁻³	4,01·10 ⁻²	
22	943		9,48·10 ²	71,1	14,7	17,6	8,39		2,38	6,97·10 ⁻³	6,37·10 ⁻²	
23	959		1,43·10 ³	1,15·10 ²	25,6	24,9	13,7		3,91	1,24·10 ⁻²	9,14·10 ⁻²	
24	976		2,12·10 ³	1,73·10 ²	46,4	35,3	16,2		6,00	2,28·10 ⁻²	1,32·10 ⁻¹	
25	992		3,38·10 ³	2,62·10 ²	71,7	69,2	41,7		9,24	3,58·10 ⁻²	2,63·10 ⁻¹	
26	1007	ciecz	5,77·10 ³	3,11·10 ²	65,9	1,63·10 ²	1,59·10 ²	1,10·10 ²	11,1	3,34·10 ⁻²	6,28·10 ⁻¹	6,72·10 ⁻²
27	958		1,09·10 ³	63,4	8,65	42,9	47,6	34,7	2,16	4,18·10 ⁻³	1,58·10 ⁻¹	2,02·10 ⁻²
28	923		4,02·10 ²	20,8	2,39	17,2	15,9	10,7	6,83·10 ⁻¹	1,11·10 ⁻³	6,08·10 ⁻²	6,01·10 ⁻³

$k/\sigma(\text{CsCl}) = (7,56 \pm 0,81) \cdot 10^{-7} \text{ Pa K}^{-1}$

Układ CsCl-NdCl₃, pomiar 4, $x(\text{NdCl}_3) = 0,20$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	<i>T</i> /K	Obszar fazowy	<i>I</i> /jednostki umowne					<i>p</i> /Pa		
			Cs ⁺	CsCl ⁺	Cs ₂ Cl ⁺	CsNdCl ₃ ⁺	NdCl ₂ ⁺	CsCl(g)	Cs ₂ Cl ₂ (g)	CsNdCl ₄ (g)
1	753	1	74,7	1,97	8,08			7,14·10 ⁻²	4,15·10 ⁻³	
2	754		78,7	2,57	8,08			9,32·10 ⁻²	4,16·10 ⁻³	
3	772		1,45·10 ²	5,14	16,0			1,91·10 ⁻¹	8,44·10 ⁻³	
4	792		2,78·10 ²	10,4	34,8			3,95·10 ⁻¹	1,88·10 ⁻²	
5	811		5,00·10 ²	19,0	68,9			7,42·10 ⁻¹	3,81·10 ⁻²	
6	829		8,51·10 ²	29,1	1,30·10 ²			1,16	7,33·10 ⁻²	
7	846		1,36·10 ³	48,8	2,13·10 ²			1,99	1,23·10 ⁻¹	
8	864	2	2,05·10 ³	77,1	3,24·10 ²	1,81		3,20	1,91·10 ⁻¹	8,11·10 ⁻³
9	880		2,79·10 ³	1,03·10 ²	4,10·10 ²	2,26		4,35	2,46·10 ⁻¹	1,03·10 ⁻²
10	902		3,95·10 ³	1,43·10 ²	5,09·10 ²	2,26		6,21	3,13·10 ⁻¹	1,06·10 ⁻²
11	918		4,87·10 ³	1,79·10 ²	5,56·10 ²	0,90		7,90	3,48·10 ⁻¹	4,30·10 ⁻³
12	935	Cs ₃ NdCl ₆ (s)	8,76·10 ²	28,0	11,0	12,7		1,26	7,04·10 ⁻³	6,14·10 ⁻²
13	936	3	8,45·10 ²	23,7	10,2	16,3		1,06	6,54·10 ⁻³	7,91·10 ⁻²
14	936		8,51·10 ²	23,7	10,6	14,5		1,07	6,76·10 ⁻³	7,03·10 ⁻²
15	919		5,23·10 ²	14,2	6,03	10,4	3,11	6,29·10 ⁻¹	3,78·10 ⁻³	4,96·10 ⁻²
16	903		3,28·10 ²	9,00	2,84	7,68	1,68	3,91·10 ⁻¹	1,75·10 ⁻³	3,60·10 ⁻²
17	885		1,95·10 ²	5,06	1,25	3,16		2,15·10 ⁻¹	7,56·10 ⁻⁴	1,45·10 ⁻²
18	867		1,10·10 ²	3,60		1,81		1,50·10 ⁻¹		8,13·10 ⁻³
19	900		3,17·10 ²	10,5	2,84	6,33	2,80	4,56·10 ⁻¹	1,74·10 ⁻³	2,95·10 ⁻²
20	933		8,22·10 ²	23,1	8,42	14,9	4,35	1,04	5,36·10 ⁻³	7,22·10 ⁻²
21	953		1,36·10 ³	36,0	19,2	24,0	9,95	1,65	1,25·10 ⁻²	1,18·10 ⁻¹
22	969		2,07·10 ³	60,0	31,1	35,7	16,5	2,79	2,05·10 ⁻²	1,80·10 ⁻¹
23	986		3,03·10 ³	85,7	49,8	52,0	23,3	4,06	3,35·10 ⁻²	2,66·10 ⁻¹
24	936		9,08·10 ²	21,6	10,6	19,4	8,71	9,72·10 ⁻¹	6,76·10 ⁻³	9,45·10 ⁻²

$k/\sigma(\text{CsCl}) = (1,02 \pm 0,12) \cdot 10^{-6} \text{ Pa K}^{-1}$

Tabela 28

Układ CsCl-NdCl₃, pomiar 5, $x(\text{NdCl}_3) = 0,30$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	Obszar fazowy	I/jednostki umowne										p/Pa				K_p°
			Cs ⁺	CsCl ⁺	Cs ₂ Cl ⁺	CsNdCl ₃ ⁺	NdCl ₂ ⁺	Nd ⁺	NdCl ⁺	NdCl ₃ ⁺	NdCl ₂ ⁺ , NdCl ₃		CsCl(g)	Cs ₂ Cl ₂ (g)	CsNdCl ₄ (g)	NdCl ₃ (g)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		13	14	15	16	17
1	841	3	45,4														
2	872		$1,60 \cdot 10^2$														
3	900		$3,78 \cdot 10^2$	2,57									$1,85 \cdot 10^{-1}$				
4	923		$7,04 \cdot 10^2$	9,00	4,55	7,23	2,18						$6,65 \cdot 10^{-1}$	$4,77 \cdot 10^{-3}$	$5,77 \cdot 10^{-2}$		
5	940		$1,17 \cdot 10^3$	15,4	9,67	9,49	6,71						1,16	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$7,71 \cdot 10^{-2}$	$4,98 \cdot 10^{-3}$	
6	942		$1,25 \cdot 10^3$	16,7	11,0	9,94	5,93				3,86		1,26	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$8,10 \cdot 10^{-2}$		
7	942		$1,25 \cdot 10^3$	18,5	10,6	10,8	6,87						1,40	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$8,83 \cdot 10^{-2}$		
8	942	ciecz	$1,26 \cdot 10^3$	18,0	11,6	11,8	7,18						1,36	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$9,57 \cdot 10^{-2}$		
9	942		$1,26 \cdot 10^3$	17,7		13,1	7,80						1,34		$1,07 \cdot 10^{-1}$		
10	942		$1,32 \cdot 10^3$	18,8	9,90	15,4	9,99				5,38		1,42	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$1,25 \cdot 10^{-1}$	$6,94 \cdot 10^{-3}$	
11	942		$1,26 \cdot 10^3$	18,0	10,6	16,7	8,74						1,36	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$1,36 \cdot 10^{-1}$		
12	941		$1,16 \cdot 10^3$	16,5	7,28	22,1	13,7				7,09		1,24	$7,79 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-1}$	$9,15 \cdot 10^{-3}$	
13	941		$1,14 \cdot 10^3$	16,2	5,35	25,8	17,5				9,75		1,22	$5,72 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^{-1}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	
14	941		$1,03 \cdot 10^3$	15,2	4,21	22,1	16,2				9,58		1,14	$4,50 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-1}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$	
15	941		$8,62 \cdot 10^2$	12,6	2,84	18,5	16,2				10,7		$9,49 \cdot 10^{-1}$	$3,04 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-1}$	$1,38 \cdot 10^{-2}$	
16	941		$8,05 \cdot 10^2$	11,3	2,28	19,9	18,7				12,8		$8,52 \cdot 10^{-1}$	$2,43 \cdot 10^{-3}$	$1,62 \cdot 10^{-1}$	$1,65 \cdot 10^{-2}$	
17	940		$7,70 \cdot 10^2$	10,5	1,93	21,2	18,7				12,4		$7,94 \cdot 10^{-1}$	$2,07 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-1}$	$1,59 \cdot 10^{-2}$	
18	940,5		$7,13 \cdot 10^2$	10,8	1,71	21,2	20,6				14,2		$8,13 \cdot 10^{-1}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-1}$	$1,83 \cdot 10^{-2}$	
19	940		$6,15 \cdot 10^2$	9,51	1,48	19,4	20,0				14,1		$7,16 \cdot 10^{-1}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-1}$	$1,82 \cdot 10^{-2}$	
20	940		$6,21 \cdot 10^2$	7,71	1,02	19,4	22,5				16,6		$5,81 \cdot 10^{-1}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-1}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$	
21	939		$5,40 \cdot 10^2$	7,97	0,91	15,4	25,6				21,0		$6,00 \cdot 10^{-1}$	$9,71 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-1}$	$2,70 \cdot 10^{-2}$	
22	939		$4,91 \cdot 10^2$	4,88	0,57	19,0	26,5				20,8		$3,68 \cdot 10^{-1}$	$6,07 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-1}$	$2,68 \cdot 10^{-2}$	
23	940		$4,43 \cdot 10^2$	5,66		18,1	26,2				20,8		$4,26 \cdot 10^{-1}$		$1,47 \cdot 10^{-1}$	$2,68 \cdot 10^{-2}$	
24	956		$5,75 \cdot 10^2$	7,20		20,8	37,5				31,2		$5,51 \cdot 10^{-1}$		$1,72 \cdot 10^{-1}$	$4,09 \cdot 10^{-2}$	
25	957		$5,11 \cdot 10^2$	5,14		19,9	35,6				29,6		$3,94 \cdot 10^{-1}$		$1,64 \cdot 10^{-1}$	$3,88 \cdot 10^{-2}$	
26	956		$4,66 \cdot 10^2$	6,17		19,4	37,5				31,6		$4,73 \cdot 10^{-1}$		$1,61 \cdot 10^{-1}$	$4,15 \cdot 10^{-2}$	

c. d. Tabeli 28

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
27	973	ciecz	$6,61 \cdot 10^2$	7,97		24,0	66,5				59,3	$6,21 \cdot 10^{-1}$		$2,02 \cdot 10^{-1}$	$7,91 \cdot 10^{-2}$	
28	973		$5,80 \cdot 10^2$	6,68		24,4	59,9				52,6	$5,21 \cdot 10^{-1}$		$2,05 \cdot 10^{-1}$	$7,02 \cdot 10^{-2}$	
29	973		$5,17 \cdot 10^2$	6,00		22,1	60,9				54,2	$4,67 \cdot 10^{-1}$		$1,86 \cdot 10^{-1}$	$7,23 \cdot 10^{-2}$	
30	989		$6,84 \cdot 10^2$	7,88		28,9	97,4				88,7	$6,25 \cdot 10^{-1}$		$2,47 \cdot 10^{-1}$	$1,20 \cdot 10^{-1}$	
31	989		$5,34 \cdot 10^2$	6,86		22,6	92,7	28,7	27,6	2,9	85,9	$5,43 \cdot 10^{-1}$		$1,93 \cdot 10^{-1}$	$1,16 \cdot 10^{-1}$	
32	990		$4,37 \cdot 10^2$	5,31		18,5	91,8	27,3	18,7	3,7	86,2	$4,21 \cdot 10^{-1}$		$1,59 \cdot 10^{-1}$	$1,17 \cdot 10^{-1}$	
33	990		$3,19 \cdot 10^2$	3,26		14,0	90,8	23,3	20,0	2,6	86,6	$2,58 \cdot 10^{-1}$		$1,20 \cdot 10^{-1}$	$1,18 \cdot 10^{-1}$	
34	988		$2,69 \cdot 10^2$	3,43		12,7	88,0	20,7	17,0	3,3	84,2	$2,71 \cdot 10^{-1}$		$1,08 \cdot 10^{-1}$	$1,14 \cdot 10^{-1}$	
35	988		$1,98 \cdot 10^2$	2,40		9,04	72,1	19,3	14,3		69,4	$1,90 \cdot 10^{-1}$		$7,72 \cdot 10^{-2}$	$9,39 \cdot 10^{-2}$	
36	987	5	$1,88 \cdot 10^2$	2,40		9,04	77,7	18,4	14,3		75,0	$1,90 \cdot 10^{-1}$		$7,71 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-1}$	$4,1 \cdot 10^{-1}$
37	986		$1,48 \cdot 10^2$	1,89		6,78	77,7	17,8	14,3		75,7	$1,49 \cdot 10^{-1}$		$5,78 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-1}$	$3,9 \cdot 10^{-1}$
38	1010		$2,69 \cdot 10^2$	2,49		9,94	$1,55 \cdot 10^2$	38,0	26,0	3,7	$1,52 \cdot 10^2$	$2,01 \cdot 10^{-1}$		$8,68 \cdot 10^{-2}$	$2,11 \cdot 10^{-1}$	$4,3 \cdot 10^{-1}$
39	1011		$2,43 \cdot 10^2$	2,74		10,4	$1,61 \cdot 10^2$	38,0	27,3	4,0	$1,58 \cdot 10^2$	$2,22 \cdot 10^{-1}$		$9,08 \cdot 10^{-2}$	$2,19 \cdot 10^{-1}$	$4,1 \cdot 10^{-1}$
40	1010		$1,93 \cdot 10^2$	3,00		9,04	$1,61 \cdot 10^2$				$1,58 \cdot 10^2$	$2,43 \cdot 10^{-1}$		$7,89 \cdot 10^{-2}$	$2,19 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$
41	1009		$1,24 \cdot 10^2$	1,71		4,52			$1,38 \cdot 10^2$			$1,38 \cdot 10^{-1}$		$3,94 \cdot 10^{-2}$		$2,8 \cdot 10^{-1}$
42	1033	ciecz	$2,10 \cdot 10^2$	2,14		7,68	$3,00 \cdot 10^2$	68,7	45,7	8,42	$2,97 \cdot 10^2$	$1,77 \cdot 10^{-1}$		$6,86 \cdot 10^{-2}$	$4,21 \cdot 10^{-1}$	
43	1033		$1,79 \cdot 10^2$	2,31		6,78	$3,09 \cdot 10^2$				$3,07 \cdot 10^2$	$1,91 \cdot 10^{-1}$		$6,05 \cdot 10^{-2}$	$4,35 \cdot 10^{-1}$	
44	1032		$1,47 \cdot 10^2$	2,31		5,42	$3,12 \cdot 10^2$				$3,10 \cdot 10^2$	$1,91 \cdot 10^{-1}$		$4,84 \cdot 10^{-2}$	$4,39 \cdot 10^{-1}$	
45	1032		$1,16 \cdot 10^2$	1,29		4,07	$3,21 \cdot 10^2$				$3,20 \cdot 10^2$	$1,06 \cdot 10^{-1}$		$3,63 \cdot 10^{-2}$	$4,53 \cdot 10^{-1}$	
46	1032		94,8				$3,00 \cdot 10^2$				$3,00 \cdot 10^2$				$4,24 \cdot 10^{-1}$	
47	1031		77,6				$2,96 \cdot 10^2$				$2,97 \cdot 10^2$				$4,19 \cdot 10^{-1}$	
48	1054		$1,57 \cdot 10^2$	1,46		3,16	$5,87 \cdot 10^2$	$1,23 \cdot 10^2$	81,2	12,8	$5,86 \cdot 10^2$	$1,23 \cdot 10^{-1}$		$2,88 \cdot 10^{-2}$	$8,47 \cdot 10^{-1}$	
49	1056		$1,41 \cdot 10^2$				$6,05 \cdot 10^2$				$6,06 \cdot 10^2$				$8,76 \cdot 10^{-1}$	
50	1055	koniec próbki	$1,03 \cdot 10^2$				$5,74 \cdot 10^2$				$5,74 \cdot 10^2$				$8,31 \cdot 10^{-1}$	
51	1055		79,9				$5,59 \cdot 10^2$				$5,59 \cdot 10^2$				$8,08 \cdot 10^{-1}$	
52	1055		48,3				$5,40 \cdot 10^2$				$5,40 \cdot 10^2$				$7,81 \cdot 10^{-1}$	
53	1054		26,4				$5,15 \cdot 10^2$				$5,15 \cdot 10^2$				$7,44 \cdot 10^{-1}$	
54	1054		22,4				$5,09 \cdot 10^2$				$5,09 \cdot 10^2$				$7,35 \cdot 10^{-1}$	
55	1076		26,1				$4,11 \cdot 10^2$	75,3			$4,11 \cdot 10^2$				$6,06 \cdot 10^{-1}$	
56	1077		22,6				$1,69 \cdot 10^2$	45,3	26,2		$1,69 \cdot 10^2$				$2,49 \cdot 10^{-1}$	

c. d. Tabeli 28

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
57	1077	koniec próbki					$1,60 \cdot 10^2$				$1,60 \cdot 10^2$				$2,36 \cdot 10^{-1}$	
58	1077						$1,11 \cdot 10^2$				$1,11 \cdot 10^2$				$1,63 \cdot 10^{-1}$	
59	1077						74,0				74,0				$1,09 \cdot 10^{-1}$	
60	1077						49,6				49,6				$7,33 \cdot 10^{-2}$	
$k/\sigma(\text{CsCl}) = 1,70 \cdot 10^{-6} \text{ Pa K}^{-1}$																

Układ CsCl-NdCl₃, pomiar 6, $x(\text{NdCl}_3) = 0,30$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	Obszar fazowy	I/jednostki umowne						p/Pa			
			Cs ⁺	CsCl ⁺	Cs ₂ Cl ⁺	CsNdCl ₃ ⁺	NdCl ₂ ⁺	NdCl ₂ ⁺ , NdCl ₃	CsCl(g)	Cs ₂ Cl ₂ (g)	CsNdCl ₄ (g)	NdCl ₃ (g)
1	834	3	41,1	2,23		1,81			1,04·10 ⁻¹		9,11·10 ⁻³	
2	808		15,3	1,03					4,65·10 ⁻²			
3	833		36,5	1,80		1,81			8,39·10 ⁻²		9,09·10 ⁻³	
4	851		66,7	2,91		3,62	0,62		1,39·10 ⁻¹		1,86·10 ⁻²	
5	869		1,20·10 ²	5,31	0,80	4,07	2,80	1,58	2,59·10 ⁻¹	5,50·10 ⁻⁴	2,14·10 ⁻²	1,31·10 ⁻³
6	888		1,96·10 ²	10,1	1,25	5,88	2,49		5,03·10 ⁻¹	8,82·10 ⁻⁴	3,15·10 ⁻²	
7	903		2,94·10 ²	14,7	2,39	6,78	2,49		7,40·10 ⁻¹	1,71·10 ⁻³	3,70·10 ⁻²	
8	920		4,66·10 ²	27,3	4,55	10,4	4,66		1,40	3,32·10 ⁻³	5,78·10 ⁻²	
9	937		7,53·10 ²	41,1	8,65	14,0	7,77		2,16	6,43·10 ⁻³	7,93·10 ⁻²	
10	954		1,18·10 ³	60,0	16,6	20,8	11,2		3,20	1,26·10 ⁻²	1,20·10 ⁻¹	
11	970		1,73·10 ³	84,8	27,6	28,5	17,7	9,18	4,60	2,13·10 ⁻²	1,67·10 ⁻¹	8,53·10 ⁻³
12	920		4,28·10 ²	18,8	14,0	7,68	3,42		9,66·10 ⁻¹	1,02·10 ⁻²	4,27·10 ⁻²	
13	869		82,8	3,17	0,57	2,26	0,93		1,54·10 ⁻¹	3,93·10 ⁻⁴	1,19·10 ⁻²	
14	841		30,2	1,29	0,34				6,05·10 ⁻²	2,28·10 ⁻⁴		
15	890		1,65·10 ²	4,37	1,59	1,81	0,93		2,18·10 ⁻¹	1,13·10 ⁻³	9,72·10 ⁻³	
16	944		8,74·10 ²	30,1	10,4	12,7	7,77	3,98	1,59	7,76·10 ⁻³	7,22·10 ⁻²	3,60·10 ⁻³
17	985	ciecz	2,80·10 ³	98,6	40,6	71,9	53,8	32,2	5,44	3,18·10 ⁻²	4,28·10 ⁻¹	3,04·10 ⁻²
18	1001		3,25·10 ³	1,18·10 ²	38,6	88,1	93,3	66,8	6,63	3,06·10 ⁻²	5,33·10 ⁻¹	6,41·10 ⁻²
19	1017		3,46·10 ³	1,11·10 ²	24,9	1,33·10 ²	2,05·10 ²	1,65·10 ²	6,29	2,01·10 ⁻²	8,17·10 ⁻¹	1,61·10 ⁻¹
20	1031		3,60·10 ³	1,01·10 ²	18,8	1,60·10 ²	3,45·10 ²	2,97·10 ²	5,84	1,54·10 ⁻²	9,97·10 ⁻¹	2,94·10 ⁻¹
21	1048		3,56·10 ³	87,4	17,7	1,60·10 ²	4,91·10 ²	4,43·10 ²	5,13	1,48·10 ⁻²	1,01	4,45·10 ⁻¹
22	1055		3,11·10 ³	73,7	13,7	1,44·10 ²	5,91·10 ²	5,48·10 ²	4,35	1,14·10 ⁻²	9,16·10 ⁻¹	5,53·10 ⁻¹

$k/\sigma(\text{CsCl}) = (1,19 \pm 0,13) \cdot 10^{-6} \text{ Pa K}^{-1}$

Tabela 30

Układ CsCl-NdCl₃, pomiar 7, $x(\text{NdCl}_3) = 0,60$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	Obszar fazowy	I/jednostki umowne					p/Pa		
			Cs	CsCl ⁺	CsNdCl ₃ ⁺	NdCl ₂ ⁺	NdCl ₂ ⁺ , NdCl ₃	CsCl(g)	CsNdCl ₄ (g)	NdCl ₃ (g)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	736	4	2,70							
2	772		11,9							
3	807		28,4							
4	813		33,9							
5	837		60,9							
6	862		1,08		4,97				1,35·10 ⁻²	
7	867		152		6,33	6,53	4,63		1,73·10 ⁻²	2,01·10 ⁻³
8	868		157		6,78	6,22	4,18		1,85·10 ⁻²	1,81·10 ⁻³
9	883		233	1,11	10,8	13,1	9,80	2,87·10 ⁻²	3,02·10 ⁻²	4,32·10 ⁻³
10	900		339	3,60	15,8	23,6	18,9	9,46·10 ⁻²	4,49·10 ⁻²	8,49·10 ⁻³
11	901		321	3,60	13,1	21,5	17,5	9,47·10 ⁻²	3,72·10 ⁻²	7,89·10 ⁻³
12	917	ciecz	431	5,40	18,1	30,2	24,7	1,44·10 ⁻¹	5,22·10 ⁻²	1,13·10 ⁻²
13	920		448	5,14	19,4	28,6	22,8	1,38·10 ⁻¹	5,63·10 ⁻²	1,05·10 ⁻²
14	920		385	4,11	17,2	28,9	23,8	1,10·10 ⁻¹	4,97·10 ⁻²	1,09·10 ⁻²
15	919		357	4,03	18,5	30,8	25,2	1,08·10 ⁻¹	5,36·10 ⁻²	1,16·10 ⁻²
16	919		333	3,69	15,4	29,8	25,2	9,89·10 ⁻²	4,45·10 ⁻²	1,16·10 ⁻²
17	919		307	3,60	13,6	29,2	25,2	9,66·10 ⁻²	3,93·10 ⁻²	1,16·10 ⁻²
18	919		312	3,26	13,6	31,1	27,0	8,73·10 ⁻²	3,92·10 ⁻²	1,24·10 ⁻²
19	919		262	3,09	13,1	29,2	25,3	8,27·10 ⁻²	3,79·10 ⁻²	1,16·10 ⁻²
20	934		391	4,46	17,6	46,6	41,3	1,21·10 ⁻¹	5,18·10 ⁻²	1,93·10 ⁻²
21	935		380	4,37	18,1	52,2	46,8	1,19·10 ⁻¹	5,32·10 ⁻²	2,19·10 ⁻²
22	935		358	4,54	16,3	47,6	42,7	1,24·10 ⁻¹	4,79·10 ⁻²	1,99·10 ⁻²
23	935		334	3,69	14,9	51,3	46,8	1,01·10 ⁻¹	4,39·10 ⁻²	2,19·10 ⁻²
24	951	6	471	5,91	22,6	78,3	71,6	1,64·10 ⁻¹	6,77·10 ⁻²	3,40·10 ⁻²
25	952		457	5,74	20,8	83,9	77,7	1,60·10 ⁻¹	6,24·10 ⁻²	3,70·10 ⁻²
26	952		402	5,14	16,7	83,9	78,9	1,43·10 ⁻¹	5,02·10 ⁻²	3,75·10 ⁻²
27	967		537	6,26	22,1	127	120	1,76·10 ⁻¹	6,74·10 ⁻²	5,80·10 ⁻²
28	968		474	5,83	21,7	125	118	1,65·10 ⁻¹	6,61·10 ⁻²	5,73·10 ⁻²

[illegible]

$$k/\sigma(\text{NdCl}_3) = (3,53 \pm 0,37) \cdot 10^{-7}$$

Układ CsCl-NdCl₃, pomiar 8, $x(\text{NdCl}_3) = 0,80$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	Obszar fazowy	I/jednostki umowne								p/Pa		
			Cs ⁺	CsCl ⁺	CsNdCl ₃ ⁺	NdCl ₂ ⁺	Nd ⁺	NdCl ⁺	NdCl ₃ ⁺	NdCl ₂ ⁺ , NdCl ₃	CsCl(g)	CsNdCl ₄ (g)	NdCl ₃ (g)
1	820	5	1,32										
2	846		3,97										
3	874		12,2										
4	902	6	29,0										
5	925		45,7			6,22							
6	952		76,4		3,62	22,7				21,6		3,14·10 ⁻²	2,98·10 ⁻²
7	978		1,57·10 ²	2,23	8,14	56,9				54,5	1,84·10 ⁻¹	7,27·10 ⁻²	7,71·10 ⁻²
8	1003		2,95·10 ²	3,69	13,1	1,19·10 ²				1,15·10 ²	3,13·10 ⁻¹	1,20·10 ⁻¹	1,68·10 ⁻¹
9	1028	ciecz	5,29·10 ²	7,20	24,4	2,61·10 ²				2,54·10 ²	6,26·10 ⁻¹	2,29·10 ⁻¹	3,78·10 ⁻¹
10	1029		4,37·10 ²	5,14	19,0	2,83·10 ²	60,7	46,0	4,39	2,77·10 ²	4,47·10 ⁻¹	1,78·10 ⁻¹	4,13·10 ⁻¹
11	1028		3,51·10 ²	3,60	15,8	2,80·10 ²		30,6		2,75·10 ²	3,13·10 ⁻¹	1,48·10 ⁻¹	4,10·10 ⁻¹
12	1051		4,63·10 ²	7,07	19,9	5,22·10 ²	1,03·10 ²	75,5	17,6	5,16·10 ²	6,29·10 ⁻¹	1,91·10 ⁻¹	7,86·10 ⁻¹
13	1051		3,30·10 ²	5,40	15,4	5,10·10 ²	1,04·10 ²	72,2		5,05·10 ²	4,80·10 ⁻¹	1,47·10 ⁻¹	7,69·10 ⁻¹
14	1051	koniec próbki	2,47·10 ²	3,26	9,49	5,07·10 ²	97,3	65,7	17,2	5,04·10 ²	2,89·10 ⁻¹	9,11·10 ⁻²	7,67·10 ⁻¹
15	1050		2,09·10 ²	3,94	4,97	4,63·10 ²	96,0	64,1	15,0	4,62·10 ²	3,50·10 ⁻¹	4,77·10 ⁻²	7,02·10 ⁻¹
16	1051		1,59·10 ²	2,66	7,23	4,45·10 ²	91,3	64,1	14,6	4,42·10 ²	2,36·10 ⁻¹	6,94·10 ⁻²	6,73·10 ⁻¹
17	1050		1,34·10 ²	2,23	4,52	4,54·10 ²	94,0	57,6	15,4	4,53·10 ²	1,98·10 ⁻¹	4,33·10 ⁻²	6,88·10 ⁻¹
18	1050		44,8			2,27·10 ²				2,27·10 ²			3,45·10 ⁻¹

$k/\sigma(\text{CeCl}_3) = (1,02 \pm 0,25) \cdot 10^{-6} \text{ Pa K}^{-1}$

Układ CsCl-NdCl₃, pomiar 9, $x(\text{NdCl}_3) = 0,80$; energia elektronów jonizujących 60 eV

[illegible]

Układ CsCl-DyCl₃, pomiar 1, $x(\text{DyCl}_3) = 0,15$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	Obszar fazowy	I/jednostki umowne					p/Pa	
			Cs ⁺	CsCl ⁺	Cs ₂ Cl ⁺	CsDyCl ₃ ⁺	DyCl ₂ ⁺	CsCl(g)	Cs ₂ Cl ₂ (g)
1	754	1	2,25·10 ²	11,6	30,6			1,12·10 ⁻¹	1,04·10 ⁻²
2	776		4,32·10 ²	23,9	59,5			2,38·10 ⁻¹	2,08·10 ⁻²
3	793		6,97·10 ²	37,7	1,01·10 ²			3,83·10 ⁻¹	3,60·10 ⁻²
4	811		1,14·10 ³	61,6	1,70·10 ²			6,41·10 ⁻¹	6,19·10 ⁻²
7	829		1,78·10 ³	89,0	2,82·10 ²			9,47·10 ⁻¹	1,05·10 ⁻¹
6	847	Cs ₃ DyCl ₆ (s)	1,96·10 ²	7,45	1,03	8,20		7,47·10 ⁻²	3,93·10 ⁻⁴
7	846		2,13·10 ²	7,45	0,69	9,50		6,10·10 ⁻²	2,62·10 ⁻⁴
8	846	Cs ₃ DyCl ₆ (s) + Cs ₂ DyCl ₅ (s)	2,13·10 ²	6,16	0,57	9,93		5,57·10 ⁻²	2,18·10 ⁻⁴
9	829		1,28·10 ²	4,11	0,46	7,34		4,87·10 ⁻²	1,71·10 ⁻⁴
10	814		79,5	2,31	0,23	4,32		3,38·10 ⁻²	8,39·10 ⁻⁵
11	793		36,3	1,71		1,73			
12	845		2,04·10 ²	5,14	0,69	8,64		6,09·10 ⁻²	2,61·10 ⁻⁴
13	863		3,63·10 ²	10,5	1,49	16,8	4,16	9,15·10 ⁻²	5,79·10 ⁻⁴
14	881		5,13·10 ²	14,6			8,32		
15	899		Cs ₂ DyCl ₅ (s)	3,11·10 ²	5,65			3,86	
16	899	7,44							
17	898	8,65							
18	916	3	12,1						
19	932		14,4						
20	949		12,6						

$k/\sigma(\text{CsCl})= (6,75 \pm 1,61) \cdot 10^{-7} \text{ Pa K}^{-1}.$

Tabela 34

Układ CsCl-DyCl₃, pomiar 2, $x(\text{DyCl}_3) = 0,85$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	Obszar fazowy	I/jednostki umowne				
			Cs ⁺	CsCl ⁺	Cs ₂ Cl ⁺	CsDyCl ₃ ⁺	DyCl ₂ ⁺
1	888	ciecz	59,4				
2	888		59,4				19,0
3	905		92,2	1,63		5,18	27,6
4	923		$1,44 \cdot 10^2$	2,23		6,91	57,1
5	939		$2,27 \cdot 10^2$	3,25		8,20	93,6
6	956		$3,16 \cdot 10^2$	5,14		13,0	$1,55 \cdot 10^2$
7	973		$3,80 \cdot 10^2$	6,42		12,1	$2,73 \cdot 10^2$
8	988		$4,18 \cdot 10^2$	8,48		13,4	$4,01 \cdot 10^2$
9	1004		$4,18 \cdot 10^2$	9,42		13,8	$6,51 \cdot 10^2$
10	972		$1,40 \cdot 10^2$	4,62	5,15	6,04	$2,68 \cdot 10^2$
11	954		77,8	1,63	2,18		$1,64 \cdot 10^2$

Tabela 35

Układ CsCl-DyCl₃, pomiar 3, $x(\text{DyCl}_3) = 0,85$; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	Obszar fazowy	I/jednostki umowne					
			Cs ⁺	CsCl ⁺	Cs ₂ Cl ⁺	CsDyCl ₃ ⁺	DyCl ₂ ⁺	Dy ₂ Cl ₅ ⁺
1	855	ciecz	49,6				16,3	
2	873		$1,38 \cdot 10^2$			16,4	19,3	
3	890		$2,65 \cdot 10^2$	3,60	3,32	19,9	47,6	
4	907		$4,09 \cdot 10^2$	5,14	9,39	32,8	91,9	
5	924		$6,74 \cdot 10^2$	7,19	25,4	39,3	$1,78 \cdot 10^2$	
6	942		$1,04 \cdot 10^3$	11,8	55,3	57,0	$2,91 \cdot 10^2$	
7	958		$1,37 \cdot 10^3$	12,6	64,3	79,0	$5,26 \cdot 10^2$	24,3
8	975		$1,59 \cdot 10^3$	12,0	85,9	97,2	$8,29 \cdot 10^2$	47,1
9	992		$1,76 \cdot 10^3$	23,1	96,2	89,4	$1,36 \cdot 10^3$	87,1
10	1007		$1,66 \cdot 10^3$	25,7	20,6	93,3	$2,23 \cdot 10^3$	$1,65 \cdot 10^2$
11	1007		$1,04 \cdot 10^3$	13,7	8,93	47,9	$2,25 \cdot 10^3$	$1,84 \cdot 10^2$
12	975		$3,57 \cdot 10^2$	5,65	17,8	15,5	$9,54 \cdot 10^2$	67,9
13	941		$1,23 \cdot 10^2$	2,31	0,57	7,34	$3,39 \cdot 10^2$	19,3

Tabela 36

Czysty CsCl, pomiar 1; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	I/jednostki umowne		
		Cs ⁺	CsCl ⁺	Cs ₂ Cl ⁺
1	749	33,8	0,86	1,71
2	765	60,3	1,20	2,39
3	785	1,22·10 ²	2,57	7,62
4	804	2,31·10 ²	5,23	16,6
5	824	4,20·10 ²	12,5	36,9
6	844	7,53·10 ²	18,3	67,1
7	863	1,15·10 ³	34,1	1,09·10 ²
8	882	1,95·10 ³	49,1	1,75·10 ²

Tabela 37

Czysty CsCl, pomiar 2; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	I/jednostki umowne		
		Cs ⁺	CsCl ⁺	Cs ₂ Cl ⁺
1	736	18,6		1,37
2	764	64,2	1,54	5,35
3	785	1,28·10 ²	3,09	11,9
4	804	2,38·10 ²	6,17	25,9
5	821	4,31·10 ²	9,51	51,9
6	840	7,39·10 ²	19,5	96,7
7	858	1,25·10 ³	37,7	1,74·10 ²
8	875	1,97·10 ³	63,4	2,97·10 ²
9	892	3,06·10 ³	96,8	4,78·10 ²
10	827	4,74·10 ²	13,9	55,3
11	787	1,28·10 ²	3,17	13,8
12	767	64,1	1,29	4,89
13	793	1,63·10 ²	4,20	14,7
14	819	3,72·10 ²	10,8	41,3
15	847	9,14·10 ²	27,8	1,30·10 ²
16	874	1,91·10 ³	65,1	2,97·10 ²
17	892	2,94·10 ³	1,11·10 ²	4,81·10 ²
18	908	4,69·10 ³	1,77·10 ²	7,99·10 ²
19	925	6,86·10 ³	2,91·10 ²	1,30·10 ³
20	942	8,60·10 ³	3,86·10 ²	1,74·10 ³

Tabela 38

Czysty NaCl, pomiar 1; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	I/jednostki umowne		
		Na ⁺	NaCl ⁺	Na ₂ Cl ⁺
1	923	46,2	38,2	25,5
2	941	75,1	59,7	42,8
3	958	1,23·10 ²	97,4	70,7
4	973	1,86·10 ²	1,54·10 ²	1,12·10 ²
5	991	2,72·10 ²	2,39·10 ²	1,64·10 ²
6	999	3,37·10 ²	2,86·10 ²	2,01·10 ²
7	982	2,21·10 ²	1,89·10 ²	1,32·10 ²
8	966	1,43·10 ²	1,24·10 ²	80,2
9	950	89,5	80,1	49,9
10	933	53,5	48,1	26,1
11	915	32,2	32,1	15,3
12	898	19,1	21,5	8,91
13	882	10,6	12,6	4,81
14	864	5,12	7,39	2,67
15	848	3,10	4,09	1,31
16	813	1,22	1,10	0,54

Tabela 39

Czysty NaCl, pomiar 2; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	I/jednostki umowne		
		Na ⁺	NaCl ⁺	Na ₂ Cl ⁺
1	903	2,83·10 ²	1,02·10 ³	2,39·10 ²
2	870	1,03·10 ²	4,02·10 ²	79,0
3	835	30,7	1,21·10 ²	21,6
4	799	8,49	28,8	5,52
5	781	4,75	15,5	2,08
6	762	2,29	7,14	1,25
7	753	1,36	4,02	0,59
8	732	0,42	1,36	
9	778	4,20	11,2	2,26
10	796	8,10	23,8	5,29
11	813	15,3	45,7	9,98
12	831	30,0	87,4	19,8
13	849	55,4	1,91·10 ²	38,6
14	866	90,8	3,12·10 ²	67,1
15	883	1,53·10 ²	5,28·10 ²	1,23·10 ²
16	901	2,62·10 ²	8,69·10 ²	2,17·10 ²
17	920	4,27·10 ²	1,51·10 ³	3,72·10 ²
18	938	6,53·10 ²	2,37·10 ³	6,00·10 ²
19	954	9,72·10 ²	3,32·10 ³	8,97·10 ²
20	969	1,34·10 ³	3,72·10 ³	1,35·10 ³
21	987	2,15·10 ³	4,87·10 ³	1,84·10 ³
22	1000	3,12·10 ³	6,29·10 ³	2,55·10 ³

Tabela 40Czysty CeCl_3 , pomiar 1; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	I/jednostki umowne				
		Ce^+	CeCl^+	CeCl_2^+	CeCl_3^+	Ce_2Cl_5^+
1	996			21,3		
2	1013			38,4		
3	1029			69,5		
4	1045	13,2	14,2	$1,59 \cdot 10^2$	5,27	0,59
5	1060	18,9	21,3	$2,67 \cdot 10^2$	9,59	1,91
6	1037			$1,25 \cdot 10^2$		
7	1015			58,9		
8	991			25,6		
9	951			4,69		
10	966			8,39		
11	981					
12	996			29,0		
13	1012			55,0		
14	1027			92,4		
15	1045	13,2	17,4	$1,59 \cdot 10^2$	6,02	1,18
16	1060					
17	1077	31,7	44,1	$4,91 \cdot 10^2$	1,73	1,77
18	1091	66,2	72,9	$7,38 \cdot 10^2$	2,92	4,41
19	1076	40,8	47,6	$4,78 \cdot 10^2$	1,71	2,35

Tabela 41

Czysty PrCl_3 , pomiary 1-3; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	I/jednostki umowne				
		Pr ⁺	PrCl ⁺	PrCl ₂ ⁺	PrCl ₃ ⁺	Pr ₂ Cl ₅ ⁺
Pomiar 1						
1	972		0,96	10,2		
2	956			4,43		
3	985			15,9		
4	997		3,24	25,4		
5	1010	7,30	6,39	42,1		
6	1023	11,6	9,19	65,5	2,61	
7	1036	17,8	16,1	1,13·10 ²		
8	1050	31,7	23,0	1,76·10 ²	5,23	
9	1061	36,8	29,9	2,34·10 ²	8,56	1,34
10	1068	46,3	37,3	2,87·10 ²	10,2	2,28
11	1078	58,8	51,2	3,59·10 ²	12,8	2,41
12	1081	66,5	53,4	4,03·10 ²	13,7	3,09
13	1089	74,8	61,3	4,42·10 ²	15,7	4,02
14	1098	91,4	70,0	5,20·10 ²	19,8	3,22
15	1106	1,08·10 ²	1,02·10 ²	6,39·10 ²	21,1	2,68
Pomiar 2						
1	973	1,93	18,6			
2	946		7,65			
3	961		12,9			
4	976	3,24	24,1	1,08		
5	989	4,51	40,6			
6	1003	7,97	64,5	2,97		
7	1016	14,2	1,08·10 ²	4,24		
8	1031	21,3	1,80·10 ²	7,03	1,07	
9	1046	35,1	2,90·10 ²	11,0	2,82	
10	1059	52,4	4,25·10 ²	15,1	4,29	
11	1073	74,4	6,03·10 ²	23,3	5,90	
12	1085	99,4	7,97·10 ²	30,4	7,11	
13	1095	1,29·10 ²	1,02·10 ³	42,5	11,1	
14	988		39,5			
15	982		30,4			
16	1001		61,4			
17	1019		1,14·10 ²			
18	1035		1,99·10 ²			
Pomiar 3						
1						
2	955			26,4		
3	969	7,48	4,73	41,2		
4	983	10,3	7,75	77,8		
5	996	20,8	10,1	1,23·10 ²	5,14	
6	1026	58,2	47,7	3,64·10 ²	11,3	2,95
7	1039	92,3	73,1	5,54·10 ²	17,8	4,02
8	1054	1,46·10 ²	1,18·10 ²	8,92·10 ²	27,7	6,17
9	1066	1,97·10 ²	1,65·10 ²	1,24·10 ³	41,3	10,5

Tabela 42

Czysty NdCl_3 , pomiar 1; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	I/jednostki umowne				
		Nd^+	NdCl^+	NdCl_2^+	NdCl_3^+	Nd_2Cl_5^+
1	944			1,02		
2	954			1,31		
3	963			1,93		
4	972			2,91		
5	981			3,77		
6	989			4,92		
7	998			7,15		
8	1007	1,38	0,41	9,56		
9	1014	1,40	0,62	12,1	0,64	
10	1022	2,64	1,71	12,2	0,73	
11	1030	4,22	2,10	16,8	0,76	
12	1040	4,48	2,58	28,6	1,05	
13	1055	8,77	5,38	41,0	4,04	
14	1075	12,7	8,47	59,9	5,35	0,67

Tabela 43

Czysty DyCl_3 , pomiary 1 i 2; energia elektronów jonizujących 60 eV

Nr pkt.	T/K	I/jednostki umowne				
		Dy ⁺	DyCl ⁺	DyCl ₂ ⁺	DyCl ₃ ⁺	Dy ₂ Cl ₅ ⁺
Pomiar 1						
1	966	65,4	30,0	3,23·10 ²	44,5	20,7
2	930	11,4	9,47	1,02·10 ²	15,4	
3	945	29,5	11,8	1,35·10 ²	20,0	
4	959	33,7	27,1	2,35·10 ²	20,8	15,0
5	973	67,4	41,5	3,99·10 ²	53,9	27,2
6	986	98,1	54,2	5,81·10 ²	61,4	41,8
7	1000	1,69·10 ²	92,9	8,49·10 ²	1,16·10 ²	61,8
8	1014			1,21·10 ³		
Pomiar 2						
1	939			41,7		
2	948	12,5	8,71	60,7	8,48	
3	961	23,0	11,5	98,2	10,9	
4	975	34,1	15,6	1,47·10 ²	16,2	
5	988	44,6	26,4	2,23·10 ²	22,6	11,1
6	1000	68,1	38,9	3,14·10 ²	35,0	16,8
7	1014	99,1	53,0	4,63·10 ²	51,7	22,9
8	1027	1,50·10 ²	83,0	6,61·10 ²	75,2	

Tabela 44

Funkcje termodynamiczne $\text{NaCeCl}_4(\text{g})$ obliczone na podstawie równań termodynamiki statystycznej z parametrów cząsteczkowych wyznaczonych metodą MP2 i przeskalowanych wartości częstości oscylacji wyznaczonych metodą MP2

T/K	$C_p^\circ(T)$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$S^\circ(T)$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$ kJ mol^{-1}	$-\{G^\circ(T)-H^\circ(298,15)\}/T$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
298,15	121,59	443,87	0,00	443,87
300	121,71	444,62	0,22	443,88
400	126,28	480,34	12,65	448,71
500	128,58	508,80	25,41	457,98
600	129,89	532,37	38,34	468,47
700	130,70	552,45	51,37	479,07
800	131,23	569,94	64,47	489,36
900	131,60	585,42	77,61	499,19
1000	131,87	599,30	90,78	508,52
1100	132,06	611,88	103,98	517,35
1200	132,22	623,38	117,20	525,71
1300	132,33	633,97	130,42	533,64
1400	132,43	643,78	143,66	541,16
1500	132,50	652,92	156,91	548,31

Tabela 45

Funkcje termodynamiczne $\text{NaNdCl}_4(\text{g})$ obliczone na podstawie równań termodynamiki statystycznej z parametrów cząsteczkowych wyznaczonych metodą MP2 i przeskalowanych wartości częstości oscylacji wyznaczonych metodą MP2

T/K	$C_p^\circ(T)$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$S^\circ(T)$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$ kJ mol^{-1}	$-\{G^\circ(T)-H^\circ(298,15)\}/T$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
298,15	121,38	442,00	0,00	442,00
300	121,51	442,75	0,22	442,00
400	126,15	478,42	12,64	446,83
500	128,49	506,85	25,38	456,09
600	129,83	530,41	38,30	466,57
700	130,65	550,49	51,33	477,16
800	131,19	567,97	64,42	487,44
900	131,57	583,44	77,56	497,27
1000	131,84	597,32	90,73	506,59
1100	132,04	609,90	103,93	515,42
1200	132,20	621,39	117,14	523,78
1300	132,32	631,98	130,36	531,70
1400	132,42	641,79	143,60	539,21
1500	132,49	650,93	156,85	546,36

Tabela 46

Funkcje termodynamiczne $\text{KCeCl}_4(\text{g})$ obliczone na podstawie równań termodynamiki statystycznej z parametrów cząsteczkowych wyznaczonych metodą MP2 i przeskalowanych wartości częstości oscylacji wyznaczonych metodą MP2

T/K	$C_p^\circ(T)$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$S^\circ(T)$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$ kJ mol^{-1}	$-\{G^\circ(T)-H^\circ(298,15)\}/T$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
298,15	123,29	457,06	0,00	457,06
300	123,40	457,83	0,23	457,07
400	127,30	493,93	12,79	461,96
500	129,26	522,57	25,63	471,32
600	130,37	546,24	38,61	481,89
700	131,06	566,40	51,69	492,56
800	131,51	583,93	64,82	502,90
900	131,82	599,43	77,98	512,79
1000	132,04	613,34	91,18	522,16
1100	132,21	625,93	104,39	531,03
1200	132,34	637,44	117,62	539,42
1300	132,44	648,04	130,86	547,37
1400	132,52	657,85	144,11	554,92
1500	132,58	667,00	157,36	562,09

Tabela 47

Funkcje termodynamiczne $\text{KNdCl}_4(\text{g})$ obliczone na podstawie równań termodynamiki statystycznej z parametrów cząsteczkowych wyznaczonych metodą MP2 i przeskalowanych wartości częstości oscylacji wyznaczonych metodą MP2

T/K	$C_p^\circ(T)$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$S^\circ(T)$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$ kJ mol^{-1}	$-\{G^\circ(T)-H^\circ(298,15)\}/T$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
298,15	123,10	456,22	0,00	456,22
300	123,20	456,98	0,23	456,22
400	127,17	493,04	12,77	461,11
500	129,17	521,66	25,60	470,46
600	130,31	545,32	38,58	481,02
700	131,01	565,46	51,65	491,68
800	131,47	582,99	64,78	502,02
900	131,79	598,49	77,94	511,90
1000	132,02	612,39	91,13	521,26
1100	132,19	624,98	104,34	530,13
1200	132,32	636,49	117,57	538,52
1300	132,42	647,09	130,80	546,47
1400	132,51	656,90	144,05	554,01
1500	132,57	666,05	157,31	561,18

Tabela 48

Funkcje termodynamiczne $\text{CsCeCl}_4(\text{g})$ obliczone na podstawie równań termodynamiki statystycznej z parametrów cząsteczkowych wyznaczonych metodą MP2 i przeskalowanych wartości częstości oscylacji wyznaczonych metodą MP2

T/K	$C_p^\circ(T)$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$S^\circ(T)$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$ kJ mol^{-1}	$-\{G^\circ(T)-H^\circ(298,15)\}/T$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
298,15	124,21	476,90	0,00	476,90
300	124,30	477,67	0,23	476,89
400	127,82	513,97	12,86	481,83
500	129,60	542,70	25,74	491,23
600	130,60	566,43	38,75	501,84
700	131,23	586,62	51,85	512,54
800	131,64	604,17	64,99	522,92
900	131,93	619,69	78,17	532,83
1000	132,13	633,60	91,38	542,22
1100	132,28	646,20	104,60	551,11
1200	132,40	657,72	117,83	559,52
1300	132,49	668,32	131,08	567,49
1400	132,56	678,14	144,33	575,04
1500	132,62	687,29	157,59	582,23

Tabela 49

Funkcje termodynamiczne $\text{CsPrCl}_4(\text{g})$ obliczone na podstawie równań termodynamiki statystycznej z parametrów cząsteczkowych wyznaczonych metodą MP2 i przeskalowanych wartości częstości oscylacji wyznaczonych metodą MP2

T/K	$C_p^\circ(T)$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$S^\circ(T)$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$ kJ mol^{-1}	$-\{G^\circ(T)-H^\circ(298,15)\}/T$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
298,15	124,09	476,37	0,00	476,37
300	124,18	477,14	0,23	476,36
400	127,74	513,41	12,85	481,29
500	129,55	542,13	25,72	490,68
600	130,57	565,84	38,73	501,29
700	131,20	586,03	51,82	511,99
800	131,62	603,57	64,96	522,37
900	131,91	619,09	78,14	532,27
1000	132,12	633,00	91,34	541,66
1100	132,27	645,60	104,56	550,54
1200	132,39	657,12	117,80	558,95
1300	132,48	667,72	131,04	566,91
1400	132,55	677,54	144,30	574,47
1500	132,62	686,68	157,55	581,65

Tabela 50

Funkcje termodynamiczne $\text{CsNdCl}_4(\text{g})$ obliczone na podstawie równań termodynamiki statystycznej z parametrów cząsteczkowych wyznaczonych metodą MP2 i przeskalowanych wartości częstości oscylacji wyznaczonych metodą MP2

T/K	$C_p^\circ(T)$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$S^\circ(T)$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$ kJ mol^{-1}	$-\{G^\circ(T)-H^\circ(298,15)\}/T$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
298,15	123,98	475,58	0,00	475,58
300	124,08	476,35	0,23	475,59
400	127,68	512,60	12,84	480,50
500	129,50	541,31	25,71	489,89
600	130,54	565,02	38,71	500,50
700	131,18	585,19	51,80	511,19
800	131,60	602,74	64,94	521,56
900	131,89	618,26	78,12	531,46
1000	132,11	632,17	91,32	540,85
1100	132,26	644,76	104,54	549,73
1200	132,38	656,28	117,77	558,14
1300	132,47	666,88	131,01	566,10
1400	132,55	676,70	144,27	573,65
1500	132,61	685,85	157,52	580,83

Tabela 51

Funkcje termodynamiczne $\text{CsDyCl}_4(\text{g})$ obliczone na podstawie równań termodynamiki statystycznej z parametrów cząsteczkowych wyznaczonych metodą MP2 i przeskalowanych wartości częstości oscylacji wyznaczonych metodą MP2

T/K	$C_p^\circ(T)$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$S^\circ(T)$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$ kJ mol^{-1}	$-\{G^\circ(T)-H^\circ(298,15)\}/T$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
298,15	123,16	470,69	0,00	470,69
300	123,26	471,45	0,23	470,69
400	127,16	507,51	12,77	475,58
500	129,14	536,12	25,60	484,93
600	130,28	559,78	38,57	495,49
700	130,99	579,92	51,64	506,15
800	131,45	597,44	64,76	516,48
900	131,78	612,94	77,92	526,36
1000	132,01	626,84	91,11	535,73
1100	132,18	639,43	104,32	544,59
1200	132,32	650,94	117,55	552,98
1300	132,42	661,53	130,79	560,93
1400	132,50	671,35	144,03	568,47
1500	132,57	680,49	157,29	575,63

Tabela 52

Funkcje termodynamiczne $\text{CsErCl}_4(\text{g})$ obliczone na podstawie równań termodynamiki statystycznej z parametrów cząsteczkowych wyznaczonych metodą MP2 i przeskalowanych wartości częstości oscylacji wyznaczonych metodą MP2

T/K	$C_p^\circ(T)$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$S^\circ(T)$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$ kJ mol^{-1}	$-\{G^\circ(T)-H^\circ(298,15)\}/T$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
298,15	123,85	474,06	0,00	474,06
300	123,94	474,83	0,23	474,07
400	127,59	511,05	12,83	478,98
500	129,44	539,74	25,69	488,37
600	130,50	563,44	38,69	498,96
700	131,14	583,61	51,77	509,65
800	131,58	601,15	64,91	520,01
900	131,87	616,67	78,09	529,91
1000	132,09	630,57	91,29	539,29
1100	132,25	643,17	104,50	548,17
1200	132,37	654,68	117,73	556,57
1300	132,47	665,28	130,98	564,53
1400	132,54	675,10	144,22	572,09
1500	132,60	684,25	157,48	579,26

Tabela 53

Funkcje termodynamiczne $\text{CsLuCl}_4(\text{g})$ obliczone na podstawie równań termodynamiki statystycznej z parametrów cząsteczkowych wyznaczonych metodą MP2 i przeskalowanych wartości częstości oscylacji wyznaczonych metodą MP2

T/K	$C_p^\circ(T)$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$S^\circ(T)$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$ kJ mol^{-1}	$-\{G^\circ(T)-H^\circ(298,15)\}/T$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
298,15	124,65	478,42	0,00	478,42
300	124,74	479,19	0,23	478,42
400	128,09	515,59	12,89	483,36
500	129,78	544,37	25,80	492,78
600	130,74	568,13	38,83	503,42
700	131,33	588,33	51,93	514,15
800	131,72	605,89	65,09	524,54
900	131,99	621,42	78,27	534,46
1000	132,18	635,34	91,48	543,86
1100	132,32	647,95	104,71	552,76
1200	132,43	659,47	117,95	561,18
1300	132,52	670,07	131,19	569,15
1400	132,59	679,89	144,45	576,72
1500	132,64	689,04	157,71	583,91

Tabela 54

Obliczenia entalpii reakcji dysocjacji $\text{NaCeCl}_4(\text{g})$ (równanie 28) według III zasady termodynamiki na podstawie widm mas układu NaCl-CeCl_3 w pomiarach 1-4

Nr pkt.	T/K	K_p°	$-\Delta_{\text{dys}}\{G^\circ(T)-H^\circ(298,15)\}/T$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_{\text{dys}}H^\circ(298,15)^{1)}$ kJ mol^{-1}
Pomiar 1				
16	983	$2,7 \cdot 10^{-6}$	159,608	261,6
17	983	$2,2 \cdot 10^{-6}$	159,608	263,2
18	983	$2,4 \cdot 10^{-6}$	159,608	262,6
19	983	$2,4 \cdot 10^{-6}$	159,607	262,7
20	983	$1,6 \cdot 10^{-6}$	159,607	266,0
21	983	$1,9 \cdot 10^{-6}$	159,607	264,4
22	983	$2,1 \cdot 10^{-6}$	159,607	263,8
23	983	$2,1 \cdot 10^{-6}$	159,608	263,8
24	983	$2,1 \cdot 10^{-6}$	159,610	263,8
25	983	$2,3 \cdot 10^{-6}$	159,610	262,9
26	999	$3,6 \cdot 10^{-6}$	159,491	263,4
27	1015	$6,3 \cdot 10^{-6}$	159,377	262,7
28	1031	$9,6 \cdot 10^{-6}$	159,261	263,2
29	1046	$3,5 \cdot 10^{-5}$	159,152	255,7
			Wartość średnia:	$262,8 \pm 2,3$
Pomiar 2				
13	950	$8,4 \cdot 10^{-7}$	159,846	262,4
14	950	$9,1 \cdot 10^{-7}$	159,847	261,8
15	950	$9,8 \cdot 10^{-7}$	159,847	261,2
16	950	$7,8 \cdot 10^{-7}$	159,847	263,0
17	950	$8,7 \cdot 10^{-7}$	159,847	262,1
18	950	$1,3 \cdot 10^{-6}$	159,850	259,1
20	966	$1,4 \cdot 10^{-6}$	159,732	262,7
			Wartość średnia:	$261,7 \pm 1,3$
Pomiar 3				
9	944	$6,3 \cdot 10^{-7}$	159,890	263,1
10	961	$1,3 \cdot 10^{-6}$	159,768	261,6
11	978	$1,8 \cdot 10^{-6}$	159,646	263,5
12	994	$3,1 \cdot 10^{-6}$	159,525	263,5
13	1012	$5,7 \cdot 10^{-6}$	159,398	262,8
14	1027	$1,4 \cdot 10^{-5}$	159,292	258,9
15	1027	$1,4 \cdot 10^{-5}$	159,292	258,7
17	1027	$1,5 \cdot 10^{-5}$	159,289	258,6
19	1027	$1,4 \cdot 10^{-5}$	159,288	258,9
			Wartość średnia:	$261,0 \pm 2,3$
Pomiar 4				
4	919	$1,5 \cdot 10^{-7}$	160,079	266,9
5	935	$5,1 \cdot 10^{-7}$	159,959	262,2
6	952	$7,8 \cdot 10^{-7}$	159,835	263,4
7	969	$1,3 \cdot 10^{-6}$	159,708	264,0
			Wartość średnia:	$264,1 \pm 2,0$

¹⁾ Podany błąd średnich wartości $\Delta_{\text{dys}}H^\circ(298,15)$ jest odchyleniem standardowym.

Tabela 55

Obliczenia entalpii reakcji dysocjacji $\text{NaNdCl}_4(\text{g})$ (równanie 28) według III zasady termodynamiki na podstawie widm mas układu NaCl-NdCl_3 w pomiarach 1 i 2

Nr pkt.	T/K	K_p°	$-\Delta_{\text{dys}}\{G^\circ(T)-H^\circ(298,15)\}/T$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_{\text{dys}}H^\circ(298,15)^{1)}$ kJ mol^{-1}
Pomiar 1				
8	979	$1,0 \cdot 10^{-6}$	160,745	269,8
10	1012	$2,2 \cdot 10^{-6}$	160,506	271,9
11	1027	$3,7 \cdot 10^{-6}$	160,393	271,5
12	1028	$2,4 \cdot 10^{-6}$	160,386	275,5
13	1044	$4,7 \cdot 10^{-6}$	160,270	273,8
14	1060	$8,6 \cdot 10^{-6}$	160,154	272,7
15	1076	$9,3 \cdot 10^{-6}$	160,043	275,9
16	1091	$2,6 \cdot 10^{-5}$	159,939	270,2
17	1105	$3,7 \cdot 10^{-5}$	159,837	270,5
18	975	$8,4 \cdot 10^{-7}$	160,773	270,2
			Wartość średnia:	$272,2 \pm 2,2$
Pomiar 2				
7	939	$1,8 \cdot 10^{-7}$	161,040	272,5
8	956	$5,5 \cdot 10^{-7}$	160,917	268,3
9	973	$8,1 \cdot 10^{-7}$	160,790	269,8
10	990	$1,0 \cdot 10^{-6}$	160,666	272,7
11	1002	$2,2 \cdot 10^{-6}$	160,575	269,4
12	1022	$3,2 \cdot 10^{-6}$	160,429	271,5
13	1038	$5,5 \cdot 10^{-6}$	160,318	270,8
14	1054	$7,3 \cdot 10^{-6}$	160,200	272,5
15	1070	$1,4 \cdot 10^{-5}$	160,086	270,7
16	1085	$2,0 \cdot 10^{-5}$	159,981	271,1
17	1100	$4,1 \cdot 10^{-5}$	159,876	268,2
18	1116	$8,3 \cdot 10^{-5}$	159,766	265,4
			Wartość średnia:	$270,2 \pm 2,1$

¹⁾ Podany błąd średnich wartości $\Delta_{\text{dys}}H^\circ(298,15)$ jest odchyleniem standardowym.

Tabela 56

Obliczenia entalpii reakcji dysocjacji $\text{CsCeCl}_4(\text{g})$ (równanie 28) według III zasady termodynamiki na podstawie widm mas układu CsCl-CeCl_3 w pomiarach 1 i 5

Nr pkt.	T/K	K_p°	$-\Delta_{\text{dys}}\{G^\circ(T)-H^\circ(298,15)\}/T$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_{\text{dys}}H^\circ(298,15)^{1)}$ kJ mol^{-1}
Pomiar 1				
25	931	$2,2 \cdot 10^{-7}$	152,922	261,2
26	948	$5,2 \cdot 10^{-7}$	152,794	258,9
27	949	$3,6 \cdot 10^{-7}$	152,786	262,0
28	966	$5,9 \cdot 10^{-7}$	152,658	262,5
29	966	$8,2 \cdot 10^{-7}$	152,655	260,0
30	982	$1,6 \cdot 10^{-6}$	152,529	258,8
31	983	$9,2 \cdot 10^{-7}$	152,529	263,4
32	999	$2,5 \cdot 10^{-6}$	152,403	259,3
33	1015	$5,5 \cdot 10^{-6}$	152,281	256,8
34	1031	$6,1 \cdot 10^{-6}$	152,164	259,8
35	1032	$5,9 \cdot 10^{-6}$	152,158	260,2
36	1032	$4,8 \cdot 10^{-6}$	152,158	262,0
37	1032	$6,2 \cdot 10^{-6}$	152,158	259,8
38	1046	$1,1 \cdot 10^{-5}$	152,056	258,0
39	1047	$9,6 \cdot 10^{-6}$	152,047	259,7
			Wartość średnia:	$260,2 \pm 1,8$
Pomiar 5				
4	946	$4,6 \cdot 10^{-7}$	152,810	259,2
5	963	$6,2 \cdot 10^{-7}$	152,678	261,4
6	980	$1,1 \cdot 10^{-6}$	152,550	261,2
7	997	$2,1 \cdot 10^{-6}$	152,420	260,4
8	956	$5,1 \cdot 10^{-7}$	152,729	261,3
15	970	$7,1 \cdot 10^{-7}$	152,622	262,3
16	988	$1,4 \cdot 10^{-6}$	152,486	261,2
17	1005	$2,1 \cdot 10^{-6}$	152,360	262,1
18	1022	$4,4 \cdot 10^{-6}$	152,233	260,3
19	1037	$6,9 \cdot 10^{-6}$	152,119	260,2
20	1053	$1,4 \cdot 10^{-5}$	152,002	257,8
21	1068	$2,2 \cdot 10^{-5}$	151,891	257,5
22	1068	$2,3 \cdot 10^{-5}$	151,891	256,8
			Wartość średnia:	$260,1 \pm 1,8$

¹⁾ Podany błąd średnich wartości $\Delta_{\text{dys}}H^\circ(298,15)$ jest odchyleniem standardowym.

Tabela 57

Obliczenia entalpii reakcji dysocjacji $\text{CsPrCl}_4(\text{g})$ (równanie 28) według III zasady termodynamiki na podstawie widm mas układu CsCl-PrCl_3 w pomiarach 5-7

Nr pkt.	T/K	K_p°	$-\Delta_{\text{dys}}\{G^\circ(T)-H^\circ(298,15)\}/T$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_{\text{dys}}H^\circ(298,15)^{1)}$ kJ mol^{-1}
Pomiar 5				
1	913	$9,1 \cdot 10^{-7}$	152,576	244,9
2	936	$1,9 \cdot 10^{-6}$	152,394	245,4
3	955	$2,5 \cdot 10^{-6}$	152,246	247,7
4	972	$4,0 \cdot 10^{-6}$	152,114	248,3
5	990	$7,0 \cdot 10^{-6}$	151,975	248,2
6	1005	$7,7 \cdot 10^{-6}$	151,861	251,0
7	1018	$1,1 \cdot 10^{-5}$	151,762	251,0
8	1038	$1,9 \cdot 10^{-5}$	151,612	251,4
9	1052	$2,6 \cdot 10^{-5}$	151,507	251,8
Wartość średnia:				$248,9 \pm 2,6$
Pomiar 6				
1	914	$7,2 \cdot 10^{-7}$	152,570	246,9
2	928	$1,8 \cdot 10^{-6}$	152,458	243,5
3	939	$1,7 \cdot 10^{-6}$	152,369	246,7
4	947	$3,0 \cdot 10^{-6}$	152,311	244,3
5	955	$2,6 \cdot 10^{-6}$	152,250	247,4
6	972	$3,4 \cdot 10^{-6}$	152,117	249,6
7	980	$5,1 \cdot 10^{-6}$	152,051	248,3
8	987	$5,0 \cdot 10^{-6}$	152,003	250,1
9	1003	$8,1 \cdot 10^{-6}$	151,875	250,2
10	1010	$1,1 \cdot 10^{-5}$	151,823	249,2
Wartość średnia:				$247,6 \pm 2,3$
Pomiar 7				
1	863	$8,9 \cdot 10^{-8}$	152,980	248,5
2	873	$1,9 \cdot 10^{-7}$	152,898	246,0
3	885	$2,2 \cdot 10^{-7}$	152,802	248,0
4	901	$4,0 \cdot 10^{-7}$	152,673	247,9
5	905	$3,9 \cdot 10^{-7}$	152,645	249,0
6	913	$4,7 \cdot 10^{-7}$	152,579	249,8
7	932	$1,2 \cdot 10^{-6}$	152,431	247,7
8	940	$1,2 \cdot 10^{-6}$	152,366	249,8
9	951	$1,8 \cdot 10^{-6}$	152,281	249,4
10	960	$2,4 \cdot 10^{-6}$	152,208	249,3
11	967	$2,7 \cdot 10^{-6}$	152,153	250,4
12	974	$4,0 \cdot 10^{-6}$	152,098	248,8
13	987	$4,7 \cdot 10^{-6}$	151,997	250,7
14	999	$7,8 \cdot 10^{-6}$	151,907	249,5
15	1011	$1,1 \cdot 10^{-5}$	151,820	249,0
16	1021	$1,2 \cdot 10^{-5}$	151,739	251,2
17	1026	$1,9 \cdot 10^{-5}$	151,705	248,3
18	1020	$1,2 \cdot 10^{-5}$	151,749	250,8
19	971	$2,9 \cdot 10^{-6}$	152,125	250,6
20	983	$4,1 \cdot 10^{-6}$	152,027	250,9
21	1033	$1,6 \cdot 10^{-5}$	151,651	251,2
Wartość średnia:				$249,4 \pm 1,3$

¹⁾ Podany błąd średnich wartości $\Delta_{\text{dys}}H^\circ(298,15)$ jest odchyleniem standardowym.

Tabela 58

Obliczenia entalpii reakcji dysocjacji $\text{CsNdCl}_4(\text{g})$ (równanie 28) według III zasady termodynamiki na podstawie widm mas układu CsCl-NdCl_3 w pomiarach 1, 5 i 7

Nr pkt.	T/K	K_p°	$-\Delta_{\text{dys}}\{G^\circ(T)-H^\circ(298,15)\}/T$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_{\text{dys}}H^\circ(298,15)^{1)}$ kJ mol^{-1}
1	2	3	4	5
Pomiar 1				
18	932	$9,6 \cdot 10^{-7}$	153,477	250,3
19	931	$9,1 \cdot 10^{-7}$	153,480	250,6
20	931	$1,0 \cdot 10^{-6}$	153,480	249,8
21	931	$1,4 \cdot 10^{-6}$	153,481	247,3
22	931	$1,2 \cdot 10^{-6}$	153,479	248,7
23	931	$9,8 \cdot 10^{-7}$	153,484	249,9
24	931	$1,2 \cdot 10^{-6}$	153,485	248,5
25	930	$1,1 \cdot 10^{-6}$	153,487	248,7
26	930	$1,2 \cdot 10^{-6}$	153,489	248,4
27	930	$8,8 \cdot 10^{-7}$	153,489	250,5
28	930	$8,5 \cdot 10^{-7}$	153,489	250,8
29	930	$8,4 \cdot 10^{-7}$	153,490	250,9
30	930	$4,3 \cdot 10^{-7}$	153,490	256,0
31	930	$4,7 \cdot 10^{-7}$	153,492	255,3
32	930	$6,3 \cdot 10^{-7}$	153,492	253,1
33	929	$4,9 \cdot 10^{-7}$	153,494	254,9
34	929	$4,7 \cdot 10^{-7}$	153,494	255,3
35	930	$3,7 \cdot 10^{-7}$	153,493	257,0
36	965	$1,9 \cdot 10^{-6}$	153,218	253,4
37	965	$1,2 \cdot 10^{-6}$	153,214	257,6
38	965	$1,1 \cdot 10^{-6}$	153,214	257,9
39	965	$1,1 \cdot 10^{-6}$	153,215	257,8
40	965	$1,1 \cdot 10^{-6}$	153,216	257,9
41	965	$1,2 \cdot 10^{-6}$	153,218	257,2
42	965	$1,8 \cdot 10^{-6}$	153,219	253,8
43	965	$1,0 \cdot 10^{-6}$	153,217	258,3
44	964	$1,2 \cdot 10^{-6}$	153,221	257,0
45	964	$8,4 \cdot 10^{-7}$	153,221	259,9
46	964	$1,5 \cdot 10^{-6}$	153,221	255,1
47	964	$9,8 \cdot 10^{-7}$	153,221	258,7
48	964	$1,3 \cdot 10^{-6}$	153,223	256,4
49	964	$1,9 \cdot 10^{-6}$	153,224	253,2
50	987	$5,6 \cdot 10^{-6}$	153,046	250,4
51	997	$8,3 \cdot 10^{-6}$	152,973	249,4
52	998	$5,2 \cdot 10^{-6}$	152,964	253,5
53	1031	$1,4 \cdot 10^{-5}$	152,716	253,3
54	1063	$4,7 \cdot 10^{-5}$	152,474	250,3
55	1064	$3,7 \cdot 10^{-5}$	152,465	252,6
			Wartość średnia:	253,4 ± 3,4
Pomiar 5				
5	940	$7,5 \cdot 10^{-7}$	153,413	254,4
10	942	$7,9 \cdot 10^{-7}$	153,395	254,6
12	941	$6,3 \cdot 10^{-7}$	153,401	256,1
13	941	$7,3 \cdot 10^{-7}$	153,404	254,9
14	941	$7,8 \cdot 10^{-7}$	153,402	254,4

c. d. Tabeli 58

1	2	3	4	5
15	941	$8,7 \cdot 10^{-7}$	153,406	253,5
16	941	$8,7 \cdot 10^{-7}$	153,406	253,5
17	940	$7,3 \cdot 10^{-7}$	153,408	254,7
18	940	$8,6 \cdot 10^{-7}$	153,407	253,4
19	940	$8,3 \cdot 10^{-7}$	153,409	253,7
20	940	$7,9 \cdot 10^{-7}$	153,410	254,1
21	939	$6,4 \cdot 10^{-7}$	153,416	255,5
22	940	$7,8 \cdot 10^{-7}$	153,414	254,0
23	956	$1,3 \cdot 10^{-6}$	153,284	254,3
24	957	$9,3 \cdot 10^{-7}$	153,280	257,1
25	956	$1,2 \cdot 10^{-6}$	153,283	254,9
26	973	$2,4 \cdot 10^{-6}$	153,153	253,6
27	973	$1,8 \cdot 10^{-6}$	153,154	256,1
28	973	$1,8 \cdot 10^{-6}$	153,157	255,9
29	989	$3,0 \cdot 10^{-6}$	153,030	255,9
30	989	$3,3 \cdot 10^{-6}$	153,030	255,2
31	990	$3,1 \cdot 10^{-6}$	153,026	255,8
32	990	$2,5 \cdot 10^{-6}$	153,026	257,5
33	988	$2,9 \cdot 10^{-6}$	153,038	256,1
34	988	$2,3 \cdot 10^{-6}$	153,041	257,7
35	987	$2,5 \cdot 10^{-6}$	153,045	257,0
36	986	$2,6 \cdot 10^{-6}$	153,052	256,3
37	1010	$4,9 \cdot 10^{-6}$	152,875	257,0
38	1011	$5,3 \cdot 10^{-6}$	152,864	256,6
39	1010	$6,7 \cdot 10^{-6}$	152,870	254,4
40	1033	$1,1 \cdot 10^{-5}$	152,700	255,8
41	1033	$1,4 \cdot 10^{-5}$	152,700	253,8
42	1032	$1,3 \cdot 10^{-5}$	152,705	254,0
			Wartość średnia:	255,2 ± 1,3
Pomiar 7				
10	900	$1,8 \cdot 10^{-7}$	153,724	254,7
11	902	$2,0 \cdot 10^{-7}$	153,715	254,2
12	917	$3,1 \cdot 10^{-7}$	153,592	255,0
13	920	$2,6 \cdot 10^{-7}$	153,566	257,4
14	920	$2,4 \cdot 10^{-7}$	153,570	257,7
15	919	$2,3 \cdot 10^{-7}$	153,576	257,8
16	919	$2,6 \cdot 10^{-7}$	153,573	257,2
17	919	$2,8 \cdot 10^{-7}$	153,574	256,4
18	919	$2,8 \cdot 10^{-7}$	153,579	256,4
19	919	$2,5 \cdot 10^{-7}$	153,580	257,1
20	934	$4,5 \cdot 10^{-7}$	153,458	256,8
21	935	$4,9 \cdot 10^{-7}$	153,451	256,4
22	935	$5,2 \cdot 10^{-7}$	153,450	256,0
23	935	$5,0 \cdot 10^{-7}$	153,452	256,2
24	951	$8,2 \cdot 10^{-7}$	153,325	256,6
25	952	$9,5 \cdot 10^{-7}$	153,314	255,9
26	952	$1,1 \cdot 10^{-6}$	153,315	254,8
27	967	$1,5 \cdot 10^{-6}$	153,203	255,8
28	968	$1,4 \cdot 10^{-6}$	153,193	256,6
29	968	$1,3 \cdot 10^{-6}$	153,196	257,0
30	967	$1,3 \cdot 10^{-6}$	153,197	257,4

c. d. Tabeli 58

1	2	3	4	5
31	986	$2,1 \cdot 10^{-6}$	153,056	258,0
32	986	$2,2 \cdot 10^{-6}$	153,056	257,7
33	986	$3,0 \cdot 10^{-6}$	153,058	255,0
34	1002	$5,3 \cdot 10^{-6}$	152,935	254,3
35	1002	$3,1 \cdot 10^{-6}$	152,935	258,8
36	1001	$3,4 \cdot 10^{-6}$	152,937	257,9
37	992	$2,8 \cdot 10^{-6}$	153,012	257,2
38	991	$2,7 \cdot 10^{-6}$	153,015	257,4
39	991	$3,8 \cdot 10^{-6}$	153,017	254,4
Wartość średnia:				$256,5 \pm 1,2$

¹⁾ Podany błąd średnich wartości $\Delta_{\text{dys}}H^\circ(298,15)$ jest odchyleniem standardowym.

Tabela 59

Obliczenia entalpii reakcji jonowo-cząsteczkowych według III zasady termodynamiki na podstawie widma mas par CeCl_3

Reakcja	Nr pkt.	T/K	K_p°	$-\Delta_r\{G^\circ(T)-H^\circ(298,15)\}/T$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_r H^\circ(298,15)^{1)}$ kJ mol^{-1}
1. $\text{CeCl}_4^- = \text{Cl}^- + \text{CeCl}_3$	34	1141	$1,3 \cdot 10^{-1}$	-83,774	-76,4
	35	1153	$1,5 \cdot 10^{-1}$	-83,197	-77,7
	36	1182	$1,3 \cdot 10^{-1}$	-81,688	-76,7
				Wartość średnia:	-76,9 ± 0,64
2. $\text{Ce}_2\text{Cl}_7^- = \text{Cl}^- + 2\text{CeCl}_3$	34	1141	9,3	-160,500	-204,3
	35	1153	5,3	-159,421	-199,9
	36	1182	2,8	-156,583	-195,3
				Wartość średnia:	-199,8 ± 4,5
3. $\text{Ce}_3\text{Cl}_{10}^- = \text{Cl}^- + 3\text{CeCl}_3$	34	1141	75	-187,539	-255,0
	35	1153	37	-185,999	-249,1
	36	1182	39	-181,932	-251,0
				Wartość średnia:	-251,7 ± 3,0
4. $\text{Ce}_2\text{Cl}_7^- = \text{CeCl}_4^- + \text{CeCl}_3$	33	1152	64	-76,267	-127,7
	34	1141	70	-76,725	-127,8
	35	1153	36	-76,224	-122,2
	36	1182	21	-74,895	-118,5
				Wartość średnia:	-124,1 ± 4,5
5. $\text{Ce}_3\text{Cl}_{10}^- = \text{CeCl}_4^- + 2\text{CeCl}_3$	34	1141	$5,7 \cdot 10^2$	-103,765	-178,5
	35	1153	$2,5 \cdot 10^2$	-102,802	-171,4
	36	1182	$2,9 \cdot 10^2$	-100,244	-174,2
				Wartość średnia:	-174,7 ± 3,6
6. $\text{Ce}_3\text{Cl}_{10}^- = \text{Ce}_2\text{Cl}_7^- + \text{CeCl}_3$	34	1141	8,1	-27,040	-50,7
	35	1153	6,9	-26,579	-49,2
	36	1182	14	-25,348	-55,7
				Wartość średnia:	-51,9 ± 3,4

¹⁾ Podany błąd średnich wartości $\Delta_r H^\circ(298,15)$ jest odchyleniem standardowym.

Tabela 60

Obliczenia entalpii reakcji jonowo-cząsteczkowych według III zasady termodynamiki na podstawie widm mas par układu CsCl-CeCl₃ w pomiarach 7-9

Reakcja	Nr pom.	Nr pkt.	T/K	K_p°	$-\Delta_r\{G^\circ(T)-H^\circ(298,15)\}/T$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta_r H^\circ(298,15)^{1)}$ kJ mol ⁻¹
1	2	3	4	5	6	7
1. $\text{CeCl}_4^- = \text{Cl}^- + \text{CeCl}_3$	7	7	1022	$8,0 \cdot 10^{-3}$	-88,230	-49,1
		9	1020	$8,1 \cdot 10^{-3}$	-88,288	-49,2
		11	1028	$2,6 \cdot 10^{-2}$	-88,053	-59,4
		12	1030	$4,4 \cdot 10^{-2}$	-87,993	-63,9
	8	8	995	$1,2 \cdot 10^{-3}$	-88,976	-33,2
		9	1021	$6,9 \cdot 10^{-3}$	-88,259	-47,8
		10	1043	$1,3 \cdot 10^{-2}$	-87,591	-53,9
		11	1068	$3,2 \cdot 10^{-3}$	-86,755	-41,6
	9	2	971	$3,4 \cdot 10^{-2}$	-89,577	-59,6
		6	1029	$4,7 \cdot 10^{-2}$	-88,023	-64,5
		7	1044	$2,3 \cdot 10^{-2}$	-87,559	-58,5
		8	1072	$8,6 \cdot 10^{-3}$	-86,614	-50,5
		12	1180	$1,4 \cdot 10^{-2}$	-81,798	-54,9
	Wartość średnia:					-52,8 ± 8,9
2. $\text{Ce}_2\text{Cl}_7^- = \text{Cl}^- + 2\text{CeCl}_3$	7	7	1022	1,4	-168,625	-174,9
		9	1020	1,4	-168,727	-174,8
		11	1028	3,4	-168,312	-183,5
		12	1030	1,7	-168,205	-177,9
	8	9	1021	3,9	-167,913	-183,0
		10	1043	1,7	-166,759	-178,8
		11	1068	$2,8 \cdot 10^{-1}$	-165,290	-165,1
	9	6	1029	3,2	-167,508	-182,3
		7	1044	$9,6 \cdot 10^{-1}$	-166,704	-173,6
		8	1072	$2,5 \cdot 10^{-1}$	-165,039	-164,6
		12	1180	$1,5 \cdot 10^{-1}$	-156,219	-165,9
	Wartość średnia:					-174,9 ± 7,1
3. $\text{Ce}_3\text{Cl}_{10}^- = \text{Cl}^- + 3\text{CeCl}_3$	7	9	1020	60,3	-199,074	-237,8
		11	1028	$1,3 \cdot 10^2$	-198,505	-245,4
		12	1030	20,4	-198,359	-230,1
	8	10	1043	68,9	-197,374	-242,6
		11	1068	8,0	-195,287	-227,0
	9	6	1029	95,1	-198,432	-243,2
		7	1044	12,6	-197,295	-227,9
		8	1072	3,2	-194,929	-219,4
		12	1180	1,0	-182,229	-215,4
	Wartość średnia:					-232,1 ± 11
4. $\text{Ce}_2\text{Cl}_7^- = \text{CeCl}_4^- + \text{CeCl}_3$	7	7	1022	$1,7 \cdot 10^2$	-80,395	-125,8
		9	1020	$1,7 \cdot 10^2$	-80,439	-125,6
		11	1028	$1,3 \cdot 10^2$	-80,259	-124,1
		12	1030	39,1	-80,213	-114,0
	8	9	1021	$5,7 \cdot 10^2$	-79,654	-135,2
		10	1043	$1,3 \cdot 10^2$	-79,168	-124,9
		11	1068	86,9	-78,535	-123,5
	9	6	1029	67,3	-79,485	-117,8
		7	1044	42,3	-79,145	-115,1

c. d. Tabeli 60

1	2	3	4	5	6	7
5. $\text{Ce}_3\text{Cl}_{10}^- = \text{CeCl}_4^- + 2\text{CeCl}_3$		8	1072	29,0	-78,425	-114,1
		12	1180	10,5	-74,421	-110,9
					Wartość średnia:	-121,0 ± 7,2
	7	9	1020	$7,4 \cdot 10^3$	-110,786	-188,6
		11	1028	$4,8 \cdot 10^3$	-110,452	-186,0
		12	1030	$4,6 \cdot 10^2$	-110,366	-166,3
	8	10	1043	$5,2 \cdot 10^3$	-109,783	-188,7
		11	1068	$2,5 \cdot 10^3$	-108,532	-185,4
		6	1029	$4,0 \cdot 10^3$	-110,409	-184,6
	9	7	1044	$1,4 \cdot 10^3$	-109,736	-177,6
		8	1072	$9,5 \cdot 10^2$	-108,315	-177,2
		12	1180	$2,4 \cdot 10^2$	-100,431	-172,3
					Wartość średnia:	-180,7 ± 7,8
6. $\text{Ce}_3\text{Cl}_{10}^- = \text{Ce}_2\text{Cl}_7^- + \text{CeCl}_3$	7	9	1020	43,8	-30,347	-63,0
		11	1028	36,9	-30,193	-61,9
		12	1030	11,9	-30,154	-52,2
	8	10	1043	39,5	-30,614	-63,8
		11	1068	29,0	-29,997	-61,9
		6	1029	29,7	-30,924	-60,8
	9	7	1044	13,2	-30,591	-54,3
		8	1072	12,9	-29,890	-54,8
		12	1180	6,9	-26,010	-49,6
					Wartość średnia:	-58,0 ± 5,3

¹⁾ Podany błąd średnich wartości $\Delta_r H^\circ(298,15)$ jest odchyleniem standardowym.

Tabela 61

Funkcje $GEF^0(T)$ jonów $CeCl_4^-$, $Ce_2Cl_7^-$ i $Ce_3Cl_{10}^-$

T/K	$-\{G^0(T)-H^0(298,15)\}/T$ $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$		
	$CeCl_4^-$	$Ce_2Cl_7^-$	$Ce_3Cl_{10}^-$
298,15	404,561	640,731	828,466
100	488,023	788,570	1061,838
200	413,531	655,485	853,710
300	404,563	640,757	828,472
400	408,538	649,248	839,705
500	416,136	664,120	861,204
600	424,720	680,658	885,522
700	433,384	697,223	910,083
800	441,789	713,244	933,922
900	449,813	728,502	956,691
1000	457,426	742,955	978,298
1100	464,631	756,622	998,753
1200	471,450	769,539	1018,118
1300	477,909	781,769	1036,465
1400	484,038	793,376	1053,876
1500	489,863	804,393	1070,425
1600	495,409	814,882	1086,183
1700	500,699	824,888	1101,216
1800	505,753	834,446	1115,581
1900	510,591	843,590	1129,331
2000	515,230	852,358	1142,515

Tabela 62

Wartości aktywności termodynamicznych CsCl i CeCl₃ wyznaczone w pomiarach nr 1-3 parowania próbek układu CsCl-CeCl₃, w obszarze dwufazowym {Cs₃CeCl₆(s) + ciecz}

Nr pkt.	T/K	$a(\text{CsCl})$	$a(\text{CeCl}_3)$
Pomiar 1			
6	863	0,131	0,109
7	879	0,116	0,126
8	897	0,131	0,106
9	914	0,123	0,074
10	931	0,130	0,094
11	932	0,136	0,079
Pomiar 2			
14	933	0,061	0,057
15	933	0,067	0,051
16	916	0,056	0,066
17	881	0,042	-
18	932	0,060	0,044
19	950	0,077	0,055
20	967	0,087	0,059
21	983	0,110	0,040
22	1000	0,136	0,042
Pomiar 3			
4	856	0,040	-
5	874	0,076	-
6	891	0,066	-
7	908	0,076	-
8	925	0,106	0,033
9	952	0,110	0,036
10	969	0,138	0,028
11	986	0,166	0,033
12	1003	0,198	0,032
13	903	0,051	-
14	917	0,070	-
15	933	0,080	-
16	951	0,089	0,031

Tabela 63

Wartości aktywności termodynamicznych CsCl i PrCl_3 wyznaczone w pomiarach nr 1-4 parowania próbek układu CsCl-PrCl_3 , w obszarze dwufazowym $\{\text{Cs}_3\text{PrCl}_6(\text{s}) + \text{ciecz}\}$

Nr pkt.	T/K	$a(\text{CsCl})$	$a(\text{PrCl}_3)$
Pomiar 1			
8	818	0,031	-
9	819	0,034	-
10	836	0,031	-
11	853	0,031	-
12	872	0,033	-
13	889	0,032	-
Pomiar 2			
11	873	0,031	-
12	874	0,022	-
13	889	0,021	-
14	907	0,028	-
15	924	0,024	-
16	940	0,022	-
Pomiar 3			
8	860	0,037	-
9	860	0,025	-
10	860	0,044	-
11	877	0,034	-
12	893	0,015	-
13	910	0,024	-
14	928	0,030	-
Pomiar 4			
7	850	0,044	0,117
8	850	0,044	0,112
9	850	0,045	0,125
10	848	0,040	0,163
11	848	0,049	0,101
12	849	0,039	0,124
13	849	0,041	0,100
14	848	0,037	0,149
15	848	0,044	0,162
16	848	0,034	0,100
17	849	0,038	0,172
18	849	0,040	0,107
19	849	0,036	0,164
20	849	0,038	0,160
21	848	0,043	0,133
22	848	0,034	0,175
23	849	0,035	0,115
24	847	0,034	0,195
25	848	0,037	0,189
26	847	0,033	0,159
27	847	0,030	0,183
28	847	0,034	0,186
29	846	0,032	0,283

Tabela 64

Wartości aktywności termodynamicznych CsCl i NdCl₃ wyznaczone w pomiarach nr 2-6 parowania próbek układu CsCl-NdCl₃, w obszarze dwufazowym {Cs₃NdCl₆(s) + ciecz}

Nr pkt.	T/K	$a(\text{CsCl})$	$a(\text{NdCl}_3)$
Pomiar 2			
12	910	0,043	-
13	935	0,054	0,182
14	963	0,075	0,166
15	988	0,112	0,115
Pomiar 3			
14	909	0,059	0,079
15	909	0,058	0,091
16	892	0,056	0,064
17	876	0,048	-
18	860	0,039	0,120
19	840	0,023	0,176
20	907	0,049	0,099
21	926	0,063	0,078
22	943	0,076	0,070
23	959	0,087	0,061
24	976	0,095	0,058
25	992	0,106	0,075
Pomiar 4			
13	936	0,039	0,195
14	937	0,039	0,174
15	919	0,034	0,208
16	903	0,033	0,243
17	885	0,029	0,178
18	867	0,035	0,143
19	899	0,042	0,170
20	933	0,041	0,183
21	952	0,043	0,189
22	969	0,051	0,169
23	986	0,053	0,172
24	937	0,035	0,256
Pomiar 5			
3	900	0,017	-
4	923	0,033	0,228
5	940	0,039	0,175
6	942	0,041	0,169
7	942	0,045	0,166
Pomiar 6			
1	834	0,069	0,230
2	808	0,074	-
3	833	0,058	0,285
4	851	0,054	0,352
5	869	0,057	0,217
6	888	0,064	0,165
7	903	0,062	0,131
8	920	0,075	0,108
9	937	0,078	0,097
10	954	0,081	0,098
11	970	0,083	0,095
12	920	0,051	0,116
13	869	0,034	0,202
14	841	0,032	-
15	890	0,026	0,117
16	944	0,049	0,119

Tabela 65

Wartości aktywności termodynamicznych CsCl wyznaczone w pomiarze nr 1 parowania próbki układu CsCl-DyCl₃, w obszarze dwufazowym {Cs₃DyCl₆(s) + Cs₂DyCl₅(s)}

Nr pkt.	<i>T</i> /K	<i>a</i> (CsCl)
8	846	0,025
9	829	0,038
10	814	0,044
12	845	0,028
13	863	0,024

Tabela 66

Dane termodynamiczne związków podwójnych $\text{Cs}_3\text{LnCl}_6(\text{s})$ i $\text{CsLn}_2\text{Cl}_7(\text{s})$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) dostępne w literaturze

Związek	T_{top}/K	$\Delta_{\text{top}}H^\circ$ kJ mol^{-1}	$\Delta_{\text{top}}S^\circ$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	T_{pt}/K	$\Delta_{\text{pt}}H^\circ$ kJ mol^{-1}	$\Delta_{\text{pt}}S^\circ$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_{\text{tw}}H^\circ(298,15)$ kJ mol^{-1}	$\Delta_{\text{tw}}H^\circ(T)^{1)}$ kJ mol^{-1}	Lit.
Cs_3CeCl_6	1050			662			-32,8	-33,8	[44]
	1077			674			-26,0	-27,0 ²⁾	[69]
	1078	67,4 ²⁾	62,5 ²⁾	676	7,8	11,5			[49]
Cs_3PrCl_6	1103						-39,9	-41,1	[71]
	1093			677			-34,4	-35,6 ²⁾	[47]
	1093	61,1 ²⁾	55,9 ²⁾	676	7,6	11,2			[50]
Cs_3NdCl_6	1086			668					[71]
	1086	50,6	46,6				-44,2	-45,6	[44]
	1108			678			-38,9	-40,3 ²⁾	[69]
	1103	66,4 ²⁾	60,2 ²⁾	678	7,4	10,9			[51]
CsCe_2Cl_7	952						-16,8	-19,7 ²⁾	[49]
CsPr_2Cl_7	913								[47]
	917						-24,4	-27,3 ²⁾	[50]
CsNd_2Cl_7	906						-24,8	-27,7 ²⁾	[51]

¹⁾ Entalpia tworzenia przeliczona do temperatur doświadczalnych stosowanych w tej pracy.²⁾ Wielkości termodynamiczne przyjęte w ostatecznym etapie optymalizacji diagramów fazowych układów CsCl-LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$).

Tabela 67

Dane termodynamiczne czystych CsCl i $LnCl_3$ ($Ln = Ce, Pr, Nd$) zaczerpnięte z literatury i przyjęte w pracy do optymalizacji diagramów fazowych CsCl- $LnCl_3$

Substancja	$S^\circ(298,15)$ $J mol^{-1} K^{-1}$	T_{pf}/K	$\Delta_{pf}H^\circ$ $kJ mol^{-1}$	$\Delta_{pf}S^\circ$ $J mol^{-1} K^{-1}$	T_{top}/K	$\Delta_{top}H^\circ$ $kJ mol^{-1}$	$\Delta_{top}S^\circ$ $J mol^{-1} K^{-1}$	Lit.
CsCl(s)	101,17	743 ¹⁾	2,930	3,943	919	20,380	22,176	[104]
CeCl ₃ (s)	149,84				1088	54,50		[114]
PrCl ₃ (s)	153,30				1060	51,35		„
NdCl ₃ (s)	153,36				1032	49,15		„

¹⁾ Przemiana fazowa $\alpha \rightarrow \beta$ CsCl(s).

Tabela 68

Współczynniki równań opisujących ciepła właściwe czystych substancji przyjętych w pracy do optymalizacji diagramów fazowych układów CsCl- $LnCl_3$ ($Ln = Ce, Pr, Nd$)

Substancja	$\Delta T/K$	$C_p(T) = a + bT + cT^2 + dT^3$ $J mol^{-1} K^{-1}$				Lit.
		a	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^{-5}$	$d \cdot 10^6$	
α -CsCl(s)	298-743	55,095	0,3527	-3,268		[104]
β -CsCl(s)	743-919	65,200				
CsCl(c)	919-3400	73,500				
CeCl ₃ (s)	298-1088	90,939	167,4			[114]
CeCl ₃ (c)	1088-1050	145,24				
PrCl ₃ (s)	298-1060	93,537	264,1	-2,767		[114]
PrCl ₃ (c)	1060-1500	144,61				
NdCl ₃ (s)	298-1032	77,841	822,35		-35,883	[114]
NdCl ₃ (c)	1032-1500	147,99				

