

INSTYTUT CHEMII NIEORGANICZNEJ
I METALURGII PIERWIASTKÓW RZADKICH
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Raport Serii PREPRINTY Nr 42/84

SPEKTROMETRIA MAS I TERMODYNAMIKA
UKŁADÓW CHLORKU, BROMKU
I JODKU TALU/I/

Jan Kapała

Słowa kluczowe: wysokotemperaturowa spektrometria mas,
układy jednoskładnikowe, układy dwuskładnikowe,
układy trójskładnikowe, chlorek talu/I/,
bromek talu/I/, wykresy fazowe

Wrocław 1984

Jan Kapała

SPEKTROMETRIA MAS I TERMODYNA-
MIKA UKŁADÓW CHLORKU, BROMKU
I JODKU TALU (I)

Praca wykonana w Instytucie Chemii
Nieorganicznej i Metalurgii Pier-
wiastków Rzadkich Politechniki Wroc-
ławskiej i przedłożona Radzie Nau-
kowo-Dydaktycznej Instytutu jako
rozprawa doktorska

Promotor

Doc.dr hab.inż.Krzysztof Skudlarski

Wrocław 1984

Mojemu nauczycielowi,
doc. dr hab.inż. Krzysztofowi Skudlarskiemu
składam podziękowania za pomoc i życzliwość

SPIS TREŚCI

WSTĘP 1

1. Ciepła technologia 2

1.1. Równowaga fazowa dla par soli nieorganicznych 3

1.1.1. Wpływ temperatury i ciśnienia na stan skupienia 4

1.1.2. Zależność równowagi fazowej od temperatury 5

1.1.3. Karyfikacja wykrytych wyników równowagi fazowej 6

1.1.3.1. Metoda trygonometryczna 7

1.1.3.2. Metoda analizy różniczkowej 8

1.2. Woda i sól 9

1.2.1. Typowe widły par 10

1.2.2. Widły par i dymy 11

1.2.3. Określenie rodzaju dymu 12

1.2.4. Rozdzielanie widł 13

1.2.4.1. Metoda podwójnego punktu 14

1.2.4.2. Metoda izotermiczna 15

1.2.4.3. Rozdzielanie widł 16

1.2.4.4. Metoda punktu krytycznego 17

1.2.4.5. Rozdzielanie widł 18

1.2.4.6. Metoda różniczkowa 19

1.2.4.7. Rozdzielanie widł na podstawie przemieszczenia 20

1.2.4.8. Porównanie metod rozdzielania widł 21

1.3. Technologia węgla 22

1.3.1. Reakcje katalityczne węgla 23

Andrzejowi Bergierowi,
mgr inż. Krystynie Bielawskiej,
mgr inż. Jerzemu Dudkowi,
dr inż. Andrzejowi Kowalowi,
dr inż. Marii Kowalskiej,
dr inż. Krzysztofowi Kurzakowi,
Józefowi Leśniakowi,
dr inż. Wojciechowi Lukasowi,
dr inż. Mirosławowi Millerowi,
oraz Edwardowi Wojtowiczowi,

dziękuję za współpracę na różnych etapach mojej pracy

SPIS TREŚCI

INDEKS OZNACZEŃ	VII
CEL PRACY	1
1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	2
1.1. RÓWNOWAGOWA PRĘŻNOŚĆ PAR NAD SOLAMI NIEORGANICZ- NYMI	4
1.1.1. Wysokotemperaturowa spektrometria mas z metodą efuzji Knudsen'a	5
1.1.2. Zależność równowagowej prężności par od tempe- ratury	6
1.1.3. Weryfikacja wyników pomiarów równowagowej pręż- ności par	7
1.1.3.1. Metoda trzeciego prawa termodynamiki	7
1.1.3.1.1. Szacowanie liczb falowych oscylacji	10
1.1.3.2. Analiza korelacji entalpii i entropii	11
1.2. WIDMA MAS PAR SOLI NIEORGANICZNYCH	11
1.2.1. Typowe widmo mas par soli nieorganicznej typu MX	12
1.2.2. Widma mas par nad dwuskładnikowymi układami soli nieorganicznych	12
1.2.3. Określenie pochodzenia jonów	14
1.2.4. Rozdzielanie widm mas	15
1.2.4.1. Metoda podwójnej komórki efuzyjnej	15
1.2.4.2. Metoda izotermicznego odparowywania (IEM)	16
1.2.4.3. Rozdzielanie widm mas za pomocą ciśnienio- wych stałych równowag (AMS/IEM)	17
1.2.4.4. Metoda ekstrapolacji	18
1.2.4.5. Rozdzielanie widm mas na podstawie aktywności termodynamicznej roztworu w fazie skonden- sowanej	19
1.2.4.6. Metoda równoczesnego obliczania aktywności i rozdzielania widm mas (EMSC)	20
1.2.4.7. Rozdzielanie widm mas za pomocą przekrojów czynnych na jonizację	23
1.2.4.8. Porównanie metod rozdzielania widm mas	24
1.3. TERMODYNAMIKA UKŁADÓW DWUSKŁADNIKOWYCH	26
1.3.1. Reprezentacje matematyczne funkcji nadmiarow- ych	28

1.3.2. Zastosowanie spektrometrii mas do badania funkcji nadmiarowych w układach dwuskładnikowych z nieograniczoną mieszalnością w fazie skondensowanej	29
1.3.3. Reprezentacja matematyczna widma mas w układach dwuskładnikowych	31
1.3.4. Zastosowanie spektrometrii mas do badania układów dwuskładnikowych z ograniczoną mieszalnością w fazie skondensowanej	33
1.4. OBLICZANIE RÓWNOWAG FAZOWYCH	39
1.4.1. Metoda LIQFIT	39
1.4.2. Metoda klasyczna	43
1.4.3. Obliczanie przerwy w mieszalności	44
1.4.4. Obliczanie funkcji nadmiarowych z wykresu fazowego z przerwą w mieszalności	44
1.4.5. Prognozowanie własności termodynamicznych w układach trójskładnikowych	46
2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	48
2.1. APARATURA	48
2.2. METODYKA PRZEPROWADZANIA POMIARÓW	48
2.2.1. Wstępna interpretacja wyników	49
2.3. PREPARATY	50
2.4. BADANIE UKŁADÓW JEDNOSKŁADNIKOWYCH: CHLOREK, BROMEK I JODEK TALU(I)	51
2.4.1. Widmo mas par nad halogenkami talu(I)	51
2.4.1.1. Pochodzenie jonu MX^+	52
2.4.1.2. Pochodzenie jonu Tl^+	53
2.4.2. Równowagowa prężność par nad halogenkami talu(I)	54
2.4.3. Obliczenia metodą trzeciego prawa termodynamiki	63
2.5. BADANIE UKŁADÓW DWUSKŁADNIKOWYCH Z PEŁNĄ MIESZALNOŚCIĄ W FAZIE SKONDENSOWANEJ	64
2.5.1. Widmo mas par nad układami $\{xTlX + (1-x)TlY\}$	69
2.5.2. Molowa nadmiarowa energia swobodna Gibbsa w układach $\{xTlX + (1-x)TlY\}$	70
2.5.2.1. Zależność molowej nadmiarowej energii swobodnej Gibbsa od temperatury	77
2.5.3. Rozdzielenie widm mas dimerów występujących w parach nad układami $\{xTlX + (1-x)TlY\}$	81

2.6. BADANIE UKŁADU DWUSKŁADNIKOWEGO Z OGRANICZONĄ MIESZALNOŚCIĄ W FAZIE SKONDENSOWANEJ	82
2.6.1. Oznaczenie obszaru dwufazowego w układzie $\{x_{TlCl} + (1-x)_{TlI}\}$	83
2.6.2. Obliczenie molowej nadmiarowej energii swobod- nej Gibbsa z wykresu fazowego	88
2.7. OBLICZENIA LINII SOLIDUSA W UKŁADACH $\{x_{TlX} + (1-x)_{TlY}\}$	90
2.7.1. Obliczenie wykresów fazowych układów $\{x_{TlCl} + (1-x)_{TlBr}\}$ i $\{x_{TlBr} + (1-x)_{TlI}\}$	91
2.7.2. Obliczenie linii solidusa w układzie $\{x_{TlCl} + (1-x)_{TlI}\}$	94
2.8. OSZACOWANIE WŁASNOŚCI TERMODYNAMICZNYCH UKŁADU TRÓJSKŁADNIKOWEGO $\{x_1_{TlCl} + x_2_{TlBr} + x_3_{TlI}\}$	95
3. CZĘŚĆ DYSKUSYJNA	97
3.1. UKŁADY JEDNOSKŁADNIKOWE	97
3.2. UKŁADY DWUSKŁADNIKOWE Z PEŁNĄ MIESZALNOŚCIĄ W FAZIE SKONDENSOWANEJ	101
3.3. UKŁAD DWUSKŁADNIKOWY Z OGRANICZONĄ MIESZALNOŚCIĄ W FAZIE SKONDENSOWANEJ	104
3.4. KORELACJA WARTOŚCI ENTALPII I ENTROPII	105
4. STRESZCZENIE	109
5. LITERATURA	111

INDEKS OZNACZEŃ

- A - wyraz wolny równania prostej .
- powierzchnia otworka efuzyjnego.
- A_i - współczynniki regresji wielokrotnej.
- $a(i)$ - termodynamiczna aktywność i-tego składnika w fazie skondensowanej.
- \bar{a}_i - współczynnik widma mas.
- B - współczynnik kierunkowy równania prostej.
- stała rotacyjna zmodyfikowana wpływem oscylacji.
- B_e - stała rotacyjna.
- C - stała pomocnicza przy numerycznym całkowaniu.
- C_p - ciepło właściwe mierzone przy stałym ciśnieniu.
- c - współczynnik widma mas.
- D_x - średnie odchylenie arytmetyczne.
- $F(x), f(x)$ - ogólne wyrażenie na funkcję matematyczną.
- $F_m^0(T)$ - wyrażenie ogólne na molową standardową funkcję termodynamiczną w temperaturze T.
- $\Delta_s^G F_m^0(T)$ - wartość molowej standardowej funkcji termodynamicznej w procesie przejścia z fazy stałej do fazy gazowej (sublimacja).
- $f(i)$ - współczynnik aktywności i-tego składnika układu.
- $G_m^0(T)$ - molowa standardowa energia swobodna Gibbsa w temperaturze T.
- $G_m^E(T)$ - molowa nadmiarowa energia swobodna Gibbsa w temperaturze T.
- G_i - tzw. parametry Redlicha-Kistera, współczynniki równania regresji wielokrotnej otrzymywane metodą najmniejszych kwadratów z danych pomiarowych zależności molowej nadmiarowej energii swobodnej Gibbsa od ułamka molowego (str. 21).
- $H_m^0(T)$ - molowa standardowa entalpia w temperaturze T.
- H_m^E - molowa nadmiarowa entalpia.
- H_i - tzw. parametry Redlicha-Kistera opisujące zależności molowej nadmiarowej entalpii od ułamka molowego (str. 21, 22).
- $I^*(i)$ - zmierzone natężenie strumienia jonów "i".
- $I(i, j)$ - natężenie strumienia jonów "i" przypisane j-tej cząsteczce gazowej.
- $I^{0*}(i)$ - natężenie strumienia jonów "i" mierzone w parach nad czystym składnikiem układu.

- K_I, K_{II} - tzw. stałe intensywnościowe, utworzone z natężeń strumieni jonów, proporcjonalne do ciśnieniowych stałych równowag.
- K_p - ciśnieniowa stała równowagi reakcji w fazie gazowej.
- K_r - ciśnieniowa stała równowagi reakcji sublimacji.
- M - masa molowa.
- ogólny symbol metalu.
- $M(i)$ - masa molowa i -tej substancji.
- $\Delta m(i)$ - masa substancji, która odparowała z komórki efuzyjnej.
- n - liczebność serii (ilość punktów pomiarowych).
- $p(i)$ - prężność par i -tego składnika fazy gazowej.
- p^0 - ciśnienie standardowe, 101325 Pa.
- $p^0(i)$ - prężność par i -tego składnika fazy gazowej w parach nad czystym składnikiem układu.
- R - stała gazowa, $8.3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- r - współczynnik korelacji liniowej.
- równowagowa odległość między atomami.
- S - funkcja specjalna (str. 24).
- $S_m^0(T)$ - molowa standardowa entropia w temperaturze T .
- S_i - tzw. parametry Redlicha-Kistera opisujące zależność molowej nadmiarowej entropii od ułamka molowego (str. 21, 22).
- s - stała czułości spektrometru mas.
- $s(Y)$ - średnie odchylenie standardowe wielkości Y od wartości średniej.
- T - temperatura absolutna.
- Δt - czas odparowywania substancji z komórki efuzyjnej.
- W_i - zmienne niezależne w równaniu regresji wielokrotnej.
- X - zmienna niezależna.
- ogólny symbol halogenku.
- X_i - zmienne niezależne w równaniu regresji wielokrotnej.
- x - ułamek molowy.
- x_i - ułamek molowy i -tego składnika układu.
- x_l - lewostronna granica przerwy w mieszalności.

x_r	- prawostronna granica przerwy w mieszalności.
Y	- zmienna zależna.
Z	- zmienna niezależna.
α	- wyraz wolny linii prostej w równaniu korelacji $H_m^0 = f(S_m^0)$.
α_e	- stała oddziaływania rotacyjno-oscylacyjnego.
$\alpha_e x_e$	- poprawka wynikająca z anharmoniczności.
β	- nachylenie linii prostej w równaniu korelacji $H_m^0 = f(S_m^0)$.
$\delta(i)$	- współczynnik wzmocnienia powielacza elektronowego dla i-tego jonu.
Δ_s^G	- różnica między wartościami funkcji termodynamicznej w fazie gazowej i stałej.
Δ_s^L	- różnica między wartościami funkcji termodynamicznej w fazie fazowej i ciekłej.
δ	- odchylenie od wartości średniej.
θ	- kąt X-Tl-X.
$\mu_m^E(i)$	- nadmiarowy molowy potencjał chemiczny i-tego składnika układu.
$\mu_m^M(i)$	- molowy potencjał chemiczny mieszania i-tego składnika układu.
ν_i	- liczba falowa oscylacji.
$\Sigma'(T)$	- specjalna funkcja termodynamiczna (str.9,10). - liczba symetrii.
$\sigma(i)$	- przekrój czynny na jonizację elektronami i-tej cząsteczki.
$\Phi(T, 298.15K)$	- specjalna funkcja termodynamiczna (str.9).

Indeksy górne

*	- wielkość zmierzona.
o	- funkcja standardowa lub wielkość dotycząca czystego składnika układu.
E	- funkcja nadmiarowa.
g	- faza gazowa.
id	- dotyczy roztworu idealnego.
M	- funkcja mieszania.
l	- faza ciekła.

Indeksy dolne

- f, fus - topnienie.
- i - numeracja serii wielkości.
- m - wielkość molowa.
- l - faza ciekła.
- s - faza stała.
- trs - przemiana polimorficzna.

Skróty

- liq - likwidus.
- rot - rotacja.
- sol - solidus.
- tr - translacja.
- vib - oscylacja.

CEL PRACY

Celem niniejszej pracy było:

- zbadanie sublimacji chlorku, bromku i jodku talu (I),
- opracowanie nowych sposobów interpretacji widma mas dimerów w układach soli ze wspólnym kationem, i matematycznego modelowania zależności widma mas od składu stopu oraz zbadanie układów dwuskładnikowych z pełną mieszalnością w fazie stałej $\{xTlCl + (1-x)TlBr\}$ i $\{xTlBr + (1-x)TlI\}$,
- opracowanie metody interpretacji wyników badania układów dwuskładnikowych z ograniczoną mieszalnością w fazie skondensowanej, oraz zbadanie układu $\{xTlCl + (1-x)TlI\}$ w fazie stałej,
- weryfikacja otrzymanych wyników za pomocą różnych metod obliczeniowych,
- wykorzystanie otrzymanych wartości funkcji termodynamicznych do uzupełnienia wykresów fazowych,
- prognoza własności termodynamicznych układu trójskładnikowego $\{x_1TlCl + x_2TlBr + x_3TlI\}$.

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Spektrometria mas jest metodą badawczą polegającą na analizie strumienia jonów otrzymanych w procesie jonizacji cząsteczek gazu. Jony wytwarza się, zazwyczaj, przez poddawanie gazu działaniu strumienia elektronów o jednakowej energii. Analiza strumienia jonów polega na określeniu mas jonów przez odchylenie tego strumienia w polu magnetycznym, oraz na określeniu ilości jonów o danej masie przez pomiar prądu jonowego. Stosowanie metody spektrometrii mas wymaga zachowania w komorze spektrometru ciśnienia mniejszego niż 10 Pa ze względu na konieczność uniknięcia nadmiernej ilości zderzeń cząsteczek (średnia droga swobodna cząsteczki powinna być większa od rozmiarów komory spektrometru mas).

Metodą pomiarową, określającą ciśnienie w zakresie umożliwiającym zastosowanie spektrometru mas do analizy fazy gazowej, jest metoda efuzji Knudsen. Metoda ta polega na odparowywaniu substancji umieszczonej w naczyniu przez otworek o powierzchni co najmniej 150 razy mniejszej od powierzchni odparowywanej substancji. W takich warunkach można przyjąć, że efuzja pary z komórki efuzyjnej nie zakłóca równowagi faza skondensowana-faza gazowa, a pomiar masy substancji, która wyefundowała w określonej temperaturze i czasie umożliwia wyznaczenie równowagowej prężności par wewnątrz komórki efuzyjnej. Ograniczeniem zastosowania tej metody do pomiaru równowagowej prężności par nad fazą skondensowaną jest konieczność występowania w fazie gazowej tylko jednej formy polimerycznej. W przeciwnym razie stosowanie tej metody może prowadzić do znacznych błędów.

Zastosowanie spektrometru mas do analizy gazów efundujących przez otworek komórki efuzyjnej umożliwia oznaczenie równowagowej prężności par wszystkich składników fazy gazowej z równoczesnym określeniem zależności tych prężności od temperatury. Metoda ta określana jest nazwą Kems (Knudsen Effusion - Mass Spectrometry [1-3]). W przedstawianej pracy została ona zastosowana do wykonania części doświadczalnej.

Powyższą metodę badań stosuje się nie tylko w określaniu własności termodynamicznych czystych substancji, ale także w badaniu układów dwu- i trójskładnikowych [4-7], w których można oznaczyć wartości molowej nadmiarowej energii swobodnej Gibbsa, a także jej zależności od temperatury.

Poważną trudnością w interpretacji rezultatów jest fakt, że mierzone widmo mas może być niejednoznaczne, to znaczy jon o określonej masie może powstać w wyniku oddziaływania strumienia elektronów na cząsteczki gazowe o różnej masie. Określenie w jakim stopniu mierzony jon pochodzi z różnych źródeł stanowi osobny problem, który może być rozwiązany poprzez specjalne techniki pomiarowe lub specjalne metody interpretacyjne. Szczególnie skomplikowane może być pochodzenie jonów z par nad układami wieloskładnikowymi. Interpretacja widma mas jest możliwa na podstawie właściwości termodynamicznych badanego układu i właściwości widma mas. Kilka metod interpretacji złożonych widm mas jest przedmiotem przedstawianej pracy.

Otrzymane wyniki można poddać różnorodnej weryfikacji. Rezultaty badania czystych halogenków talu można porównać z wynikami innych badaczy. Ponadto można dokonać obliczeń funkcji termodynamicznych faz gazowych metodą trzeciego prawa termodynamiki [8] i korzystając z istniejących danych kalorymetrycznych zweryfikować zgodność wszystkich wyników badań równowagowej prężności par nad chlorkiem, bromkiem i jodkiem talu (I). Wyniki badań układów dwuskładnikowych można weryfikować opierając się na merytorycznie różnych interpretacjach widm mas i ich zależności od składu stopu. W tym celu podjęto próbę opracowania specjalnego modelu matematycznego dla lepszej niż dotychczas interpretacji wyników.

Otrzymane funkcje nadmiarowe można wykorzystać do uzupełnienia danych o wykresach fazowych badanych układów. W tym celu uruchomiono serię specjalnych programów komputerowych na podstawie opisów algorytmów zamieszczonych w literaturze. Ponadto zaproponowano metodę obliczenia "najlepszego" wykresu fazowego ciała stałe-ciecz dla serii różnych wyników otrzymanych przez różnych badaczy.

Przedstawiona praca jest podzielona na trzy części: teoretyczną, doświadczalną i dyskusyjną. Część teoretyczna zawiera podstawy merytoryczne opisanych w dalszych częściach badań i obliczeń. Wzory zawarte w części teoretycznej podane są bez wyprowadzeń, z wyjątkiem opracowań autorskich. Część doświadczalna zawiera wyniki przeprowadzonych pomiarów oraz niektóre obliczenia. Część dyskusyjna zawiera pozostałe obliczenia oraz komentarze i wnioski wynikające z analizy otrzymanych rezultatów.

1.1. RÓWNOWAGOWA PRĘŻNOŚĆ PAR NAD SOLAMI NIEORGANICZNYMI

Metody pomiarów równowagowej prężności par nad fazą skondensowaną można podzielić na dwie główne grupy: metody statyczne i metody dynamiczne. Do metod statycznych można zaliczyć wszystkie te, w których badana substancja znajduje się w naczyniu zamkniętym, a pomiaru prężności par dokonuje się manometrami o konstrukcji dostosowanej do zakresu ciśnień. Najniższe ciśnienie możliwe do pomiaru takimi metodami jest rzędu 1 Pa (manometr z membraną kwarcową). Do metod dynamicznych zalicza się te, w których równowagowa prężność par jest rezultatem oznaczonej szybkości przepływu par badanej substancji w określonych warunkach. Do metod dynamicznych zalicza się metodę unoszenia, metodę Knudsen'a i metodę Langmuire'a.

Metoda unoszenia polega na pomiarze ilości odparowanej substancji w warunkach stałego przepływu gazu obojętnego. Zakres mierzonych ciśnień od około 0.01 Pa do około 100 Pa.

Metoda Knudsen'a polega na pomiarze ilości odparowanej substancji z tzw. komórki efuzyjnej. Zakres mierzonych ciśnień od około 0.001 Pa do około 1 Pa.

Metoda Langmuire'a polega na odparowaniu badanej substancji w próżni bez ograniczenia procesu parowania. Mierzone prężności mogą być mniejsze niż 0.001 Pa.

1.1.1. Wysokotemperaturowa spektrometria mas z metodą
efuzji Knudsena

Prężność par wewnątrz komórki efuzyjnej jest określona zależnością [9]

$$p(i) = [\Delta m(i) / (A \Delta t)] [M(i) / (2\pi RT)]^{0.5} \quad (1)$$

gdzie $\Delta m(i)$ jest masą substancji o masie molowej $M(i)$, która wyefundowała z komórki efuzyjnej o powierzchni otworka A w czasie Δt .

Zależność między równowagową prężnością par i -tego składnika fazy gazowej a mierzonymi natężeniami strumieni jonów jest opisana równaniem [2, 10]

$$p(i) = \{ T / [s \sigma(i)] \} \sum_j [I(j, i) / \gamma(j)] \quad (2)$$

gdzie s jest stałą czułości aparatury, $\sigma(i)$ jest przekrojem czynnym na jonizację elektronami i -tej cząsteczki, $\gamma(j)$ jest współczynnikiem wzmożenia powielacza elektronowego dla j -tego jonu pochodzącego z i -tej cząsteczki.

W praktyce, gdy w fazie gazowej jest kilka rodzajów cząsteczek, korzysta się z tzw. metody wewnętrznego cechowania [11]

$$s \sigma(i) = (\Delta / \Delta m) [M(i) / (2\pi R)]^{0.5} \sum_l \left\{ \sum_j \left\{ [I(j, i) / \gamma(j)]_{l \Delta t_l T_l}^{0.5} \right\} + \sum_k [M(k) / M(i)]^{0.5} [\sigma(i) / \sigma(k)] \sum_n \left\{ [I(n, k) / \gamma(n)]_{l \Delta t_l T_l}^{0.5} \right\} \right\} \quad (3)$$

gdzie Δm jest całkowitym ubytkiem masy, a indeksy oznaczają:
 i - składnik fazy gazowej, którego prężność jest oznaczana,
 j - kolejny jon pochodzący z i -tej cząsteczki, k - seria składników fazy gazowej z wyłączeniem i -tego składnika, n - kolejny jon pochodzący z k -tej cząsteczki w fazie gazowej, l - numera-

oja wartości otrzymanych w kolejnych temperaturach.

Zależności (2) i (3) służą do wyznaczania równowagowej prężności par jednego ze składników fazy gazowej. Prężności pozostałych składników fazy gazowej można obliczyć ze stosunku sum natężeń strumieni jonów pochodzących z i-tego i k-tego składnika fazy gazowej:

$$p(k) = p(i) \left[\frac{\sigma(i)}{\sigma(k)} \right] \left\{ \frac{\sum_n [I(n,k)/\delta(n)]}{\sum_j [I(j,i)/\delta(j)]} \right\} \quad (4)$$

1.1.2. Zależność równowagowej prężności par od temperatury

Z drugiego prawa termodynamiki dla reakcji parowania (lub sublimacji),

$$\Delta_S^G G_m^O(T) = \Delta_S^G H_m^O(T) - T \Delta_S^G S_m^O(T) \quad (5)$$

Ponieważ aktywność składnika w jednoskładnikowej fazie skondensowanej jest równa jedności, można wyprowadzić

$$\ln [p(i)] = \Delta_S^G H_m^O(T)/(RT) - \Delta_S^G S_m^O(T)/R \quad (6)$$

a następnie, korzystając z równania (2)

$$\ln [I(j)T] = B(K/T) + A \quad (7)$$

Zależność (7) opisuje zmianę natężenia strumienia jonów j ze zmianą temperatury. W przybliżeniu jest ona prostoliniowa.

Ze względu na stosunkowo niewielki zakres temperatury pomiarów za pomocą spektrometru mas pominięto zależność molowej entalpii i molowej entropii (a w konsekwencji parametrów B i A) od temperatury w zakresie temperatury pomiarów. Zależność tę uwzględniono w obliczeniach wartości funkcji termodynamicznych w warunkach standardowych.

1.1.3. Weryfikacja wyników pomiarów równowagowych prężności par

Podstawowym problemem w badaniach metodą Knudseną jest ustalenie, czy wewnątrz komórki efuzyjnej jest zachowany stan równowagi fazy skondensowanej z fazą gazową. Naruszenie tego stanu może nastąpić, gdy otworek efuzyjny jest za duży. Sprawdzenia stanu równowagi można dokonać przeprowadzając serię pomiarów tej samej substancji przy różnych wielkościach otworka efuzyjnego. Brak zależności zmierzonej prężności par w stałej temperaturze od powierzchni otworka pozwala przyjąć hipotezę o równowadze termodynamicznej wewnątrz komórki efuzyjnej [12].

1.1.3.1. Metoda trzeciego prawa termodynamiki

Metoda ta polega na obliczeniu wartości funkcji termodynamicznych w fazie gazowej z danych spektroskopowych i molekularnych [8], a następnie obliczeniu różnicy między wartościami tych funkcji, a wartościami otrzymanymi metodą kalorymetryczną w fazie skondensowanej. Zgodność zmian funkcji termodynamicznych obliczonych w ten sposób ze zmianami zmierzonymi metodą drugiego prawa termodynamiki (to znaczy z zależności (6)) świadczy o prawidłowym pomiarze prężności. Wartości funkcji termodynamicznych według trzeciego prawa termodynamiki oblicza się z zależności

$$F_m^{\circ}(T) = F_m^{\circ}(T, tr) + F_m^{\circ}(T, rot) + F_m^{\circ}(T, vib) + F_m^{\circ}(T, el) \quad (8)$$

gdzie poszczególne człony funkcji termodynamicznej $F_m^{\circ}(T)$ pochodzą kolejno z translacji, rotacji, oscylacji i energii elektronów. W przedstawionej pracy pominięto udział elektronowy, ze względu na jego znikomy wpływ na wartość funkcji termodynamicznych w stosowanym zakresie temperatur. Pozostałe udziały przedstawiają się następująco [13, 14]:

a/ cząsteczka dwuatomowa i wieloatomowa liniowa

$$\{H_m^o(T) - H_m^o(0)\}(tr + rot)/T =$$

$$29.100051 - 3.987511(B/T) - 0.382480(B/T)^2 \quad (9)$$

$$-\{G_m^o(T) - H_m^o(0)\}(tr + rot)/T =$$

$$28.716574 \log_{10}(M) + 47.860956 \log_{10}(T) -$$

$$19.144382 \log_{10}(B\sigma/T) + 3.987611(B/T) +$$

$$0.191249(B/T)^2 - 33.496284 \quad (10)$$

b/ cząsteczka dwuatomowa

$$\{H_m^o(T) - H_m^o(0)\}(vib)/T =$$

$$8.314298 ue^{-u}/(1-e^{-u}) \quad (11)$$

$$-\{G_m^o(T) - H_m^o(0)\}(vib)/T =$$

$$19.144382 \log_{10}(1-e^{-u}) \quad (12)$$

W przypadku cząsteczki wieloatomowej liniowej udział oscylacyjny stanowi sumę udziałów $3N-5$ oscylacyjnych stopni swobody, a w przypadku cząsteczki wieloatomowej nieliniowej, sumę udziałów $3N-6$ oscylacyjnych stopni swobody. Udział translacyjny i rotacyjny dla cząsteczki wieloatomowej nieliniowej

$$\{H_m^o(T) - H_m^o(0)\}(tr + rot)/T =$$

$$33.257202 \quad (13)$$

$$-\{G_m^o(T) - H_m^o(0)\}(tr + rot)/T =$$

$$28.716574 \log_{10}(M) + 76.577530 \log_{10}(T) -$$

$$19.144382 \log_{10}\sigma + 9.572193 \log_{10}(J_A \times J_B \times J_C \cdot 10^{117}) -$$

$$43.086522 \quad (14)$$

W zależnościach (9) - (14) zastosowano oznaczenia:

M - masa cząsteczkowa, B - stała rotacyjna, σ - liczba symetrii cząsteczki, T - temperatura, $u = (1.438798/T) \sum_i \nu_i$, ν_i - liczba

falowa oscylacji, $J_A \times J_B \times J_C$ - iloczyn momentów bezwładności względem trzech osi.

Znając wartości powyższych funkcji w fazie skondensowanej można obliczyć wartości zmian tych funkcji w procesie sublimacji. Oznaczając

$$\Delta_S^G \Phi(T, 298.15K) = -\Delta_S^G \{G_m^O(T) - H_m^O(298.15K)\} / T \quad (15)$$

otrzymujemy

$$\Delta_S^G H_m^O(298.15K) = \Delta_S^G \Phi(T, 298.15K) - \Delta_S^G G_m^O(T) \quad (16)$$

gdzie:

$$\Delta_S^G G_m^O(T) = RT \ln K_r, \quad (17)$$

a K_r jest ciśnieniową stałą równowagi reakcji sublimacji. W przypadku sublimacji w formie monomeru

$$K_r = p(\text{mon.}) / p^O \quad (18)$$

gdzie

$$p^O = 101325 \text{ Pa.}$$

Wielkości otrzymane z zależności (16) porównuje się z wielkościami otrzymanymi metodą drugiego prawa termodynamiki. Ponieważ zazwyczaj zakres temperatury, w której może być stosowana dana metoda pomiaru prężności par odbiega (często znacznie) od temperatury standardowej, w celu porównania wartości funkcji termodynamicznych przelicza się je na warunki standardowe tzw. metodą Σ' [15]. Σ' jest to funkcja termodynamiczna skonstruowana tak, aby jej zależność od temperatury była prostoliniowa a nachylenie i wyraz wolny tej prostej były entalpią i entropią reakcji w warunkach standardowych:

$$\Sigma'(T) = \Delta_S^G H_m^O(298.15 \text{ K}) / T - \Delta_S^G S_m^O(298.15K) \quad (19)$$

gdzie wartości $\Sigma'(T)$ są obliczane z zależności

$$\Sigma'(T) = \Delta_s^E [\Phi(T, 298.15K) - S_m^0(298.15K)] - R \ln[p(I)/p^0] \quad (20)$$

1.1.3.1.1. Szacowanie liczb falowych oscylacji

Obliczenia funkcji termodynamicznych w fazie gazowej metodą trzeciego prawa termodynamiki wymagają stosowania danych molekularnych i spektroskopowych, które nie zawsze są znane. W przedstawianej pracy dotyczy to dimerów bromku i jodku talu. Do oszacowania brakujących własności zastosowano metody podane przez innych autorów [16,17], oraz zaproponowano prostą metodę szacowania liczby falowej oscylacji $\nu_1(A_g)$ dimerów bromku i jodku talu (I) opartą na ich podobieństwie do dimerów halogenków litowców.

Przyjęto, że stosunek odległości metal-halogenek w gazowym monomerze do tej odległości w gazowym dimerze jest taki sam u wszystkich halogenków talu(I). Kąt X-Tl-X (θ) obliczono z zależności $\sin(\theta/2) = r_p/r_{e,dim}$ (gdzie r_p jest promieniem atomu halogenku według Paulinga, a $r_{e,dim}$ jest równowagową odległością metal-halogenek w dimerze) [16].

Liczbę falową oscylacji ν_1 obliczano zakładając, że stosunek ν_1/ν_e (ν_e jest liczbą falową oscylacji monomeru) zmienia się ze zmianą halogenku (przy tym samym kationie) u halogenków talu(I) jak u halogenków litowców (dla których liczby falowe oscylacji dimerów są znane). Liczby falowe oscylacji $\nu_2(A_g)$, $\nu_4(B_{1u})$, i $\nu_6(B_{3u})$ oszacowano przyjmując, że stosunek ν_1/ν_x ($x = 2, 4, 6$) u dimerów bromku i jodku talu (I) jest taki sam jak u chlorku talu (I). Liczbę falową oscylacji $\nu_5(B_{2u})$ oszacowano przyjmując, że $\nu_6/\nu_5 = \tan(\theta/2)$ [17]. Liczbę falową oscylacji $\nu_3(B_{1g})$ oszacowano przyjmując wartość stosunku ν_3/ν_5 u dimerów bromku i jodku talu (I) taką samą jak u dimeru chlorku talu(I).

Przydatność stosunków ν_1/ν_x i ν_3/ν_5 do obliczenia odpowiednich liczb falowych oscylacji oceniono przez porównanie wielu innych kombinacji liczb falowych oscylacji dimerów halogenków litowców (według danych Welch'a i współpracowników

[18]). Zastosowane w przedstawianej pracy wartości stosunków liczb falowych oscylacji były najbardziej stabilne we wszystkich halogenkach litowców.

1.1.3.2. Analiza korelacji entalpii i entropii.

Kolejnym sposobem weryfikacji otrzymanych funkcji termodynamicznych jest porównanie tych funkcji z rezultatami otrzymanymi przez innych badaczy. Szczególnie przydatnym narzędziem jest analiza zależności:

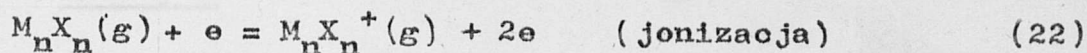
$$\Delta_s^E H_m^O(298.15K) = f[\Delta_s^E S_m^O(298.15K)], \quad (21)$$

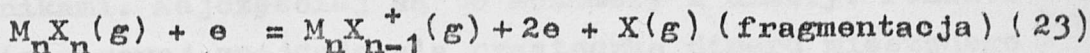
szczegółowo opisana w pracach Thorn'a i Mc'Creary'ego [19-23], Plante'a i Paule'a [27] oraz Brebrick'a [25]. Z wymienionych prac wynika, że istnieje możliwość wyeliminowania z obliczeń wpływu błędu statystycznego, a następnie dokonania jakościowej oceny błędu systematycznego. Wnioskowanie takie może dotyczyć serii pomiarów jedną metodą, a także wyników otrzymanych różnymi metodami przez różnych badaczy.

Ze względu na obszerność, pominięto szczegółowy opis matematyczny [19,20,25], natomiast wynikające z analizy korelacji [21] wnioski zastosowano do oceny otrzymanych rezultatów w części dyskusyjnej prezentowanej pracy.

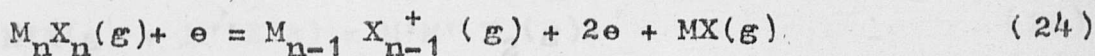
1.2. WIDMA MAS PAR SOLI NIEORGANICZNYCH

Widmo mas par soli nieorganicznych zawiera jony pochodzące z procesów jonizacji i fragmentacji cząsteczek gazowych występujących w parach. Najczęściej występującymi cząsteczkami w fazie gazowej są monomer i dimer związku, jednak można się także spotkać z wyższymi polimerami [26-30]. Procesy zachodzące w źródle jonów można opisać następująco [10]:





Jony powstałe w wyniku jonizacji nazywa się jonami molekularnymi, a jony powstałe w wyniku fragmentacji nazywa się jonami fragmentarycznymi. Proces fragmentacji może zachodzić w większym stopniu niż w reakcji (23) np:



W przypadku soli kwasów tlenowych i tlenków proces fragmentacji może być bardziej złożony [10,31,32].

Określenie cząstkowej prężności par każdej formy polimerycznej wymaga możliwie dokładnego ustalenia pochodzenia jonów. Interpretacja widma mas polega na przypisaniu określonej części natężenia strumienia jonów odpowiedniej cząsteczce fazy gazowej i nazywana będzie w dalszej części pracy rozdziałem widm mas.

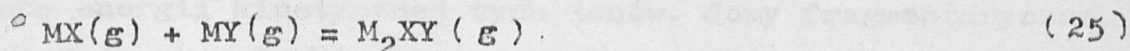
1.2.1. Typowe widma mas par soli nieorganicznych

W widmie mas par soli nieorganicznych typu MX najczęściej występującymi jonami są M^+ , MX^+ i M_2X^+ . Ponadto czasami można zaobserwować jony M_2^+ i $M_2X_2^+$. Pochodzenie tych jonów z cząsteczek gazowych przedstawiono na rysunku 1, na którym zaznaczono także stopień prawdopodobieństwa utworzenia każdego jonu z odpowiedniej cząsteczki gazowej. Pochodzenie jonów zależy od własności cząsteczki (przekrój czynny na jonizację elektronami) oraz od energii elektronów stosowanych w procesie jonizacji. Zwiększenie energii elektronów zwiększa prawdopodobieństwo powstania jonów fragmentów dalszego rzędu [33].

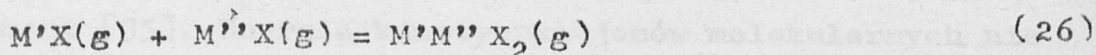
1.2.2. Widma mas par nad dwuskładnikowymi układami soli nieorganicznych

W parach nad układami soli nieorganicznych obecne są te same cząsteczki jak w parach nad odpowiednimi czystymi

składnikami. Najczęściej są to monomery i dimery. Ponadto w fazie gazowej znajduje się cząsteczka dimeru mieszanego powstałego w wyniku reakcji

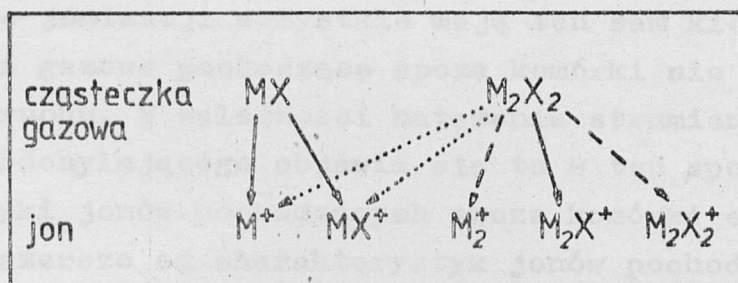


lub



W wyniku procesu jonizacji i fragmentacji dimeru mieszanego $M_2XY(g)$ mogą powstać te same jony co z obydwu dimerów, a ponadto jon M_2XY^+ (jeżeli w widmie mas są obserwowane jony molekularne $M_2X_2^+$ i $M_2Y_2^+$). Natężenie strumienia jonu M_2XY^+ jest zazwyczaj bardzo małe i często nie może być wykorzystane do pełnej interpretacji widma mas.

Odmienne przedstawia się widmo mas cząsteczki $M'M''X_2(g)$. W widmie mas występuje oprócz innych jonów, jon fragmentacyjny $M'M''X^+$, który jest jonem pochodzącym tylko z jednego źródła. Natężenie strumienia tego jonu jest zazwyczaj wystarczające do przeprowadzenia interpretacji widma mas, bowiem jony typu M'_2X^+ , M''_2X^+ i $M'M''X^+$ są z reguły wyraźniejsze w widmie mas (rysunek 1) spośród jonów pochodzących z dimerów [34].



Rysunek 1. Schemat powstawania jednowartościowych jonów dodatnich w procesie jonizacji i fragmentacji gazowych monomerów i dimerów. — jony o największym prawdopodobieństwie powstania, - - jony występujące (czasami) w małych ilościach, jony o znikomym prawdopodobieństwie powstania.

1.2.3. Określanie pochodzenia jonów

Określenie pochodzenia jonów jest możliwe w oparciu o ocenę energii kinetycznej tych jonów. Jony fragmentaryczne posiadają energię kinetyczną większą od energii kinetycznej jonów molekularnych o tzw. energię fragmentacji, która dodatkowo zależy od masy cząsteczki gazowej, z której pochodzi fragment [35]. Energia kinetyczna jonów molekularnych nie zależy od masy tych jonów. Oceny energii kinetycznej jonów można dokonać tzw. metodą odchyłania [35,36]. Metoda ta polega na analizie zależności natężenia strumienia jonów od napięcia odchyłającego strumień jonów w kierunku prostopadłym kierunku ruchu jonów i do kierunku odchyłania elektromagnesu spektrometru mas. Najmocniej odchylają się jony o najmniejszej energii kinetycznej (jony molekularne).

Jeżeli zależność natężenia strumienia jonów od napięcia odchyłającego (nazywana dalej charakterystyką) jest identyczna dla kilku jonów o składzie jonów molekularnych i szerokość takich charakterystyk jest najmniejsza z wszystkich zmierzonych, to istnieje znaczne prawdopodobieństwo, że jony te są jonami molekularnymi.

O szerokości tych charakterystyk w znacznej mierze decydują warunki geometryczne źródła jonów oraz sposób wprowadzania analizowanego gazu do źródła jonów. Cząsteczki gazowe pochodzące z komórki efuzyjnej, są wyselekcjonowane, to znaczy w momencie jonizacji wszystkie mają ten sam kierunek ruchu. Cząsteczki gazowe pochodzące spoza komórki nie mają ustalonego kierunku ruchu. W zależności natężenia strumienia jonów od napięcia odchyłającego objawia się to w ten sposób, że charakterystyki jonów pochodzących spoza komórki efuzyjnej są wyraźnie szersze od charakterystyk jonów pochodzących z komórki efuzyjnej [28,37].

Zazwyczaj istnieje możliwość bezpośredniego mierzenia natężenia strumienia jonów pochodzących wyłącznie z komórki efuzyjnej (przez zastosowanie specjalnej ruchomej przesłony), co pozwala na uniknięcie nakładania się na siebie charakterystyk tego samego jonu, gdy badany jon pochodzi także z gazów spoza komórki efuzyjnej.

1.2.4. Rozdzielanie widm mas

Rozdzielanie widm mas jest to przypisanie natężeń strumieni jonów cząsteczkom występującym w fazie gazowej celem określenia prężności par składników fazy gazowej.

Metody rozdzielania widm mas polegają na specjalnej interpretacji zależności widma mas od zmiany składu fazy gazowej. Zmiana proporcji między składnikami fazy gazowej może być spowodowana przez specjalną technikę pomiarową (metoda podwójnej komórki efuzyjnej), lub może wynikać z własności termodynamicznych badanych substancji (np. zmiana aktywności). Ponadto wykorzystuje się specyficzne własności widma mas mierzonego w ustalonych warunkach.

Istotną cechą widma mas jest fakt, że proporcje między natężeniami strumieni jonów pochodzących z tej samej cząsteczki gazowej są stałe w stałych warunkach jonizacji i najczęściej niezależne od temperatury. Umożliwia to zdefiniowanie wielkości nazywanej dalej współczynnikiem widma mas, która jest jednym ze sposobów opisu względnego widma mas

$$o = I(i, j) / I(k, j) \quad (27)$$

o jest współczynnikiem widma mas, i oraz k są to różne jony pochodzące z cząsteczki gazowej j .

1.2.4.1. Metoda podwójnej komórki efuzyjnej

Metoda ta polega na analizie pary przegrzanej odparowywanej ze specjalnej komórki efuzyjnej, złożonej z dwu pojemników o różnych temperaturach [10, 38, 39]. Metoda podwójnej komórki efuzyjnej stosowana jest do określania jaka część jonów M^+ i MX^+ pochodzi z dimeru $M_2X_2(g)$. Metoda ta wymaga specjalnej konstrukcji pieca próżniowego oraz specjalnych komórek efuzyjnych. Wyniki pomiarów są często obciążone znacznym błędem statystycznym, co może wynikać z przyczyn technicznych. Natężenie strumienia jonów MX^+ pochodzących z dimeru określa się

następująco:

$$I(MX^+, M_2X_2)_{T1} = \{ I^*(MX^+)_{T2} - I^*(MX^+)_{T1} \} /$$

$$\{ I^*(M_2X^+)_{T2} - I^*(M_2X^+)_{T1} [I^*(M_2X^+)_{T2} /$$

$$I^*(M_2X^+)_{T1}]^{0.5} \} \quad (28)$$

gdzie I jest natężeniem strumienia jonów, indeks * oznacza wartość mierzoną, a wewnątrz nawiasów umieszczone są kolejno: nazwa jonu oraz cząsteczka gazowa, z której ten jon pochodzi. W przedstawionej zależności $I^*(M_2X^+) = I(M_2X^+, M_2X_2)$. T1 i T2 są to temperatury obydwu komórek spełniające warunek: $T2 = \text{const} > T1$.

1.2.4.2. Metoda izotermicznego odparowywania (IEM)

Metoda ta została opracowana przez Sidorov'a i Korobov'a [40] (IEM - Isothermal Evaporation Method).

Metodę IEM stosuje się do rozdzielania natężenia strumieni jonów pochodzących z dwu cząsteczek gazowych w dwuskładnikowych układach soli. W metodzie tej wykorzystuje się zmianę składu fazy skondensowanej w trakcie odparowywania układu dwu soli w warunkach stałej temperatury (a co za tym idzie zmianę składu fazy gazowej). Metoda ta wymaga zachowania równowagi termodynamicznej wewnątrz komórki efuzyjnej.

Korzysta się z zależności

$$I(i, A_p B_q) = P I^*(i) - Q dI^*(i) / d \{ \ln [I^*(u, A_r B_s)] \} \quad (29)$$

gdzie jon i pochodzi z dwu źródeł

$$I^*(i) = I(i, A_p B_q) + I(i, A_k B_l) \quad (30)$$

a jon u jest jonem pochodzącym z cząsteczki $A_r B_s$

$$P = (1x_A - kx_B) / [(p-k)x_B + (1-q)x_A] \quad (31)$$

$$Q = (sx_A - rx_B) / [(p-k)x_B + (1-q)x_A] \quad (32)$$

k, l, p, q, r, s są to współczynniki stechiometryczne składników fazy gazowej, x_A i x_B są to ułamki molowe składników układu A i B w fazie skondensowanej.

1.2.4.3. Rozdzielanie widm mas za pomocą ciśnieniowych stałych równowag (AMS/IEM)

Metoda ta została opisana przez Millera i Skudlarskiego [41, 42] i polega na przeprowadzeniu specjalnego izotermicznego pomiaru widma mas par nad układem o dowolnym składzie stopu tak, aby wskutek różnej szybkości odparowywania nastąpiła wyraźna zmiana składu stopu. Ze zmierzonych natężeń strumieni jonów w układzie soli ze wspólnym kationem, otrzymuje się

$$\begin{aligned} I^*(M_2X^+) / [I^*(MX^+) I^*(MY^+)] = \\ K_1 [I^*(MX^+) / I^*(MY^+)] + K_3 \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} I^*(M_2Y^+) / [I^*(MX^+) I^*(MY^+)] = \\ K_2 [I^*(MY^+) / I^*(MX^+)] + K_4 \end{aligned} \quad (34)$$

gdzie

$$K_1 = I(M_2X^+, M_2X_2) / [I^*(MX^+)]^2 \quad (35)$$

$$K_2 = I(M_2Y^+, M_2Y_2) / [I^*(MY^+)]^2 \quad (36)$$

$$K_3 = I(M_2X^+, M_2XY) / [I^*(MX^+) I^*(MY^+)] \quad (37)$$

$$K_4 = I(M_2Y^+, M_2XY) / [I^*(MX^+) I^*(MY^+)] \quad (38)$$

Ze stosunku K_3/K_4 można obliczyć współczynnik widm mas $I(M_2X^+, M_2XY) / I(M_2Y^+, M_2XY)$.

W metodzie AMS/IME nie jest wymagana znajomość ułamków molowych składników układu w fazie skondensowanej. Wielkości K_i są to tzw. stałe intensywnościowe, proporcjonalne do odpowiednich ciśnieniowych stałych równowag w fazie gazowej. W zależnościach (33) - (38) kryje się także założenie, że jony MX^+ i MY^+ pochodzą odpowiednio z $MX(g)$ i $MY(g)$.

1.2.4.4. Metoda ekstrapolacji

Metoda ta została zaproponowana przez Skudlarskiego i Kapałę [43], a następnie zastosowana do rozdzielania różnych widm mas przez Wagnera i Schäfera [44]. Metoda ekstrapolacji umożliwia rozdzielenie natężenia strumienia jonów, gdy istnieją inne jony macierzyste związane współczynnikiem widmowym z każdym składnikiem rozdzielanego jonu. Jeżeli w fazie gazowej znajduje się n polimerów, to w widmie mas mogą być obserwowane jony M^+ , MX^+ , $M_2X_2^+$... $M_nX_n^+$. Pochodzenie jonu M^+ można opisać następująco

$$I^*(M^+) = I(M^+, MX) + I(M^+, M_2X_2) + \dots + I(M^+, M_nX_n) \quad (39)$$

Każde z natężeń strumieni jonów z prawej strony równania (39) jest związane z jonem pochodzącym z jednego źródła współczynnikiem widmowym a_1

$$a_1 = I(M^+, MX) / I^*(MX^+) \quad (40)$$

$$a_2 = I(M^+, M_2X_2) / I^*(M_2X_2^+) \quad (41)$$

$$a_n = I(M^+, M_nX_n) / I^*(M_nX_n^+) \quad (42)$$

Po wstawieniu równań (40) - (42) do równania (39) otrzymuje się

$$I^*(M^+) = a_1 I^*(MX^+) + a_2 I^*(M_2X_2^+) + \dots + a_n I^*(M_nX_n^+) \quad (43)$$

lub

$$I^*(M^+) / I^*(MX^+) = a_1 + \sum_{i=2}^n a_i [I^*(M_iX_i^+) / I^*(MX^+)] \quad (44)$$

W równaniu (44) wszystkie natężenia strumieni jonów są wielkościami otrzymanymi eksperymentalnie. Zmieniają się one ze zmianą temperatury lub stężenia. Wartości współczynników widmowych można obliczyć z serii pomiarów za pomocą równania (44) metodą najmniejszych kwadratów (regresja wielokrotna). Analiza średniego odchylenia standardowego współczynników widmowych umożliwia ocenę prawdopodobieństwa pochodzenia części jonu M^+ z kolejnych cząsteczek $M_1X_1(g)$.

Metodę ekstrapolacji można zastosować do każdego przypadku widma mas, w którym można określić serię jonów pochodzących wyłącznie z odpowiednich cząsteczek gazowych związanych współczynnikami widmowymi z jonem, którego natężenie strumienia jonów ma być rozdzielane.

Zasada działania tej metody odpowiada ekstrapolowaniu mierzonych stosunków natężeń strumieni jonów do warunków, w których każda cząsteczka gazowa jest jedynym składnikiem fazy gazowej, co nie jest realizowalne w praktyce (stąd nazwa metody).

1.2.4.5. Rozdzielanie widm mas na podstawie aktywności termodynamicznej roztworu w fazie skondensowanej

Metoda opiera się na podanej przez Berkowitz'a i Chupka [45] metodzie oznaczania aktywności, nazwanej metodą monomer-dimer. Z definicji aktywności

$$a(i) = p(MX)/p^{\circ}(MX) \quad (45)$$

gdzie indeks $^{\circ}$ oznacza wartość prężności czystego składnika układu. Korzystając z ciśnieniowej stałej równowagi reakcji tworzenia dimeru z dwóch cząsteczek monomeru

$$K_p = p(M_2X_2) / [p(MX)]^2 \quad (46)$$

oraz zależności (2) otrzymuje się

$$a(i) = [I(j, M_2X_2) / I(k, MX)] [I^0(k, MX) / I^0(j, M_2X_2)] \quad (47)$$

Zastosowanie tej metody do rozdzielania widma mas monomerów układów soli ze wspólnym anionem opisał Łukas [46], który kombinując ze sobą zależności (47) dla trzech różnych składów stopu wyeliminował z równania natężenia strumieni jonów pochodzące z czystego składnika układu. Metoda ta została zmodyfikowana przez Kapałę i Skudlarskiego [47] przez wprowadzenie do obliczeń stosunków natężeń strumieni jonów pochodzących z czystych składników układu. Zmniejszyło to znacznie (o około rząd) rozrzut statystyczny wyników. Bierze się to stąd, że dwie (z trzech potrzebnych do obliczeń) aktywności są z definicji równe jedności. Ponadto pomiary układu soli wykonywane są zazwyczaj jednokrotnie dla każdego składu, natomiast czyste składniki układu są badane wielokrotnie, co znacznie zwiększa dokładność stosowanej w obliczeniach wartości stosunku $I^0(k, MX) / I^0(j, M_2X_2)$. W układzie soli ze wspólnym kationem stosowane w tej metodzie zależności przybierają formę

$$I(M_2X^+, M_2X_2) = a(MX) I^*(MX^+) I^{0*}(M_2X^+) / I^{0*}(MX^+) \quad (48)$$

oraz

$$I(M_2Y^+, M_2Y_2) = a(MY) I^*(MY^+) I^{0*}(M_2Y^+) / I^{0*}(MY^+) \quad (49)$$

1.2.4.6. Metoda równoczesnego obliczania aktywności i rozdzielania widm mas (EMSC)

W metodzie EMSC (Excess function and Mass spectrum coefficient Simultaneous Calculation) wykorzystuje się możliwości maszyny cyfrowej celem obliczenia (oprócz natężeń strumieni jonów) wartości aktywności termodynamicznych w równaniach (48) i (49) przez zastosowanie (do opisu zależności tej aktywności od składu stopu) modelu matematycznego, oraz użycie serii zmierzonych natężeń strumieni jonów otrzymanych w parach nad różnymi składami stopu. Metoda ta została zapro-

ponowana przez Kapałę i Skudlarskiego [48], jako alternatywna do innych metod oznaczania aktywności [4, 45, 49].

W przedstawionej pracy zastosowano do obliczeń model matematyczny Redlicha-Kistera [50, 51]:

$$G_m^E = x(1-x) \sum_i G_i (2x-1)^{i-1} \quad (50)$$

gdzie G_m^E jest molową nadmiarową energią swobodną Gibbsa, x jest ułamkiem molowym a G_i są to parametry Redlicha-Kistera.

Nadmiarowe molowe potencjały chemiczne obydwu składników układu $\{xMX + (1-x)MY\}$ wyrażone są zależnościami [52]

$$\mu_m^E(MX) = (1-x)^2 [G_1 + G_2(4x-1) + G_3(2x-1)(6x-1) + \dots] \quad (51)$$

$$\mu_m^E(MY) = x^2 [G_1 + G_2(4x-3) + G_3(2x-1)(6x-5) + \dots] \quad (52)$$

a aktywność oblicza się z równań

$$a(MX) = x \exp [\mu_m^E(MX)/(RT)] \quad (53)$$

$$a(MY) = (1-x) \exp [\mu_m^E(MY)/(RT)] \quad (54)$$

pochodzenie obserwowanych w widmie mas jonów M_2X^+ i M_2Y^+ można opisać za pomocą równań bilansowych

$$I^*(M_2X^+) = I(M_2X^+, M_2X_2) + I(M_2X^+, M_2XY) \quad (55)$$

$$I^*(M_2Y^+) = I(M_2Y^+, M_2Y_2) + I(M_2Y^+, M_2XY) \quad (56)$$

Stosunek natężeń strumieni jonów pochodzących z $M_2XY(g)$ jest w danych warunkach wielkością stałą

$$c = I(M_2X^+, M_2XY)/I(M_2Y^+, M_2XY) \quad (57)$$

Podstawiając kolejno do równania (57) równania (55), (56), (48), (49), (53), (54), (51) i (52) otrzymuje się nieliniową zależność

$$c = f [G_1, I^*(MX^+), I^*(MY^+), I^*(M_2X^+), I^*(M_2Y^+)] \quad (58)$$

Dla serii wartości $I^*(i)$ zmierzonych przy różnych składach fazy skondensowanej i w stałej temperaturze rozwiązanie dokonuje się przez iteracyjny dobór parametrów G_1 minimalizując wyrażenie

$$\Delta c = \left\{ \left[\frac{1}{(n-1)} \right] \sum (c_i - \bar{c})^2 \right\}^{0.5} \quad (59)$$

Jeżeli wyniki pomiarowe dane są w różnych temperaturach, model matematyczny (50) można rozszerzyć o zależność parametrów Redlicha-Kistera od temperatury

$$G_1 = H_1 - TS_1 \quad (60)$$

gdzie H_1 i S_1 są odpowiednio parametrami Redlicha-Kistera opisującymi entalpię nadmiarową i entropię nadmiarową układu. Takie obliczenie kryje w sobie założenie, że współczynnik widma mas nie zależy od temperatury. W wielu przypadkach założenie to jest prawdziwe, jednak, gdy istnieje podejrzenie, że współczynnik widma mas zależy od temperatury, obliczenia można wykonywać według zależności (58) oddzielnie dla serii danych w kolejnych temperaturach. Dopiero w następnej fazie można określić zależność obliczonych parametrów G_1 od temperatury (według równania (60)) oraz zależność wartości c od temperatury.

Zaletą metody EMSC jest użycie większej ilości natężeń strumieni jonów niż w innych metodach oraz wykorzystanie bardziej dokładnych danych (niż dla układu) dotyczących czystych składników układu, które często są dodatkowo weryfikowane innymi metodami (rozdział 3). Metoda wymaga zastosowania do obliczeń maszyny cyfrowej, a obliczenia dla więcej niż trzech parametrów Redlicha-Kistera są czasochłonne.

1.2.4.7. Rozdzielanie widm mas za pomocą przekrojów czynnych na jonizację

Opisane dotychczas metody rozdzielania widm mas wymagały znajomości własności termodynamicznych układów, specjalnych technik pomiarowych, lub odpowiedniej ilości jonów pochodzących z określonych cząsteczek gazowych w widmie mas. W przypadku układów soli ze wspólnym kationem, gdy dane o układzie są niekompletne, istnieje możliwość oszacowania widma mas dimerów przez wykorzystanie przekrojów czynnych na jonizację elektronami gazowych monomerów [53]. Przekroje czynne na jonizację można oszacować z reguły addytywności

$$\sigma(MX) = \sigma(M) + \sigma(X), \quad (61)$$

co jest uproszczonym sposobem oceny tych przekrojów.

Korzystając z ciśnieniowych stałych równowag reakcji dimeryzacji (46) obydwu składników układu, ciśnieniowej stałej reakcji tworzenia dimeru mieszanego (25)

$$K_p = p(M_2XY)^2 / [p(M_2X_2)p(M_2Y_2)], \quad (62)$$

równań (2), (55), (56), oraz przy założeniu że

$$\sigma(M_2X_2) / \sigma(MX) = \sigma(M_2Y_2) / \sigma(MY) \quad (63)$$

otrzymujemy równanie regresji liniowej:

$$Y = cK_I^{0.5} Z - K_I^{0.5} \quad (64)$$

gdzie

$$K_I = I(M_2X^+, M_2XY)^2 / [I(M_2X^+, M_2X_2) I(M_2Y^+, M_2Y_2)] \quad (65)$$

$$Z = I^*(M_2X^+) / I^*(M_2Y^+) \quad (66)$$

$$Y = S^{0.5} I^*(MX^+) / I^*(MY^+) - Z [I^*(MY^+) S^{0.5} / I^*(MX^+)]^{-1} \quad (67)$$

$$S = [p^{\circ}(M_2X_2)/p^{\circ}(M_2Y_2)] [p^{\circ}(MY)/p^{\circ}(MX)]^2$$

$$[\sigma(MY)/\sigma(MX)] [\delta(MY)/\delta(MX)]$$

$$[(a_x + 1)/(a_y + 1)]^2 [f_y/f_x] \quad (68)$$

$$a_x = I^{0*}(M^+, MX^+)/I^{0*}(MX^+, MX) \quad (69)$$

$$a_y = I^{0*}(M^+, MY^+)/I^{0*}(MY, MY) \quad (70)$$

f_x i f_y są to współczynniki widma mas dimeru, przeliczające natężenie strumieni jonów M_2X^+ i M_2Y^+ na sumę wszystkich jonów pochodzących z dimerów $M_2X_2(g)$ i $M_2Y_2(g)$. Stosunek współczynników czułości powielacza elektronowego oblicza się z zależności

$$\delta(MY)/\delta(MX) = [M(MX)/M(MY)]^{0.5} \quad (71)$$

Równanie (59) rozwiązuje się metodą najmniejszych kwadratów otrzymując wartości K_I oraz c , za pomocą których można obliczyć wszystkie potrzebne natężenia strumieni jonów.

1.2.4.8. Porównanie metod rozdzielania widm mas

Opisane wyżej metody rozdzielania widm mas oceniono w tabeli 1 według kryteriów stosowalności do różnych układów soli. Uwzględniono także możliwe przyszłe zastosowania.

Tylko dwie metody są możliwe do zastosowania w każdym przypadku, metoda podwójnej komórki efuzyjnej (prawdopodobnie) i metoda ekstrapolacji. Ograniczeniem metody podwójnej komórki efuzyjnej jest konieczność stosowania specjalnej konstrukcji pieca, a ograniczeniem metody ekstrapolacji jest konieczność obecności w widmie mas takiej ilości jonów pochodzących z odpowiednich składników fazy gazowej, jaka jest ilość składników, na które dzieli się jon pochodzący z wielu źródeł.

TABELA 1. Porównanie stosowalności metod rozdzielania widm mas ze względu na rodzaj badanego układu.

Ilość skł. układu	Me- to- da sk- ład gazu	DC	IEM	AMS/ IEM	E	AL	AM	EMSC	ICS
1	mono- mer i dimer	+	-	-	+	-	-	-	-
2 (ws- pólny ka- tion)	mono- mer i dimer	(+)	+	+	+	+	+	+	+
2 (ws- pólny anion)	mono- mer i dimer	(+)	+	?	+	+	+	+	(+)
2 (ws- pólny kation)	mono- mer i dimer	(+)	+	(+)	+	+	+	+	(+)
Wielo- skła- dniko- wy	mono- mer i wyższe poli- mery	(+)	+	(+)	+	+	+	+	(+)

DC - podwójna komórka efuzyjna [38]

IEM- izotermiczne odparowywanie [40]

AMS/IEM - za pomocą stałych równowag [42]

E - ekstrapolacja [43]

AL - za pomocą aktywności wg Lukasa [46]

AM - za pomocą aktywności po modyfikacji [47]

EMSC - równoczesne rozdzielenie widma mas i obliczenie funkcji nadmiarowych [48]

ICS - za pomocą przekrojów czynnych na jonizację [53]

+ - metodę można stosować

- - metody nie można stosować

(+) - metodę prawdopodobnie można stosować

? - nie sprawdzono

TABELA 2. Porównanie metod rozdzielania widm mas ze względu na ograniczenia o charakterze merytorycznym. Udział autora przedstawianej pracy w opracowaniu metody.

ograniczenia merytoryczne i techniczne (dla układów dwu- i wieloskładnikowych)	Metoda							
	DC *	IEM	AMS/ IEM	E	AL	AM	EMSC	ICS
pomiary izotermiczne	0	+	+	+	+	+	+	+
pomiary politermiczne	0	-	-	+	+	+	+	+
konieczna specjalna konstrukcja aparatury	+	-	-	-	-	-	-	-
konieczna znajomość ułamków molowych	?	+	-	-	+	+	+	-
konieczna znajomość własności czystych składników układu	?	-	-	-	-	+	+	+
konieczna równowaga termodynamiczna w komórce efuzyjnej	+	+	+	-	+	+	+	+
konieczna znajomość aktywności w fazie skondensowanej	?	-	-	-	+	+	-	-
konieczne zastosowanie maszyny cyfrowej	? **	-	-	+	+	-	+	? **
udział autora niniejszej pracy w opracowaniu metody	-	-	-	+	-	+	+	+

* objaśnienia skrótów podano w tabeli 1

** do rozwiązań o wysokim stopniu komplikacji widma mas

+ tak, - nie, 0 nie dotyczy, ? nie wiadomo

Tabela 2 zawiera ocenę ograniczeń stosowalności metod, o charakterze merytorycznym. Ocena ta dotyczy typowych widm mas, jest bowiem do pomyślenia przypadek skrajny, gdy w widnie mas obecny jest tylko jeden jon pochodzący z kilku źródeł. Taki przypadek jest nierozwiązywalny żadną z opisanych metod. Ze względu na fakt, że opracowanie niektórych metod było jednym z celów pracy, w tabeli 2 zamieszczono także informację o udziale autora niniejszej pracy w opracowaniu niektórych metod.

Ze względu na przejrzystość opisu metod nie podano rozwiązań opisanych metod rozdzielania widm mas w przypadkach o wyższym stopniu komplikacji lub dotyczących układów o wspólnym anionie. Zdaniem autora zastosowanie powyższych metod do innych przypadków widm mas jest możliwe na podstawie opisów podanych w poprzednich rozdziałach i cytowanej literatury.

1.3. TERMODYNAMIKA UKŁADÓW DWUSKŁADNIKOWYCH

Funkcja termodynamiczna w układzie dwuskładnikowym dzieli się na dwie części, standardową i mieszania [54-58]. Molowa energia swobodna Gibbsa w układzie dwuskładnikowym, w stałej temperaturze jest opisana zależnością

$$G_m^O(1-2) = x \mu_m^O(1) + (1-x) \mu_m^O(2) + x \mu_m^M(1) + (1-x) \mu_m^M(2) \quad (72)$$

gdzie x jest ułamkiem molowym składnika "1" a część standardowa funkcji (oznaczona indeksem O) składa się z udziałów pochodzących z obydwu czystych składników, a człony opisane indeksem M są to molowe potencjały chemiczne mieszania:

$$\mu_m^M(1) = RT \ln a(1) \quad (73)$$

$a(1)$ jest to termodynamiczna aktywność składnika "1" w roztworze. Termodynamiczna funkcja mieszania jest złożona z dwóch składników opisujących odpowiednio: roztwór idealny oraz rzeczywisty (poprzez funkcję nadmiarową)

$$\mu_m^M(1) = \mu_m^{id}(1) + \mu_m^E(1) \quad (74)$$

gdzie

$$\mu_m^{id}(1) = RT \ln x \quad (75)$$

$$\mu_m^E(1) = RT \ln [f(1)] \quad (76)$$

oraz odpowiednio dla drugiego składnika roztworu

$$\mu_m^{id}(2) = RT \ln (1-x) \quad (77)$$

$$\mu_m^E(2) = RT \ln [f(2)] \quad (78)$$

gdzie

$f(1)$ i $f(2)$ są to współczynniki aktywności.

Ze względu na mały zakres temperatury pomiarów w dalszej części pominięto zależność entalpii i entropii od temperatury, to znaczy, że przyjęto, że wystarczająco dokładnym opisem zależności energii Gibbsa od temperatury jest drugie prawo termodynamiki, które w odniesieniu do funkcji nadmiarowych przybiera postać

$$G_m^E = H_m^E - TS_m^E \quad (79)$$

Specyfika stosowanej w przedstawianej pracy metody pomiarowej powoduje, że wielkością mierzoną jest pochodna nadmiarowej energii swobodnej Gibbsa po ułamku molowym. Do przeliczeń stosowano zależności

$$\mu_m^E(1) = G_m^E - x(\partial G^E / \partial x)_T, \quad (80)$$

$$\mu_m^E(2) = G_m^E + (1-x)(\partial G^E / \partial x)_T \quad (81)$$

oraz

$$x d\mu_m^E(1) + (1-x) d\mu_m^E(2) = 0 \quad (82)$$

gdzie G_m^E jest molową nadmiarową energią swobodną Gibbsa w układzie dwuskładnikowym:

$$G_m^E = x \mu_m^E(1) + (1-x) \mu_m^E(2) \quad (83)$$

1.3.1. Reprezentacje matematyczne funkcji nadmiarowych

Prawidłowy opis układu, który na podstawie zmierzonej funkcji nadmiarowej umożliwiłby pełną interpretację właściwości molekularnych roztworu jest niezwykle skomplikowany [57-60]. Istniejące rozwiązania o charakterze semiteoretycznym [63, 64] mają często ograniczony zakres stosowalności, gdyż mogą dawać rezultaty niespójne ze znanymi z innych rozwiązań. Dlatego do opisu zależności funkcji nadmiarowych w układzie od ułamka molowego stosuje się modele matematyczne, w których stopień komplikacji równania dobiera się stosownie do otrzymanych wyników eksperymentalnych. W wysokotemperaturowej spektrometrii mas do interpretacji rezultatów korzysta się z modeli matematycznych w formie zróżniczkowanej. Występująca w rozwiązaniu stała pomocnicza wyznaczająca stosunki przekrojów czynnych na jonizację może, dla niektórych modeli matematycznych, przybierać wartości nierealne [65]. Równocześnie analiza statystyczna wykazuje, że różnice między modelami matematycznymi zastosowanymi do interpretacji wyników badania metodą spektrometrii mas, są nieistotne [66].

Wobec powyższego uznano, że najdogodniejsze ze względów rachunkowych są modele o charakterze czysto matematycznym, opisane równaniem

$$G_m^E = x(1-x)F(x) \quad (84)$$

gdzie funkcja charakterystyczna $F(x)$ jest najczęściej wielomianem [51, 67, 68]. W szczególnym przypadku funkcja charakterystyczna jest stałą [54]. Iloczyn $x(1-x)$ "wymusza" na funkcji $F(x)$ spełnienie warunków brzegowych (gdy ułamek molowy zbliża się do 0 lub 1, wartość funkcji nadmiarowej zmierza do 0).

W przedstawianej pracy zastosowano jako model matematyczny równanie Redlicha-Kistera [50,51], w którym funkcja $F(x)$ ma postać (także równanie 50):

$$F(x) = \sum_i G_i (2x-1)^{i-1} \quad (85)$$

Ilość zastosowanych w rozwiązaniu parametrów G_i jest dobierana na podstawie analizy statystycznej [69-71].

Istnieją również modele matematyczne nie oparte na zależności (84) [72,73].

1.3.2. Zastosowanie spektrometrii mas do badania funkcji nadmiarowych w układach dwuskładnikowych z nieograniczoną mieszalnością w fazie skondensowanej

W przedstawionej pracy do badania układów dwuskładnikowych soli ze wspólnym kationem zastosowano metodę pomiaru stosunków natężeń strumieni jonów opisaną przez Beltona i Fruehana [4]. Metoda ta polega na pomiarze co najmniej dwóch natężeń strumieni jonów pochodzących z dwóch składników układu (np. $I(MX^+)$ i $I(MY^+)$) dla różnych składow stopu i w różnych temperaturach. W układzie $\{xMX + (1-x)MY\}$ otrzymuje się w wyniku przeprowadzonych pomiarów serię zależności

$$\ln[I^*(MX^+)/I^*(MY^+)] = B(x)/T + A(x) \quad (86)$$

gdzie MX^+ i MY^+ są jonami pochodzącymi z odpowiednich składników fazy gazowej. Z zależności (84) oblicza się funkcję (w stałej temperaturze):

$$RT \ln\{I^*(MX^+)(1-x)/[I^*(MY^+)x]\} = f(x), \quad (87)$$

która jest określona jako [6]:

$$f(x) = \left(\frac{\partial G_m^E}{\partial x}\right)_T + C \quad (88)$$

gdzie C jest stałą pomocniczą, zależną od własności czystych składników układu:

$$C = - \int_{x=0}^1 RT \ln \left\{ \frac{I^*(MX^+)(1-x)}{[I^*(MY^+)x]} \right\} dx \quad (89)$$

oraz

$$C = RT \ln \left\{ \frac{\sigma(MX) \delta(MX^+) p^{\circ}(MX)}{\sigma(MY) \delta(MY^+) p^{\circ}(MY)} \right\} \quad (90)$$

Po zróżniczkowaniu równania Redlicha-Kistera (50) i podstawieniu do zależności (87) i (88) otrzymuje się [74]:

$$RT \ln \left\{ \frac{I^*(MX^+)(1-x)}{[I^*(MY^+)x]} \right\} = -C + G_1(1-2x) + \sum_{i=2} G_i (2x-1)^{i-2} [(2i-2)(x-x^2) - 1] \quad (91)$$

Równanie (91) umożliwia numeryczne całkowanie równania (88) celem otrzymania zależności nadmiarowej molowej energii swobodnej Gibbsa od ułamka molowego. Równanie (91) jest równaniem regresji wielokrotnej i rozwiązuje się je metodą najmniejszych kwadratów [66] otrzymując serię parametrów G_i oraz wartość stałej C. Wartości molowych nadmiarowych potencjałów chemicznych oblicza się następnie z równań (80) i (81) lub (51) i (52).

Przeprowadzenie obliczeń dla danych otrzymanych w różnych temperaturach pozwala określić zależność parametrów G_i od temperatury (60), a w konsekwencji otrzymanie molowej nadmiarowej entalpii i molowej nadmiarowej entropii.

1.3.3. Reprezentacja matematyczna widma mas w układach dwuskładnikowych

Proponowana w niniejszym rozdziale metoda interpretacji jest metodą alternatywną do dotychczas stosowanego opisu zależności (87). Stosowany dotychczas model Redlicha-Kistera jest przystosowany do funkcji nadmiarowych a nie ich pochodnych. Wartości funkcji $f(x)$ (równanie (87)) dla granicznych ułamków molowych są nieokreślone, a ponadto jest możliwe, że w miarę zbliżania się ułamków molowych do brzegów układu wzrasta błąd systematyczny (mniej dokładny pomiar natężenia strumienia jonów pochodzących ze składnika, którego jest mniej). Wobec powyższego proponuje się następujące przedstawienie zależności widma mas od składu:

$$I^*(MY^+)/[I^*(MY^+) + aI^*(MX^+)] = \sum_1 A_i x^{i-1} \quad (92)$$

gdzie A_i są to stałe równania regresji wielokrotnej wyznaczone metodą najmniejszych kwadratów, a stała "a" jest dobierana iteracyjnie. Pominięcie stałej dobieranej iteracyjnie powoduje, że prawidłowy model regresji musi zawierać więcej niż pięć parametrów A_i . Ponieważ zazwyczaj liczba punktów pomiarowych jest za mała do stosowania wysokich stopni regresji, zrezygnowano z prostoty funkcji na korzyść jej "giętkości". Funkcja $I^*(MY^+)/[I^*(MY^+) + aI^*(MX^+)]$ jest określona dla granicznych ułamków molowych (jako wielkość proporcjonalna do ułamka molowego w fazie gazowej) i zmienia się od 1 do 0 w całym zakresie składów. Dwa ustalone punkty zależności (92) powodują ściśle zdefiniowanie dwóch parametrów A_i . Stosując wielomian piątego stopnia otrzymujemy $A_1 = 1$ oraz $A_5 = -1 - A_2 - A_3 - A_4$, skąd po przekształceniu otrzymuje się następującą postać modelu matematycznego:

$$Y = A_1 W_1 + A_3 W_2 + A_4 W_3 \quad (93)$$

gdzie

$$Y = I^*(MY^+) / [I^*(MY^+) + aI^*(MX^+)] + x^4 - 1 \quad (94)$$

$$W_1 = x - x^4 \quad (95)$$

$$W_2 = x^2 - x^4 \quad (96)$$

$$W_3 = x^3 - x^4 \quad (97)$$

Równanie (93) rozwiązuje się przez minimalizację sumy $\sum(Y_i - \hat{Y}_i)^2$.

Równanie (92) jest łatwo przekształcalne do postaci (87), jednakże postać funkcji $f(x)$ jest założona. Dlatego obliczenia molowej nadmiarowej energii swobodnej Gibbsa dokonuje się według Beltona i Fruchana [4]

$$\ln[f(MY)] = - \int_{x=0}^x x d \left\{ \ln \left[\frac{I^*(MX^+)(1-x)}{[I^*(MY^+) x]} \right] \right\} \quad (98)$$

$$\ln[f(MX)] = - \int_{x=1}^{1-x} (1-x) d \left\{ \ln \left[\frac{I^*(MY^+) x}{[I^*(MX^+)(1-x)]} \right] \right\} \quad (99)$$

Całkowanie (98) i (97) przeprowadza się numerycznie. Z obliczonych w ten sposób molowych nadmiarowych potencjałów chemicznych oblicza się wartości molowych nadmiarowych energii swobodnych Gibbsa według równania (83). Wartości te można opisać równaniem Redlicha-Kistera (50) z odpowiednią ilością parametrów w celu porównania ich z otrzymanymi według interpretacji podanej w rozdziale 5.2.

Zaletą tej metody jest wprowadzenie do obliczeń dokładnych wartości granicznych, co powoduje, że funkcja (92) jest mało wrażliwa na rozrzut wyników pomiarów przy ułamkach molowych bliskich zera i jedności. Ponadto rezultat obliczeń wykazuje zbieżność do prawa Henry'ego, co przemawia na korzyść tej metody, gdyż zastosowanie równania (91) z trzema parametrami Redlicha-Kistera często wykazuje sprzeczności z

tym prawem i dodatkowo często jest statystycznie nieuzasadnione.

Obliczenia funkcji nadmiarowych metodą opisaną w niniejszym rozdziale dokonuje się za pomocą maszyny cyfrowej. Algorytm programu przedstawiono na rysunku 2. Metodę nazwano MASFIT (MASs spectrum FITting).

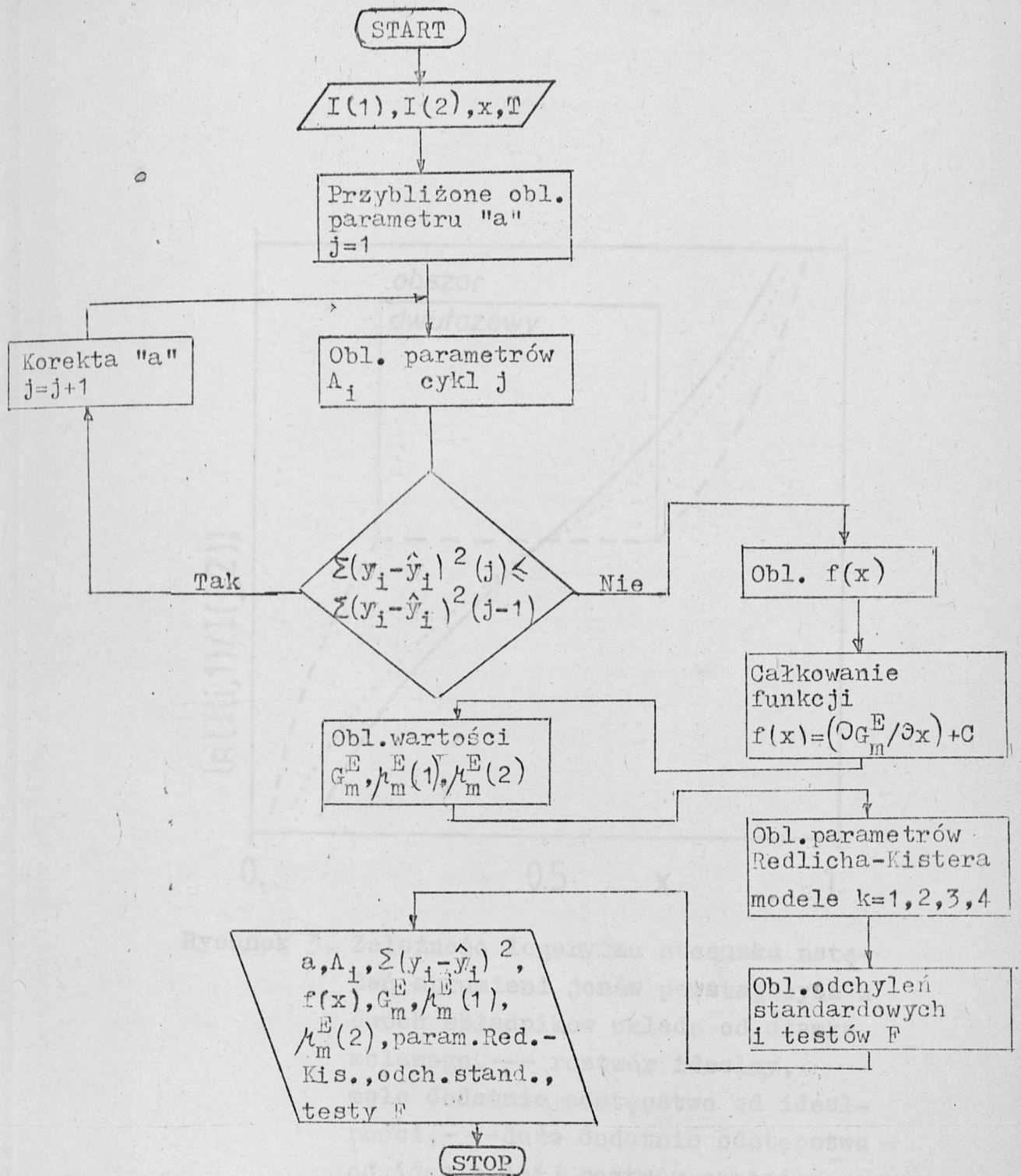
1.3.4. Zastosowanie wysokotemperaturowej spektrometrii mas do badania układów dwuskładnikowych z ograniczoną mieszalnością w fazie skondensowanej

Badanie układów z ograniczoną mieszalnością w fazie skondensowanej metodą wysokotemperaturowej spektrometrii mas jest trudniejsze niż badanie układów całkowicie mieszalnych. Jeżeli w badanym układzie występuje przerwa w mieszalności, to zmniejsza się zakres ułamków molowych obszaru jednofazowego, który można interpretować metodami opisanymi w rozdziałach 5.2. i 5.3. Zmniejsza to znacznie dokładność wyników pomiaru funkcji nadmiarowych bowiem w interpretacji wykorzystuje się rezultaty otrzymane przy ułamkach molowych bliskich brzegom układu (dla których istnieje największa możliwość popełnienia błędu).

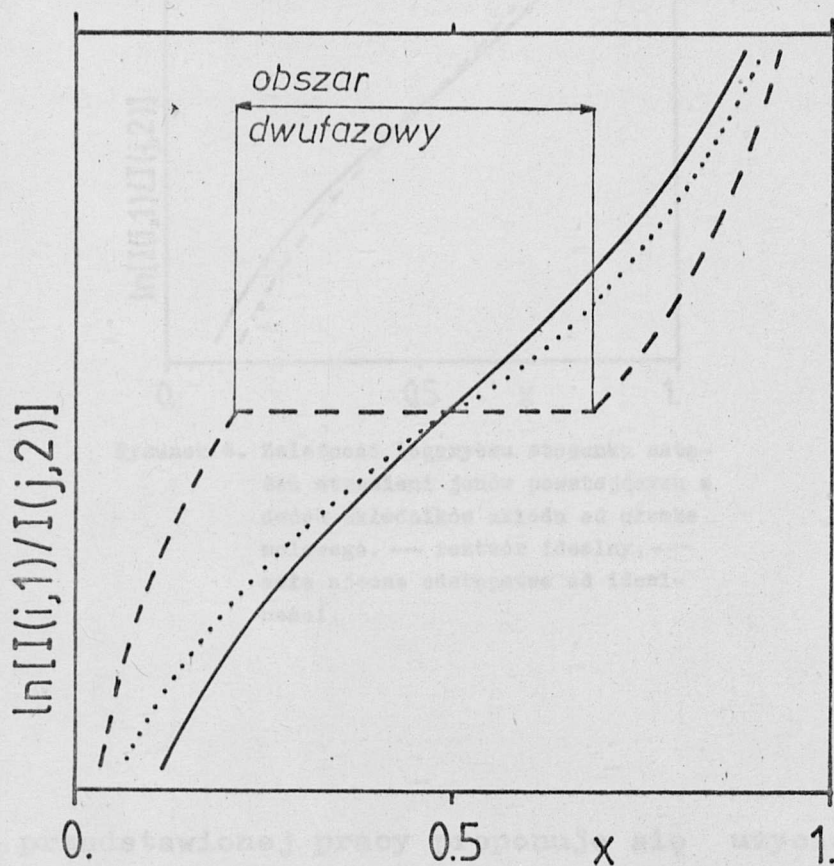
W interpretacji wyników badania układu z przerwą w mieszalności stosuje się zależność [75]

$$\ln[I(1,1)/I(j,2)] = f(x), \quad (100)$$

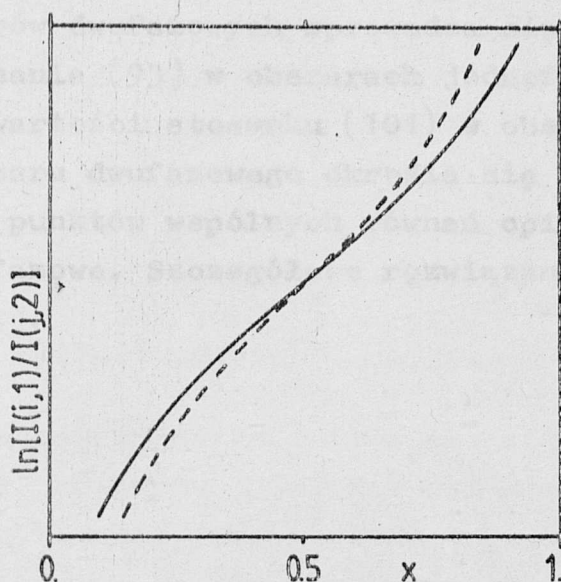
która w obszarze dwufazowym powinna być równoległa do osi ułamków molowych (x). Zależność (100) jest na brzegach układu nieokreślona. Fakt ten utrudnia modelowanie matematyczne. Analiza przebiegu zależności (100) opisująca hipotetyczne układy o różnych dodatnich odchyleniach od idealności przedstawiona jest na rysunku 3. Rysunek 4 zawiera podobną analizę ujemnych odchyleni od idealności. W praktyce wykonanie takiej analizy ze względu na znaczny rozrzut wyników w układach z przerwą w mieszalności jest trudne. Określenie granic mieszalności opiera się na wizualnej interpretacji wykresu i może być nieprecyzyjne [75].



Rys. 2. Algorytm metody MASFIT.



Rysunek 3. Zależność logarytmu stosunku natężeń strumieni jonów powstających z dwóch składników układu od ułamka molowego. — roztwór idealny, małe dodatnie odstępstwo od idealności, --- duże dodatnie odstępstwo od idealności (roztwór częściowo niemieszalny).



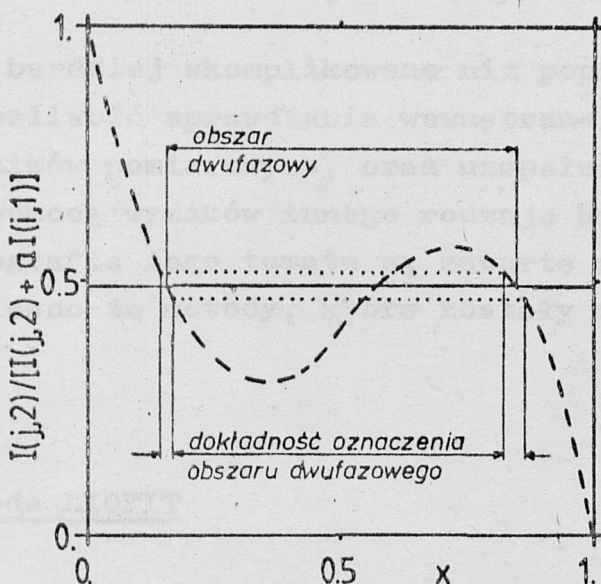
Rysunek 4. Zależność logarytmu stosunku natężeń strumieni jonów powstających z dwóch składników układu od ułamka molowego. — roztwór idealny, --- małe ujemne odstępstwo od idealności.

W przedstawionej pracy proponuje się użycie zależności (92) stosowanej w metodzie MASFIT. Zależność ta jest mniej "wrażliwa" na rozrzut wyników niż zależność (100), a ponadto podobnie jak zależność (100) spełnia w obszarze dwufazowym warunki

$$I(j,2)/[I(j,2) + aI(i,1)] = \text{const} \quad (101)$$

Nie jest możliwe otrzymanie poprawnej wartości funkcji nadmiarowych przez całkowanie numeryczne (98) i (99) danych z obszaru jednofazowego, gdyż rozwiązanie takie opiera się na najmniej dokładnych rezultatach (dotyczących brzegów układu). Można jednak wykorzystać fakt skokowej zmiany zależności (92) w okolicy granicy obszaru dwufazowego. W celu otrzymania rozwiązania symetrycznego ze względu na oś stosunków natężeń strumieni jonów przyjęto, że wartość parametru

Ponieważ w modelu matematycznym dla powyższego przypadku wartość parametru "a" jest ustalona, numeryczne określenie granic obszarów dwufazowych sprowadza się do obliczenia parametrów równania (93) w obszarach jednofazowych, oraz uśrednienia wartości stosunku (101) w obszarze dwufazowym. Granice obszaru dwufazowego określa się przez znalezienie zewnętrznych punktów wspólnych równań opisujących obszary jedno- i dwufazowe. Szczegółowe rozwiązanie przedstawiono na rysunku 6.



Rysunek 6. Określenie granic obszaru dwufazowego.

— opis matematyczny obszaru dwufazowego, średnie standardowe odchylenie wartości $I(j,2)/[I(j,2)+aI(i,1)]$ w obszarze dwufazowym, -- opis matematyczny obszarów jednofazowych.

1.4. OBLICZANIE RÓWNOWAG FAZOWYCH

Wykres fazowy jest to geometryczna reprezentacja równowag fazowych. Pełny opis równowag fazowych wymaga znajomości wszystkich funkcji termodynamicznych układu. Opis matematyczny równowag fazowych jest skomplikowany i rozwiązanie zależności opisujących przejście

$$\text{funkcje termodynamiczne} \rightarrow \text{wykres fazowy} \quad (102)$$

wymaga zastosowania maszyn cyfrowych. W ostatnich latach nastąpił gwałtowny rozwój technik obliczeniowych, które umożliwiły obliczanie także przejścia

$$\text{wykres fazowy} \rightarrow \text{funkcje termodynamiczne,} \quad (103)$$

które jest bardziej skomplikowane niż poprzednie. Wyłoniła się więc możliwość sprawdzania wewnętrznej zgodności różnego rodzaju wyników pomiarowych, oraz uzupełniania brakujących danych za pomocą wyników innego rodzaju badań. Opis metod oraz bibliografia tego tematu są zawarte w pracach [76-88]. Poniżej opisano te metody, które zostały zastosowane w niniejszej pracy.

1.4.1. Metoda LIQFIT

Metoda opisana została przez Oonka i współpracowników [89-91] i jest stosowana do obliczenia położenia linii solidusa na podstawie zmierzonych punktów likwidusa. W obliczeniach wymagana jest ponadto znajomość funkcji nadmiarowych w jednej z faz oraz entropii topnienia obydwu składników układu. Rezultatem obliczeń jest położenie linii solidusa oraz wartości różnicy energii nadmiarowych wzdłuż linii jednakowego potencjału [90]:

$$\Delta_S^1 G_m^E(EGC, x) = G_m^E(1, x) - G_m^E(s, x) \quad (104)$$

gdzie l i s oznaczają wartości w fazie ciekłej i stałej wzdłuż linii EGC (Equal-G-Curve).

Reprezentacja geometryczna linii EGC jest określona równaniem [87]:

$$T(\text{EGC}, x) = T(\text{ZERO}, x) + \Delta_s^1 G_m^E(\text{EGC}, x) / \\ \times [(1-x) \Delta_f S_m^O(1) + x \Delta_f S_m^O(2)] \quad (105)$$

gdzie

$$T(\text{ZERO}, x) = [(1-x) \Delta_f H_m^O(1) + x \Delta_f H_m^O(2)] / \\ [(1-x) \Delta_f S_m^O(1) + x \Delta_f S_m^O(2)] \quad (106)$$

x jest ułamkiem molowym drugiego składnika układu, a indeks f oznacza funkcję termodynamiczną topnienia. Na wykresie fazowym $T = f(x)$ linia EGC przebiega zawsze między likwidusem a solidusem. Znajomość funkcji $\Delta_s^1 G_m^E(\text{EGC}, x)$ umożliwia proste obliczenie molowej nadmiarowej energii swobodnej Gibbsa w jednej z faz z tej energii w drugiej fazie, co wystarcza do jednoznacznego opisu termodynamicznego tych faz.

Metoda LIQFIT polega na iteracyjnym doborze położenia linii EGC tak, aby likwidus obliczony z funkcji termodynamicznych przebiegał przez pomiarowe punkty likwidusa przez zminimalizowanie wartości D_x :

$$D_x = [\sum |x(l, \text{obliczony}) - x(l, \text{zmierzony})|] / n \quad (107)$$

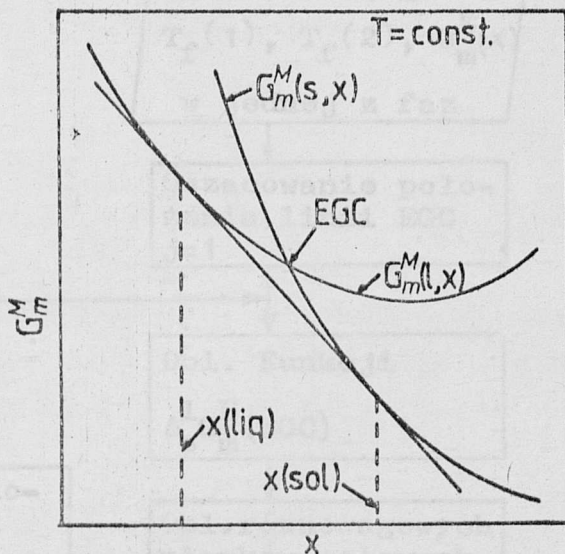
Obliczenia wartości $x(l)$ i $x(s)$ w równowadze dokonuje się na podstawie warunków [93]:

$$d G_m^M(\text{liq}, x) / dx = d G_m^M(\text{sol}, x) / dx \quad (108)$$

oraz

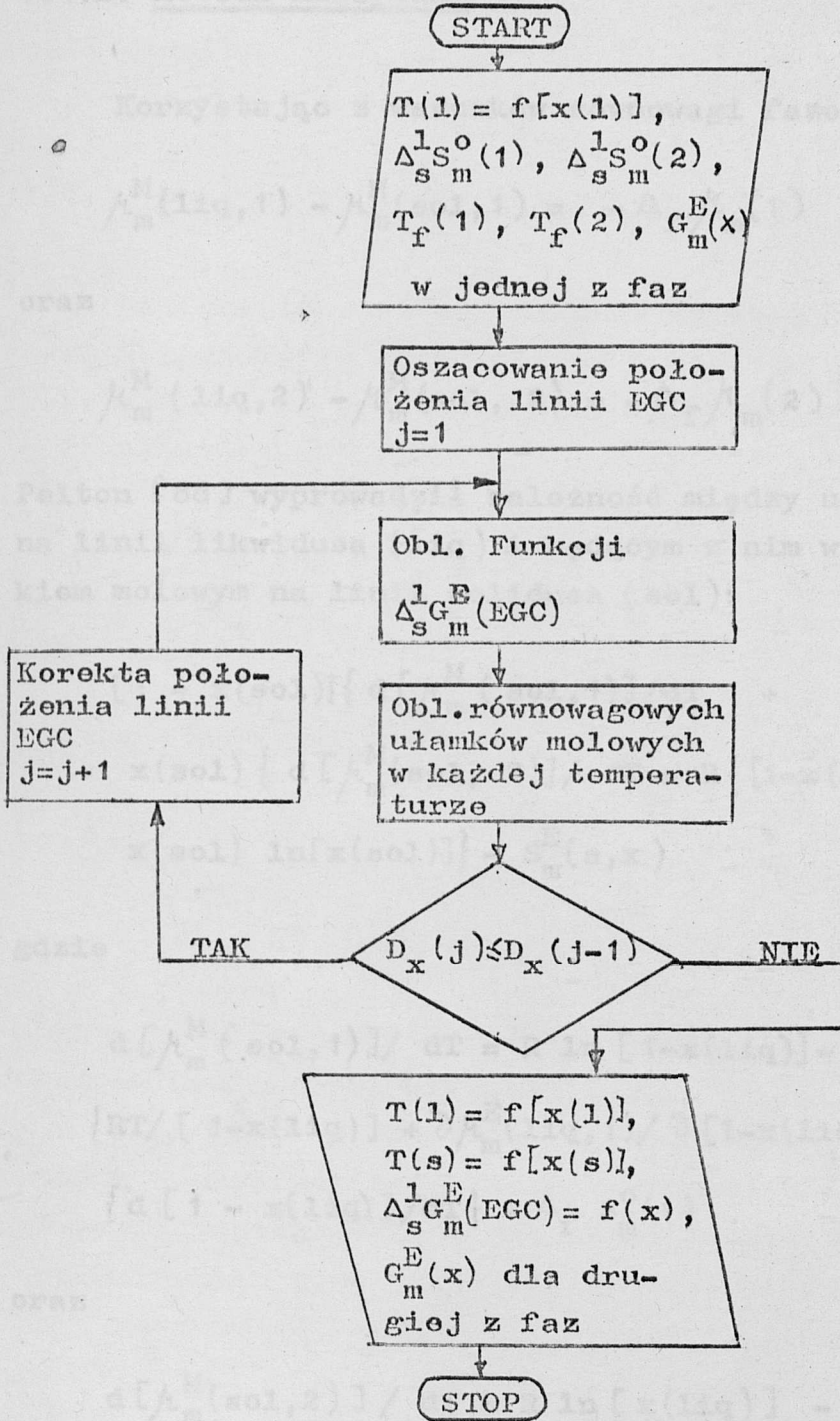
$$d G_m^M(\text{liq}, x) / dx = [G_m^M(\text{liq}, x) - G_m^M(\text{sol}, x)] / \\ [x(\text{liq}) - x(\text{sol})] \quad (109)$$

gdzie liq i sol oznaczają odpowiednio daną dotyczącą likwidusa i solidusa (rysunek 7).



Rysunek 7. Wyznaczenie ułamków molowych $x(\text{liq})$ i $x(\text{sol})$ na podstawie zależności (108) i (109). Metoda LIQFIT.

W trakcie przygotowywania niniejszej pracy ukazała się praca Moerkensa i współpracowników [89] zawierająca treść programu LIQFIT w języku FORTRAN. Różnice między tymi programami są niewielkie. Program autora przedstawianej pracy nie zawiera obliczenia zależności molowej nadmiarowej energii Gibbsa od temperatury, oraz automatycznego zakończenia obliczeń (ze względu na oscylacje wartości D_x występujące w końcowych iteracjach). Natomiast program ten jest zwiększony o automatyczne obliczenie startowych wartości funkcji $T(\text{EGC}) = f(x)$, co zmniejsza do minimum obliczenia wstępne. Algorytm programu LIQFIT przedstawiono na rysunku 8.



Rysunek 8. Algorytm metody LIQFIT [89-91].

1.4.2. Metoda klasyczna

Korzystając z warunków równowagi fazowej

$$\mu_m^M(\text{liq}, 1) - \mu_m^M(\text{sol}, 1) = -\Delta_f \mu_m(1) \quad (110)$$

oraz

$$\mu_m^M(\text{liq}, 2) - \mu_m^M(\text{sol}, 2) = -\Delta_f \mu_m(2) \quad (111)$$

Pelton [88] wyprowadził zależność między ułamkiem molowym na linii likwidusa (liq) i będącym z nim w równowadze ułamkiem molowym na linii solidusa (sol):

$$\begin{aligned} [1 - x(\text{sol})] \{ d[\mu_m^M(\text{sol}, 1)]/dT + \\ x(\text{sol}) \{ d[\mu_m^M(\text{sol}, 2)]/dT = R \{ [1-x(\text{sol})] \ln[1-x(\text{sol})] + \\ x(\text{sol}) \ln[x(\text{sol})] \} - S_m^E(s, x) \end{aligned} \quad (112)$$

gdzie

$$\begin{aligned} d[\mu_m^M(\text{sol}, 1)]/dT = R \ln[1-x(\text{liq})] - S_m^E(\text{liq}, 1) + \\ \{ RT/[1-x(\text{liq})] + \partial \mu_m^E(\text{liq}, 1)/\partial [1-x(\text{liq})] \} \\ \{ d[1-x(\text{liq})]/dT \} - \Delta_f S_m^O(1) \end{aligned} \quad (113)$$

oraz

$$\begin{aligned} d[\mu_m^M(\text{sol}, 2)]/dT = R \ln[x(\text{liq})] - S_m^E(\text{liq}, 2) + \\ \{ RT/x(\text{liq}) + \partial \mu_m^E(\text{liq}, 2)/\partial x(\text{liq}) \} \{ dx(\text{liq})/dT - \\ \Delta_f S_m^O(2) \end{aligned} \quad (114)$$

Wartości $d[1-x(\text{liq})]/dT$ i $dx(\text{liq})/dT$ są to odwrotności pochodnych funkcji opisujących linię likwidusa $T(\text{liq}) = f(x)$ i oblicza się je przybliżając przebieg linii likwidusa wielomianem $T(\text{liq}) = \sum A_i x^{i-1}$ metodą najmniejszych kwadratów.

Równanie (112) rozwiązuje się iteracyjnie otrzymując wartość x (sol).

1.4.3. Obliczanie przerwy w mieszalności

Obliczenie wartości ułamków molowych w fazach będących w równowadze (ciecz-ciecz lub ciało stałe-ciało stałe) jest możliwe na podstawie warunków podobnych do równań (108) i (109)[93]:

$$d G_m^M(x_l)/dx = d G_m^M(x_r)/dx \quad (115)$$

oraz

$$d G_m^M(x_l)/dx = [G_m^M(x_l) - G_m^M(x_r)]/(x_l - x_r) \quad (116)$$

gdzie

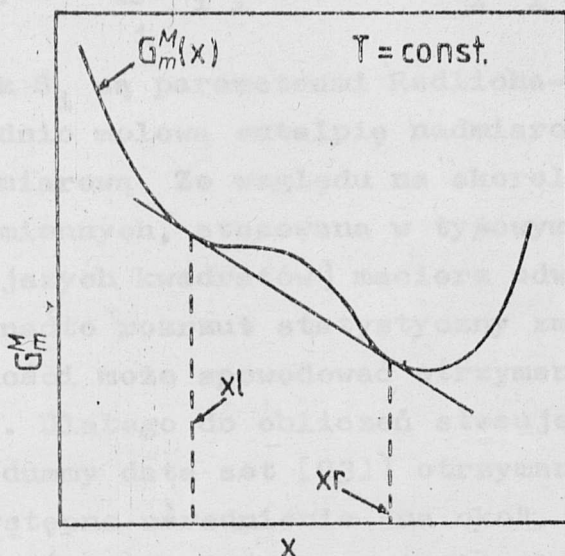
$$G_m^M(x) = RT(1-x)\ln(1-x) + x\ln(x) + G_m^E(x) \quad (117)$$

a x_l i x_r są odpowiednio lewostronną i prawostronną granicą obszaru dwufazowego (rysunek 9).

W podobny sposób oblicza się granice obszarów dwufazowych w układach trójskładnikowych, traktując analizowany przekrój takiego układu jak układ dwuskładnikowy. Powyższe warunki można rozwiązać graficznie lub numerycznie za pomocą maszyny cyfrowej.

1.4.4. Obliczanie funkcji nadmiarowych z wykresu fazowego z przerwą w mieszalności

Obliczanie funkcji nadmiarowych z wykresu fazowego z przerwą w mieszalności wykonuje się korzystając z równań (115) - (117). Jest to obliczenie odwrotne do opisanego w rozdziale 1.4.3. W obliczeniu tym konieczne jest zastosowanie



Rysunek 9. Wyznaczenie granic obszaru dwufazowego x_r i x_l ciecz-ciecz lub ciało stałe-ciało stałe za pomocą warunków (115) i (116).

modelu matematycznego do opisu funkcji nadmiarowej. Po podstawieniu do równań (115) i (116) równania (117) i (50) oraz zróżniczkowanej formy równania (117) po przestawieniu, otrzymujemy zależność typu regresji wielokrotnej

$$Y(x_l, x_r) = G_1 W_1(x_l, x_r) + G_2 W_2(x_l, x_r) + \dots \quad (118)$$

gdzie Y oraz W_i są to kombinacje ułamków molowych x_l i x_r oraz iloczynu RT , a G_i są to parametry Redlicha-Kistera. W stałej temperaturze jest możliwe obliczenie najwyżej dwóch parametrów Redlicha-Kistera, przy czym rozwiązanie jest uproszczone i gwarantuje prawidłową wartość molowej nadmiarowej energii swobodnej Gibbsa tylko dla ułamków molowych równych i bliskich x_l i x_r , natomiast model dwuparametrowy może być niewłaściwy do opisu funkcji nadmiarowej w pełnym zakresie składów.

Wprowadzając do równania (118) serię danych opisujących zależność x_l i x_r od temperatury oraz korzystając z równania (60) otrzymuje się zależność typu [94]:

$$Y(x_1, x_2, T) = \sum_1 [H_1 W_1(x_1, x_2) - S_1 T W_1(x_1, x_2)] \quad (119)$$

gdzie H_1 oraz S_1 są parametrami Redlicha-Kistera opisującymi odpowiednio molową entalpię nadmiarową oraz molową entropię nadmiarową. Ze względu na skorelowanie ze sobą wszystkich zmiennych, stosowana w typowym rozwiązaniu (metodą najmniejszych kwadratów) macierz odwrotna może być osobliwa. Ponadto rozrzut statystyczny zmierzonej przerwy w mieszalności może spowodować otrzymanie wyników nierealnych [86,93]. Dlatego do obliczeń stosuje się tzw. dane manekinowe (dummy data set [93]) otrzymane z punktów pomiarowych przez wstępne uśrednienie "na oko".

Równanie (119) rozwiązuje się iteracyjnie stosując serię modeli matematycznych i wybierając właściwy model na podstawie średniego odchylenia standardowego oraz testu F[93].

1.4.5. Prognozowanie własności termodynamicznych układów trójskładnikowych

Istnieje wiele metod obliczania funkcji nadmiarowych (a w konsekwencji i równowag fazowych) w układach trójskładnikowych na podstawie znanych funkcji nadmiarowych brzegowych układów dwuskładnikowych [50,95-101]. W przedstawionej pracy zastosowano powszechnie używany model Redlicha-Kistera.

Po podstawieniu do równania 50 ułamków molowych x_1 oraz x_2 w miejsce x oraz $(1-x)$ otrzymuje się dla układu brzegowego 1-2 :

$$G_m^E(1-2) = x_1 x_2 G_1(1-2) + G_2(1-2)(x_1 - x_2) + G_3(1-2)(x_1 - x_2)^2 + \dots \quad (120)$$

a dla układu trójskładnikowego 1-2-3 [99]:

$$\begin{aligned} G_m^E(1-2-3) = & x_1x_2 [G_1(1-2) + G_2(1-2)(x_1-x_2) + \dots + \\ & x_2x_3 [G_1(2-3) + G_2(2-3)(x_2-x_3) + \dots + \\ & x_1x_3 [G_1(1-3) + G_2(1-3)(x_1-x_3) + \dots \end{aligned} \quad (121)$$

Zależność (121) nie zawiera składników związanych wyłącznie z układem trójskładnikowym [50], co może być źródłem błędu w prognozie własności termodynamicznych układu trójskładnikowego [101,102]. Jednak w wielu przypadkach jest to jedyna możliwość szybkiego otrzymania wykresu fazowego układu trójskładnikowego, co może stanowić podstawę do opracowania metody badania takiego układu lub wyboru do badań układu, który rokuje nadzieje utylitarne. Można posłużyć się argumentacją podaną przez Peltona [103]: "... pięćdziesiąt pierwiastków tworzy 19600 układów trójskładnikowych...". Dotychczas ukazało się około 17000 prac eksperymentalnych dotyczących wszystkich wykresów fazowych [104]. Wynika stąd, że przebadanie w celach przemysłowych wszystkich możliwych układów wymaga ogromnego nakładu pracy i środków, przy czym niektóre z układów są trudne (lub wręcz niemożliwe) do zbadania. Przemawia to na korzyść tego rodzaju obliczeń.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. APARATURA

Do badań zastosowano spektrometr mas MI-1305 produkcji ZSRR, w którym przebudowano źródło jonów [105], przystosowując je do badań wysokotemperaturowych. Jako detektora jonów używano licznika jonów SI-02 produkcji ZSRR. Szczegółowe zmiany w oryginalnej konstrukcji aparatury są opisane w pracach Skudlarskiego [10] i Lukasa [39]. Do ogrzewania badanych preparatów stosowano piec skonstruowany do przeprowadzania pomiarów parowania z podwójnej komórki efuzyjnej [39], [106]. W piecu tym umieszczono ceramiczno-metalową wkładkę przystosowując go w ten sposób do pomiarów parowania z pojedynczej komórki efuzyjnej. Pomiaru temperatury wewnątrz pieca dokonywano za pomocą termopar Pt-PtRh 10% oraz mierników cyfrowych V-544 lub V-644 produkcji polskiej.

Komórki efuzyjne stosowane w badaniach były wykonane z kwarcu [10] oraz srebra [14]. Otworki efuzyjne w komórkach miały średnicę o wymiarach od około 0.3 mm do około 0.4 mm.

Obliczenia przeprowadzono za pomocą kalkulatorów programowanych SR-56 i SR-57 (Texas Instruments) oraz maszyn cyfrowych NOVA-2 (w języku BASIC) i SM4 (w języku FORTRAN).

2.2. METODYKA PRZEPROWADZANIA POMIARÓW

Badane preparaty po umieszczeniu wewnątrz komórki efuzyjnej wprowadzono do spektrometru mas. Następnie aparaturę odpompowywano do wysokiej próżni wygrzewając elementy spektrometru mas w temperaturze około 500K przez 2 do 6 godzin, a badany preparat w temperaturze około 400K przez jeden do kilku dni. W temperaturze, w której utrzymywany był preparat podczas wygrzewania, prężność par nad badanymi substancjami jest tak mała, że nie powoduje zauważalnego ubytku masy z komórki efuzyjnej. Po takim przygotowaniu zwiększano stopniowo temperaturę preparatu mierząc (w kolejnych

temperaturach) widmo mas par nad preparatem. Podczas przeprowadzania pomiarów kontrolowano regulację źródła jonów, oraz stan równowagi termicznej wewnątrz pieca. Jako punkt odniesienia regulacji źródła jonów przyjęto jon TlX^+ , a w przypadku, gdy badanym preparatem był układ dwuskładnikowy, cięższy z dwóch jonów molekularnych. Równowagę termiczną kontrolowano przez porównanie natężenia strumieni jonów na początku i na końcu pomiaru w stałej temperaturze.

Halogenki talu(I) badano politermicznie w temperaturach od około 500 K do około 600K, a następnie utrzymywano w najwyższej temperaturze przez kilka do kilkunastu godzin. Taki sposób postępowania zwiększa znacznie dokładność wyznaczanych prężności par [10]. Czas trwania takiego pomiaru wynosił od około 10 do około 20 godzin.

Układy dwuskładnikowe badano politermicznie w temperaturach od około 520K do około 600K, starając się możliwie skrócić czas trwania pomiaru, aby ilość odparowanej substancji była możliwie mała. Czas trwania takiego pomiaru wynosił od około 3 do około 10 godzin.

Każdy preparat poddawano procesowi ogrzewania w próżni tylko jeden raz, po czym wyjmowano z pieca komórkę efuzyjną, ważono ją i oczyszczano przez wygrzewanie (jeżeli preparat nie był odparowany do końca). Badanie każdego preparatu w dalszej części pracy jest określone nazwą pomiar.

2.2.1. Wstępna interpretacja wyników

Wszystkie przeprowadzone pomiary poddano wstępnej ocenie. Odrzucono rezultaty pomiarów, w których nie spełnione zostały podstawowe kryteria metody badawczej, to znaczy pomiary o zmniejszonym zakresie temperatury lub niestabilnej czułości aparatury (wskutek uszkodzenia aparatury w trakcie przeprowadzania pomiaru).

Do obliczeń prężności par monomerów przyjęto wyniki tylko tych pomiarów, w których ubytek masy był większy niż 1.5 mg, a do obliczeń prężności par dimerów tylko te wyniki pomiarów, w których natężenia strumieni jonów mierzone były więcej

niż w dwu temperaturach. Do dalszej interpretacji przyjęto tylko te natężenia strumieni jonów, których wartości przekraczały 1.2 jednostek umownych [47]. Z niektórych pomiarów układów dwuskładnikowych usunięto wartości natężeń strumieni jonów mierzone w najwyższych temperaturach, ze względu na możliwość zaburzenia równowagi termodynamicznej wewnątrz komórki efuzyjnej wskutek zbyt dużej zmiany składu lub zaburzeń stężenia na powierzchni preparatu (powierzchnia parowania stopu była mniejsza niż powierzchnia parowania czystego halogenku talu, który był proszkiem - zob. następny rozdział).

2.3. PREPARATY

Do badań stosowano chlorek talu (I) (Merck) o czystości nie gorszej niż 0.998. Bromek i jodek talu (I) otrzymano przez wytrącenie z roztworu azotanu talu (I) odpowiednią solą potasu. Otrzymane osady bromku i jodku talu (I) przemyto kilkakrotnie wodą, a następnie destylowano w próżni [107].

Czystość preparatów kontrolowano w trakcie przeprowadzanych badań. Stwierdzono, że w czasie wygrzewania preparatu przed pomiarem (do temperatury około 450K) nie następuje zauważalny ubytek masy preparatu, oraz że w temperaturach do około 600K nie występują w parach nad preparatem jony świadczące o obecności zanieczyszczeń. Ponadto, po odparowaniu preparatów do całkowitego zaniku halogenków talu (I) w fazie gazowej nie stwierdzono pozostałości w komórkach efuzyjnych. Biorąc pod uwagę przeciętną masę odparowywanego preparatu (około 10 mg) oraz dokładność ważenia (około 0.02 mg), można szacować ilość zanieczyszczeń jako wartość mniejszą niż 0.2 procent wagowych.

Stopy stosowane w badaniu układów dwuskładnikowych sporządzano wewnątrz komórki efuzyjnej. Sproszkowane składniki układu mieszano wewnątrz komórki efuzyjnej, a następnie ogrzewano w płomieniu gazowym do stopienia. Ubytek masy w trakcie stapiania nie przekraczał 0.5 mg, a najczęściej wynosił około 0.1 mg, co przy stosowanych podczas badania układów

dwuskładnikowych masach preparatów od 25 do 70 mg nie mogło powodować istotnej zmiany składu stopu (całkowite prężności par nad halogenkami talu (I) są do siebie zbliżone [107], co zmniejsza wielkość zmiany składu z ubytkiem masy).

2.4. BADANIE UKŁADÓW JEDNOSKŁADNIKOWYCH: CHLOREK, BROMEK I JODEK TALU (I)

Badanie układów jednoskładnikowych metodą wysokotemperaturowej spektrometrii mas polega na określeniu równowagowych prężności par wszystkich polimerów nad stałym (lub ciekłym) preparatem. Halogenki talu (I) były badane wielokrotnie [107-116] metodami statycznymi [108, 111-115] i dynamicznymi [107-113, 116], w tym także metodą efuzji Kundsena [107, 110] oraz metodą wysokotemperaturowej spektrometrii mas z komórką efuzyjną [116] (tylko chlorek talu (I)).

Rezultaty wcześniejszych prac są niekiedy rozbieżne a ponadto nie wszystkie prace zawierają rezultaty dotyczące gazowych dimerów. Niniejsze badania podjęto celem uściślenia możliwie jak największej liczby danych termodynamicznych dotyczących halogenków talu (I) [117].

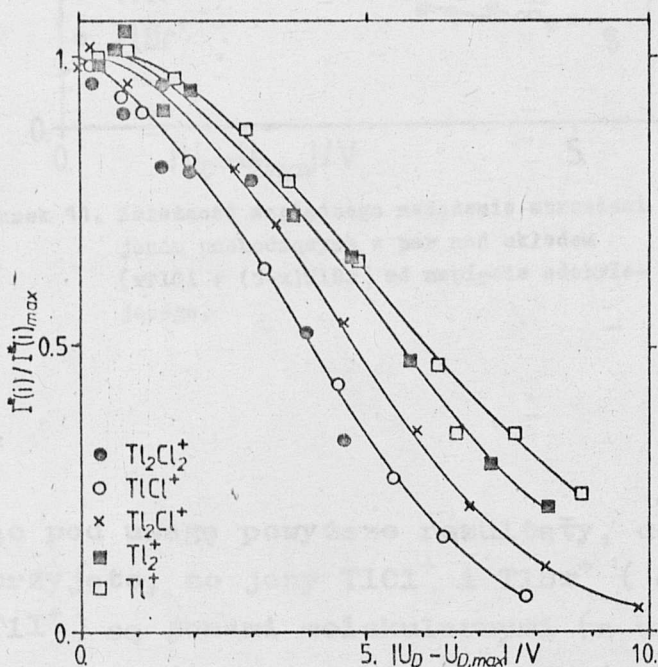
2.4.1. Widmo mas par nad halogenkami talu (I)

Widmo mas par wszystkich badanych halogenków talu (I) jest jakościowo identyczne. Stwierdzono obecność jonów Tl^+ , Tl_2^+ , Tl_2X^+ oraz $Tl_2X_2^+$ ($X = Cl, Br, I$). Względne widmo mas par nad chlorkiem, bromkiem i jodkiem talu (I) przedstawiono w tabeli 3 [117].

Przedstawione widmo mas zawiera dwie grupy jonów zawierające jeden i dwa atomy talu. Jony zawierające dwa atomy talu mogą pochodzić wyłącznie z gazowego dimeru, gdyż wyższych polimerów w widmie mas nie zaobserwowano.

2.4.1.1. Pochodzenie jonu MX^+

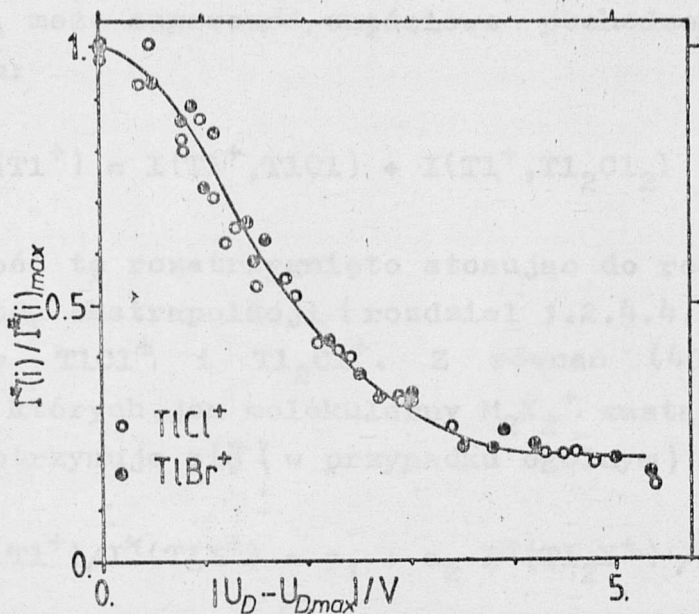
Do oceny pochodzenia jonów MX^+ zastosowano metodę odchylenia strumienia jonów w polu elektrostatycznym (rozdział 1.2.3). W wyniku badania zależności względnych natężeń strumieni jonów od napięcia odchyłającego otrzymano serię charakterystyk przedstawionych na rysunku 10.



Rysunek 10. Zależność względnego natężenia strumieni jonów pochodzących z par nad chlorkiem talu (I) od napięcia odchyłającego.

Jony TlCl^+ i Tl_2Cl_2^+ zachowują się identycznie, a szerokość połówkowa ich charakterystyk jest najmniejsza (przebieg "linii odchylenia" nie zależy od masy jonu). Pozostałe jony wykazują pewien nadmiar energii kinetycznej.

Dokonano także pomiaru powyższej zależności jonów TlCl^+ i TlBr^+ mierzonych w trakcie badania układu $\{x\text{TlCl} + (1-x)\text{TlBr}\}$ otrzymując zależności przedstawione na rysunku 11. Przebieg tych zależności jest także identyczny.



Rysunek 11. Zależność względnego natężenia strumieni jonów pochodzących z par nad układem $\{x\text{TlCl} + (1-x)\text{TlBr}\}$ od napięcia odchyłającego.

Biorąc pod uwagę powyższe rezultaty, do dalszych rozważań przyjęto, że jony TlCl^+ i TlBr^+ (a także przez analogię TlI^+) są jonami molekularnymi (a więc także pochodzącymi z jednej cząsteczki gazowej) to znaczy, że:

$$I^*(\text{TLX}^+) = I(\text{TLX}^+, \text{TLX}) \quad (122)$$

Wniosek ten znajduje także potwierdzenie w rezultatach opisanych w dalszych częściach przedstawianej pracy.

2.4.1.2. Pochodzenie jonu Tl^+

Przebieg zależności względnego natężenia strumieni jonów Tl^+ i Tl_2^+ jest prawie jednakowy (rysunek 10). Oznacza to tę samą wartość stosunku masy jonu do masy odpowiedniej cząsteczki gazowej, z której jon pochodzi [35]. Fakt, że

charakterystyka jonu Tl^+ (rysunek 10) jest nieznacznie szersza, może sugerować częściowe pochodzenie jonu Tl^+ z dimeru:

$$I^*(Tl^+) = I(Tl^+, TlCl) + I(Tl^+, Tl_2Cl_2) \quad (123)$$

Wątpliwość tę rozstrzygnięto stosując do rozdzielenia jonu Tl^+ metodę ekstrapolacji (rozdział 1.2.4.4.), wykorzystując dwa jony $TlCl^+$ i Tl_2Cl^+ . Z równań (40) i (41), w których jon molekularny $M_2X_2^+$ zastąpiono jonem Tl_2X^+ , otrzymuje się (w przypadku ogólnym)

$$I^*(Tl^+)/I^*(TlX^+) = a_1 + a_2 I^*(Tl_2X^+)/I^*(TlX^+) \quad (124)$$

gdzie współczynnik widmowy a_2 (określany metodą najmniejszych kwadratów) opisuje pochodzenie jonu Tl^+ z dimeru

$$a_2 = I(Tl^+, Tl_2X_2)/I(Tl_2X^+, Tl_2X_2) \quad (125)$$

ponadto

$$a_1 = I(Tl^+, TlX)/I(TlX^+, TlX) \quad (126)$$

Wykonano serię obliczeń dla wszystkich pomiarów badanych halogenków talu (I) otrzymując wartości a_1 zbliżone do wynikających z tabeli 3, a wartości a_2 w granicach rozrzutu statystycznego równe zero. Rezultat ten potwierdza wnioski wyciągnięte w rozdziale 2.4.1.1. (dotyczące pochodzenia jonów MX^+), a ponadto pozwala przyjąć, że jon Tl^+ nie pochodzi z dimeru.

2.4.2. Równowagowa prężność par nad halogenkami talu (I)

Wartości sum natężeń strumieni jonów pochodzących z gazowych monomerów (Tl^+ i TlX^+) i dimerów (Tl_2^+ , Tl_2X^+ i $Tl_2X_2^+$) wskazują, że zawartość dimeru w parach nad halogenkami talu (I) jest bardzo mała (tabela 3).

TABELA 3. Względne widmo mas par nad halogenkami talu (I) w temperaturze 600K. Energia elektronów jonizujących 8.0 aJ. Natężenia strumieni jonów przeliczono na pełny skład izotopowy [117].

	TlCl		TlBr	TlI
I(Tl ⁺)	4200.±130	2300.*	608.±88.	70.±15.
I(TlX ⁺)	100.	100.*	100.	100.
I(Tl ₂ ⁺)	3.8±0.4	1.7*	0.20±0.01	0.013±0.003
I(Tl ₂ X ⁺)	34.6±0.8	14.5*	1.8±0.1	0.15±0.01
I(Tl ₂ X ₂ ⁺)	3.0±0.3	1.7*	0.12±0.02	0.017±0.003

* Wartości podane przez Drapcho i Rosenblatt'a [116] w temperaturze 573K. przy energii elektronów jonizujących 11.2aJ.

Dlatego w obliczeniu prężności par monomerów w równaniu (3) pominięto człon dotyczący polimerów. Wartości $\delta(i)$ obliczono przyjmując odwrotną proporcjonalność współczynnika czułości powielacza elektronowego do pierwiątka masy jonu [117]. Otrzymane w ten sposób równowagowe prężności par monomerów nad stałymi halogenkami talu (I) przedstawiono w tabeli 4 [117].

Równowagowe prężności par dimerów nad stałymi halogenkami talu (I) obliczono z zależności (4) i przedstawiono w tabeli 5 [117].

Wszystkie otrzymane równowagowe prężności par opisano równaniem (6) w formie:

$$\log_{10} [p(i)/Pa] = B(K/T) + A. \quad (127)$$

Wartości A i B oraz średnie odchylenia standardowe zamieszczono w tabeli 6, a odchylenie każdego wyniku od wartości średniej w tabelach 4 i 5. Wartości parametrów A i B dotyczące monomerów wykorzystano do obliczenia wartości $p(i)$ w równaniu (4).

TABELA 4. Równowagowe prężności par, odchylenia od wartości średniej ($\delta \log p$) oraz molowe entalpie sublimacji monomerów halogenków talu (I) obliczone metodą trzeciego prawa termodynamiki [117].

T/K	$\log(p/\text{Pa})$	$\delta \log(p/\text{Pa})$	$\frac{\Delta_s^{\text{H}}_m^{\circ} (298.15\text{K})}{\text{kJ mol}^{-1}}$
1	2	3	4
chlerek talu (I) pomiar 2			
546.7	-0.7387	0.0269	138.03
558.9	-0.4972	-0.0233	138.43
565.0	-0.3452	-0.0125	138.25
569.1	-0.2339	0.0057	138.01
576.8	-0.1109	-0.0427	138.46
583.5	0.0809	0.0036	137.87
592.2	0.2043	-0.0570	138.45
598.8	0.3496	-0.0477	138.27
chlerek talu (I) pomiar 3			
467.8	-3.0612	-0.0413	139.39
473.9	-2.8124	0.0065	138.91
480.6	-2.5986	0.0053	138.87
485.7	-2.4333	0.0110	138.77
491.8	-2.2533	0.0044	138.78
498.0	-2.0638	0.0089	138.69
502.4	-1.9430	0.0012	138.72
508.7	-1.7657	-0.0016	138.69
517.7	-1.5162	-0.0018	138.61
521.5	-1.3837	0.0278	138.28
534.3	-1.0363	0.0395	138.03
540.1	-0.9281	0.0009	138.37
543.0	-0.8671	-0.0104	138.46
548.1	-0.7258	0.0057	138.23
553.3	-0.6089	-0.0027	139.27
560.4	-0.4300	0.0089	138.07
567.6	-0.2931	-0.0196	138.30

c.d. tab. 4

1	2	3	4
574.6	-0,0907	0.0260	137.72
581.4	0.0681	0.0360	137.53
588.1	0.2104	0.0352	137.46
594.1	0.3302	0.0295	137.45
599.7	0.4271	0.0115	137.58
606.8	0.5794	0.0213	137.38
bromek talu (I) pomiar 1			
532.3	-1.0751	0.0729	137.98
536.4	-0.9808	0.0641	138.04
543.5	-0.8063	0.0636	138.00
555.8	-0.5447	0.0326	138.25
569.1	-0.2005	0.0747	137.70
576.3	-0.0722	0.0453	137.96
583.5	0.1097	0.0733	137.59
594.7	0.2603	-0.0080	138.42
603.9	0.4156	-0.0367	138.69
610.1	0.5432	-0.0300	138.56
615.2	0.6258	-0.0451	138.70
bromek talu (I) pomiar 4			
510.0	-1.7431	-0.0049	138.87
522.5	-1.4930	-0.0918	139.69
528.5	-1.2484	-0.0033	138.78
534.7	-1.0673	0.0201	138.51
540.5	-0.9543	-0.0111	138.80
546.8	-0.8168	-0.0267	138.93
553.1	-0.7256	-0.0852	139.51
559.5	-0.5563	-0.0645	139.26
565.5	-0.3884	-0.0328	138.89
jodek talu (I) pomiar 1			
493.4	-2.2221	-0.1049	140.02
508.7	-1.8090	-0.1047	140.21
519.0	-1.4202	0.0199	139.09
527.2	-1.2339	0.0032	139.34

o.d. tab. 4

1	2	3	4
543.5	-0.8707	-0.0189	139.71
552.7	-0.6470	-0.0026	139.63
565.0	-0.3452	0.0324	139.35
577.3	-0.1514	-0.0292	140.12
582.4	-0.0009	0.0186	139.62
589.6	0.1532	0.0306	139.54
595.7	0.2833	0.0431	139.43
602.9	0.4092	0.0332	139.59
608.0	0.5093	0.0391	139.55
615.2	0.6247	0.0241	139.76
jodek talu (I) pomiar 2			
510.0	-1.6418	0.0286	138.92
513.0	-1.5230	0.0697	138.55
518.5	-1.4518	0.0009	139.28
529.5	-1.1703	0.0110	139.28
587.6	0.0879	0.0044	139.82
jodek talu (I) pomiar 3			
522.2	-1.3346	0.0255	139.07
543.0	-0.9267	-0.0634	140.17
563.5	-0.4769	-0.0674	140.41
596.6	0.2532	-0.0041	139.98
jodek talu (I) pomiar 4			
519.1	-1.3476	0.0900	138.40
546.4	-0.7513	0.0344	139.18
545.9	-0.7317	0.0653	138.86
552.7	-0.6286	0.0158	139.43
563.9	-0.3962	0.0048	139.64
563.9	-0.3759	0.0251	139.42
571.5	-0.2545	-0.0132	139.89
578.2	-0.2207	-0.1168	141.09
583.4	-0.0161	-0.0166	140.02
589.2	0.0885	-0.0263	140.18
597.4	0.2425	-0.0300	140.30

c.d. tab. 4

1	2	3	4
598.0	0.2735	-0.0104	140.06
606.0	0.4094	-0.0240	140.40
607.3	0.4014	-0.0560	140.65

TABELA 5. Równowagowe prężności par, odchylenia od wartości średniej ($\delta \log_{10} p$) oraz molowe entalpie sublimacji monomerów halogenków talu (I) obliczone metodą trzeciego prawa termodynamiki [117].

T/K	$\log(p/\text{Pa})$	$\delta \log(p/\text{Pa})$	$\frac{\Delta_s^E H_m^O(298.15 \text{ K})}{\text{kJ mol}^{-1}}$
1	2	3	4
chlerek talu (I) pomiar 1			
532.0	-3.5110	0.0779	172.42
552.0	-2.9171	0.0450	172.40
552.0	-2.9536	0.0085	172.79
585.0	-2.0530	-0.0314	172.63
598.0	-1.8204	-0.1408	173.64
598.0	-1.8110	-0.1314	173.53
chlerek talu (I) , pomiar 2			
536.4	-3.3184	0.1286	171.82
547.6	-2.9133	0.1828	171.04
558.9	-2.6169	0.1394	171.27
565.0	-2.4335	0.1450	171.08
569.1	-2.3977	0.0634	171.88
576.2	-2.1363	0.1256	171.06
583.5	-1.9872	0.0749	171.47
591.6	-1.7341	0.1120	170.88
598.8	-1.5348	0.1243	170.58
598.8	-1.4939	0.1652	170.11
598.8	-1.4473	0.2118	169.58

o.d. tab. 5

1	2	3	4
chlerek talu (I) pomiar 3			
540.0	-3.5258	-0.1932	175.08
543.0	-3.3868	-0.1484	174.57
548.1	-3.2402	-0.1595	174.62
560.4	-2.7952	-0.0830	173.62
567.6	-2.5965	-0.0926	173.61
574.6	-2.3922	-0,0858	173.42
581.4	-2.2550	-0.1360	173.86
588.2	-2.1632	-0.2272	174.77
594.1	-1.9260	-0.1453	173.75
bromek talu (I) pomiar 1			
532.3	-3.9958	0.0444	176.46
536.4	-3.8436	0.0700	176.21
543.3	-3.7643	-0.0594	177.57
555.8	-3.2799	0.0601	176.35
569.1	-2.9174	0.0520	176.46
576.3	-2.7899	-0.0140	177.19
583.5	-2.6347	-0.0476	177.57
593.7	-2.3232	0.0044	177.00
603.9	-2.0833	-0.0065	177.12
610.1	-1.9705	-0.0420	177.54
615.2	-1.8259	-0.0172	177.25
bromek talu (I) pomiar 2			
548.1	-3.6188	-0.0560	177.56
555.3	-3.3900	-0.0357	177.37
560.4	-3.2121	-0.0023	177.03
567.1	-2.9700	0.0540	176.43
572.2	-2.8457	0.0398	176.59
576.8	-2.7211	0.0415	176.58
587.6	-2.4135	0.0682	176.28
593.5	-2.2502	0.0824	176.11
594.2	-2.2930	0.0221	176.80
598.4	-2.1893	0.0216	176.80

c.d. tab. 5

1	2	3	4
o 605.0	-2.0213	0.0289	176.72
610.1	-1.8881	0.0404	176.57
bromek talu (I) pomiar 3			
549.2	-3.6752	-0.1446	178.49
554.2	-3.5398	-0.1540	178.62
569.1	-3.0079	-0.0385	177.44
576.2	-2.7390	0.0395	176.60
585.2	-2.4426	0.1006	175.92
609.1	-1.9108	0.0414	176.57
610.3	-1.8599	0.0638	176.30
bromek talu (I) pomiar 5			
550.4	-3.4784	0.0172	176.79
551.4	-3.4885	-0.0219	177.21
573.5	-2.8725	-0.0220	177.27
574.3	-2.8811	-0.0520	177.60
580.9	-2.6505	0.0042	176.99
583.4	-2.6471	-0.0574	177.68
584.4	-2.5608	0.0030	177.01
586.2	-2.4982	0.0193	176.83
588.1	-2.5006	-0.0317	177.40
590.6	-2.4250	-0.0195	177.27
594.3	-2.3518	-0.0392	177.50
605.0	-2.0967	-0.0465	177.59
611.1	-1.9302	-0.0254	177.35
612.0	-1.9474	-0.0638	177.80
614.6	-1.9269	-0.1042	178.27
622.2	-1.6916	-0.0441	177.56
jodek talu (I) pomiar 1			
543.5	-4.1768	0.2487	185.14
551.7	-3.8285	0.3454	184.13
566.1	-3.6033	0.1465	186.27
577.3	-4.1957	0.2388	185.27
582.4	-3.1290	0.1660	186.08

c.d. tab. 5

1	2	3	4
589.6	-2.9216	0.1805	185.92
595.7	-2.7906	0.1517	186.25
602.9	-2.6054	0.1525	186.65
608.0	-2.5097	0.1202	187.02
615.2	-2.3089	0.1440	186.75
jodek talu (I) pomiar 4			
546.4	-4.5295	-0.1938	190.14
545.9	-4.5267	-0.1756	189.95
552.7	-4.2221	-0.0784	188.99
552.7	-4.2401	-0.0964	189.17
563.9	-3.9198	-0.1066	189.38
563.9	-3.8674	-0.0542	188.81
571.5	-3.7169	-0.1207	189.59
571.5	-3.7028	-0.1066	189.44
578.2	-3.5081	-0.0984	189.39
583.4	-3.3846	-0.1167	189.63
589.2	-3.2598	-0.1471	190.01
597.4	-3.0590	-0.1606	190.22
598.0	-3.0543	-0.1714	190.35
606.6	-2.8337	-0.1688	190.38
607.3	-2.8114	-0.1640	190.33

TABELA 6. Parametry równań $\log(p/\text{Pa}) = A + B(K/T)$
 średnie odchylenie standardowe $\log(p/\text{Pa})$ oraz
 średnie odchylenia standardowe parametrów [117].

	$A \pm s(A)$	$B \pm s(B)$	$s[\log(p/\text{Pa})]$	zakres tempera- tur /K
1	2	3	4	5
TiCl	-7307 ± 31	12.60 ± 0.06	0.0252	468-607
TiBr	-7185 ± 124	12.35 ± 0.22	0.0548	510-615
TiI	-6773 ± 71	11.61 ± 0.13	0.0478	493-615
Tl ₂ Cl ₂	-9203 ± 407	13.71 ± 0.72	0.1386	532-600
Tl ₂ Br ₂	-8815 ± 129	12.52 ± 0.22	0.0565	532-622
Tl ₂ I ₂	-9199 ± 530	12.50 ± 0.91	0.1720	527-615

W obliczeniach dotyczących układów dwuskładnikowych korzystano z zależności stosunku zmierzonych natężeń strumieni jonów $I^{*o}(M_2X^+)/I^{*o}(MX^+)$ od temperatury. Wartości parametrów równań

$$\ln[I^{*o}(Tl_2X^+)/I^{*o}(TlX^+)] = B(K/T) + A \quad (128)$$

przedstawiono w tabeli 7 (są to równania otrzymane przez uśrednienie mierzonych stosunków natężeń strumieni jonów we wszystkich pomiarach).

2.4.3. Obliczenia metodą trzeciego prawa termodynamiki

W obliczeniach funkcji termodynamicznych metodą trzeciego prawa termodynamiki (rozdział 1.1.3.1.) korzystano z dostępnych danych literaturowych [16-18, 118-124]. Brakujące dane oszacowano według opisu podanego w rozdziale 1.1.3.1.1. [117].

TABELA 7. Zależności logarytmu naturalnego stosunku natężeń strumieni jonów Tl_2X^+ do TlX^+ . Parametry równań (128)[47,53].

	B	A
TlCl	-4365.7	6.2147
TlBr	-3755.5	2.2358
TlI	-5586.1	2.0194

Obliczone z danych Welch'a i współpracowników [18] stosunki liczb falowych oscylacji $\varphi(MX)/\varphi(MY)$ [$\varphi(MX) = \nu_1(M_2X_2)/\nu_e(MX)$] wynoszą: $\varphi(MBr)/\varphi(MF) = 1.20$, $\varphi(MI)/\varphi(MF) = 1.23$, $\varphi(MBr)/\varphi(MCl) = 1.03$ i $\varphi(MI)/\varphi(MCl) = 1.07$.

Wszystkie dane, konieczne do obliczeń metodą trzeciego prawa termodynamiki oraz dane termodynamiczne dotyczące fazy skondensowanej, otrzymane metodą kolorymetryczną przedstawiono w tabeli 8.

Rezultaty obliczeń metodą trzeciego prawa termodynamiki przedstawiono w tabelach 4 i 5.

Korzystając z metody Σ' (równania (19) i (20))[15] obliczono molowe entalpie i entropie sublimacji halogenków talu (I) z drugiego prawa termodynamiki. Rezultaty obliczeń dla każdego pomiaru porównano z wartościami otrzymanymi metodą trzeciego prawa termodynamiki w tabeli 9.

2.5. BADANIE UKŁADÓW DWUSKŁADNIKOWYCH Z PEŁNĄ MIESZALNOŚCIĄ W FAZIE SKONDENSOWANEJ

Podobnie jak opisany w poprzednim rozdziale pomiar równowagowych prężności par, badanie funkcji nadmiarowych układów dwuskładnikowych jest obecnie badaniem w dużej mierze rutynowym. Opisaną metodę pomiaru stosunków natężeń strumieni jonów (rozdział 1.3.2.) stosowano do badania dwuskładnikowych układów metalicznych [4,6,125-128] oraz soli nieorganicznych ze wspólnym anionem [14,34,68,129,130].

TABELA 8. Termodynamiczne, molekularne i spektroskopowe własności halogenków talu (I).

Wartości podane w nawiasach są szacowane [117].

		TlCl		TlBr		TlI ₀	
1	2	3		4		5	
ciało stałe *	$S_m^{\circ}(298.15 \text{ K}) / (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	111.3	[118]	122.6	[119]	127.7	[119]
	A_1	45.2	[120]	41.6	[121]	48.37	[121]
	B_1	0.019	[120]	0.03	[121]	0.0139	[121]
	$\Delta_{\text{trs}} H_m^{\circ} / (\text{J mol}^{-1})$	-		-		912	[121]
	$T_{\text{trs}} / \text{K}$	-		-		451	[121]
	A_2	-		-		32.3	[121]
	B_2	-		-		0.04711	[121]
ciecz *	$\Delta_{\text{fus}} H_m^{\circ} / (\text{kJ mol}^{-1})$	15.6	[120]	16.40	[121]	14.73	[121]
	$T_{\text{fus}} / \text{K}$	704	[120]	733.2	[121]	714.8	[121]
	A_3	74.9	[120]	105.6	[121]	72.0	[121]
	B_3	-		0.0378	[121]	-	
	B_e / cm^{-1}	0.091397022	[124]	0.0423895	[124]	0.02716761	[124]
gazowy monomer	$\alpha_e / \text{cm}^{-1}$	0.000397932	[124]	0.00012575	[124]	0.00006635	[124]
	$\gamma_e / \text{cm}^{-1}$	238.75	[124]	192.10	[124]	(150)	[124]
	$\gamma_e X_e / \text{cm}^{-1}$	0.818	[124]	0.39	[124]	-	[124]
	$10^{10} r(M-X) / \text{m}$	2.73	[16]	(2.88)		(3.10)	
gazowy dimer	θ	1.449	[16]	(1.484)		(1.536)	
	$\gamma_1 / \text{cm}^{-1}$	133.6	[16]	(102)	przedsta-	(83)	przedsta-
	$\gamma_2 / \text{cm}^{-1}$	62.1	[16]	(47)	wiona pra-	(39)	wiona
	$\gamma_3 / \text{cm}^{-1}$	194.2	[16]	(146)	ca	(112)	praca

1	2	3	4	5
ν_4/cm^{-1}		(50)** [116]	(38)	(31)
ν_5/cm^{-1}		193.4 [16]	(145)	(112)
ν_6/cm^{-1}		174 [16]	(133)	(108)

*A, i B są to parametry zależności $C_{p,m}/(\text{J K mol}^{-1}) = A + B(T/K)$; indeks 1, $C_{p,m}$ dla $T < T_{\text{trs}}$, indeks 2, $C_{p,m}$ dla $T > T_{\text{trs}}$; indeks 3, $C_{p,m}$ dla $T > T_{\text{fus}}$.

**Ramasamy i współpracownicy [122] proponują wartość $\nu_4 = 46 \text{ cm}^{-1}$ a Solomonik [123] proponuje wartość $\nu_4 = 39 \text{ cm}^{-1}$.

TABELA 9. Wartości molowych entalpii i molowych entropii sublimacji obliczone metodą drugiego i trzeciego prawa termodynamiki .

Gazowy produkt reakcji	Numer pomiaru	$\Delta_{\text{S}}^{\text{H}}_{\text{m}}^{\circ}(298.15\text{K})/(\text{kJmol}^{-1})$		$\Delta_{\text{S}}^{\text{S}}_{\text{m}}^{\circ}(298.15\text{K})/(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$	
		drugie prawo	trzecie prawo	drugie prawo	trzecie prawo 117
1	2	3	4	5	6
TlCl	2	136.7 ± 3.0	138.2 ± 0.2	142.2 ± 5.2	144.9
	3	144.8 ± 0.5	138.3 ± 0.6	157.1 ± 0.9	
TlBr	1	134.0 ± 1.9	138.2 ± 0.4	137.6 ± 3.3	145.0
	4	138.1 ± 4.3	139.0 ± 0.4	143.2 ± 8.0	
TlI	1	140.6 ± 1.3	139.6 ± 0.3	149.0 ± 2.3	147.3
	3	132.4 ± 2.6	139.2 ± 0.5	134.6 ± 4.9	
	4	133.4 ± 6.1	139.9 ± 0.6	135.6 ± 11.1	
	5	125.8 ± 2.2	139.8 ± 0.7	122.9 ± 3.9	
Tl ₂ Cl ₂	1	163.9 ± 3.0	172.9 ± 0.6	148.3 ± 5.4	164.2
	2	183.6 ± 4.2	171.0 ± 0.7	186.1 ± 7.3	
	3	183.4 ± 5.7	174.1 ± 0.6	180.5 ± 10.0	

1	2	3	4	5	6	0
Tl_2Br_2	1	171.2 ± 2.8	177.0 ± 0.5	152.3 ± 4.9	162.4	
	2	184.4 ± 3.0	176.7 ± 0.4	175.6 ± 5.1		
	3	199.1 ± 6.4	177.1 ± 1.0	200.3 ± 11.1		
	5	170.9 ± 2.2	177.8 ± 0.4	151.3 ± 3.8		
Tl_2I_2	1	168.1 ± 4.2	186.0 ± 0.9	138.5 ± 7.3	169.2	
	5	181.6 ± 3.2	189.7 ± 0.5	155.0 ± 5.6		

Zastosowanie tej metody do badania układów ze wspólnym kationem jest możliwe po rozstrzygnięciu, czy istnieją w widmie mas jony pochodzące z różnych składników układu. W przypadku halogenków talu (I) takimi jonami są $TlCl^+$, $TlBr^+$ i TlI^+ (rozdział 2.4.1.1.) Według danych literaturowych [131-138] układy $\{xTlCl + (1-x)TlBr\}$ i $\{xTlBr + (1-x)TlI\}$ w fazie stałej, w temperaturach bliskich temperatur topnienia tworzą roztwory stałe w nieograniczonym zakresie składów. Ponieważ zakres temperatur, w których prężności par nad układem objęte są zakresem metody Knudsen'a jest około 100 K niższy od temperatur topnienia, należało ustalić eksperymentalnie, czy w tak niskich temperaturach jest także pełna mieszalność w fazie stałej. Ze względu na znaczne podobieństwo wymienionych wyżej układów, w dalszej części niniejszego rozdziału opisano je równocześnie stosując zapis $\{xTlX + (1-x)TlY\}$.

2.5.1. Widmo mas par nad układami $\{xTlX + (1-x)TlY\}$

W widmie mas par nad stałymi układami $\{xTlX + (1-x)TlY\}$ stwierdzono obecność jonów Tl^+ , TlX^+ , TlY^+ , Tl_2^+ , Tl_2X^+ , Tl_2Y^+ , $Tl_2X_2^+$, $Tl_2Y_2^+$ i Tl_2XY^+ . Jon Tl^+ pochodzi z cząsteczek $TlX(g)$ i $TlY(g)$, ale ze względu na jego nieprzydatność w dalszych rozważaniach nie zajmowano się jego rozdziałem. Jony TlX^+ i TlY^+ są (jak wykazano w rozdziale 2.4.1.1.) jonami molekularnymi. Jony Tl_2^+ , $Tl_2X_2^+$ oraz Tl_2Y^+ pochodzą z gazowych dimerów zgodnie z bilansami (także równania (55) i (56)):

$$I^*(Tl_2^+) = I(Tl_2^+, Tl_2X_2) + I(Tl_2^+, Tl_2Y_2) + I(Tl_2^+, Tl_2XY) \quad (129)$$

$$I^*(Tl_2X^+) = I(Tl_2X^+, Tl_2X_2) + I(Tl_2X^+, Tl_2XY) \quad (130)$$

$$I^*(Tl_2Y^+) = I(Tl_2Y^+, Tl_2Y_2) + I(Tl_2Y^+, Tl_2XY) \quad (131)$$

Jony $Tl_2X_2^+$, $Tl_2Y_2^+$ i Tl_2XY^+ są jonami molekularnymi. Obecność w widmie mas tych jonów potwierdza interpretację składu fazy gazowej, jednak ich małe natężenia strumieni uniemożliwiają interpretację o charakterze ilościowym (obliczenie funkcji nadmiarowych i rozdział widma mas). Dlatego do rozdzielania widm mas dimerów w parach nad tymi układami zastosowano metody specjalnie w tym celu opracowane, opisane w rozdziałach 1.2.4.5-7.

Widmo mas zmierzone nad obydwoma układami mierzalnymi w fazie stałej przedstawiono w tabelach 10 i 11. W tabelach tych uwzględniono wyłącznie te pomiary, które spełniają warunki opisane w rozdziale 2.2.1., ponadto zawierają komplet potrzebnych do interpretacji natężeń strumieni jonów, bowiem niekiedy, ze względu na konieczność skrócenia czasu trwania pomiaru, nie mierzono jonów pochodzących z dimerów, aby otrzymać prawidłową zależność widma mas monomerów od składu i temperatury, co ze względu na wagę otrzymywanych wyników uznano za bardziej istotne [47].

2.5.2. Molowa nadmiarowa energia swobodna Gibbsa w układach { $xTlX + (1-x)TlY$ }

Przeprowadzono serię pomiarów zależności stosunku $I^*(MX^+)/I^*(MY^+)$ od temperatury dobierając stopy o różnych składach (od $x = 0.1$ do $x = 0.9$). Rezultat każdego pomiaru opisano równaniem

$$\ln [I^*(MY^+)/I^*(MX^+)] = B(K/T) + A \quad (132)$$

obliczonym z punktów pomiarowych metodą najmniejszych kwadratów. Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunkach 12 i 13 [47, 139]. Na rysunkach tych zaznaczono przebieg obliczonych równań (132), których parametry przedstawiono w tabelach 12 [47] i 13 [139].

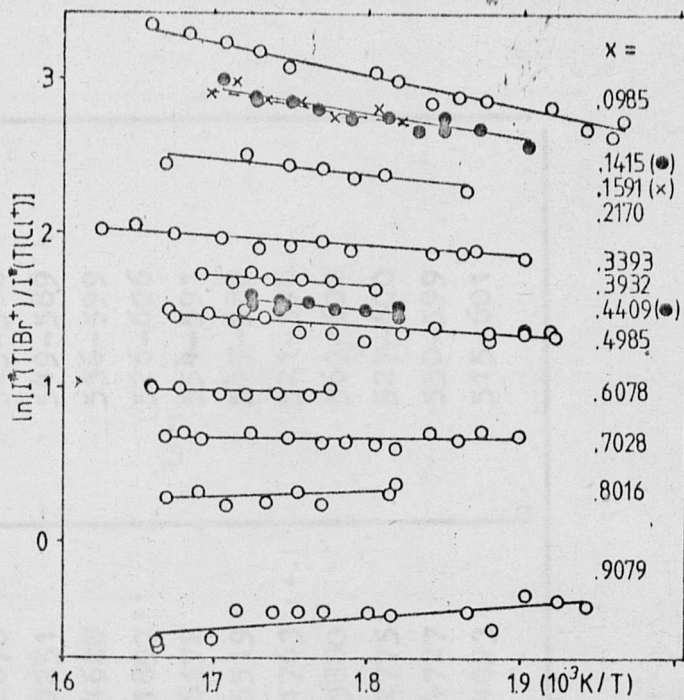
Na podstawie danych z tabel 12 i 13 wykonano zależności $\ln [I^*(MY^+)/I^*(MX^+)] = f(x)$ (równanie (100)) przedstawione na rysunkach 14 i 15, które wykazują pełną mieszalność obydwu

TABELA 10. Widmo mas par nad układem $\{x \text{TlCl}^+ + (1-x) \text{TlBr}\}$ [47]. Natężenia strumieni jonów podano w jednostkach umownych.

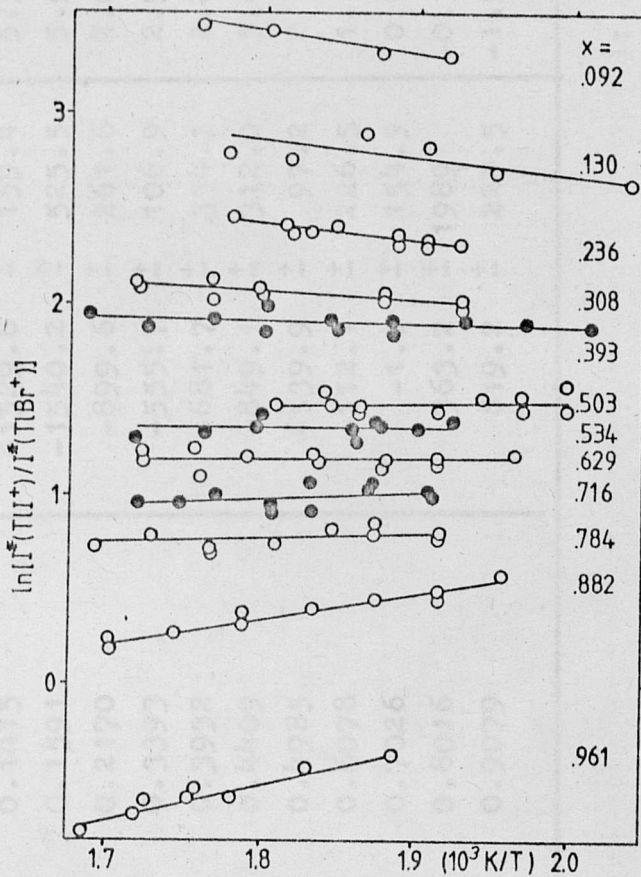
x	T/K	$I^*(\text{TlBr}^+)$	$I^*(\text{TlCl}^+)$	$I^*(\text{Tl}_2\text{Br}^+)$	$I^*(\text{Tl}_2\text{Cl}^+)$	$I^*(\text{Tl}_2^+)$
1	2	3	4	5	6	7
0.0985	586.3	1069	43.41	20.35	8.99	3.02
0.0985	594.6	1720	63.75	32.82	13.2	4.82
0.1415	566.5	956.0	57.05	13.78	9.12	3.02
0.2170	571.6	337.6	28.94	5.69	6.92	1.61
0.2170	581.6	517.8	41.92	9.19	10.48	2.21
0.2170	599.4	1042	89.30	21.44	20.96	4.02
0.4985	554.8	176.3	42.66	2.41	7.75	1.41
0.4985	562.1	218.1	55.56	3.94	12.57	2.01
0.4985	569.1	331.6	84.83	5.91	18.02	3.42
0.4985	589.7	553.0	120.1	10.94	35.21	3.53
0.4985	597.1	744.9	173.6	19.47	56.58	9.26
0.6078	588.0	154.2	59.04	2.63	13.83	1.81

TABELA 11. Widmo mas par nad układem $\{x \text{TlBr} + (1-x)\text{TlI}\}$ [53]. Natężenia strumieni jonów podano w jednostkach umownych.

x	T/K	$I^*(\text{TlBr}^+)$	$I^*(\text{TlI}^+)$	$I^*(\text{Tl}_2\text{Br}^+)$	$I^*(\text{Tl}_2\text{I}^+)$	$I^*(\text{Tl}_2^+)$
1	2	3	4	5	6	7
0.130	561.5	3035	49320	24.06	20.72	6.04
0.393	578.8	1107	7296	14.11	5.73	2.11
0.393	592.1	1792	12600	27.24	11.47	3.62
0.629	569.2	842.4	2957	13.13	2.41	1.51
0.629.	580.4	1279	4411	22.62	4.82	2.41
0.882	586.6	1119	1417	17.06	1.51	2.11



Rysunek 12. Zależności $\ln[I^*(TlBr^+)/I^*(TlCl^+)] = f(K/T)$ zmierzone w parach nad układem $\{xTlCl + (1-x)TlBr\}$ [47].



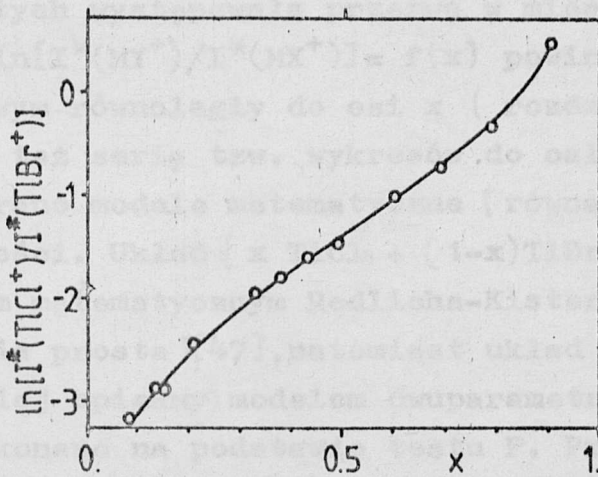
Rysunek 13. Zależności $\ln[I^*(TlI^+)/I^*(TlBr^+)] = f(K/T)$ zmierzone w parach nad układem $\{xTlBr + (1-x)TlI\}$ [139].

TABELA 12. Parametry równań $\ln[I^*(\text{TlBr}^+)/I^*(\text{TlCl}^+)] = B(K/T) + A$ otrzymane przy różnych składach stopów w układzie $\{x \text{ TlCl} + (1-x) \text{ TlBr}\}$ [47].

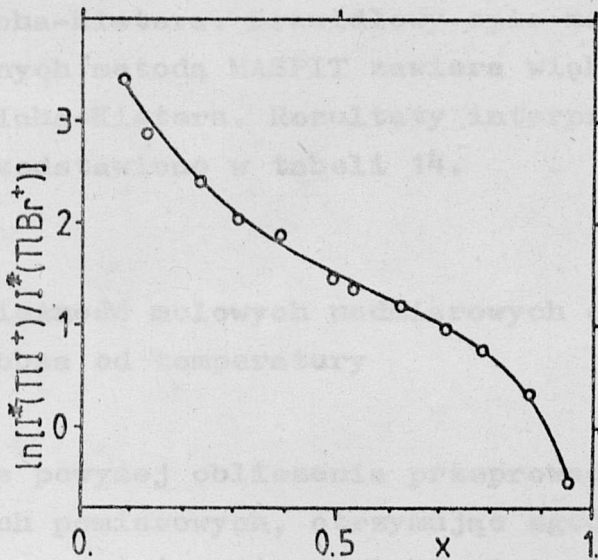
x	B \pm s(B)	A \pm s(A)	Zakres temperatury K
0.0985	-1997.2 \pm 138.8	6.6228 \pm 0.2535	506-603
0.1415	-1529.8 \pm 159.4	5.5342 \pm 0.2870	525-586
0.1591	-1540.2 \pm 525.5	5.5421 \pm 0.9251	549-589
0.2170	-899.6 \pm 261.6	4.0161 \pm 0.4628	536-599
0.3393	-555.7 \pm 106.9	2.9312 \pm 0.1897	526-606
0.3932	-681.7 \pm 354.1	2.8969 \pm 0.6172	554-591
0.4409	-849.1 \pm 312.0	3.0362 \pm 0.5519	549-580
0.4985	-539.9 \pm 97.2	2.3801 \pm 0.1763	521-598
0.6078	-112.1 \pm 226.5	1.1777 \pm 0.3880	563-602
0.7026	-1.0 \pm 154.9	0.6821 \pm 0.2775	527-600
0.8016	363.2 \pm 1989	-0.3307 \pm 3.4727	550-599
0.9079	819.2 \pm 227.5	-1.9575 \pm 0.4093	515-601

TABELA 13. Parametry równań $\ln [I^*(TlI^+)/I^*(TlBr^+)] = B(K/T) + A$ otrzymane przy różnych składach stopów w układzie $\{ xTlBr + (1-x)TlI \}$ [139].

x	B \pm s(B)	A \pm s(A)	Zakres temperatury K
0.092	-1253 \pm 161	5.677 \pm 0.295	521-568
0.130	-622 \pm 358	4.009 \pm 0.678	491-562
0.236	-914 \pm 166	4.065 \pm 0.309	519-577
0.308	-505 \pm 168	2.975 \pm 0.305	518-582
0.393	-115 \pm 93	2.117 \pm 0.172	497-592
0.503	80 \pm 222	1.330 \pm 0.425	500-553
0.534	-70 \pm 202	1.492 \pm 0.373	519-582
0.629	-13 \pm 153	1.211 \pm 0.281	509-580
0.716	353 \pm 234	0.347 \pm 0.425	524-582
0.784	259 \pm 188	0.302 \pm 0.341	522-590
0.882	328 \pm 105	-2.049 \pm 0.192	511-587
0.961	967 \pm 269	-4.067 \pm 0.460	532-594



Rysunek 14. Zależność logarytmu stosunku natężeń strumieni jonów od ułamka molowego w układzie $\{x\text{TlCl} + (1-x)\text{TlBr}\}$ [47].



Rysunek 15. Zależność logarytmu stosunków natężeń strumieni jonów od ułamka molowego w układzie $\{x\text{TlBr} + (1-x)\text{TlI}\}$ [139].

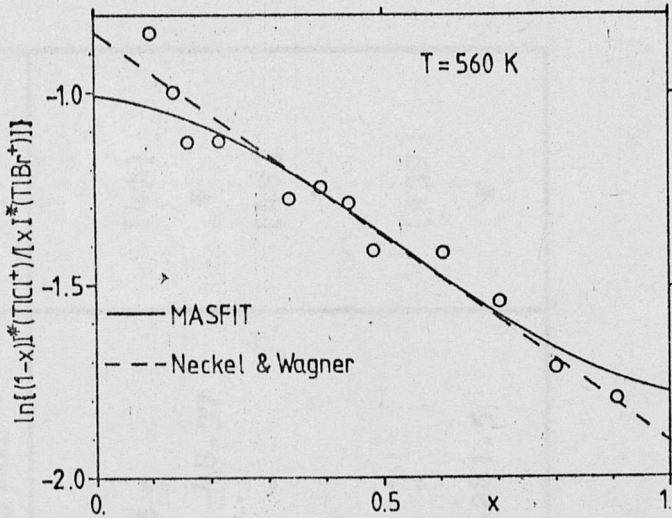
badanych układów w temperaturach pomiarów, bowiem gdyby w układach tych występowała przerwa w mieszalności, przebieg zależności $\ln[I^*(MY^+)/I^*(MX^+)] = f(x)$ powinien być w obszarze dwufazowym równoległy do osi x (rozdział 1.3.4.).

Sporządzono też serię tzw. wykresów do całkowania (równanie (87)) i dobrano modele matematyczne (równanie (91)) do opisu tych zależności. Układ $\{x \text{ TlCl} + (1-x) \text{ TlBr}\}$ jest dobrze opisany modelem matematycznym Redlicha-Kistera z jednym parametrem (linia prosta) [47], natomiast układ $\{x \text{ TlBr} + (1-x) \text{ TlI}\}$ jest najlepiej opisany modelem dwuparametrowym. Wyboru parametrów dokonano na podstawie testu F. Przykłady wykresów do całkowania przedstawiono na rysunkach 16 i 17.

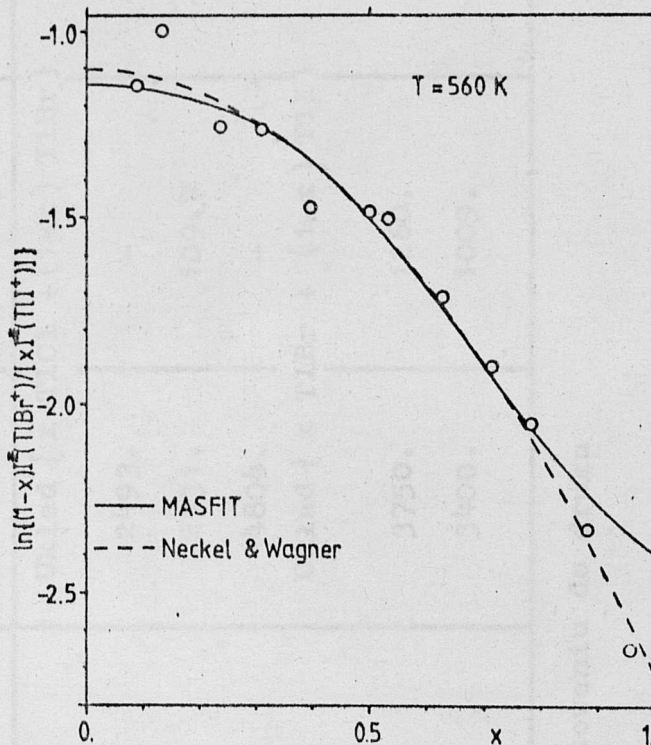
Przeprowadzono także alternatywną interpretację wyników za pomocą metody MASFIT (rozdział 1.3.3.). Rezultat obliczeń tą metodą zaznaczono na rysunkach 16 i 17. Po numerycznym całkowaniu otrzymano wartości molowych nadmiarowych energii swobodnych Gibbsa, które dla porównania z wynikami otrzymanymi metodą Nechela i Wagnera opisano za pomocą równania Redlicha-Kistera. Prawidłowy opis matematyczny rezultatów otrzymanych metodą MASFIT zawiera większą liczbę parametrów Redlicha-Kistera. Rezultaty interpretacji obydwoma metodami przedstawiono w tabeli 14.

2.5.2.1. Zależność molowych nadmiarowych energii swobodnych Gibbsa od temperatury

Opisane powyżej obliczenia przeprowadzono w różnych temperaturach pomiarowych, otrzymując zgodnie z równaniem (60) serię parametrów opisujących zależność $G_m^E = f(T)$. Otrzymane w ten sposób parametry równań Redlicha-Kistera opisujące molową nadmiarową entalpię i molową nadmiarową entropię przedstawiono w tabeli 15.



Rysunek 16. Zależność $\ln \{ I^*(\text{TlCl}^+)(1-x) / [x I^*(\text{TlBr}^+)] \}$ od ułamka molowego w układzie $\{ x\text{TlCl} + (1-x)\text{TlBr} \}$ [47]. Zaznaczono rozwiązanie tej zależności metodą MASFIT oraz metodą Neckela i Wagnera (równanie Redlicha-Kistersa z jednym parametrem G_1).



Rysunek 17. Zależność $\ln \{ I^*(\text{TlBr}^+)(1-x) / [I^*(\text{TlI}^+)x] \}$ od ułamka molowego w układzie $\{ x\text{TlBr} + (1-x)\text{TlI} \}$ [139]. Zaznaczono rozwiązanie tej zależności metodą MASFIT oraz metodą Neckela i Wagnera (równanie Redlicha-Kistersa z dwoma parametrami G_1).

TABELA 14. Wartości parametrów Redlicha-Kistera molowej nadmiarowej energii Gibbsa strzymane różnymi metodami w układach $\{x\text{TlCl} + (1-x)\text{TlBr}\}$ i $\{x\text{TlBr} + (1-x)\text{TlI}\}$ w temperaturze 560K.

Metoda	$\frac{G_1}{\text{J mol}^{-1}}$	$\frac{G_2}{\text{J mol}^{-1}}$	$\frac{G_3}{\text{J mol}^{-1}}$	$\frac{G_4}{\text{J mol}^{-1}}$	Literatura
	Układ $\{x\text{TlCl} + (1-x)\text{TlBr}\}$				
Neckela i Wagnera	2493.	-	-	-	[47]
MASFIT	2131.	109.7	-354.2	-48.37	*
EMSC	4804.	-	-	-	[48]
	Układ $\{x\text{TlBr} + (1-x)\text{TlI}\}$				
Neckela i Wagnera	3750.	1260.	-	-	[139]
MASFIT	3400.	1009.	-502.8	-281.5	*

* w przygotowaniu do druku

TABELA 15. Wartości parametrów Redlicha-Kistera molowej nadmiarowej entalpii (H_i) i molowej nadmiarowej entropii (S_i) otrzymane różnymi metodami w układach $\{x \text{ TlCl} + (1-x) \text{ TlBr}\}$ i $\{x \text{ TlBr} + (1-x) \text{ TlI}\}$.

Metoda	$\frac{H_1}{\text{Jmol}^{-1}}$	$\frac{H_2}{\text{Jmol}^{-1}}$	$\frac{H_3}{\text{Jmol}^{-1}}$	$\frac{H_4}{\text{Jmol}^{-1}}$	$\frac{S_1}{\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}}$	$\frac{S_2}{\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}}$	$\frac{S_3}{\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}}$	$\frac{S_4}{\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}}$
	Układ $\{x \text{ TlCl} + (1-x) \text{ TlBr}\}$							
Beckela i Magna	12360.[47]	-	-	-	17.62[47]	-	-	-
ASFIT	10680.	-238.6	-1522.	-400.3	15.27	-0.622	-2.09	-0.628
MSC	71500.[48]	-	-	-	119.1[48]	-	-	-
	Układ $\{x \text{ TlBr} + (1-x) \text{ TlI}\}$							
Beckela i Magna	11560.	3601.	-	-	13.95	-4.18	-	-
ASFIT	9484.	-826.7	66.63	388.7	10.87	-3.28	1.02	1.20

2.5.3. Rozdzielenie widm mas dimerów występujących w parach nad układami $\{x \text{ TlX} + (1-x)\text{TlY}\}$

° Widmo mas par dimerów nad układem $\{x \text{ TlCl} + (1-x)\text{TlBr}\}$ rozdzielono metodami opisanymi w rozdziałach 1.2.4.5 i 1.2.4.6. W metodzie EMSC zastosowano identyczny model opisujący funkcje nadmiarowe, jak podczas obliczania funkcji nadmiarowych metodą Neckela i Wagnera. Rozdzielone widmo mas jonów Tl_2Cl^+ i Tl_2Br^+ przedstawiono w tabeli 16, a otrzymane parametry Redlicha-Kistera w tabelach 14 i 15.

TABELA 16. Widmo mas dimeru mieszanego $\text{Tl}_2\text{ClBr}(g)$ [47,48] obliczone metodą EMSC oraz za pomocą aktywności stopu otrzymanej metodą Neckela i Wagnera (wartości w nawiasach). Natężenia strumieni jonów podano w jednostkach umownych.

x	T/K	I($\text{Tl}_2\text{Cl}^+, \text{Tl}_2\text{ClBr}$)	I($\text{Tl}_2\text{Br}^+, \text{Tl}_2\text{ClBr}$)
1	2	3	4
0.0985	586.3	7.342(7.240)	5.403(5.393)
0.0985	594.6	10.926(10.429)	6.574(6.512)
0.1415	566.5	5.709(6.485)	3.463(3.535)
0.2170	571.6	4.567(4.887)	2.105(2.145)
0.2170	581.6	7.164(7.212)	3.108(3.115)
0.2170	599.4	14.215(12.657)	6.918(6.684)
0.4985	554.8	2.285(3.068)	1.138(1.318)
0.4985	562.1	5.075(5.875)	2.305(2.478)
0.4985	569.1	6.012(6.864)	3.335(3.516)
0.4985	589.7	15.748(15.031)	6.369(6.203)
0.4985	597.1	27.115(24.859)	12.861(12.361)
0.6078	588.0	2.623(2.434)	1.566(1.522)

Rozrzut statystyczny wyników pomiarów widm mas dimerów par nad układem $\{x \text{TlBr} + (1-x)\text{TlI}\}$ uniemożliwia zastosowanie metody EMSC do interpretacji tych widm mas. Dlatego oprócz metody rozdzielania widm mas przez aktywność (rozdział 1.2.4.5.), oszacowano widmo mas dimerów za pomocą przekrojów czynnych na jonizację, których wartości obliczono z danych Lin'a i Stafford'a [140] za pomocą równania (61). Rozdzielone widmo mas dimerów w pracach nad układem $\{x \text{TlBr} + (1-x)\text{TlI}\}$ przedstawiono w tabeli 17 [53].

TABELA 17. Widmo mas dimeru mieszanego $\text{Tl}_2\text{BrI(g)}$ [53] obliczone za pomocą przekrojów czynnych na jonizację oraz za pomocą aktywności stopu otrzymanej metodą Neckela i Wagnera (wartości w nawiasach). Natężenia strumieni jonów podano w jednostkach umownych.

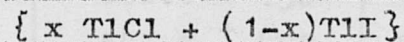
x	T/K	I(Tl_2Br^+ , Tl_2BrI)	I(Tl_2I^+ , Tl_2BrI)
0.130	561.5	18.98 (16.41)	5.18 (5.23)
0.393	578.8	9.56 (5.59)	2.61 (3.45)
0.393	592.1	16.06 (11.65)	4.38 (6.61)
0.629	569.2	4.85 (5.20)	1.32 (1.81)
0.629	580.4	10.48 (9.08)	2.86 (3.79)
0.882	586.6	4.46 (1.47)	1.22 (1.35)

2.6. BADANIE UKŁADU DWUSKŁADNIKOWEGO Z OGRANICZONĄ MIESZALNOŚCIĄ W FAZIE SKONDENSOWANEJ

Trzecim układem dwuskładnikowym, zamykającym komplet utworzony ze zbadanych układów jednoskładnikowych jest układ $\{x \text{TlCl} + (1-x) \text{TlI}\}$. Z wykresu fazowego [131, 141, 142] wynika, że w fazie stałej występuje obszar dwufazowy. Stwierdzono też obecność kryształów mieszanych (obszar jednofazowy) do ułamka molowego $x = 0.2$ [143].

W widmie mas par nad tym układem stwierdzono obecność jonów Tl^+ , $TlCl^+$, TlI^+ , Tl_2^+ , Tl_2Cl^+ , Tl_2I^+ , $Tl_2Cl_2^+$, $Tl_2I_2^+$ i Tl_2ClI^+ , które przypisano cząsteczkom $TlCl(g)$, $TlI(g)$, $Tl_2Cl_2(g)$, $Tl_2I_2(g)$ i $Tl_2ClI(g)$ w sposób analogiczny do układów z pełną mieszalnością w fazie stałej. Natężenia strumieni jonów pochodzących z dimerów nie dały się rozdzielić żadną z opisanych w niniejszej pracy metod, prawdopodobnie dlatego, że są one znacznie mniejsze od natężeń strumieni jonów pochodzących z monomerów, co powoduje zwiększoną wrażliwość rezultatów na rozrzut statystyczny. Z przyczyn opisanych w rozdziale 1.3.4. nie można było także obliczyć funkcji nadmiarowych w obszarach jednofazowych metodą Neckela i Wagnera [6] lub MASFIT (rozdział 1.3.3.).

2.6.1. Oznaczenie obszaru dwufazowego w układzie

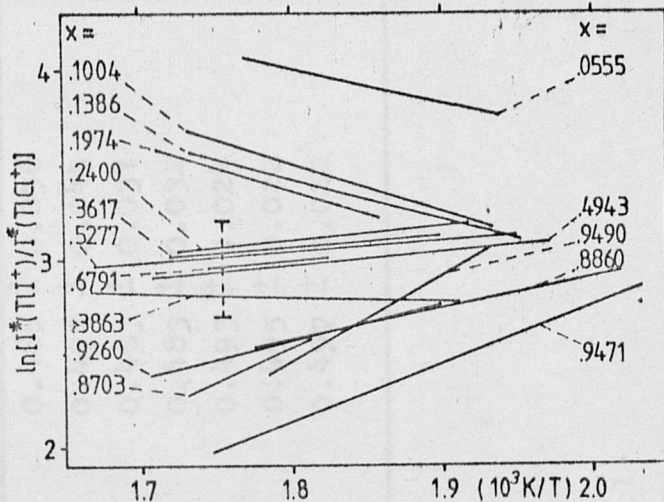


Wykonaną serię pomiarów stopów układu $\{ x TlCl + (1-x)TlI \}$ o różnych składach opisano serią równań (132), a wyniki przedstawiono w tabeli 18 i na rysunku 18. Linie przedstawione na rysunku 18 można podzielić na trzy grupy różniące się nachyleniami i położeniem. Równania (132) opisujące wyniki badania stopów o składach od $x = 0.0555$ do $x = 0.1974$ oraz od $x = 0.8703$ do $x = 0.9490$ przypisano obszarom jednofazowym, a pozostałe przypisano obszarowi dwufazowemu.

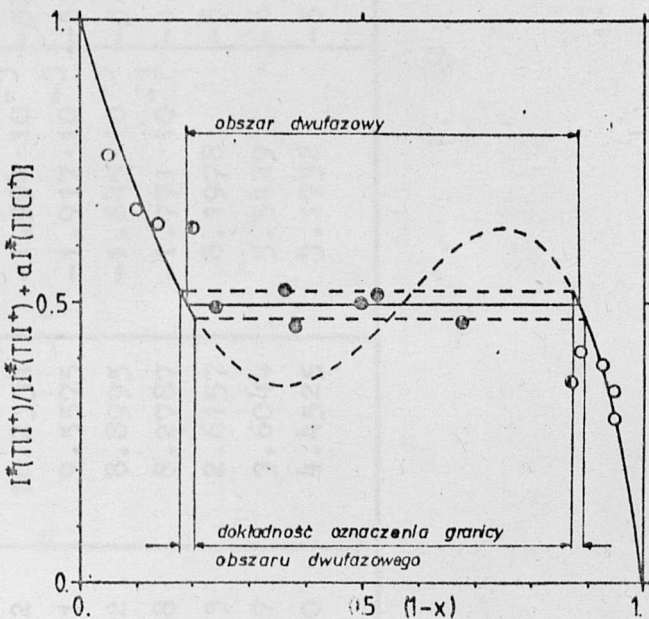
Interpretację przeprowadzono w kilku temperaturach metodą opisaną w rozdziale 1.3.4., a przykład rozwiązania przedstawiono na rysunku 19. Parametry otrzymanych równań (92) oraz (101) przedstawiono w tabeli 19, a obliczone wartości granicznych ułamków molowych x_l i x_r w różnych temperaturach przedstawiono w tabeli 20. Zależność oznaczonej przerwy w mieszalności od temperatury przedstawiono na rysunku 20. Na rysunku tym przedstawiono także punkty likwidusa zmierzone przez Ilyasov'a i współpracowników [141].

TABELA 18. Parametry równań $\ln[I^*(TII^+)/I^*(TICl^+)] = B(K/T) + A$ otrzymane przy różnych składach stopów w układzie $\{x TICl + (1-x) TII\}$.

x	B ± s(B)	A ± s(A)	zakres tepe- ratury K
1	2	3	4
0.0555	-1854. ± 315.	7.342 ± 0.586	516-565
0.1004	-2569. ± 448.	8.126 ± 0.820	517-578
0.1386	-2189. ± 445.	7.373 ± 0.811	512-577
0.1974	-2491. ± 158.	7.848 ± 0.283	538-585
0.2400	657.1 ± 230.	1.907 ± 0.414	521-580
0.3617	589.2 ± 316.	1.999 ± 0.559	527-582
0.3863	-269.9 ± 302	3.275 ± 0.537	523-600
0.4943	686.8 ± 130	1.727 ± 0.239	507-585
0.5277	545.6 ± 403	2.051 ± 0.739	513-599
0.6791	760.3 ± 217.	1.621 ± 0.407	548-573
0.8703	3673. ± 475.	-4.087 ± 0.836	552-578
0.8860	1636. ± 595.	-0.380 ± 1.109	495-563
0.9260	1898. ± 112.	-0.845 ± 0.200	527-586
0.9471	2821. ± 274.	-2.900 ± 0.517	491-582
0.9490	4607. ± 514.	-5.818 ± 0.954	518-561



Rysunek 18. Zależności $\ln\{I^*(TlI^+)/I^*(TlCl^*)\} = f(K/T)$ zmierzone w parach nad układem $\{xTlCl + (1-x)TlI\}$. W celu zwiększenia czytelności rysunku pominięto punkty pomiarowe.
 T — linie zakwalifikowane w całości do obszaru dwufazowego.



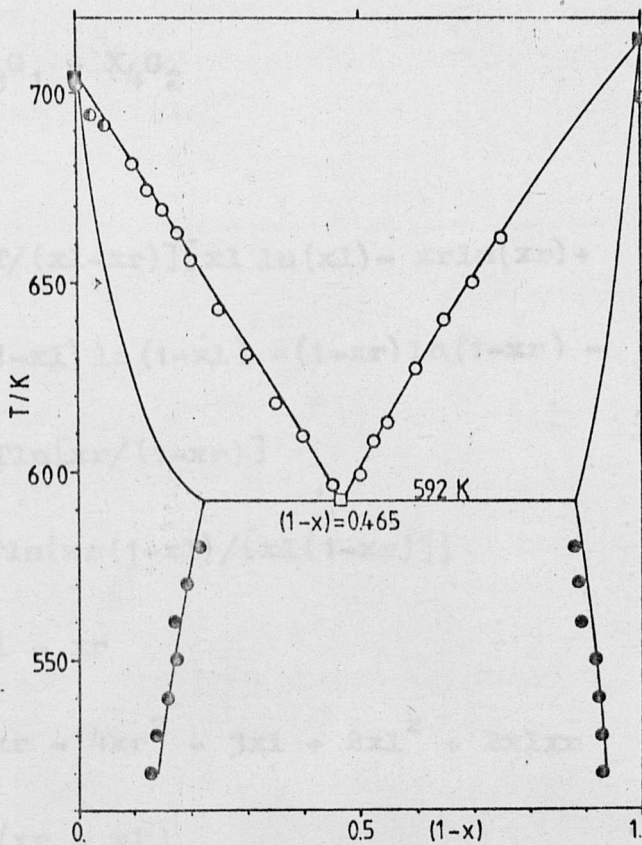
Rysunek 19. Zależność $I^*(TlI^+)/[I^*(TlI^+) + aI^*(TlCl^*)]$ od ułamka molowego w układzie $\{xTlCl + (1-x)TlI\}$ w temperaturze 570 K. ● punkty zakwalifikowane do obszaru dwufazowego, ○ punkty zakwalifikowane do obszarów jednofazowych, ⊙ punkty pominięte w obliczeniach.

TABELA 19. Parametry równania $I^*(TlI^+)/[I^*(TlI^+) + a I^*(TlCl^+)] = 1 + A_2x + A_3x^2 + A_4x^3 + A_5x^4$ oraz wartości $I^*(TlI^+)/[I^*(TlI^+) + a I^*(TlCl^+)]$ w obszarze dwufazowym w temperaturach od 520 K do 580 K.

Obszary jednofazowe						obszar dwufazowy
T/K	A_2	A_3	A_4	A_5	a	$I^*(TlI^+)/[I^*(TlI^+) + aI^*(TlCl^+)]$
520	-5.2602	10.2534	$-1.994 \cdot 10^{-3}$	-5.9912	21.060	0.488 ± 0.036
530	-4.9381	9.5575	$-1.917 \cdot 10^{-3}$	-5.6213	20.542	0.493 ± 0.045
540	-4.6342	8.8995	$-1.845 \cdot 10^{-3}$	-5.2635	20.054	0.483 ± 0.031
550	-4.3468	8.2787	$-1.771 \cdot 10^{-3}$	-4.9301	19.596	0.483 ± 0.032
560	-3.6183	2.6157	8.1978	-8.1952	19.164	0.493 ± 0.024
570	-3.5067	3.6044	5.5429	-6.6406	18.756	0.495 ± 0.022
580	-3.3920	4.4525	3.1732	-5.2337	18.370	0.497 ± 0.022

TABELA 20. Przerwa w mieszalności w układzie $\{x \text{ TlCl} + (1-x) \text{ TlI}\}$, precyzja jej oznaczenia (w nawiasach) oraz wartości parametrów Redlicha - Kistera obliczone z wartości granicznych ułamków molowych.

T/K	x _l	x _r	$\frac{G_1}{\text{J mol}^{-1}}$	$\frac{G_2}{\text{J mol}^{-1}}$
520	0.130 (0.117-0.144)	0.931 (0.924-0.937)	11930.	1222.
530	0.140 (0.122-0.161)	0.926 (0.916-0.934)	11920.	1257.
540	0.160 (0.144-0.178)	0.923 (0.916-0.929)	11820.	1483.
550	0.179 (0.159-0.202)	0.918 (0.911-0.925)	11710.	1626.
560	0.171 (0.160-0.182)	0.888 (0.879-0.897)	11690.	878.7
570	0.189 (0.177-0.202)	0.882 (0.973-0.891)	11640.	1003.
580	0.215 (0.199-0.234)	0.876 (0.866-0.885)	11525	1210.
średnia			11750. ^{±140}	1240. ^{±240}



Rysunek 20. Wykres fazowy układu $(xTiO_1 + (1-x)TiI_1)$. ● granice obszaru dwufazowego w fazie stałej oznaczone w niniejszej pracy, ○ likwidus zmierzony przez Ilyasova i Bergmense [142], ⊙ punkty pominięte w obliczeniach, □ punkt eutektyczny obliczony metodą LIQFIT, ⊠ temperatury topnienia czystych składników układu oznaczone przez Cubicciotti'ego i Eding'a [120,121], — obliczony wykres fazowy.

2.6.2. Obliczenie molowej nadmiarowej energii swobodnej Gibbsa z wykresu fazowego.

Do oszacowania molowej nadmiarowej energii swobodnej Gibbsa z wykresu fazowego zastosowano metodę opisaną w rozdziale 1.4.4. Ponieważ program maszynowy wykonujący takie obliczenia nie jest jeszcze uruchomiony, obliczeń dokonano stosując uproszczony model matematyczny Redlicha-Kistera (dwa parametry G_1), oddzielnie w każdej temperaturze.

Korzystając z warunków (115) i (116) oraz z równania Redlicha-Kistera (50) otrzymano zależności analityczne:

$$Y_1 = X_1 G_1 + X_2 G_2 \quad (133)$$

$$Y_2 = X_3 G_1 + X_4 G_2 \quad (134)$$

gdzie

$$Y_1 = [RT/(x_1 - x_r)] [x_1 \ln(x_1) - x_r \ln(x_r) + (1 - x_1) \ln(1 - x_1) - (1 - x_r) \ln(1 - x_r) - RT \ln[x_r / (1 - x_r)]] \quad (135)$$

$$Y_2 = RT \ln\{x_r(1 - x_1) / [x_1(1 - x_r)]\} \quad (136)$$

$$X_1 = x_1 - x_r \quad (137)$$

$$X_2 = 3x_r - 4x_r^2 - 3x_1 + 2x_1^2 + 2x_1 x_r \quad (138)$$

$$X_3 = 2(x_r - x_1) \quad (139)$$

$$X_4 = 6(x_r^2 - x_r - x_1^2 + x_1) \quad (140)$$

Z układu równań (133) i (134) obliczono wartości parametrów Redlicha-Kistera w kolejnych temperaturach, a rezultat obliczeń przedstawiono w tabeli 20.

Wartości otrzymanych parametrów G_1 uśredniono przyjmując ich niezależność od temperatury. Obliczona za pomocą uśrednionych parametrów przerwa w mieszalności (rozdział 1.4.3.) przedstawiona jest na rysunku 20. Dodatkowo obliczono zależności parametrów G_1 od temperatury korzystając z równania (60) otrzymując parametry H_1 i S_1 (przedstawione w tabeli 24). Rozrzut statystyczny wartości H_2 i S_2 jest znaczny i przyjęto, że zależność parametru G_2 od temperatury nie daje się określić. Najlepszym opisem matematycznym funkcji nadmiarowych w obszarach jednofazowych układu $\{x \text{ TICl} + (1-x)\text{TII}\}$ w fazie stałej jest więc model trzyparametrowy (H_1, H_2, S_1 przy $S_2=0$). Różnica między modelem trzyparametrowym a dwuparametrowym ($H_1=G_1$ i $H_2=G_2$ przy S_1 i $S_2=0$) jest statystycznie istotna

TEBELA 21. Wartości parametrów Redlicha-Kistera opisujące molową nadmiarową entalpię i molową nadmiarową entropię w układzie $\{ x \text{ TlCl} + (1-x) \text{ TlI} \}$ w fazie stałej.

$H_1 / (\text{J mol}^{-1})$	15740. \pm 320
$H_2 / (\text{J mol}^{-1})$	3498. \pm 2745
$S_1 / (\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	6.77 \pm 0.58
$S_2 / (\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	4.11 \pm 4.99

i w dalszych obliczeniach stosowano model dwuparametrowy.

Korzystając z uśrednionych wartości G_1 i G_2 obliczono wartości granicznych ułamków molowych w temperaturze eutektyku (tabela 20).

2.7. OBLICZENIA LINII SOLIDUSA W UKŁADZIE $\{ x \text{ TlX} + (1-x) \text{ TlY} \}$

Otrzymane wartości funkcji nadmiarowych w układach $\{ x \text{ TlCl} + (1-x) \text{ TlBr} \}$ (rozdział 2.5.2) [47], $\{ x \text{ TlBr} + (1-x) \text{ TlI} \}$ (rozdział 2.5.2) [39] oraz $\{ x \text{ TlCl} + (1-x) \text{ TlI} \}$ (rozdział 2.6.2) w fazie stałej, ciepła topnienia [120, 121] oraz linie likwidusa [131, 133-138, 142] stanowią wystarczający zestaw danych do obliczenia linii solidusa w tych układach. Obliczenia takie przeprowadzono stosując metodę LIQFIT (rozdział 1.4.1) oraz metodę klasyczną (rozdział 1.4.2.). Porównanie rezultatów otrzymanych obydwoma metodami umożliwia ocenę wpływu zastosowanych uproszczeń oraz otrzymanych w niniejszej pracy funkcji nadmiarowych na położenie linii solidusa. Dodatkowo przeprowadzono obliczenia obydwoma metodami stosując maksymalne ograniczenie danych termodynamicznych (zakładając, że roztwór ciekły jest idealny w metodzie LIQFIT i roztwór stały jest regularny w metodzie klasycznej). Różnice między otrzymanymi położeniami linii solidusa w układach $\{ x \text{ TlCl} + (1-x) \text{ TlBr} \}$

i $\{x \text{ TlBr} + (1-x) \text{ TlI}\}$ otrzymane wskutek różnych uproszczeń w obliczeniach są nieistotne. Ponadto wartość rozrzutu statystycznego parametrów Redlicha-Kistera w fazie stałej, jest rzędu otrzymanych metodą LIQFIT wartości tych parametrów w fazie ciekłej, co oznacza, że w granicach dokładności stosowanej metody pomiarowej roztwory ciekłe tych układów można uznać za idealne.

W układzie $\{x \text{ TlCl} + (1-x) \text{ TlI}\}$ różnica między liniami solidusa otrzymanymi metodą LIQFIT i klasyczną przy maksymalnym uproszczeniu obydwu obliczeń jest istotna. Oznacza to, że zastosowanie tych metod do prognozowania przerwy w mieszalności w temperaturze topnienia eutektyku nie jest możliwe.

W obliczeniach wykresów fazowych stosowano funkcje nadmiarowe otrzymane metodą wysokotemperaturowej spektrometrii mas według interpretacji metodą Neckela i Wagnera [6].

2.7.1. Obliczenie wykresów fazowych układów $\{x \text{ TlCl} + (1-x) \text{ TlBr}\}$ i $\{x \text{ TlBr} + (1-x) \text{ TlI}\}$

Linia likwidusa w układzie $\{x \text{ TlCl} + (1-x) \text{ TlBr}\}$ była badana wielokrotnie [131-134, 136-138]. Ze względu na ograniczony zakres ułamków molowych wyłączone z rozważań rezultaty otrzymane przez Smakula i współpracowników [132]. Z pozostałych danych obliczono serię parametrów Redlicha-Kistera opisujących funkcję różnicy energii metodą LIQFIT (rozdział 1.4.1.). Rezultaty przedstawiono w tabeli 22. Obliczeń tych dokonano przyjmując, że molowa nadmiarowa energia Gibbsa została zmierzona prawidłowo w średniej temperaturze pomiarów metodą wysokotemperaturowej spektrometrii mas i że nie zależy ona od temperatury (roztwór regularny). Otrzymane w ten sposób parametry Redlicha-Kistera opisujące funkcję różnicy energii uśredniono (pomijając wyniki otrzymane z danych Mänkemeyer'a [131]), a następnie wykorzystano do obliczenia "najlepszego" wykresu fazowego w oparciu o dane temperaturowe czystych składników układu otrzymane przez Cubicciotti'ego i Eding'a [120, 121] (tabela 8).

TABELA 22. Wartości parametrów Redlicha-Kistera opisujących funkcję różnicy energii (ΔG_{EGC}^E) dla wykresów fazowych układu $\{xTlCl + (1-x) TlBr\}$ otrzymanych przez różnych badaczy.

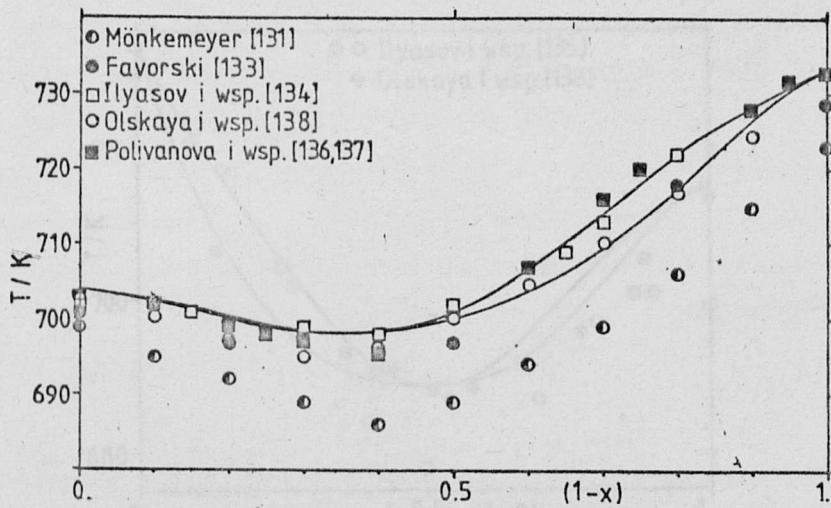
		$\frac{\Delta G_1}{J \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_2}{J \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_3}{J \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_4}{J \text{ mol}^{-1}}$
Mönkemeyer	[131] *	-2065.	-139.0	616.7	612.4
Fovorski	[133]	-1629.	442.5	1057.	-1646.
Ilyasov i współprac.	[134]	-1562.	19.5	1258.	-253.2
Polivanova	[136, 137]	-1673.	-647.4	1558.	571.2
Olskaya i współprac.	[138]	-1545.	-412.2	569.1	174.0
średnia		-1602.	-150.2	1110.	-288.5

* pominięto w obliczeniu wartości średniej

Dane opublikowane przez Olskaya i współpracowników [138] nie nadawały się do obliczeń metodą LIQFIT, ze względu na znaczny rozrzut zmierzonych punktów likwidusa w układzie $\{xTlCl + (1-x) TlBr\}$. Do obliczeń zastosowano tzw dane manekinowe, otrzymane przez graficzne uśrednienie przebiegu linii likwidusa [94].

Zmierzone przez różnych badaczy punkty likwidusa w układzie $\{x TlCl + (1-x) TlBr\}$ oraz obliczony w powyższy sposób wykres fazowy ciało stałe-ciecz przedstawiono na rysunku 21. Na rysunku tym zamieszczono dane manekinowe otrzymane z wyników Olskaya i współpracowników [138].

W analogiczny sposób przeprowadzono obliczenie wykresu fazowego układu $\{x TlBr + (1-x) TlI\}$. Wyniki przedstawiono w tabeli 23 i na rysunku 22.

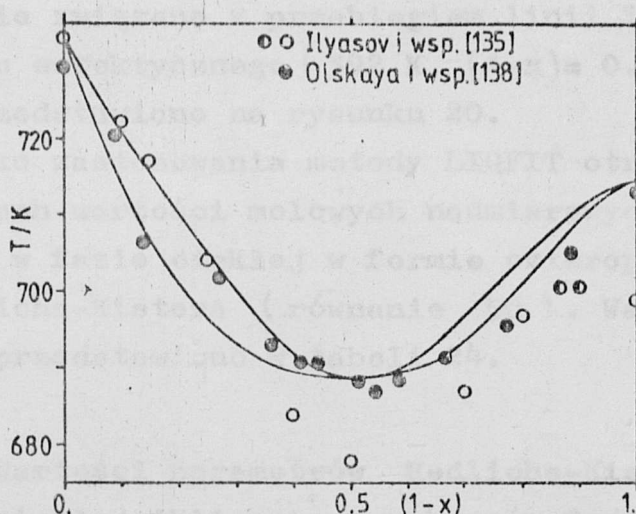


Rysunek 21. Wykres fazowy układu $\{x\text{TlCl} + (1-x)\text{TlBr}\}$. Linia ciągłą zaznaczono wykres fazowy obliczony metodą LIQFIT na podstawie temperatur topnienia czystych składników układu oznaczonych przez Cubicciotti'ego i Eding'a [120, 121], średniej molowej funkcji różnicy energii oraz molowej nadmiarowej energii swobodnej Gibbsa oznaczonej w niniejszej pracy [139].

TABELA 23. Wartości parametrów Redlicha-Kistera równania (50) opisujących funkcję różnicy energii (ΔG_{EGC}^E) na podstawie wykresów fazowych układu $\{x \text{TlBr} + (1-x) \text{TlI}\}$ otrzymanych przez różnych badaczy.

	$\frac{\Delta G_1}{\text{J mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_2}{\text{J mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_3}{\text{J mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G_4}{\text{J mol}^{-1}}$
Mönkemeyer [131]*	-2630.	-580.9	431.5	583.3
Ilyasov i współprac. [135]	-3346.	-1392.	2619.	-122.9
Olskaya i współprac. [138]	-2905.	- 258.0	- 210.3	-1022.
średnia	-3126.	- 825.1	1204.	-572.5

* pominięto w obliczeniach wartości średniej.



Rysunek 22. Wykres fazowy układu $\{x\text{TlBr} + (1-x)\text{TlI}\}$. \circ punkty pominięte w obliczeniach. Linia ciągłą zaznaczono wykres fazowy obliczony metodą LIQFIT na podstawie temperatur topnienia oznaczonych przez Cubicciotti'ego i Eding's [121], średniej molowej funkcji różnicy energii oraz molowej nadmiarowej energii swobodnej Gibbs określonej w niniejszej pracy.

2.7.2. Obliczenia linii solidusa w układzie $\{x \text{TlCl} + (1-x)\text{TlI}\}$

Obliczenia linii solidusa w układzie $\{x \text{TlCl} + (1-x)\text{TlI}\}$ dokonano na podstawie linii likwidusa zmierzonej przez Ilyasova i Bergmana [142], molowej nadmiarowej energii swobodnej Gibbsa otrzymanej w sposób opisany w rozdziale 2.6.2 oraz na podstawie danych termodynamicznych czystych składników układu podanych przez Cubicciotti'ego i Eding'a [120, 121] (tabela 8). Temperatura topnienia jodku talu (I) podana przez Ilyasov'a i Bergmana wynosi 699 K i różni się znacznie od podanej przez Cubicciotti'ego i Eding'a (714.8 K). Ponadto likwidus nie został zmierzony w pełnym zakresie składów. Przed przeprowadzeniem obliczeń metodą LIQFIT (rozdział 1.4.1.) skorygowano temperatury topnienia czystych składników układu i pominięto podany przez Ilyasov'a i Bergman'a punkt eutektyczny (589 K przy wartości $(1-x) = 0.475$), gdyż jego położenie było oceniane przez tych autorów "na oko".

Metodą LIQFIT obliczono położenie linii solidusa oraz termodynamicznie związane z przebiegiem linii likwidusa położenie punktu eutektycznego (592 K, $(1-x) = 0.465$). Rezultat obliczeń przedstawiono na rysunku 20.

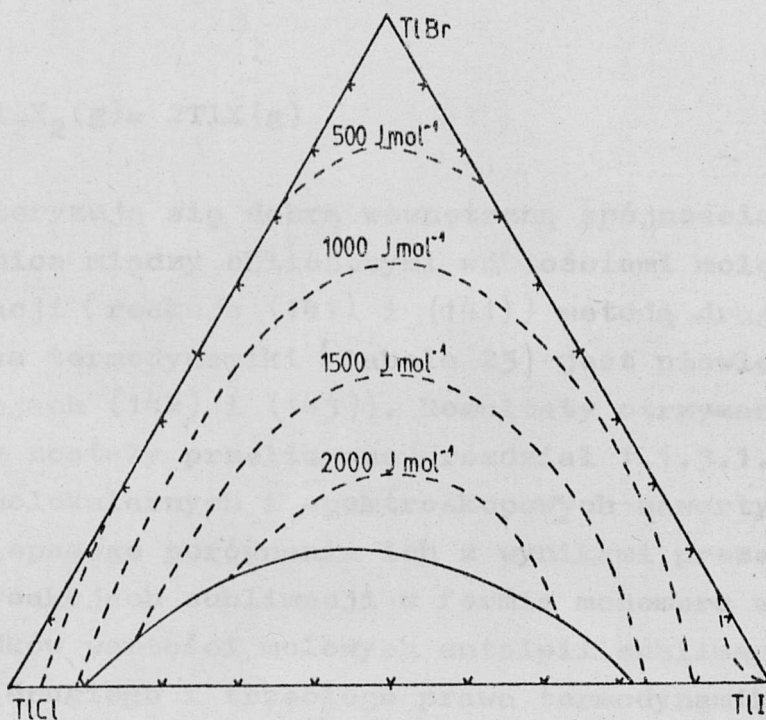
W wyniku zastosowania metody LIQFIT otrzymano we wszystkich układach wartości molowych nadmiarowych energii swobodnych Gibbsa w fazie ciekłej w formie czteroparametrowych równań Redlicha-Kistera (równanie 50). Wartości tych parametrów przedstawiono w tabeli 24.

TABELA 24. Wartości parametrów Redlicha-Kistera w fazie ciekłej obliczone z wykresów fazowych metodą LIQFIT.

Układ	$\frac{G_1}{\text{J mol}^{-1}}$	$\frac{G_2}{\text{J mol}^{-1}}$	$\frac{G_3}{\text{J mol}^{-1}}$	$\frac{G_4}{\text{J mol}^{-1}}$
$\{x \text{ TlCl} + (1-x) \text{ TlBr}\}$	598.0	-150.2	1100.	-288.5
$\{x \text{ TlBr} + (1-x) \text{ TlI}\}$	624.2	434.9	1204	-572.5
$\{x \text{ TlCl} + (1-x) \text{ TlI}\}$	1309.	-1585.	-10.62	57.88
			1	

2.8. OSZACOWANIE WŁASNOŚCI TERMODYNAMICZNYCH UKŁADU TROJSKŁADNIKOWEGO $\{x_1 \text{ TlCl} + x_2 \text{ TlBr} + x_3 \text{ TlI}\}$.

Molową nadmiarową energię swobodną Gibbsa w układzie $\{x_1 \text{ TlCl} + x_2 \text{ TlBr} + x_3 \text{ TlI}\}$ obliczono za pomocą zależności Redlicha-Kistera (121). Następnie w serii przekrojów $x_2 = \text{const}$ obliczono zależności molowej energii swobodnej mieszanina Gibbsa, skąd graficznie rozwiązano warunki (115) i (116), otrzymując wartości ułamków molowych na granicy obszarów dwufazowych (rysunek 23) w temperaturze 560 K. Ponadto graficznie oszacowano położenie linii jednakowych molowych nadmiarowych energii swobodnych Gibbsa. Rezultaty obliczeń przedstawione na rysunku 23 będą pomocne przy doborze składów stopów podczas ewentualnego badania tego układu trójskładnikowego metodą wysokotemperaturowej spektrometrii mas.



Rysunek 23. Prognozowane właściwości termodynamiczne układu $\{x_1\text{TlCl} + x_2\text{TlBr} + x_3\text{TlI}\}$ w temperaturze 560 K. Linią ciągłą zaznaczono granice obszaru dwufazowego, a linią przerywaną zaznaczono linie jednokowej molowej nadmiarowej energii swobodnej Gibbsa.

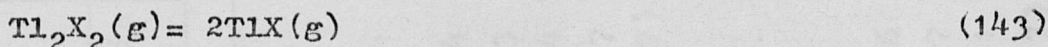
3. CZĘŚĆ DYSKUSYJNA

3.1. UKŁADY JEDNOSKŁADNIKOWE

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań prężności par i funkcji termodynamicznych sublimacji reakcji:



oraz



charakteryzują się dobrą wewnętrzną spójnością. To znaczy, że różnica między obliczonymi wartościami molowych entalpii sublimacji (reakcje (141) i (141)) metodą drugiego i trzeciego prawa termodynamiki (tabela 25) jest niewielka (szczególnie w reakcjach (142) i (143)). Rezultaty otrzymane przez innych badaczy zostały przeliczone (rozdział 1.1.3.1.) według danych molekularnych i spektroskopowych zawartych w tabeli 8 celem lepszego porównania ich z wynikami prezentowanej pracy. W reakcjach sublimacji w formie monomeru w większości przypadków wartości molowych entalpii sublimacji otrzymanych metodą drugiego i trzeciego prawa termodynamiki są ze sobą zgodne, natomiast w reakcjach sublimacji w formie dimeru, wyniki są niekiedy rażąco sprzeczne (tabela 25). Była to jedna z przyczyn podjęcia niniejszej pracy.

Istotne jest, że wyniki niniejszej pracy największą zgodność między obliczeniami metodą drugiego i trzeciego prawa termodynamiki wykazują w reakcjach rozkładu dimeru na monomer (143), które przebiegają bez udziału fazy skondensowanej (!). Świadczy to o możliwości istnienia co najmniej dwóch źródeł błędu systematycznego związanego z fazą skondensowaną. Pierwszym źródłem błędu może być niedokładność stosowanych w obliczeniach, zmierzonych funkcji termodynamicznych w fazie skondensowanej, a drugim źródłem błędu może być zakłócenie równowagi faza skondensowana \rightarrow faza gazowa wew-

TABELA 25. Własności termodynamiczne halogenków talu (I) w temperaturze 298.15K.

W nawiasach podano wartości otrzymane z korelacji $\Delta H_m^\circ = f(\Delta S_m^\circ)$.

Literatura	$\frac{\Delta S_m^\circ}{\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta H_m^\circ}{\text{kJ mol}^{-1}}$		$\frac{\Delta S_m^\circ}{\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta H_m^\circ}{\text{kJ mol}^{-1}}$		$\frac{\Delta S_m^\circ}{\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta H_m^\circ}{\text{kJ mol}^{-1}}$	
	drugie prawo	drugie prawo	trzecie prawo	drugie prawo	drugie prawo	trzecie prawo	drugie prawo	drugie prawo	trzecie prawo
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	TlCl(s) + TlCl(g)			2TlCl(s) = Tl ₂ Cl ₂ (g)			Tl ₂ Cl ₂ (g) = 2TlCl(g)		
[109]	131.5	127.2	135.9	-	-	-	-	-	-
[110]	111.9	120.7	140.1	-	-	-	-	-	-
[107]	139.5	133.7	136.7	-	-	-	-	-	-
[111]	144.1	136.6	137.2	188.9	186.2	164.4	99.3	87.0	110.0
[114]	147.1	139.7	137.6	154.3	154.4	165.3	139.9	125.0	109.9
[116]	135.4	131.2	-	174.7	175.4	169.4	96.1	87.0	104.0
przedsta- wiana praca i [117]	149.6	140.8	138.2 (137.6)	171.7	176.9	172.7 (165.7)	127.5	104.7 (109.5)	103.7
	TlBr(s) = TlBr(g)			2TlBr(s) = Tl ₂ Br ₂ (g)			Tl ₂ Br ₂ (g) = 2TlBr(g)		
[109]	140.9	135.6	138.2	-	-	-	-	-	-
[110]	138.6	138.1	141.8	-	-	-	-	-	-
[107]	139.6	135.5	138.5	-	-	-	-	-	-
[112]	131.1	123.6	136.8	260.6	263.8	172.6	1.6	-16.6	101.0
[115]	148.2	142.7	138.6	200.6	208.7	166.7	95.8	76.7	110.5
przedsta- wiana praca i [117]	140.4	136.0	138.6 (140.2)	170.0	181.4	177.1 (174.3)	110.8	90.6 (106.1)	100.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	TlI(s) = TlI(g)			2TlI(s) = Tl ₂ I ₂ (g)			Tl ₂ I ₂ (g) = 2TlI(g) °		
[109]	139.1	134.4	139.9	-	-	-	-	-	-
[110]	123.3	129.6	143.5	-	-	-	-	-	-
[107]	137.8	134.5	139.7	-	-	-	-	-	-
[113]	146.2	140.3	140.1	-	-	-	-	-	-
[115]	147.4	139.1	140.2	184.9	191.8	177.6	109.9	86.4	102.8
przedsta-	135.5	133.1	139.6	146.8	174.8	187.8	124.2	91.4	91.4
wiana praca i [117]			(139.9)			(184.7)			(95.1)

nałtrz komórki efuzyjnej w trakcie pomiarów. Nie jest możliwe roztrzygnięcie (na podstawie przedstawionych rezultatów), która z tym możliwości jest bardziej prawdopodobna.

Dodatkowym źródłem błędu obliczeń metodą trzeciego prawa termodynamiki jest fakt przybliżonego obliczania liczb falowych oscylacji oraz danych strukturalnych dimerów bromku i jodku talu (I). Błąd szacowania liczby falowej oscylacji ν_1 można oceniać na $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$. Oceny tej dokonano obliczając tę liczbę falową dimeru chlorku talu (I) z danych dotyczących dimeru fluorku talu (I) (według rozdziału 1.1.3.1.1). Taki błąd w ocenie tej liczby falowej oscylacji pociąga za sobą błąd wartości funkcji termodynamicznych rzędu 4 procent. Rzeczywisty błąd szacowania jest oczywiście większy, gdyż nakładają się dodatkowo błędy szacowania wszystkich częstości oscylacyjnych.

Przedstawione w tabeli 25 wyniki obliczeń, otrzymane ze zmierzonych w niniejszej pracy prężności par, dodatkowo weryfikują ocenę pochodzenia jonów w pracach nad halogenkami talu (I) (rozdział 2.4.1.), bowiem jest możliwe, że jony Tl^+ i TlX^+ pochodzą częściowo z dimeru w ilościach mniejszych niż rozrzut statystyczny oceny tego pochodzenia. Ponieważ ilość dimerów w fazie gazowej jest znacznie mniejsza niż monomerów, na wartości prężności par monomerów nie będzie to miało praktycznego wpływu, natomiast prężność par dimerów może być oznaczona ze znacznym błędem. Przedstawione w tabeli 25 wyniki wskazują, że różnica między molową entalpią sublimacji w formie dimeru obliczoną z drugiego prawa termodynamiki a obliczoną metodą trzeciego prawa termodynamiki jest nieznaczna, ale dodatnia. Oznacza to, że prężności par dimerów są nieznacznie zawyżone. Gdyby hipoteza o pochodzeniu jonów Tl^+ i TlX^+ z dimerów była prawdziwa, powinny one być zaniżone. Potwierdza to przyjęte w niniejszej pracy założenia o pochodzeniu jonów.

Powyższe rozważania nie dotyczą jodku talu (I), w którym różnica molowych entalpii sublimacji obliczonych metodami drugiego i trzeciego prawa termodynamiki jest ujemna. Prawdopodobnie w tym przypadku duży wpływ na wynik obliczenia prężności par dimeru jodku talu (I) ma fakt, że jego wartość jest najmniejsza z wszystkich badanych halogenków, co może

powodować zafałszowanie wyniku przez względnie duży błąd statystyczny. W świetle powyższego idealna zgodność molowej entalpii reakcji rozkładu gazowego dimeru jodku talu (I), obliczonych metodą drugiego i trzeciego prawa termodynamiki, jest przypadkowa (tabela 25).

Z samej natury drugiego prawa termodynamiki wynika, że entropia musi być wielkością oznaczoną mniej dokładnie. Jest to daleka ekstrapolacja wyników pomiarowych (w uproszczeniu jest to wyraz wolny równania prostej, gdy punkty pomiarowe są umieszczone daleko od osi układu odniesienia). Wobec powyższego, najczęściej przyjmuje się jako bardziej prawidłową wartość entropii otrzymaną metodą trzeciego prawa termodynamiki [21].

Wartości molowej entalpii sublimacji w formie dimeru (tabela 5) obliczone metodą trzeciego prawa termodynamiki wykazują w niektórych pomiarach słabą zależność od temperatury. W każdym przypadku jest ona mniejsza niż błąd wynikający z szacowania liczb falowych oscylacji, a ponadto ze wzrostem temperatury w trakcie pomiaru, w niektórych przypadkach wartości tej entalpii rosną, a w innych maleją. Pochodzenie tego zjawiska ma prawdopodobnie charakter przypadkowy.

3.2. UKŁADY DWUSKŁADNIKOWE Z PEŁNĄ MIESZALNOŚCIĄ W FAZIE SKONDENSOWANEJ

Badania dwuskładnikowych układów soli metodą Beltona i Fruehana [4] rozpoczęto stosunkowo niedawno [14, 34, 47, 65, 129, 130]. Jedną z głównych trudności jest prawidłowa interpretacja widma mas, a ponadto jony pochodzące tylko z jednej cząsteczki gazowej, których używa się do obliczenia funkcji termodynamicznych, często mają małe natężenia strumieni. Jednym z celów niniejszej pracy było zastosowanie różnych metod rozdzielania widm mas, co w przyszłości powinno ułatwić poprawną interpretację wyników badań przez korzystniejszy dobór jonów stosowanych do obliczeń funkcji nadmiarowych lub przez zastosowanie alternatywnej metody interpretacji.

Istotne wydaje się zastosowanie do interpretacji wyników metody MASFIT (rozdział 1.3.3.), której cechą charakterystyczną jest mała wrażliwość na zwiększony rozrzut wyników przy wartościach ułamków molowych bliskich brzegom układu. Różnica między interpretacją wyników metodą Neckela i Wagnera (rozdział 1.3.2.), [6], [rysunek 16 i 17], a metodą MASFIT (rozdział 1.3.3.) jest statystycznie nieistotna, ale właściwością rezultatów otrzymanych metodą MASFIT są nieco mniejsze wartości funkcji nadmiarowych (tabele 14 i 15). Wydaje się, że ze względu na znaczne podobieństwo składników obydwu układów mieszalnych w fazie stałej, entropia nadmiarowa nie powinna być zbyt duża (roztwór zbliżony do regularnego). O ile wartość molowej nadmiarowej energii swobodnej Gibbsa nie daje się w prosty sposób ocenić, o tyle uzasadnionym wydaje się stwierdzenie, że ta interpretacja, która z otrzymanych wyników daje mniejszą wartość entropii nadmiarowej, jest bardziej poprawna.

Wartość molowej nadmiarowej energii swobodnej Gibbsa jest mniej "czuła" na zastosowaną metodę interpretacyjną [46], dlatego przyjęto, jako wynik badań, rezultat otrzymany w średniej temperaturze pomiarów i w rozważaniach dotyczących wykresów fazowych pominięto otrzymane entalpie i entropie nadmiarowe, uznając je za zawyżone ze względu na błąd systematyczny.

Powyższe stwierdzenie o zawyżeniu pomiarowych wartości entalpii i entropii nadmiarowych jest potwierdzone pośrednio przez obliczenia wykresów fazowych. Przyjmując (co jest bardzo prawdopodobne - rozdział 2.7.), że roztwory ciekłe obydwu układów mieszalnych w fazie stałej są idealne, można uważać funkcję różnicy energii (otrzymaną metodą LIQFIT) za ujemną wartość molowej nadmiarowej energii Gibbsa w średniej temperaturze wykresu fazowego (około 700K). Przy takich założeniach obliczono zależność parametrów G_1 od temperatury (co odpowiada wartości funkcji nadmiarowej przy składzie $x=0.5$) z równania (60). Otrzymano wartości $H_1 = 4300 \text{ J mol}^{-1}$ i $S_1 = 3.8 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ w układzie $\{x\text{TlCl} + (1-x)\text{TlBr}\}$ oraz $H_1 = 2900 \text{ J mol}^{-1}$ i $S_1 = -0.7 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ w układzie $\{x\text{TlBr} + (1-x)\text{TlI}\}$. Wartości te są znacznie mniejsze od otrzy-

many metodą wysokotemperaturowej spektrometrii mas (tabela 15), a równocześnie wydaje się bardziej prawdopodobne (roztwory bardziej zbliżone do regularnych).

Na korzyść proponowanej w niniejszej pracy metody MASFIT przemawia także fakt, że prawidłowy opis otrzymanych funkcji nadmiarowych jest równaniem Redlicha-Kistera z co najmniej trzema parametrami. Równanie jedno- lub dwuparametrowe (wynikające ze statystyki w interpretacji metodą Neckela i Wagnera) nie może spełniać prawa Henry'ego na obydwu krańcach układów (równoległość pochodnej $\partial G_{III}^E / \partial x$ do osi x w pobliżu brzegów układu - rysunki (16) i (17)) ze względów matematycznych. Równanie Redlicha-Kistera trzy- i więcej parametrowe może spełniać to prawo. Zastosowanie równania trzyparametrowego w interpretacji metodą Neckela i Wagnera daje irracjonalny rezultat - przebieg linii analitycznej zbliża się do równoległości z osią $\partial G_{III}^E / \partial x$, co jest nieuzasadnione. Powyższa opinia pokrywa się ze zdaniem Eliezer'a i Howald'a [144], którzy uważają, że prawidłowy opis funkcji nadmiarowej winien zawierać co najmniej cztery parametry Redlicha-Kistera. W przypadku przedstawianych rezultatów rozrzut statystyczny całkowicie uniemożliwia zastosowanie interpretacji metodą Neckela i Wagnera z odpowiednią ilością parametrów Redlicha-Kistera. W metodzie MASFIT wybór prawidłowego modelu matematycznego dokonuje się niejako automatycznie. Jest to konsekwencja wprowadzenia (w metodzie MASFIT) warunków brzegowych które "wymuszają" prawidłową zależność funkcji nadmiarowej od składu.

Trzecią metodą, alternatywną do metody Neckela i Wagnera oraz metody MASFIT, jest metoda EMSC (rozdział 1.2.4.6) [48] zaproponowana w przedstawionej pracy. W metodzie EMSC zastosowano do obliczenia funkcji nadmiarowych tzw. metodę "monomer-dimer" [45, 145], łącząc z tym obliczeniem równoczesne rozdzielenie widma mas dimerów. Zaletą tej metody jest uniknięcie całkowania, co daje możliwość bardziej bezpośredniego otrzymania funkcji nadmiarowych, ale wadą jej jest konieczność otrzymania wyników pomiarowych z bardzo małym rozrzutem statystycznym, gdyż w przeciwnym razie otrzymuje się nierealne wartości parametrów H_i oraz S_i [51, 87] (tabela 15). Może to uniemożliwić zastosowanie metody

EMSC do interpretacji wyników badań. Na przykład, zastosowanie tej metody do interpretacji wyników badania układu $\{x \text{TlBr} + (1-x)\text{TlI}\}$ dało w rezultacie oprócz nierealnych wartości H_i oraz S_i , ujemne wartości niektórych natężeń strumieni jonów. Związane to jest z mniejszą precyzją pomiaru natężeń strumieni jonów pochodzących z dimerów, których natężenia strumieni jonów są mniejsze względem monomerów niż w układzie $\{x\text{TlCl} + (1-x)\text{TlBr}\}$.

Poważnym utrudnieniem w obliczeniach metodą EMSC jest zastosowanie do obliczeń modeli matematycznych o większej ilości parametrów, gdyż znacznie wydłuża to czas obliczeń maszynowych. Na przykład, jeżeli rozwiązanie z modelem jednoparametrowym trwa kilka sekund, to z modelem dwuparametrowym trwa kilka minut, a rozwiązanie z modelem trzyparametrowym trwa przeszło godzinę itd.. Warto jednak podkreślić, że otrzymane równocześnie z funkcją nadmiarową wartości współczynnika widmowego są mało wrażliwe na rodzaj modelu matematycznego, podobnie jak wartości molowej nadmiarowej energii swobodnej Gibbsa w średniej temperaturze [46].

3.3. UKŁAD DWUSKŁADNIKOWY Z OGRANICZONĄ MIESZALNOŚCIĄ W FAZIE SKONDENSOWANEJ

Zastosowana w niniejszej pracy metoda interpretacji wyników badania układu $\{x \text{TlCl} + (1-x)\text{TlI}\}$ (rozdziały 1.3.4 i 2.6.) wynika z niemożności wykorzystania do obliczenia funkcji nadmiarowych wyników otrzymanych w obszarach jednofazowych. Interpretacja tych wyników metodą Neckela i Wagnera daje rezultat sprzeczny z faktem występowania obszaru dwufazowego (otrzymane wartości molowej nadmiarowej energii Gibbsa są zbyt małe). Jest to związane z mniejszą wiarygodnością wyników otrzymanych metodą wysokotemperaturowej spektrometrii mas w pobliżu brzegów układu i pośrednio przemawia na korzyść stosowania metody MASFIT (rozdział 3.2.).

Dodatkowym źródłem błędu jest fakt, że natężenia strumieni jonów TlCl^+ i TlI^+ różnią się znacznie wielkością (bardziej niż w pozostałych układach). Fakt ten całkowicie wykluczył możliwość rozdzielenia widma mas dimerów. Dlatego

przyjęto, że jedyną możliwością interpretacji wyników badania tego układu jest ocena położenia przerwy w mieszalności na wykresie fazowym i ocena konsekwencji występowania tej przerwy (to znaczy związana z przerwą w mieszalności molowa nadmiarowa energia swobodna Gibbsa oraz obliczony przebieg linii solidusa). Przyjęty model matematyczny opisujący tę funkcję (dwuparametrowe równanie Redlicha-Kistera) jest zapewne niezbyt dokładny z powodów wymienionych w rozdziale 3.2., ale zastosowanie modelu bardziej złożonego jest, wobec ograniczonego zakresu zmiany składów stopów granicznych i braku odpowiedniego programu maszynowego, niemożliwe.

3.4. KORELACJA WARTOŚCI ENTALPII I ENTROPII

Wyrażenie drugiej zasady termodynamiki tak, jakby zmiennymi były entalpia i entropia, prowadzi do otrzymania zależności (reakcja sublimacji w warunkach standardowych)

$$\Delta_{S_m}^{\text{E}_m^{\text{H}}^{\circ}} 298.15\text{K} = -(298.15/\text{K})\text{R} \ln(p/p^{\circ}) + \\ + (298.15/\text{K}) \Delta_{S_m}^{\text{E}_m^{\text{S}}} (298.15 \text{ K}), \quad 144$$

którą McCreary i Thorn [21] traktują jak równanie linii prostej, której nachyleniem jest temperatura standardowa, a wyrazem wolnym iloczyn $-(298.15/\text{K})\text{R} \ln(p/p^{\circ})$. Wykazali oni, że w serii pomiarów tej samej substancji przeprowadzonych w identycznych warunkach i tą samą metodą badawczą, rezultaty rzeczywiście układają się wzdłuż takiej prostej. Po zmianie metody badawczej stwierdzili, że wyniki układają się na innej linii prostej o tym samym nachyleniu. Różnica między prostymi odpowiada różnicy wyrazów wolnych (zmierzonych prężności). Metodami statystycznymi McCreary i Thorn [20] wykazali, że położenie rezultatu na linii prostej jest wynikiem indywidualnego błędu statystycznego każdego pomiaru, a różnica między liniami prostymi wynika z różnych błędów systematycznych (różne metody badawcze). Autorzy ci zaobserwowali także korelację innego typu, o charakterze nadrzędnym [21]. Stwier-

dzili oni, że dla serii rezultatów otrzymanych przez różnych badaczy, różnymi metodami, wartości średnie otrzymane przez każdego z nich układają się na innej linii prostej (o innym nachyleniu), z której korzystali w obliczeniach "najlepszej" wartości molowej entalpii parowania (lub sublimacji).

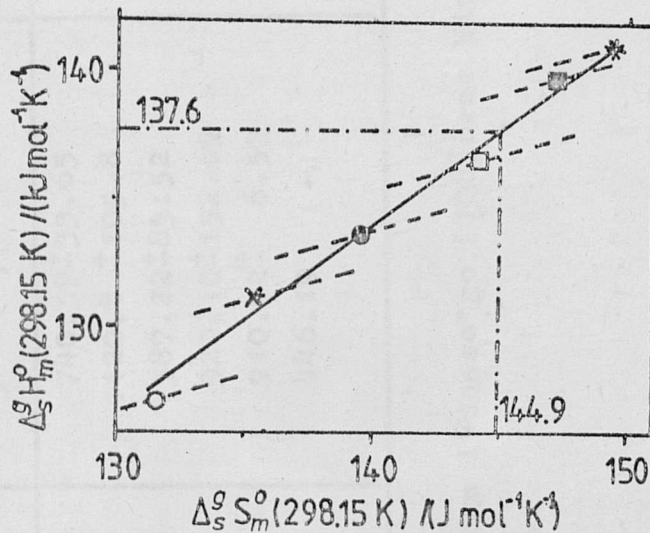
Jako punkt odniesienia przyjmowali entropię reakcji obliczoną metodą trzeciego prawa termodynamiki (jest to wielkość niezależna od zmierzonych prężności par), którą uznali za wielkość najdokładniejszą (także rozdział 3.1.).

Część wyników otrzymanych przez różnych badaczy (tabela 25), a dotyczących badania reakcji sublimacji halogenków talu (I) jest skorelowana w podobny sposób. Przykładową korelację wyników badania reakcji $TlCl(s) = TlCl(g)$ zamieszczono na rysunku 24. Na rysunku tym zaznaczono także nachylenia wynikające z temperatury standardowej.

Obliczono metodą najmniejszych kwadratów serię równań korelacyjnych (pomijając dane von Wartenberg'a i Bose'go [108] oraz Niwy [110])

$$\Delta_s^E H_m^O(298.15 \text{ K}) = \alpha + \beta \Delta_s^E S_m^O(298.15 \text{ K}), \quad (145)$$

z których za pomocą entropii sublimacji otrzymanych metodą trzeciego prawa termodynamiki obliczono "najlepsze" wartości molowych entalpii tych reakcji w temperaturze standardowej. Wartości parametrów α i β zamieszczono w tabeli 26, a rezultat tego obliczenia w tabeli 25 (wartości podane w nawiasach). Równanie (145) dotyczące dimeru jodku talu (I) obliczono tylko z dwóch punktów, przyjmując przez analogię, że rezultaty otrzymane przez Polyachenok i Polyachenok'a [115] są skorelowane z otrzymanymi w niniejszej pracy, podobnie jak to ma miejsce w przypadku chlorku [114] i bromku talu (I) [115].



Rysunek 24. Korelacja $\Delta H_m^g(298.15\text{K}) = f(\Delta S_m^g(298.15\text{K}))$ reakcji sublimacji chlorku tłu (I) w formie monomeru. \circ Volmer [109], \bullet Barrow i współpracownicy [107], \square Cubicciotti [111], \blacksquare Komshilowa i Polyachenok [114], \times Drapcho i Rosenblatt [116], $*$ niniejsza praca [117], linią przerywaną zaznaczono nachylenie wynikające z temperatury standardowej (linie jednakowego błędu systematycznego).

TABELA 26. Wartości α i β otrzymane dla korelacji $\Delta H_m^\circ = f(\Delta S_m^\circ)$ dla sublimacji halogenków talu (I) oraz współczynniki korelacji liniowej.

Reakcja	$\alpha \pm s(\alpha)$	$\beta \pm s(\beta)$	r^2
$TlCl(s) = TlCl(g)$	$30295. \pm 4756.$	740.59 ± 33.65	0.9918
$TlBr(s) = TlBr(g)$	$-22282. \pm 14830.$	1120.8 ± 105.8	0.9740
$TlI(s) = TlI(g)$	$53364. \pm 11800.$	587.22 ± 83.52	0.9428
$2TlCl(s) = Tl_2Cl_2(g)$	$14600. \pm 26941.$	920.10 ± 152.69	0.9478
$2TlBr(s) = Tl_2Br_2(g)$	$26352. \pm 1396.$	910.72 ± 6.53	0.9999
$2TlI(s) = Tl_2I_2(g)^*$	$-109300. \quad -$	$446.19 \quad -$	-

W obliczeniach pominięto dane von Wantenberga i Bosse'go [108] oraz Niwy [110].

* Obliczenie linii prostej z dwóch punktów.

4. STRESZCZENIE

Wykonano serię pomiarów widm mas par nad stałymi układami jedno- i dwuskładnikowymi zawierającymi chlorek, bromek i jodek talu (I). Stosując głównie autorskie rozwiązania, dokonano rozdziału widm mas, przypisując cząsteczkom gazowym MX , MY , M_2X_2 , M_2Y_2 , oraz (w przypadku układów dwuskładnikowych) M_2XY , natężenia strumieni jonów określające prężności par tych składników fazy gazowej. W układach jednoskładnikowych określono zależności równowagowych prężności par monomerów i dimerów od temperatury oraz molowe entalpie i entropie procesów

$$TLX(s) = TLX(g),$$

$$2TLX(s) = Tl_2X_2(g),$$

oraz

$$Tl_2X_2(g) = 2TLX(g)$$

w warunkach standardowych. Wyniki weryfikowano metodą trzeciego prawa termodynamiki otrzymując dobrą zgodność rezultatów.

W układach dwuskładnikowych $\{xTlCl + (1-x) TlBr\}$ i $\{xTlBr + (1-x)TlI\}$ oznaczono molową nadmiarową energię swobodną Gibbsa w temperaturze 560K stosując dwie metody interpretacji: Neckela i Wagnera oraz metodę autorską MASFIT. Wykazano przydatność metody MASFIT do interpretacji wyników badań układów dwuskładnikowych z nieograniczoną mieszalnością w fazie skondensowanej.

W układzie dwuskładnikowym $\{xTlCl + (1-x)TlI\}$ stwierdzono obecność przerwy w mieszalności w fazie stałej. Stosując autorską metodę interpretacji wyników oznaczono wartości granicznych ułamków molowych w temperaturach od 520 do 580 K, z których obliczono nadmiarową molową energię swobodną Gibbsa w tym układzie.

Otrzymane wartości molowych nadmiarowych energii swobodnych Gibbsa we wszystkich układach zastosowano do obliczenia nie zmierzonych dotychczas linii solidusa w tych układach. Ponadto dokonano weryfikacji zmierzonych dotychczas wykresów fazowych, metodami numerycznymi, korygując je tak, aby dostępne dane termodynamiczne, uznane za najlepsze, były z nimi spójne.

Przeprowadzono analizę rozwiązań autorskich o charakterze merytorycznym, oceniając przydatność tych rozwiązań do praktycznego zastosowania.

Dokonano prognozy własności termodynamicznych układu trójskładnikowego $\{x_1\text{TlCl} + x_2\text{TlBr} + x_3\text{TlI}\}$.

Część rezultatów niniejszej pracy opublikowano w czasopiśmie [43, 47, 48, 53, 117, 139].

4. Bolton S.R., Prucha R.J., J. Phys. Chem., t. 71, s. 403-7.
5. Bolton S.R., Prucha R.J., Metall. Transactions, t. 1, 1970, s. 761-7.
6. Kozub A., Wagner A., Rep. Progress. Phys. Chem., t. 73, 1969, s. 310-.
7. Kozub A., Wagner A., Metall. Chem., t. 103, 1969, s. 40-.
8. Smirnova N.M., Metody termodynamicznej analizy w chemii fizycznej, PWN Warszawa, 1964.
9. Rubin E., Proc. 2nd. Symp. Conf. Prop. Solids, Gordon and Breach, N.Y., 1964, s. 149-53.
10. Nowakowski K., Zestawienie maci i porównanie nadmiarowych właściwości, Pa. Instytut Chem. Wrocław, 1971, t. 20.
11. Chapiro V.A., Andrews H.G., J. Phys. Chem., t. 59, 1955, s. 100-104.
12. Francy J.M., Meyer A.T., Callender J., West. Mich. Univ. Chem. t. 12, 1971, s. 405-6.
13. JANAF Thermochemical Tables, 2nd Ed., NSRDC Rep. of Commerce Natl. Bur. Stand., Washington, DC, 1971.
14. Miller N., prace doktorskie, Politechniki Wrocławskiej, 1972.
15. Culicicotti M., J. Phys. Chem., t. 70, 1966, s. 440-43.
16. Lesiński M., Miller J.W., J. Chem. Phys., t. 63, 1975, s. 7432-41.
17. White B., Bernardi R.S., Dever D.R., Wong D.S., Linoway R.J., J. Chem. Phys., t. 39, 1963, s. 2463. (wzrost 110°)
18. Welch D.G., Lavettit O.V., Diaper G.P., Hether R.D., J. Chem. Phys., t. 64, 1976, s. 833-9.
19. Thors R.J., J. Chem. Phys., t. 31, 1959, s. 5782-9.
20. McCreevy J.R., Thors R.J., High Temp. Sci., t. 3, 1971, s. 280-29.
21. McCreevy J.R., Thors R.J., J. Chem. Phys., t. 30, 1959, s. 1723-33.
22. McCreevy J.R., Thors R.J., J. Chem. Phys., t. 53, 1970, s. 3771-2.

5. LITERATURA

1. Ionov N.I., Dokl. Akad. Nauk SSSR, t.59, 1948, s. 467-9 (według [10]).
2. Chupka W.A., Inghram M.G., J. Chem. Phys., t.21, 1953, s. 371-2.
3. Bulletin of Chemical Thermodynamics, Instrukcja dla autorów.
4. Belton G.R., Fruehan R.J., J. Phys. Chem., t. 71, s.1403-9.
5. Belton G.R., Fruehan R.J., Metall. Transactions, t.1, 1970, s.781-7.
6. Neckel A, Wagner S., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., t 73, 1969, s.210-
7. Neckel A., Wagner S., Monatsh. Chem., t.100, 1969, s. 664-70.
8. Smirnowa N.A., Metody termodynamiki statystycznej w chemii fizycznej, PWN Warszawa, 1980.
9. Rutner E., Proc. Int. Symp. Cond. Evap.Solids, Gordon and Breach, N.Y., 1964, s. 149-63.
10. Skudlarski K., Spetrometria mas i parowanie nadrenianów litowców, Pr. Nauk. Inst. Chem. Nieorg. PWr t. 20 , 1973.
11. Chupka W.A., Inghram M.G., J. Phys. Chem., t. 59, 1955, s. 100-104.
12. Evseev A.M., Mevoh A.T., Ozhegov P.I., Vest. Mosk. Univ. Chim. t. 12, 1971, s. 605-6.
13. JANAF Thermochemical Tables, 2nd Ed., US Dept. of Commerce, Natl. Bur. Stand., Washington, DC, 1971.
14. Miller M., praca doktorska, Politechnika Wrocławska, 1979.
15. Cubicciotti D., J. Phys. Chem., t. 70, 1966, s. 2410-13.
16. Lesiecki M.L., Nibler J.W., J. Chem. Phys., t. 63, 1975, s. 3452-61.
17. White D., Seshadri K.S., Dever D.F., Monn D.E., Linevsky M.J., J. Chem. Phys., t. 39, 1963, s. 2463. (według [16]).
18. Welch D.O., Lazareth O.W., Dienes G.J., Hather R.D., J. Chem. Phys., t. 64, 1976, s. 835-9.
19. Thorn R.J., J. Chem. Phys., t. 51, 1969, s. 3582-94.
20. McCreary J.R., Thorn R.J., High Temp. Sci., t.3, 1971, s.300-29.
21. McCreary J.R., Thorn R.J., J. Chem. Phys., t.50, 1969, s. 3725-33.
22. McCreary J.R., Thorn R.J., J. Chem. Phys. t.53, 1970, s. 3771-2.

23. McCreary J.R., Thorn R.J., High Temp. Sci., t.5, 1973, s. 97-112.
24. Plante E.R., Paule R.C., J. Chem. Phys., t.53, 1970, s. 3770-1.
25. Brebrick R.F., High Temp. Sci, t.8, 1976, s. 11-23.
26. Joyce T.E., Rolinski E.J., J. Phys. Chem., t.76, 1972, s. 2310-16.
27. Rosenstock H.M., Sites J.R., Walton J.R., Baldock R., J. Chem. Phys., t.23, 1955, s. 2442.
28. Skudlarski K., Miller M., Int. J. Mass Spectrom Ion Phys. t.36, 1980, s. 19-30.
29. Hilpert K., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., t.88, 1984, s.132-9.
30. Viswanathan R., Hilpert K., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. t.88, 1984, s. 125-31.
31. Skudlarski K., Kapała J., Kowalska M., Pol. J. Chem., t.52, 1978, s. 687-93.
32. Skudlarski K., Kapała J., Kowalska M., J. Less-Common Met. t.83, 1982, s. L39-L42.
33. Field F.M., Franklin J.L., Electron Impact Phenomena, Academic Press Inc., New York, 1957. (według [10]).
34. Lukas W., Chatillon C., Allibert M., J. Less-Common Met. t.66, 1979, s. 211-7.
35. Semenov G.A., Nikolaev E.N., Frantseva K.E., Primenenye mass-spektrometrii w neorganicheskoi khimii, Khimiya, Leningrad, 1976.
36. Taubert R., Uspiekhii Mass-Spektrometrii. Moskva, 1963, s. 483-95.
37. Kapała J., Skudlarski K., praca niepublikowana.
38. Gorokhov L.N., Vestn. Mosk. Univ., Ser Mat. Fiz. Khim, 1958, nr 6, s.231-3.
39. Lukas W., praca doktorska, Wrocław, 1973
40. Sidorov N., Karobov M.W., Sovremennye Problemy Fiz. Khim., t.9, 1976, s. 49-113.
41. Miller M., Skudlarski K., Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., t.47, 1983, s. 243-6.
42. Miller M., Skudlarski K., Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. W druku.
43. Skudlarski K., Kapała J., Pol. J. Chem., t.52, 1978, s. 701-7.

44. Wagner K., Schäfer H., Z. Anorg. Allg. Chem., t.450, 1979, s. 107-114.
45. Berkowitz J., Chupka W.A., Ann. N.Y. Acad. Sci., t.79, 1960, s. 1073 /według [145]/.
46. Lukas W., Mater. Sci., t.4, 1978, s. 83-4.
47. Kapala J., Skudlarski K., Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., t.40, 1981, s. 255-63.
48. Kapala J., Skudlarski K., Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, t.55, 1983/1984, s. 133-142.
49. Sidorov L.N., Korobov M.V., Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., t.15, 1974, 347-9.
50. Redlich O., Kister A.T., Ind. Eng. Chem., t.40, 1948, s. 210-11.
51. Redlich O., Kister A.T., Turnquist C.E., Chem. Eng. Progr., Symposium Series, t.40, 1952, s. 49-61.
52. Eliezer I., Howald R.A., Applications of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics, Institute of Materials Research, NBS, Washington, Vol 2, 1978, s. 803-47.
53. Kapala J., Skudlarski K., Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., t.47, 1983, s. 257-60.
54. Guggenheim E.A., Mixtures, Clarendon-Press, Oxford, 1952.
55. Guggenheim E.A., Thermodynamics, North-Holland Pub.Co., 1967.
56. Kubashewski O., Evans E., Metallurgical Thermochemistry, tłum. na j. ros., I.L., Moskwa, 1954.
57. Wisniak J., Tamir A., Mixing and Excess Thermodynamic Properties, Elsevier, 1978, s. IX-XXXVIII.
58. Dereń J., Haber J., Pampuch R., Chemia ciała stałego, PWN, Warszawa, 1977.
59. Blander M., Yosim S.J., J. Chem. Phys., t.39, 1963, s. 2610-16.
60. Saboungi M.L., Blander M., J. Am. Ceram. Soc., t.58, 1974, s. 1-7.
61. Gaune-Escard M., Mathieu J.C., Doucet Y., J.Chim. Phys., t.6, 1973, s. 1003-12.
62. Hatem G., Gaune-Escard M., J.Chim. Phys., t.74, 1977, s. 754-60.
63. Wilson G.M., J. Am. Chem. Soc., t.86, 1964, s. 127-30.

64. Renon H., Prausnitz J.M., *AICHE Journal*, t.14, 1968, st. 135-44.
65. Kowalska M., praca doktorska, Politechnika Wrocławska, 1980.
66. Tomiska J., *CALPHAD*, t.4, 1980, s.63-79.
67. Bale C.W., Pelton A.D., *Metall. Transactions*, t.5, 1974, s. 2323-37.
68. VanTyne C.J., Novotny P.M., Tarby S.K., *Metall. Transactions*, t.713, 1976, s. 299-300.
69. Achnazarowa S., Kafarow W.W., *Optymalizacja eksperymentu w chemii i technologii chemicznej*, NT, Warszawa, 1982.
70. Platt C., *Problemy rachunku prawdopodobieństwa i statystyki matematycznej*, PWN, Warszawa 1978.
71. Oktaba W., *Metody statystyki matematycznej w doświadczeniownictwie*, PWN, Warszawa, 1980.
72. Krupkowski A., *Bull. Acad. Polon. Sci. Lett.* t.1, 1951, s. 345 (według [65]).
73. Hajra J.P., *Metall. Transactions*, t.11B, 1980, s.215-19.
74. Erdelyi L., Tomiska J., Neckel A., Rose G., Ramakrishnan E.S., Fabian D.J., *Metall. Transactions*, t.10A, 1979, s. 1437-43.
75. Wagner S., StPierre G.R., *Metall. Transactions*, t.3, 1972, s.2873-8.
76. Kaufman L., Bernstein H., *Computer calculations of Phase Diagrams*, tłum. na j. ros., Mir, Moskwa, 1972.
77. Gaye H., Lupis C.H.P., *Metall. Transactions*, t.6A, 1975, s.1049-56.
78. Gaye M., Lupis C.H.P., *Metall. Transactions*, t.6A, 1975, s. 1057-64.
79. Lin P.L., Pelton A.D., Bale C.W., *CALPHAD*, t.4, 1980, s.47-60.
80. Lin P.L., Pelton A.D., Bale C.W., *J.Am. Ceram. Soc.*, t.62, 1979, s. 414-22.
81. Kaufman L., *Proc. Symp. Metall. Chem., Brunel Univ.*, 14-16 July 1971, s. 373-402.
82. Liao P. K, Su C-H., Tung T., Brebrick R.F., *CALPHAD*, t.6, 1982, s. 141-69.
83. Ansara I., *Int. Metals Rev.*, t.1, 1979, s.20-53.
84. Kubaschewski O., Barin I., *Pure Appl.Chem.*, t.48, 1974, s.469-94.

85. Lukas H.L., Weiss J., Henig E.-Th., CALPHAD, t.6, 1982, s.229-51.
86. Oonk H.A.J., Phase Theory, Elsevier, 1981.
87. Kohler H., Pelton A.D., CALPHAD, t.6., 1982, s.39-47.
88. Pelton A.D., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., t.84, 1980, s. 212-18.
89. Bouwstra J.A., Brouwer N., Van Genderen A.C.G., Oonk H.A.J., Thermochimica Acta, t.38, 1980, s.97-107.
90. Bouwstra J.A., Oonk H.A.J., CALPHAD, t.6, 1982, s.11-24.
91. Moerkens R., Bouwstra J.A., Oonk H.A.J., CALPHAD, t.7, 1983, s. 219-69.
92. Oonk H.A.J., Sprenkels A., Rec. Trav. Chim., t.88, 1969, s. 1313-31.
93. Brouwer N., Oonk H.A.J., Z. Phys. Chem. N.F., t.117, 1979, s. 55-67.
94. Oonk H.A.J., Blok K., van de Koot B., Brouwer N., CALPHAD, t.5, 1981, s. 55-74.
95. Kohler F., Monatsh. Chem., t. 91, 1960, s.738-40.
96. Toop G.W., Trans. Met. Soc. AIME, t.233, 1965, s.850-5.
97. Olson N.L., Toop G.W., Trans. Met. Soc. AIME, t.236, 1966, s. 590-2.
98. Bonnier E., Caboz R., C.R. Acad. Sci., t.250, 1960, s. 527
99. Muggianu Y.M., Gambino M., Bros J.P., J.Chim. Physique, t.72, 1975, s. 83-8.
100. Colinet C., praca doktorska, Univ. Grenoble, Francja, 1967, (według [99]).
101. Hillert M., CALPHAD, t.4, 1980, s.1-12.
102. Gambino M., praca doktorska, Univ. Marseille, Francja, 1976,
103. Pelton A.D., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., t.87, 1983, s. 183-8.
104. Wisniak J., Phase diagrams, a literature Source book, Elsevier, 1980.
105. Skudlarski K., Pribrory Tech. Eksp., 1971, s. 268-9.
106. Lukas W., Roczn. Chem. t.50, 1976, s. 1365-70.
107. Barrow R.F., Jeffries E.A.N.S., Swinstead J.M., Trans. Farad. Soc., t.51, 1955, s. 1650-6.

108. Von Wartenberg H., Bosse O., Z. Elektrochem., t.28, 1922, s. 384.
109. Volmer F., Physik. Z., t.30, 1929, s. 590-6.
110. Niwa K., J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ., t.III 3, 1940, s. 17-33.
111. Cubicciotti D., J. Phys. Chem., t.68, 1964, s.1528-32.
112. Cubicciotti D.J. Phys. Chem., t.68, 1964, s. 3835-9.
113. Cubicciotti D., J. Phys. Chem., t.69, 1965, s. 1410-2.
114. Komshilova O.N., Polyachenok O.G., Zh. Fiz. Khim., t.43, 1969, s. 2676.
115. Polyachenok L.D., Polyachenok O.G. Zh. Fiz. Khim., t.47, 1973, s. 1332.
116. Drapcho D.L., Rosenblatt G.M., J. Chem. Thermodynamics, t.11, 1979, s. 335-50,
117. Skudlarski K., Kapała J., J. Chem. Thermodynamics, t.16, 1984, s. 91-100.
118. Bartky I.R., Giaouque W.F., J. Am. Chem. Soc., t.81, 1959, s. 4169-71.
119. Takahaski Y., Westrum E.F.J , J. Chem. Eng. Data, t.10, 1965, s.244.
120. Eding H., Cubicciotti D.J. Chem. Eng. Data, t.9, 1964, s. 524-5.
121. Cubicciotti D., Eding H., J. Chem. Eng. Data, t.10, 1965, s. 343-5.
122. Ramasamy R., Sengodan V., Srinivasacharya K.G., Spectrosc. Lett. t.11, 1978, s.625-36.
123. Termdinamicheskie Svoistva Indyvidial'nykh Veshchestv, t.3, Nauka, Moscow, 1981.
124. Huber K.P., Herzberg G., Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules, van Nastrand, 1979.
125. Wagner S., Sodeck G., Neckel A., High Temp. Sci, t.3, 1971, s. 481-90.
126. Conard B.R., McAneney T.B., Sridhar R., Metall. Transactions, t.9B, 1978, s. 463-8.
127. Howard S.M., Hager J.P., Metall Transactions, t.9B, 1978, s.51-9.
128. Tomiska J., Nawotny M., Erdelyi L., Neckel A., Z. Metallk., t.68, 1977, s.350-5.

129. Lukas W., Kowalska M., Skudlarski K., J.Chem. Thermodynamics, t.12, 1980, s. 885-90.
130. Miller M., Skudlarski K., High Temp. Sci., t.15, 1982, s. 199-208.
131. Mönkemeyer K., Neues Jahrb. Mineral., Beilage Band, t.22, 1906, s.1-47.
132. Smakula A. Kalnajs J., Sils V., J.Optio. Soc. Am., t.43, 1953, s.698-701.
133. Favorski I.L., Izv. Sekt. Fiz.-Khim. Anal., Akad. Nauk SSSR, t.13, 1940, s.281-9.
134. Ilyasov I.I., Rozhkovskaya L.W., Bergman A.G., Zh.Neorg. Khim., t.2, 1957, s. 1883-7.
135. Ilyasov I.I., Dionis'ev S.D., Bergman A.G., Zh. Neorg. Khim., t.7, 1962, s. 626-30.
136. Polivanova T.A., Zh. Neorg. Khim., t.7, 1962, s.1434-6.
137. Palkin A.P., Polivanova T.A., Zh. Neorg. Khim., t.8, 1963, s.959-61.
138. Ol'skaya M.A., Postnikova O.H., Fedorov P.I., Darvoyd T.I., Radushkevich L.A., Nauch. Tr. Giredmeta, t.29, 1970, s. 3-9.
139. Kapała J., Skudlarski K. J.Chem. Thermodynamics, t.15, 1983, s. 1025-8.
140. Lin S.-S., Stafford F.E., J.Chem. Phys., t.48, 1968, s.3885-90.
141. Chernomordik E.M., Zh. Obshch. Khim., t.4, 1954, s.456 (wg[142])
142. Ilyasov I.I., Bergman A.G., Zh. Neorg. Khim, t.2. 1957.
143. Barth F.W., Lunde G., Z. Phys. Chem., t.122, 1926, s. 293-300.
144. Eliezer I., Howald R.A., High Temp. Sci, t.9, 1977, s.119-30.
145. Chang S.K., Toguri J.M., J.Chem. Thermodynamics, t.7. 1975, s. 423-34.