

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

„Właściwości termodynamiczne układów podwójnych $LnBr_3-TlBr$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd$)”

Głównym celem pracy była termodynamiczna charakterystyka serii układów bromków czterech pierwszych lantanowców(III), La, Ce, Pr, Nd, z bromkiem talu.

Ważnym czynnikiem wpływającym na równowagi fazowe w układach binarnych z udziałem halogenków lantanowców jest czystość związków stosowanych w badaniach. Dlatego pierwszym etapem prac była synteza bezwodnych bromków lantanowców(III) o wysokiej czystości (min. 99,9%) tzw. „metodą mokrą”.

Diagramy fazowe układów podwójnych $LnBr_3-TlBr$ ($Ln = La-Nd$) opracowano w pełnym zakresie składów metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC. Diagramy $LaBr_3-TlBr$ oraz $CeBr_3-TlBr$ zostały wyznaczone po raz pierwszy w ramach prezentowanej pracy, natomiast dane literaturowe dotyczące zależności fazowych w układach $PrBr_3-TlBr$ i $NdBr_3-TlBr$ zostały przez nas zweryfikowane i niektóre informacje okazały się błędne. Topologia wyznaczonych diagramów fazowych $LnBr_3-TlBr$ ($Ln = La-Nd$) jest do siebie bardzo zbliżona. We wszystkich badanych układach stwierdzono obecność związku pośredniego Tl_2LnBr_5 , topiącego się kongruentnie, natomiast w układzie $NdBr_3-TlBr$ istnieje kolejny związek $TlNd_2Br_7$ topiący się inkongruentnie. Zarówno temperatura jak i entalpia topnienia związków Tl_2LnBr_5 ($Ln = La-Pr$) zależy w sposób liniowy od promienia atomowego lantanowca(III). Odmienna struktura krystaliczna bromku neodymu(III) powoduje, że układ tworzony przez ten związek nie wpisuje się w te tendencje. Zależność ciepła molowego w funkcji temperatury wyznaczona dla związków Tl_2LnBr_5 ($Ln = La-Nd$) w fazie stałej ma charakter liniowy. Zmierzona wartość ciepła molowego dla $Ln = La, Ce, Pr$ rośnie nieznacznie wraz ze wzrostem temperatury. Z kolei zależność ciepła molowego od temperatury wyznaczona dla Tl_2NdBr_5 , jako jedyna z serii wykazuje ujemne odchylenie od zależności wyznaczonej z reguły Neumanna-Koppa. Nie stwierdzono natomiast zależności ciepła molowego od temperatury dla fazy ciekłej wszystkich omawianych związków.

Wszystkie dane, otrzymane drogą eksperymentalną, posłużyły do przeprowadzenia optymalizacji diagramów fazowych metodą obliczeniową CALPHAD. Sprzężone diagramy fazowe układów $LnBr_3$ -TlBr zostały porównane z właściwościami termodynamicznymi przebadanych układów $LnBr_3$ -MBr ($Ln = La-Nd$, $M = Li-Cs$). W tym celu przeprowadzono również proces optymalizacji układów bromków lantanowców(III) z bromkami litowców metodą CALPHAD. Przeprowadzona analiza własności termodynamicznych układów $LnBr_3$ -MBr ($Ln = La-Nd$, $M = Li-Cs, Tl$) wykazała, że względna trwałość związków pośrednich o stechiometrii M_3LnBr_6 i MLn_2Br_7 rośnie wraz z liczbą atomową lantanowca, natomiast względna trwałość związków M_2LnBr_5 maleje.

Wyniki obliczeń otrzymanych metodą CALPHAD umożliwiły ocenę właściwości termodynamicznych i struktury fazy ciekłej w układach $LnBr_3$ -MBr ($Ln = La-Nd$, $M = Li-Cs, Tl$). Na podstawie obliczonego przebiegu entropii mieszania od składu $x(LnBr_3)$ oszacowano zawartości asocjatu $\{3M^+ + LnBr_6^{3-}\}$ w fazie ciekłej w poszczególnych układach. Dla układów z bromkami litu i sodu estymowana zawartość asocjatu $\{3M^+ + LnBr_6^{3-}\}$ ($M = Li, Na$, $Ln = La-Nd$) w fazie ciekłej jest pomijalnie mała, natomiast w pozostałych układach ($Ln = La-Nd$, $M = K-Cs, Tl$) rośnie zarówno wraz ze wzrostem promienia jonowego lantanowca, jak i promienia jonowego metalu monowalentnego. To oznacza, że decydujący wpływ na tworzenie i licznosc asocjatów w fazie ciekłej ma głównie wartość potencjału jonowego metalu jednowartościowego.

Podsumowując, w ramach rozprawy doktorskiej przeprowadzono badania o dużym znaczeniu poznawczym. Część wyników badań zaprezentowanych w niniejszej rozprawie została opublikowana w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym.

Beata Salamou-Baran