

**JAN KAPAŁA**

Biblioteka Główna i OINT  
Politechniki Wrocławskiej



100100253066

**METODY**

**INTERPRETACJI**

**WIDM**

**MAS**

**ZWIĄZKÓW**

**NIEORGANICZNYCH**

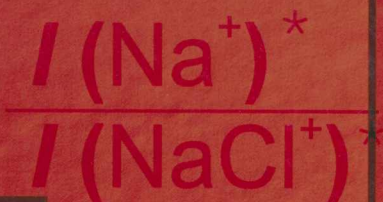
**I ICH ZASTOSOWANIA**

**W WYBRANYCH**

**BADANIACH**

**TERMODYNAMICZNYCH**

średn  
odch. st  
skosność st  
kurtoza st



średnia = 6,65  
odch. std. = 0,53  
skosność std. = 1,89  
kurtoza std. = -2,32

Jan KAPALA

Methods of interpreting mass spectra  
of inorganic compounds and their applications  
in selected thermodynamic investigations



Prace Naukowe Wydziału Chemicznego  
Politechniki Wrocławskiej

**6**

---

Seria:  
Monografie

**6**

**Jan Kapała**

**Metody interpretacji widm mas  
związków nieorganicznych  
i ich zastosowania w wybranych  
badaniach termodynamicznych**



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej · Wrocław 2010

16 0164

Recenzenci  
Wiesław Gawel  
Mirosław Miller



Opracowanie redakcyjne i korekta  
Alina Kaczak

348383 4/1

Projekt okładki  
Dominika Osadców

Wszelkie prawa zastrzeżone. Opracowanie zarówno w całości, jak i w fragmentach nie może być powielane ani rozpowszechniane za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych bez pisemnej zgody wydawcy i właściciela praw autorskich.

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2010

ISSN 1896-4532

OFICYNA WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław  
[www.oficyna.pwr.wroc.pl](http://www.oficyna.pwr.wroc.pl)

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Nr zam. 417/2010

6629

2010/0954/D

## Spis treści

1. Wprowadzenie .....	8
2. Jakościowa interpretacja pochodzenia jonów w widmie mas .....	18
2.1. Krzywe efektywności jonizacji .....	18
2.2. Energia kinetyczna jonów .....	19
2.3. Rozdział widma mas .....	22
3. Ilościowa interpretacja widm mas nieorganicznych cząsteczek gazowych .....	24
3.1. Metoda ekstrapolacji (regresja liniowa) .....	24
3.2. Zastosowanie regresji wielokrotnej do rozdzielania widma mas .....	27
3.2.1. Podstawowe zależności .....	28
3.2.2. Hipotetyczny układ $MX_2$ – $MY_2$ .....	30
3.2.3. Zastosowanie regresji dla widm mas zawierających niewystarczającą liczbę jonów odniesienia .....	32
3.3. Metoda iteracyjna (samouzgodnienia) .....	34
3.4. Metoda izotermicznego odparowania .....	36
4. Interpretacja widma mas za pomocą analizy funkcji gęstości rozkładu .....	39
4.1. Funkcja gęstości rozkładu stosunku intensywności jonów w parach nad CsCl, NaCl oraz nad układami CsCl–CeCl <sub>3</sub> i CsCl–NdCl <sub>3</sub> .....	41
4.2. Określenie możliwych funkcji rozkładu przez symulację widma mas .....	46
4.3. Wewnętrzna korelacja między mierzonymi intensywnościami .....	49
4.3.1. Kontrolna analiza współczynników widma mas .....	51
4.3.2. Określenie pochodzenia jonu CsCl <sup>+</sup> z cząsteczki mieszanej CsLnCl <sub>4</sub> (g) .....	53
4.4. Kompleksowa interpretacja widma mas par nad układem NaCl–AgCl .....	54
5. Widmo mas w modelowaniu niektórych właściwości termodynamicznych układów solnych .....	61
5.1. Interpretacja widma mas par nad roztworami stałymi i ciekłymi .....	61
5.2. Rozszerzona interpretacja widma mas par nad roztworami stałymi i ciekłymi ...	63
5.2.1. Modelowanie funkcji termodynamicznych mieszania w układzie z wykorzystaniem danych brzegowych .....	64
5.2.2. Uzupełnianie brakujących danych przez wykorzystanie reakcji w fazie gazowej .....	69
5.2.3. Uzupełnianie brakujących danych przez wykorzystanie równania Gibbsa–Duhema .....	73

5.3. Interpretacja widma mas par nad układami trójskładnikowymi, obliczanie brakujących danych .....	74
5.3.1. Termodynamiczna interpretacja widma mas w układach trójskładnikowych .....	76
5.3.2. Wyznaczenie brakujących danych w układzie trójskładnikowym .....	77
6. Wykorzystanie metody wysokotemperaturowej spektrometrii mas do badania równowagi fazowej .....	79
6.1. CALPHAD – obliczenia wykresów fazowych, podstawy .....	81
6.2. Zgodność wykresu fazowego układu NaCN–KCN z nadmiarową entalpią swobodną otrzymaną metodą KEMS .....	84
6.3. Elementy wykresu fazowego układu NaCl–AgCl na podstawie wyników badań metodą KEMS .....	86
6.4. Wykres fazowy Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	89
7. Podsumowanie .....	94
8. Bibliografia .....	98
Streszczenie .....	103

## Contents

1. Introduction .....	8
2. Qualitative interpretation of the origin of ions in the mass spectrum .....	18
2.1. Ionization efficiency curves .....	18
2.2. Kinetic energy of ions .....	19
2.3. Separation of the mass spectrum .....	22
3. Quantitative interpretation of mass spectra of inorganic gaseous molecules .....	24
3.1. Extrapolation method (linear regression) .....	24
3.2. Application of multiple regression in resolving mass spectrum .....	27
3.2.1. Basic equations .....	28
3.2.2. Hypothetical $\text{MX}_2\text{-MY}_2$ system .....	30
3.2.3. Application of regression in the mass spectra with insufficient number of reference ions .....	32
3.3. Iterative method .....	34
3.4. Method of isothermal evaporation .....	36
4. Interpretation of mass spectrum by using density distribution function .....	39
4.1. Density distribution function of intensity ratio of ions in vapors over CsCl, NaCl and over CsCl-CeCl <sub>3</sub> i CsCl-NdCl <sub>3</sub> systems .....	41
4.2. Determination of the possible density distribution functions by simulation of the mass spectrum .....	46
4.3. Internal correlation between intensities measured .....	49
4.3.1. Control analysis of mass spectrum coefficients .....	51
4.3.2. Investigation of the origin of the $\text{CsCl}^+$ ion from the mixed molecule CsLnCl <sub>4</sub> (g) .....	53
4.4. Complex interpretation of the mass spectrum over the NaCl-AgCl system .....	54
5. Modelling the selected thermodynamic properties of salt systems by mass spectrum .....	61
5.1. Interpretation of the mass spectrum over solid and liquid systems .....	61
5.2. Extended interpretation of the mass spectrum over solid and liquid systems .....	63
5.2.1. Thermodynamic functions' modelling by using boundary data .....	64
5.2.2. Completion of the missing data by using reaction in gaseous phase .....	69
5.2.3. Completion of the missing data by using the Gibbs-Duhem equation .....	73
5.3. Interpretation of mass spectrum over the ternary systems, calculation of missing data .....	74
5.3.1. Thermodynamic interpretation of mass spectrum in ternary systems .....	76

5.3.2. Completion of the missing data in ternary system .....	77
6. Use of high-temperature mass spectrometry for the reserch into phase equilibria .....	79
6.1. CALPHAD – the bases for calculating phase diagrams .....	81
6.2. Agreement between NaCN–KCN phase diagram and excess free enthalpy obtained by KEMS method .....	84
6.3. Elements of NaCl–AgCl phase diagram from the results obtained by KEMS method .....	86
6.4. Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> phase diagram .....	89
7. Summary .....	94
8. Bibliography .....	98
Abstract .....	103



*Wysokotemperaturowa spektrometria mas,  
interpretacja widma mas, związki nieorganiczne,  
równowaga fazowa, wykresy fazowe*

Jan KAPAŁA\*

## **METODY INTERPRETACJI WIDM MAS ZWIĄZKÓW NIEORGANICZNYCH I ICH ZASTOSOWANIA W WYBRANYCH BADANIACH TERMODYNAMICZNYCH**

W pracy przedstawiono i przedyskutowano problemy występujące podczas interpretacji widm mas związków nieorganicznych otrzymanych metoda KEMS (*Knudsen Effusion Mass Spectrometry*). Prezentowane sposoby rozwiązania problemów, głównie autorskie, przedstawione są w kilku częściach. Metody dzielą się na dwie główne grupy. Pierwsza grupa dotyczy różnych aspektów oceny jakościowej i ilościowej jonizacji i fragmentacji nieorganicznych cząsteczek gazowych. Opisano i szczegółowo objaśniono serię metod określenia pochodzenia jonów w widmie mas. Metody opisane w pracy zastosowano z sukcesem do ustalenia pochodzenia jonów w rzeczywistych widmach mas zmierzonych podczas badania różnych układów związków nieorganicznych. Druga grupa rozwiązań merytorycznych dotyczy interpretacji termodynamicznych widm mas, w których pochodzenie jonów jest już rozstrzygnięte. Te autorskie metody dotyczą matematycznego modelowania funkcji mieszania roztworów, funkcji tworzenia nieorganicznych związków chemicznych oraz zastosowania ich w obliczaniu wykresów fazowych metodą CALPHAD (*CALculation of Phase Diagrams*).

---

\* Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

# 1. Wprowadzenie

Wysokotemperaturowa spektrometria mas połączona z metodą Knudsen [57] (KEMS – *Knudsen Effusion Mass Spectrometry*) jest to technika badawcza, umożliwiająca ilościowe i jakościowe określenie składu fazy gazowej pozostającej w równowadze z fazą skondensowaną. Dane otrzymane tą metodą umożliwiają określenie właściwości termodynamicznych składników fazy gazowej oraz faz skondensowanych pozostających w równowadze. Podstawowa zależność, która służy do interpretacji wyników pomiarowych to [57]:

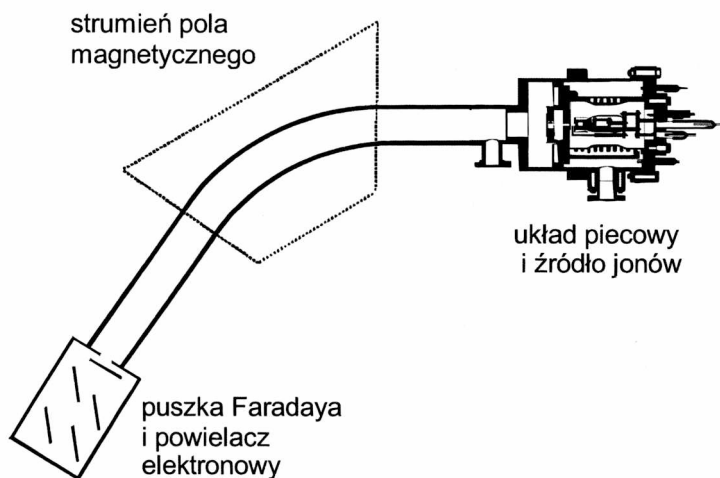
$$p(i) = \frac{k}{\sigma(i)} \sum I(i, j)T \quad (1.1)$$

gdzie:  $p(i)$  – prężność par  $i$ -tej cząsteczki w fazie gazowej,  $\sum I(i, j)$  – suma natężeń wszystkich strumieni jonowych ( $j$ ) pochodzących z tej cząsteczki,  $k$  – współczynnik czułości zależny od geometrii źródła jonów i elektroniki aparatury,  $\sigma(i)$  – przekrój czynny  $i$ -tej cząsteczki na jonizację,  $T$  – temperatura.

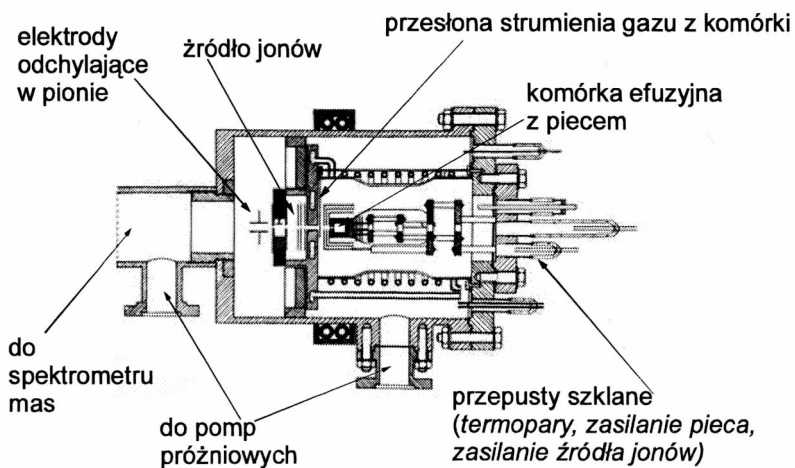
Wartość  $\sum I(i, j)$  jest rezultatem pomiaru i interpretacji widma mas par nad badanym układem i często jest trudna do określenia. Szczególnie objawia się to w układach, które w fazie gazowej zawierają różne cząsteczki wieloatomowe, zawierające wspólne pierwiastki. Istnieje możliwość powstania jonu, którego pochodzenie nie może być jednoznacznie określone na podstawie składu stechiometrycznego. Niniejsza praca w znacznej części dotyczy identyfikacji cząsteczek gazowych i rozwiązywania problemów związanych z takimi właśnie przypadkami.

Autor, będąc współpracownikiem profesora Skudlarskiego, od 1970 roku miał okazję uczestniczyć osobiście w przeprowadzaniu udanych eksperymentów metodą wysokotemperaturowej spektrometrii mas niemal od początku działania laboratorium oraz brać czynny udział w tworzeniu rozwiązań konstrukcyjnych, a zwłaszcza w powstawaniu nowych wówczas metod interpretacji. Zdawano sobie sprawę z istnienia wielu problemów natury technicznej i interpretacyjnej. W najwcześniejszych pracach były one sygnalizowane, a rozwiązywane dopiero wtedy, gdy po usprawnieniu techniki pomiarowej dało się uzyskać wyniki pomiarów obarczone wystarczająco małym błędem.

dem, co związane często było z budową lub przebudową różnych części aparatury [57]. Schemat wysokotemperaturowego spektrometru mas przedstawiono na rysunku 1, a schematyczną budowę źródła jonów wraz z systemem piecowym z komórką efuzyjną Knudsena przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 1. Schemat budowy wysokotemperaturowego spektrometru mas

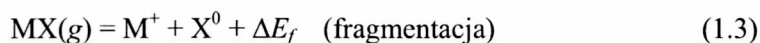
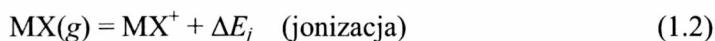


Rys. 2. Schemat źródła jonów z układem piecowym i komórką efuzyjną Knudsena

Podstawowa identyfikacja cząsteczek w fazie gazowej polega na określeniu mas izotopów jonów dodatnich pochodzących z komórki efuzyjnej. Na podstawie intensywności jonów odpowiadających masom izotopów określa się skład stechiometryczny cząsteczki, z której badany jon mógł powstać. Przypisanie intensywności jonów odpowiednim cząsteczkom gazowym może często sprawiać duże trudności [21, 44]. Częstym zjawiskiem w widmach mas par nad związkami nieorganicznymi (tlenki, sole),

a zwłaszcza nad układami wieloskładnikowymi tych związków jest to, że istnieją jony o takim składzie stechiometrycznym, który może wskazywać na ich pochodzenie z kilku cząsteczek gazowych.

Dla prostej gazowej cząsteczki monomerycznej halogenku litowca proces jonizacji i fragmentacji zachodzi w następujący sposób:



$\text{MX}(g)$  – cząsteczki składnika fazy gazowej, zwane także cząsteczką macierzystą (z ang. *parent*), które w spektrometrze mas ulegają wyłącznie jonizacji.

W wyniku jonizacji powstaje jon  $\text{MX}^+$  (zależność (1.2)), który w dalszej części pracy jest nazywany jonom molekularnym. Cząsteczka macierzysta może także ulec procesowi fragmentacji, co przedstawia zależność (1.3). W wyniku fragmentacji powstaje jon fragmentacyjny  $\text{M}^+$  oraz fragment niezjonizowany  $\text{X}^0$ , który nie jest rejestrowany w spektrometrze mas. Wartości  $\Delta E_j$  i  $\Delta E_f$  to odpowiednio energia jonizacji i energia fragmentacji. Cechą charakterystyczną widma mas, otrzymanego w ustalonych warunkach jest to, że proporcja między liczbą jonów pochodzących z tej samej cząsteczki (na przykład  $\text{MX}^+$  i  $\text{M}^+$ ) jest stała i zazwyczaj pomijalnie mało zależna od temperatury. Ta proporcja nazywana jest współczynnikiem widma mas i wyraża się stosunkiem intensywności jonów:

$$c = \frac{I(\text{M}^+, \text{MX})}{I(\text{MX}^+, \text{MX})} \quad (1.4)$$

gdzie:  $I(\text{M}^+, \text{MX})$  – intensywność jonu  $\text{M}^+$  pochodząca wyłącznie z gazowej cząsteczki  $\text{MX}$ ,  $I(\text{MX}^+, \text{MX})$  – intensywność jonu  $\text{MX}^+$  pochodząca wyłącznie z tej samej gazowej cząsteczki  $\text{MX}$ ,  $c$  – współczynnik widma mas.

Znajomość takich współczynników określonych cząsteczek gazowych umożliwia obliczenie sumy intensywności jonów wykorzystywanych do obliczeń za pomocą zależności (1.1), w sytuacji gdy znana jest intensywność chociaż jednego jonu pochodzącego z cząsteczki, której prężność par się oblicza oraz wszystkie współczynniki widma mas pozostałych jonów. Warto w tym momencie podkreślić zasadniczą różnicę między widmem mas cząsteczek organicznych i nieorganicznych. Otóż gazowe cząsteczki organiczne charakteryzują się bogatym widmem mas (co zasadniczo ułatwia interpretację widma mas) w przeciwieństwie do gazowych cząsteczek nieorganicznych, które w najlepszym przypadku mają w widmie mas często zaledwie kilka jonów.

Dodatkową komplikacją podczas interpretacji widm mas cząsteczek nieorganicznych może być to, że nie zawsze obserwowany jest jon pochodzący wyłącznie z cząsteczki macierzystej (molekularny), co może eliminować lub bardzo ograniczyć możliwość przypisania określonych intensywności odpowiednim cząsteczkom gazowym.

W dalszej części pracy nazwą jon molekularny będzie określany jon powstały w wyniku jonizacji cząsteczki macierzystej (na przykład jon  $\text{MX}^+$  w zależności (1.4)). Natomiast nazwą jon macierzysty będzie określany jon o dowolnym składzie stechiometrycznym, który pochodzi wyłącznie z jednej cząsteczki gazowej. Takim jonem mógłby być jon  $\text{M}^+$  w zależności (1.4), gdyby nie pochodził dodatkowo z innych cząsteczek gazowych, na przykład z cząsteczki dimerycznej  $\text{M}_2\text{X}_2$ . Znaczna część niniejszej pracy dotyczy techniki i metod oceny pochodzenia jonów z różnych cząsteczek w widmach mas. Ilościowe i jakościowe przypisanie określonym cząsteczkom macierzystym intensywności jonów molekularnych i fragmentacyjnych, nazywane dalej rozdzielaniem widma mas, stanowi ważny element termodynamicznej interpretacji wyników badań metodą KEMS. W dalszej części pracy rozważone zostaną także różne praktyczne aspekty wykorzystania widma mas w celu uzyskania danych termodynamicznych różnych faz, związków oraz w układach kwazibinarnych związków. Z definicji aktywności termodynamicznej

$$a(i) = \frac{p(i)^u}{p(i)^o} = \gamma(i)x(i) \quad (1.5)$$

gdzie indeksy  $u$  i  $o$  oznaczają odpowiednio wartość mierzoną nad układem i nad czystym składnikiem układu,  $\gamma(i)$  – współczynnik aktywności termodynamicznej,  $x(i)$  – ułamek molowy oraz z zależności (1.1) wyprowadza się wiele dalszych równań, służących do termodynamicznego opisu układów dwuskładnikowych [57, 44, 41].

Cechą charakterystyczną metody KEMS jest również to, że zmiana geometrii ustawienia źródła jonów oraz pieca z komórką efuzyjną może silnie wpływać na widmo mas, co oznacza, że zmienia się przede wszystkim czułość aparatury, czyli stała  $k$  w równaniu (1.1). Aby ograniczyć wpływ takich zmian na wyniki badań zazwyczaj bada się serię preparatów układu o różnych składach, w tym także czyste składniki badanego układu. W ten sposób ogranicza się możliwy wpływ zmian geometrii układu na mierzone widmo mas. Aby uniknąć znacznego wpływu geometrii źródła jonów i pieca efuzyjnego na czułość aparatury, stosuje się także metody interpretacji oparte na analizie stosunków intensywności jonów. Eliminuje to z interpretacji wartość stałej czułości  $k$  z równania (1.1).

Jeżeli w fazie gazowej jest obecnych więcej cząsteczek, to do interpretacji w stanie równowagi dobiera się, gdy jest to możliwe, takie reakcje, aby nie następowała kontrakcja, to znaczy, aby liczba cząsteczek gazowych substratów była równa liczbie cząsteczek gazowych produktów. Wówczas można wygodnie korzystać z wartości stosunków intensywności, które dokładniej odpowiadają analizowanym właściwościom, ciśnieniowa stała równowagi takiej reakcji jest bowiem proporcjonalna do iloczynu stosunków intensywności. W takim przypadku stała czułości z zależności (1.1) nie ma wpływu na dokładność interpretacji. Przykładem takiej reakcji jest reakcja tworzenia dimeru mieszanego z dimerów czystych składników w fazie gazowej układu  $\text{NaCl-KCl}$



Ciśnieniowa stała równowagi tej reakcji jest określona wzorem:

$$K_p = \frac{p(\text{NaKCl}_2)^2}{p(\text{Na}_2\text{Cl}_2)p(\text{K}_2\text{Cl}_2)} \quad (1.7)$$

Po podstawieniu zależności (1.1) i uproszczeniu otrzymuje się :

$$K_p = \frac{\sum I(\text{NaKCl}_2)^2}{\sum I(\text{Na}_2\text{Cl}_2)\sum I(\text{K}_2\text{Cl}_2)} \cdot \frac{\sigma(\text{Na}_2\text{Cl}_2)\sigma(\text{K}_2\text{Cl}_2)}{\sigma(\text{NaKCl}_2)^2} \quad (1.8)$$

zawarte w zależności (1.8) stosunki przekrojów czynne na jonizację w rezultacie dla prostych układów, takich jak przykładowy NaCl–KCl, dają wartość zbliżoną do jedności, co pozwala wyznaczać wartość stałej równowagi  $K_p$ . Ponieważ intensywności pochodzące z jednej cząsteczki gazowej wiąże się z odpowiednimi współczynnikami widma mas (proporcjonalność), można wykazać, że także każda intensywność jest proporcjonalna do sumy intensywności jonów. Jeżeli cząsteczka  $\text{Na}_2\text{Cl}_2(\text{g})$  daje kilka jonów:



to sumę wszystkich jonów tej cząsteczki można opisać zależnością:

$$\begin{aligned} \sum I(\text{Na}_2\text{Cl}_2) &= I(\text{Na}_2\text{Cl}_2^+, \text{Na}_2\text{Cl}_2) + I(\text{NaCl}_2^+, \text{Na}_2\text{Cl}_2) \\ &+ I(\text{NaCl}^+, \text{Na}_2\text{Cl}_2) + I(\text{Na}^+, \text{Na}_2\text{Cl}_2) \end{aligned} \quad (1.13)$$

Przyjmując za intensywność odniesienia wartość  $I(\text{NaCl}_2^+, \text{Na}_2\text{Cl}_2)$ , można określić współczynniki widma względem jonu  $\text{NaCl}_2^+$  pochodzącego z cząsteczki  $\text{Na}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ :

$$\frac{I(\text{Na}_2\text{Cl}_2^+, \text{Na}_2\text{Cl}_2)}{I(\text{NaCl}_2^+, \text{Na}_2\text{Cl}_2)} = c_1 \quad (1.14)$$

$$\frac{I(\text{NaCl}^+, \text{Na}_2\text{Cl}_2)}{I(\text{NaCl}_2^+, \text{Na}_2\text{Cl}_2)} = c_2 \quad (1.15)$$

$$\frac{I(\text{Na}^+, \text{Na}_2\text{Cl}_2)}{I(\text{NaCl}_2^+, \text{Na}_2\text{Cl}_2)} = c_3 \quad (1.16)$$

Po podstawieniu zależności (1.14)–(1.16) do zależności (1.13) i uproszczeniu otrzymuje się:

$$\sum I(\text{Na}_2\text{Cl}_2) = (1 + c_1 + c_2 + c_3) I(\text{NaCl}_2^+, \text{Na}_2\text{Cl}_2) \quad (1.17)$$

skąd jasno wynika proporcjonalność między jonem fragmentacyjnym a sumą jonów pochodzących z cząsteczki gazowej. Wartości  $c_2$  i  $c_3$ , które określają, jaka część jonów z jednym atomem litowca pochodzi z dimeru, w rzeczywistości są pomijalnie małe dla wszystkich cząsteczek dimerycznych występujących w parach nad halogenkami litowców [21, 40, 43, 56]. Podobnie jest z widmem mas  $\text{K}_2\text{Cl}_2(\text{g})$  oraz  $\text{NaKCl}_2(\text{g})$ . Oznaczając odpowiednio współczynniki widmowe cząsteczki  $\text{Na}_2\text{Cl}_2(\text{g})$  literą  $d$ , a cząsteczki  $\text{NaKCl}_2$  literą  $e$  sumy jonów można przedstawić następująco:

$$\sum I(\text{K}_2\text{Cl}_2) = (1 + d_1) I(\text{K}_2\text{Cl}^+, \text{K}_2\text{Cl}_2) \quad (1.18)$$

$$\sum I(\text{NaKCl}_2) = (1 + e_1) I(\text{NaKCl}_2^+, \text{NaKCl}_2) \quad (1.19)$$

Po podstawieniu równań (1.17)–(1.19) do równania (1.8) i oddzieleniu wartości stałych od zmiennych intensywności otrzymuje się:

$$K_p = \alpha K_i \quad (1.20)$$

gdzie  $\alpha$  jest stałą proporcjonalności:

$$\alpha = \frac{(1 + e_1)^2}{(1 + c_1)^2 (1 + d_1)^2} \cdot \frac{\sigma(\text{Na}_2\text{Cl}_2) \sigma(\text{K}_2\text{Cl}_2)}{\sigma(\text{NaKCl}_2)^2} \quad (1.21)$$

a  $K_i$  jest tzw. stałą intensywności reakcji:

$$K_i = \frac{I(\text{NaKCl}_2^+) I(\text{NaKCl}_2)}{I(\text{Na}_2\text{Cl}^+, \text{Na}_2\text{Cl}_2) I(\text{K}_2\text{Cl}^+, \text{K}_2\text{Cl}_2)} \quad (1.22)$$

Istnienie proporcjonalności (1.20) znajduje wszechstronne zastosowania podczas interpretacji wyników badań, przede wszystkim do obliczenia entalpii tych reakcji oraz rozdzielania widma mas, co szerzej będzie wykorzystane w dalszej części niniejszej pracy.

Interpretacja wyników badań metodą KEMS może także zawierać wyznaczanie stałej czułości spektrometru mas w celu dokładnego wyznaczania równowagowych prężności par nad fazą skondensowaną. Istnieje metoda bezpośredniego pomiaru czułości spektrometru mas z komórką efuzyjną, stosowana w badaniach prężności par nad pojedynczymi związkami chemicznymi, polegająca na wykorzystaniu masy odparowanej substancji. Metoda ta jest stosowana do określania zależności prężności parowania (lub sublimacji) od temperatury i została szczegółowo opracowana i opisana w pracy Skudlarskiego i w pracach tam cytowanych [57].

Reasumując, można stwierdzić, że każdy nowy typ badanego związku lub układu wymaga indywidualnego podejścia i bardzo ostrożnego interpretowania, w tej bowiem dziedzinie łatwo popełnić błąd, który może przełożyć się na następującą później interpretację termodynamiczną. Z drugiej strony, metoda KEMS jest metodą dającą możliwość pomiaru prężności par wielu cząsteczek równocześnie, co, na przykład, w układzie dwuskładnikowym, pozwala na określenie dwóch aktywności termodynamicznych równocześnie, gwarantując dobrą spójność wewnętrzną otrzymanych funkcji termodynamicznych.

Badanie związków nieorganicznych metodą KEMS, po prawidłowym zinterpretowaniu widma mas gazowych cząsteczek nad fazą skondensowaną, prowadzi do określenia wielu istotnych właściwości termodynamicznych badanych związków lub układów kilku związków. Wielkościami tymi są prężności cząstkowe par składników fazy gazowej, wartości funkcji termodynamicznych tworzenia związków i funkcji mieszanina faz o zmieniającym się składzie. Z kolei znajomość tych funkcji termodynamicznych dla wielu faz w układzie uzyskanych tą i innymi metodami, pozwala na wykorzystanie termodynamicznych warunków równowagi dla określenia wewnętrznej spójności zmierzonych i obliczonych wartości tych funkcji. Możliwe jest również wykorzystanie danych otrzymanych metodą KEMS do konstruowania i obliczania wykresów fazowych oraz w dalszej konsekwencji obliczenie wartości funkcji termodynamicznych dotychczas nieznanych. Ta metoda obliczeniowa nosi nazwę CALPHAD (*CAL*culat*ion of PHA*se *Diagrams*) i zostanie omówiona w dalszej części pracy.

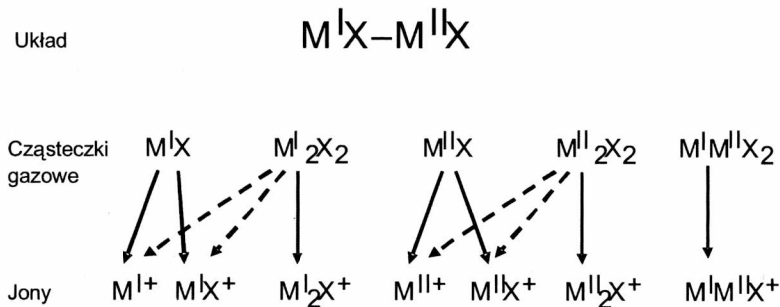
Metodą KEMS bada się substancje, dla których określone prężności mieszczą się w zakresie od około  $10^{-6}$  Pa do około 10 Pa. Bada się prężności parcjalne składników par nad związkami oraz układami związków, określając właściwości termodynamiczne możliwe do ustalenia z zależności prężności par od temperatury i składu układu. Badanie metodą KEMS zazwyczaj prowadzi się tak, że można przyjąć, iż badany układ znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej oraz że jest znana temperatura pomiaru. Pozwala to na wykorzystanie dodatkowych powiązań fizykochemicznych między składnikami układu.



Układy dwóch halogenków litowca można podzielić na dwie grupy, układy ze wspólnym anionem oraz układy ze wspólnym kationem, zasadniczo różniące się strukturą pochodzenia jonów, a co za tym idzie także sposobem interpretacji.

W parach nad halogenkami litowców oprócz gazowych cząsteczek monomerów  $MX(g)$  obecne są także cząsteczki dimeru  $M_2X_2(g)$ . W widmie mas takich soli obserwuje się jony pochodzące z tej cząsteczki:  $M_2X^+$  i  $M_2X_2^+$ . Zazwyczaj liczba jonów molekularnych  $M_2X_2^+$  jest pomijalnie mała. Nie stwierdzono także obecności jonów  $MX^+$  i  $M^+$  pochodzących z cząsteczki dimeru. Szczegóły tej analizy przedstawione są w dalszej części pracy.

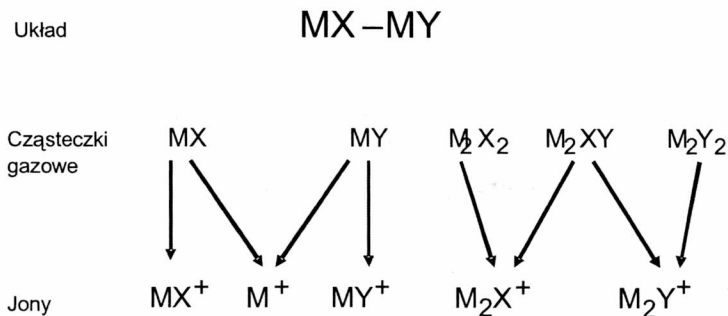
Dla układu halogenków litowców ze wspólnym anionem  $M^I X - M^{II} X$  obserwuje się jony  $M^I+$ ,  $M^{II+}$ ,  $M^I X^+$ ,  $M^{II} X^+$ ,  $M^I_2 X^+$ ,  $M^{II}_2 X^+$  oraz  $M^I M^{II} X^+$ , a pochodzenie każdego jonu jest jednoznacznie określone przez jego skład stechiometryczny. W podanym przykładzie są to cząsteczki  $M^I X(g)$ ,  $M^{II} X(g)$ ,  $M^I_2 X_2(g)$ ,  $M^{II}_2 X_2(g)$  oraz  $M^I M^{II} X_2(g)$  (rys. 3).



Rys. 3. Pochodzenie jonów w układzie jednowartościowych soli ze wspólnym anionem

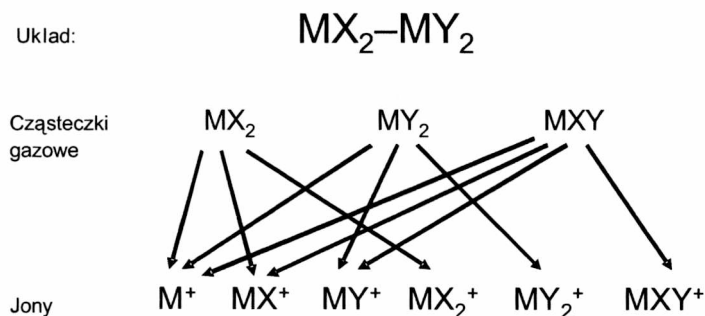
Wprawdzie istnieje teoretyczna możliwość, że fragmentem cząsteczki dimerycznej będzie jon zawierający jeden atom metalu, ale ewentualne pochodzenie jonów z jednym atomem metalu z cząsteczki dimeru jest zazwyczaj pomijalnie małe.

Tę potencjalną możliwość zaznaczono na rysunku 3 liniami przerywanymi. Podobnie jest z jonami pochodzącymi z gazowej cząsteczki mieszanej  $M^I M^{II} X_2(g)$ , z której mógłby pochodzić każdy z mierzonych jonów. Ten stan rzeczy jest charakterystyczny



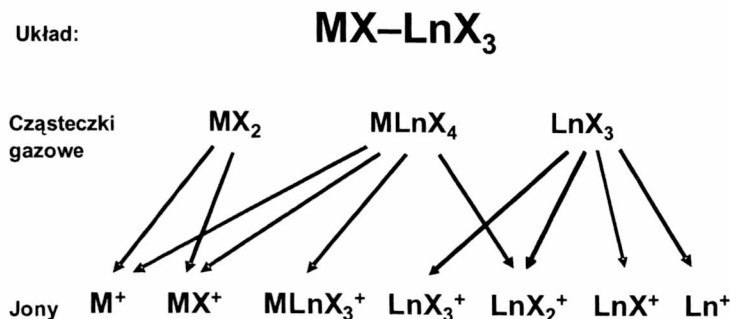
Rys. 4. Pochodzenie jonów w układzie jednowartościowych soli ze wspólnym kationem

dla halogenków metali jednowartościowych. Potwierdzają to badania tzw. charakterystyk odchylenia oraz inne techniki interpretacyjne opisane w dalszej części pracy. W układach ze wspólnym kationem (rys. 4) oraz układach zawierających sól metalu więcej niż jednowartościowego (rys. 5 i 6) sytuacja nie jest tak jednoznaczna, stąd konieczność zastosowania różnych technik interpretacyjnych, które przedstawiono w dalszej części niniejszej pracy. Na rysunku 6 nie uwzględniono obecności dimerów obydwu rodzajów soli z powodu ich zazwyczaj pomijalnie małej zawartości w widmie mas. Metody określania pochodzenia jonów w większości mają charakter autorski i stanowią pierwszą część przedstawianego opracowania.



Rys. 5. Pochodzenie jonów w układzie soli z metalem dwuwartościowym ze wspólnym kationem

Reasumując, interpretacja widma mas po wykonaniu elementarnego zapisu widma mas polega na określeniu składu stechiometrycznego jonu na podstawie liczby izotopów i ich mas cząsteczkowych oraz określeniu natężenia strumienia tych jonów. Do interpretacji o charakterze ilościowym stosuje się zazwyczaj sumę intensywności jonów pochodzących z określonej cząsteczki, ale często jest możliwe i wystarczające użycie tylko intensywności jednego jonu. Drugi przypadek występuje, gdy nie jest konieczne określenie bezwzględnej wartości prężności, a wystarczy tylko porównanie wielkości względnych.



Rys. 6. Pochodzenie jonów w układzie soli jednowartościowej z solą metalu trójwartościowego (Ln – lantanowiec) ze wspólnym anionem

Podane wielkości (masa jonów i ich intensywność) są przedmiotem dalszej interpretacji, która polega na określeniu:

- jakie cząsteczki gazowe mogą w swoim składzie zawierać skład stechiometryczny analizowanego jonu,
- z których cząsteczek rzeczywiście pochodzi badany jon,
- jaki jest udział ilościowy pełnego widma mas każdej cząsteczki w mierzonym widmie mas.

Jakościowe i ilościowe określenie pochodzenia jonów uprawnia do zastosowania zależności (1.1) i prowadzenia dalszych interpretacji termodynamicznych. Istotne jest zwłaszcza znalezienie odpowiednich metod interpretacji widma mas wobec faktu, że widmo mas cząsteczek nieorganicznych zawiera w najlepszym razie kilkanaście, a zazwyczaj tylko kilka jonów wobec widm mas związków organicznych, zawierających jonów nieporównanie więcej.

Zasadnicze znaczenie dla niniejszej pracy ma rozróżnienie między dwoma aspektami prezentowanych w dalszej części prac, a mianowicie między przeprowadzaniem badań termodynamicznych z zastosowaniem techniki KEMS a tworzeniem narzędzi interpretacyjnych dokładniejszej interpretacji otrzymanych wyników. Drugi aspekt jest głównym przedmiotem niniejszej pracy i niejako z konieczności jest realizowany za pomocą wyników badań wcześniejszych. Zazwyczaj wyniki pomiarów widm mas i ich termodynamiczna interpretacja są publikowane prawie natychmiast po przeprowadzeniu badań, a refleksja i pomysł na rozszerzenie tej interpretacji pojawia się później, czasem po kilku latach. Dlatego niektóre prace, w których są publikowane wyniki i ich termodynamiczna interpretacja, zostały reinterpretowane dla sprawdzenia nowych autorskich metod. W takiej reinterpretacji korzysta się z oryginalnych danych. Niektóre z prezentowanych dalej metod interpretacji nie mają specjalnie restrykcyjnych wymagań co do jakości pomiaru, a mimo to zastosowana nowa technika rozszerza wiedzę o naturze badanego układu (lub procesu) albo zwiększa dokładność otrzymanych wyników. Czasem zdarza się, że do nowej interpretacji wykorzystuje się dane wcześniej odrzucone, pochodzące na przykład z pomiarów o zmienionej znacznie czułości aparatury, gdy nowa metoda interpretacji okazuje się być niewrażliwa na ten czynnik.

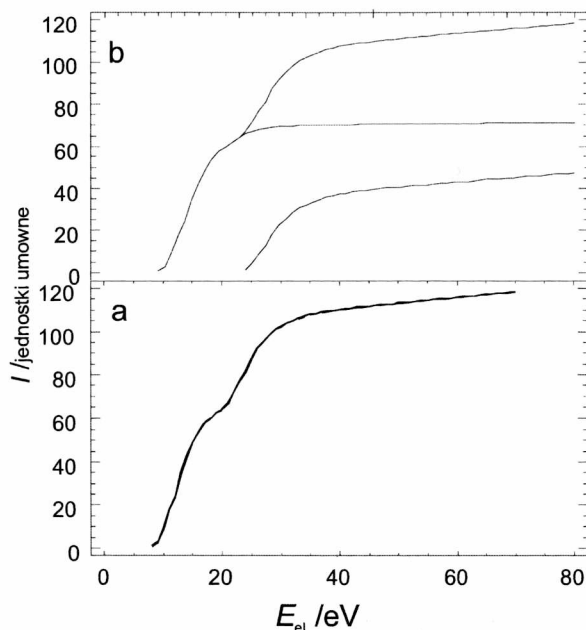
## 2. Jakościowa interpretacja pochodzenia jonów w widmie mas

Pierwszym elementem interpretacji jest ustalenie czy jon jest jonem molekularnym (1.2) czy fragmentacyjnym (1.3) i z jakiej cząsteczki gazowej może pochodzić. Granice tej interpretacji określa stechiometria cząsteczki gazowej. To znaczy, że w widmie mas jednej cząsteczki może istnieć jon molekularny o największej możliwej masie i jeden lub więcej fragmentów o masie mniejszej, wynikającej z oderwania z cząsteczki jakiegoś elementu (atom, grupa atomów). Ten intuicyjny sposób oceny procesów jonizacji i fragmentacji można wesprzeć metodami eksperymentalnymi i rachunkowymi. Istnieją dwie techniki eksperymentalne, które umożliwiają ocenę energii związanej z powstaniem jonu. Pierwsza z nich to metoda krzywych efektywności jonizacji, a druga – metoda analizy energii kinetycznej jonu po opuszczeniu źródła jonów.

### 2.1. Krzywe efektywności jonizacji

Badanie krzywych efektywności jonizacji polega na sporządzeniu zależności intensywności jonu od energii elektronów jonizujących [41, 57]. Zazwyczaj sporządza się krzywą, zmniejszając energię elektronów od warunków normalnej pracy spektrometru (50–70 eV) do zaniku intensywności jonu w warunkach ustalonego natężenia strumienia elektronów jonizujących. Zazwyczaj jony molekularne zanikają, gdy energia elektronów wynosi około 6–10 eV, a jony fragmentaryczne przestają być mierzalne dla nieco większych wartości. Na rysunku 7a przedstawiono hipotetyczną krzywą jonizacji dla jonu, który jest częściowo molekularny, a częściowo fragmentaryczny. Na rysunku 7b pokazano, w jaki sposób nałożyły się na siebie krzywe efektywności jonizacji obydwu składników badanego jonu. Ze względu na to, że miejsce zaniku intensywności jonu (tzw. potencjał pojawiania się) może być różny dla różnych substancji, wnioskowanie o pochodzeniu jonu nie jest zupełnie jednoznaczne. Może być tak, że jon fragmentacyjny ma niewiele większy potencjał pojawiania się niż jon molekularny i wtedy charakterystyczne załamanie na krzywej efektywności (rys. 7a) może być niewidoczne. Wprawdzie granice liczbowe wartości potencjałów pojawiania się nie są dokładnie określone, jednak metoda ta daje często dobrą przesłankę do wnioskowania o pochodzeniu jonu. Zaletą tego sposobu interpretacji jest to, że dane do takiej krzywej

można otrzymać bez specjalnej przebudowy spektrometru mas. Wystarczy tylko prowadzić badanie w warunkach stabilizacji prądu elektronów jonizujących cząsteczki gazowe.



Rys. 7. Hipotetyczne krzywe efektywności jonizacji dla jonu, który jest częściowo jonom molekularnym, a częściowo fragmentarycznym: a – krzywa pomiarowa sumaryczna, b – nakładanie się krzywych efektywności jonizacji

## 2.2. Energia kinetyczna jonów

Drugą techniką umożliwiającą jakościowe określenie charakteru jonu (czy jest to jon molekularny, czy nie) jest tak zwana metoda odchylenia. Badanie polega na określeniu zależności intensywności jonu od napięcia odchylającego na elektrodach umieszczonych między źródłem jonów a magnesem selekcyjnym jony (elektrody odchylające w pionie na rysunku 2). Jony powstałe w wyniku fragmentacji dysponują pewnym nadmiarem energii kinetycznej, co objawia się w charakterystyce słabszą reakcją intensywności na napięcie odchylające. Dla jonów powstałych wyłącznie w wyniku procesu jonizacji (molekularnych) zależność intensywności jonu od przyłożonego napięcia odchylającego jony ( $U_d$ ) w pionie jest opisana zależnością [53]:

$$I(U_d) = A \exp\left(-\frac{\varepsilon a^2}{2U_a kT} U_d^2\right) \quad (2.1)$$

gdzie:  $A$  – współczynnik normalizacyjny,  $I$  – intensywność jonu,  $\varepsilon$  – ładunek jonu,  $U_a$  – napięcie przyspieszające w źródle jonów,  $U_d$  – napięcie odchyłające w pionie,  $a$  – współczynnik aparaturowy zależny od geometrii źródła jonów,  $T$  – temperatura,  $k$  – stała Boltzmanna.

Ze wzoru (2.1) wynika, że na tę zależność nie ma wpływu masa jonu. Oznacza to, że w stabilnych warunkach geometrycznych źródła jonów jony molekularne będą się zachowywać tak samo niezależnie od masy jonu. Właściwość tę można doskonale wykorzystać do analizy porównawczej. Za pomocą zależności  $I(i) = f(U_d)$ , nazywanej charakterystyką odchylenia z dużą dokładnością można określać, czy badany jon jest jonem molekularnym, czy nie.

Jeśli badany jon jest jonem fragmentacyjnym, to jego energia kinetyczna jest nieco większa niż energia kinetyczna jonu molekularnego. Sam proces fragmentacji jest bowiem związany z dodatkowym, w stosunku do procesu jonizacji, efektem energetycznym. Energia kinetyczna jonu fragmentarycznego ( $E_{\text{kin}}$ ) jest związana z energią fragmentu ( $E_D$ ) zależnością [53]:

$$E_{\text{kin}} = \frac{M}{M - m} E_D \quad (2.2)$$

gdzie:  $M$  – masa cząsteczkowa cząsteczki macierzystej,  $m$  – masa cząsteczkowa fragmentu.

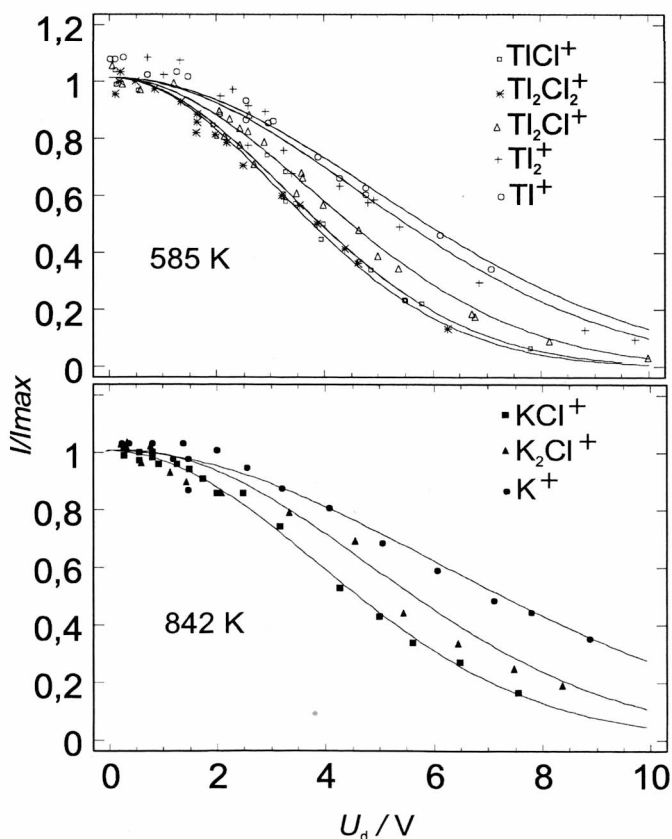
Według Semenova i wsp. [53] dla jonu fragmentacyjnego zależność intensywności od napięcia odchyłającego ma ostatecznie postać:

$$I(U_d) = B \frac{\varepsilon a^2}{m U_a} U_d^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon a^2}{2 U_a k T} \cdot \frac{M}{m} U_d^2\right) \quad (2.3)$$

Charakterystyka odchylenia dla jonu fragmentacyjnego ma większą szerokość półkową od odpowiedniej charakterystyki i o różnicy decyduje przede wszystkim wartość  $M/m$ , czyli stosunek masy cząsteczki do masy fragmentu, który z tej cząsteczki powstał. Dokładniejsze obliczenia o charakterze energetycznym są niepewne, ze względu na silną zależność takiej charakterystyki od warunków geometrycznych w źródle jonów.

Innym warunkiem poprawności wyniku jest zastosowanie wiązki jonów oraz szczelin powielacza i źródła jonów odpowiednio wąskich, aby można było bezpiecznie pominąć błąd wynikający z faktu, iż wiązka jonów nie jest monomolekularna. Zwężanie szczeliny w pionie powoduje jednak zmniejszenie czułości aparatury. Czułość spektrometru mas jest bowiem wprost proporcjonalna do wysokości tych szczelin. Na dokładność tego pomiaru wpływa także stosowana wartość napięcia przyspieszającego jony, którego wartość jest znacznie większa od wartości napięcia odchyłającego. Pomiar charakterystyki jest odpowiednio dokładny w przypadku napięcia przyspieszającego, rzędu kilkuset – do około tysiąca volt, podczas gdy normalny pomiar widma mas prowadzi się przy napięciach rzędu kilku tysięcy volt. Obniżenie tego napięcia

także znacznie zmniejsza czułość aparatury. Warunki wymagane do przeprowadzenia pomiaru takiej charakterystyki nie zawsze są wystarczająco dobrze powtarzalne. Jednak w pojedynczym pomiarze jest możliwa ocena pochodzenia jonów, to znaczy jakościowe porównanie energii kinetycznych jonów. Interpretacja polega na sporządzeniu wykresów zależności intensywności od napięcia odchylającego jony i znormalizowaniu tej zależności względem maksymalnej wartości intensywności oraz napięcia odchylającego. Kształt takiej charakterystyki odchylenia zależy także od temperatury. Na rysunku 8 przedstawiono dwie serie takich charakterystyk dla jonów pochodzących z badań sublimacji dwóch soli  $TiCl$  i  $KCl$  wykonane w różnych temperaturach [\*]. Celem eksperymentu było sprawdzenie stosowalności opisywanej metody w warunkach pomiarów za pomocą spektrometru mas MI-1305 [57] przy obniżonym napięciu przyspieszającym jony. Wcześniejsze badania nie dawały bowiem wystarczająco jednoznacznych wyników.



Rys. 8. Znormalizowane charakterystyki odchylenia dla jonów pochodzących z fazy gazowej nad  $TiCl$  oraz  $KCl$ . Napięcie przyspieszające jony wynosiło 1100 V. Charakterystyki normalizowano względem maksimum intensywności za pomocą zależności  $\ln I = a(U_d - b)^2 + c$ , gdzie  $a$  – współczynnik proporcjonalny do energii kinetycznej jonu,  $b$  – przesunięcie położenia maksimum

W parach nad stałym  $\text{TlCl}$  istnieją dwie cząsteczki gazowe,  $\text{TlCl}(g)$  oraz  $\text{Tl}_2\text{Cl}_2(g)$  dające w widmie mas par jony  $\text{Tl}_2\text{Cl}_2^+$ ,  $\text{Tl}_2\text{Cl}^+$ ,  $\text{Tl}_2^+$ ,  $\text{TlCl}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ . Przebieg charakterystyk odchylenia dla jonów  $\text{Tl}_2\text{Cl}_2^+$  oraz  $\text{TlCl}^+$  jest praktycznie identyczny. Jony te są najbardziej wrażliwe na napięcie odchyłające, co oznacza, że ich energia kinetyczna jest najmniejsza. Dla pary jonów  $\text{Tl}_2^+$  oraz  $\text{Tl}^+$  charakterystyki też są prawie identyczne, ale jony te odchylają się wyraźnie w mniejszym stopniu niż jony  $\text{Tl}_2\text{Cl}_2^+$  i  $\text{TlCl}^+$ . Potwierdza to właściwość zależności charakterystyki odchylenia od stosunku masy jonu fragmentarycznego do masy cząsteczki, z której pochodzi fragment, stosunek bowiem masy molowej jonów  $M(\text{Tl}^+)/M(\text{TlCl})$  jest taki sam jak stosunek mas  $M(\text{Tl}_2^+)/M(\text{Tl}_2\text{Cl}_2)$ . Charakterystyka odchylenia dla jonu  $\text{Tl}_2\text{Cl}^+$  przebiega pomiędzy jonami molekularnymi a fragmentami o najmniejszym stosunku masy jonu do masy cząsteczki. To w oczywisty sposób określa ten jon jako fragment pochodzący z cząsteczki dimeru.

Sekwencja charakterystyk odchylenia dla jonów w widmie mas par nad  $\text{KCl}$  jest podobna. Jednak w widmie mas par nad  $\text{KCl}$  jony  $\text{K}_2\text{Cl}_2^+$  występują w pomijalnie małych ilościach, a w warunkach pomiaru charakterystyki odchylenia ich liczba jest poniżej progu rejestracji spektrometru mas. Warto również zauważyć, że charakterystyka odchylenia jonu molekularnego  $\text{KCl}^+$  jest nieco różna od takiej charakterystyki dla jonów  $\text{Tl}_2\text{Cl}_2^+$  oraz  $\text{TlCl}^+$ . Jest to związane z udziałem w energii kinetycznej jonów pochodzącym z temperatury jonizowanej cząsteczki gazowej. Im wyższa temperatura, tym jon słabiej reaguje na napięcia odchyłające (energia kinetyczna jonu jest większa).

Wyniki tych badań dla halogenków nie były dotychczas publikowane, ale niektóre jednoznaczne wnioski jakościowe wykorzystano w interpretacji pochodzenia jonów w widmie mas pojedynczych soli podczas tworzenia modelowych rozwiązań opisanych w dalszej części pracy. Właściwości badanych halogenków określone tą metodą przeniesiono na pozostałe halogenki litowców. Ponieważ wnioski te pokrywały się z wynikami innych badań, na przykład pomiaru entalpii parowania i różnych metod rozdzielania widm mas, metodę zarzucono ze względu na techniczne trudności podczas przeprowadzania tych pomiarów. W niniejszym opracowaniu przedstawiono te wyniki jedynie jako eksperymentalne potwierdzenie niektórych tez stawianych w dalszej części pracy.

Istotnym wnioskiem dla dalszej interpretacji widm mas prostych halogenków jest ustalenie, że każda z cząsteczek gazowych (monomer i dimer) daje w widmie mas tylko własne jony, to znaczy, że pochodzenie jonu  $\text{MX}^+$  i  $\text{M}^+$  z cząsteczki dimeru można z dużym prawdopodobieństwem wykluczyć.

### 2.3. Rozdział widma mas

Podczas pomiarów widma mas w parach nad układami halogenków zdarza się taka sytuacja, że nie jest mierzony jon molekularny, który dałoby się przypisać jednoznacznie jakiejś cząsteczce gazowej. W widmie mas często obecne są zjonizowane fragmenty tej cząsteczki jako jony, których skład odpowiada fragmentom pochodzącym z różnych cząsteczek gazowych. Taka sytuacja może wystąpić (i zazwyczaj występuje) na przykład podczas badania układów soli typu  $\text{MX-MY}$ . Szczegóły powstawania widma



mas takich układów przedstawiono na rysunku 4. Zazwyczaj intensywności jonów molekularnych pochodzących z obydwu dimerów i dimeru mieszanego,  $M_2X_2^+$ ,  $M_2Y_2^+$  i  $M_2XY^+$  są bardzo małe lub wręcz niemierzalne, natomiast intensywności fragmentów  $M_2X^+$  i  $M_2Y^+$  są wystarczająco duże do dalszej interpretacji.

Opisane w dalszej części pracy techniki rozdzielania widma mas często umożliwiają określenie współczynnika mas wiążącego fragmenty pochodzące z cząsteczki mieszanej  $M_2XY(g)$ , co dowodzi istnienia tej cząsteczki, mimo iż obserwowane są tylko jony fragmentacyjne pochodzące z tej cząsteczki przemieszane z jonami fragmentacyjnymi pochodzącymi z innych cząsteczek gazowych.

### 3. Ilościowa interpretacja widm mas nieorganicznych cząsteczek gazowych

Przypisanie ilościowe intensywności jonów do określonej cząsteczki ma zasadnicze znaczenie do obliczeń termodynamicznych, co jasno wynika z zależności (1.1) oraz (1.4). Jakościowe ustalenie pochodzenia jonów ułatwia stawianie hipotez i budowanie modelu widma mas, który opisuje to widmo ilościowo. W niniejszym rozdziale opisano kolejne, głównie autorskie, metody interpretacji ilościowej widm mas uporządkowane w taki sposób, aby widoczny był rozwój tych metod.

Równocześnie autor pragnie podkreślić, że te techniki interpretacyjne powstawały z potrzeby dokładnej interpretacji coraz bardziej złożonych wyników badań. Pierwsza i najstarsza z technik interpretacyjnych powstała podczas analizy widma mas niektórych soli kwasu nadrenowego.

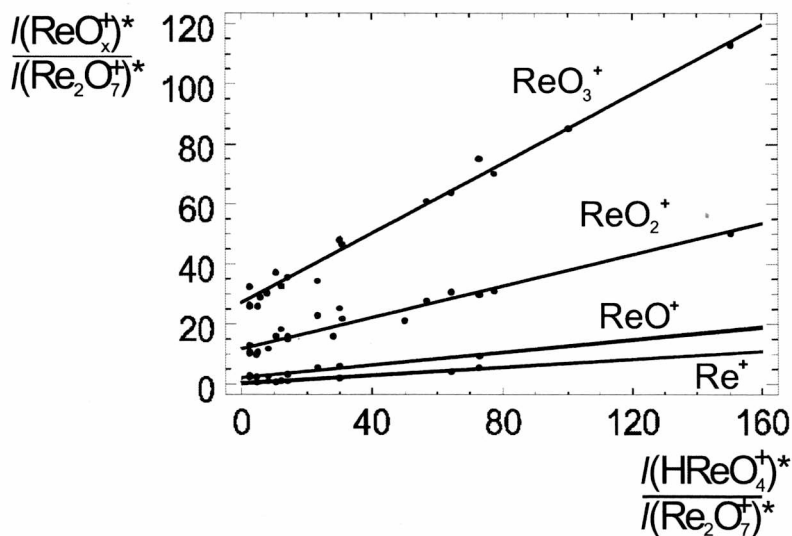
#### 3.1. Metoda ekstrapolacji (regresja liniowa)

Ta autorska metoda rozdzielania widm mas powstała podczas analizy zmienności widma mas pochodzącego z par nad różnymi nadrenianami kadmu i rtęci. Szczególnym problemem wówczas była obecność nieznacznych zanieczyszczeń preparatów resztkami bardziej lotnego kwasu nadrenowego, który był śladową, ale bardzo lotną, pozostałością po sporządzaniu preparatu. Część jonów pochodząca z fragmentacji, a mianowicie jony  $\text{Re}^+$ ,  $\text{ReO}^+$ ,  $\text{ReO}_2^+$  oraz  $\text{ReO}_3^+$  pochodziła z całą pewnością z dwóch źródeł, a mianowicie z  $\text{HReO}_4(\text{g})$  oraz  $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{g})$ . Wobec istnienia w widmie mas jonów molekularnych  $\text{HReO}_4^+$  i  $\text{Re}_2\text{O}_7^+$  autor przeanalizował różne zależności między mierzonymi intensywnościami tych jonów. Okazało się, że bardzo przydatna i spektakularna okazała się zależność między jonami po znormalizowaniu ich względem jakiegoś jonu pochodzącego wyłącznie z jednego źródła. Sporządzono zależność [61]:

$$\frac{I(\text{ReO}_x)^*}{I(\text{Re}_2\text{O}_7)^*} = f \left[ \frac{I(\text{HReO}_4^+)^*}{I(\text{Re}_2\text{O}_7^+)^*} \right] \quad (3.1)$$

gdzie \* oznacza wartość mierzoną, która okazała się linią prostą niezależną od czułości spektrometru mas i posłużyła do ekstrapolacji linii do hipotetycznych warunków, gdy

nie ma kwasu nadrenowego w preparacie, czyli  $I(\text{HReO}_4^+)^*$  równego zero. W tych hipotetycznych dla badanych preparatów warunkach ekstrapolowana wartość jest wprost współczynnikiem widmowym określającym zawartość odpowiedniego jonu  $\text{ReO}_x^+$  ( $x = 0-3$ ) w widmie mas  $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{g})$ . Wprowadzenie oznaczenia \* wynika z tego, że w dalszej części pracy istotne będzie wyraźne odróżnienie wielkości mierzonych od obliczanych. Około roku po opublikowaniu tych wyników rozdzielania widma mas [61] ukazała się drukiem praca Schäfera i Wagnera [54], w której także zastosowano tę samą metodę.



Rys. 9. Rozdzielenie metodą ekstrapolacji [\*] widma mas jonów  $\text{ReO}_x^+$  ( $x = 0-3$ ) pochodzących jednocześnie z  $\text{HReO}_4(\text{g})$  oraz  $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{g})$ . Wartości stosunku intensywności są ekstrapolowane do  $I(\text{HReO}_4^+)^* = 0$ , gdzie na osi  $I(\text{ReO}_x^+)^* / I(\text{Re}_2\text{O}_7^+)^*$  odpowiadają odpowiednim współczynnikom widma mas jonów pochodzących z  $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{g})$ . Indeks \* oznacza wartość mierzoną

Rozwiązanie teoretyczne zawierające istotne elementy metody przedstawione jest na przykładzie hipotetycznego układu z łatwym do określenia pochodzeniem jonów. W widmie mas par nad układami dwuskładnikowymi może być mierzona intensywność jonu fragmentacyjnego, która może pochodzić z kilku cząsteczek gazowych [57]. W hipotetycznym układzie jednowartościowych halogenków ze wspólnym kationem  $\text{MX}-\text{MY}$  mogą to być cząsteczki  $\text{MX}(\text{g})$  oraz  $\text{MY}(\text{g})$ , wtedy mierzona intensywność jonu  $\text{M}^+$  jest sumą odpowiednich intensywności fragmentów pochodzących z obydwu cząsteczek macierzystych:

$$I(\text{M}^+)^* = I(\text{M}^+, \text{MX}) + I(\text{M}^+, \text{MY}) \quad (3.2)$$

$I(\text{M}^+, \text{MX})$  – część intensywności jonu  $\text{M}^+$  przypisana cząsteczce  $\text{MX}(\text{g})$  i analogicznie  $I(\text{M}^+, \text{MY})$  – część tego jonu przypisana gazowej cząsteczce  $\text{MY}(\text{g})$ .

W opisywanym przykładzie układu halogenków obserwowane są także jony  $\text{MX}^+$  i  $\text{MY}^+$  pochodzące z jonizacji odpowiednich cząsteczek gazowych  $\text{MX}(\text{g})$  i  $\text{MY}(\text{g})$ . Dla każdego ze składników fazy gazowej można zdefiniować odpowiednie współczynniki widma mas:

$$a_1 = \frac{I(\text{M}^+, \text{MX})}{I(\text{MX}^+, \text{MX})} \quad (3.3)$$

$$a_2 = \frac{I(\text{M}^+, \text{MY})}{I(\text{MY}^+, \text{MY})} \quad (3.4)$$

Przez podobieństwo do analizy zależności intensywności jonów od napięcia odchylającego (rys. 8) można bezpiecznie przyjąć, że jony  $\text{MX}^+$  i  $\text{MY}^+$  są jonami molekularnymi, to znaczy, że pochodzą tylko z jednego źródła.

Mierzona intensywność tych jonów definiuje punkt odniesienia w zależnościach (3.3) i (3.4):

$$I(\text{MX}^+, \text{MX}) = I(\text{MX}^+)^* \quad (3.5)$$

$$I(\text{MY}^+, \text{MY}) = I(\text{MY}^+)^* \quad (3.6)$$

równanie (3.2) przybiera postać:

$$I(\text{M}^+)^* = a_1 I(\text{MX}^+)^* + a_2 I(\text{MY}^+)^* \quad (3.7)$$

Jony pochodzące wyłącznie z jednej cząsteczki (tutaj  $\text{MX}^+$  i  $\text{MY}^+$ ) w dalszej części pracy nazywane są jonami odniesienia. Spektakularna, łatwa do graficznego przedstawienia forma równania (3.7) otrzymana przez podzielenie obydwu stron tego równania przez jedną z mierzonych intensywności przypisanych wyłącznie do jednej z cząsteczek gazowych, na przykład  $I(\text{MX}^+)^*$ :

$$\frac{I(\text{M}^+)^*}{I(\text{MX}^+)^*} = a_1 + a_2 \frac{I(\text{MY}^+)^*}{I(\text{MX}^+)^*} \quad (3.8)$$

jest równaniem linii prostej. Równanie (3.8) jest modelowym przedstawieniem ogólnego zapisu metody według równania (3.1). Ekstrapolowana wartość to wyraz wolny równania (3.8).

Takie modelowe rozwiązanie ma jednak pewną wadę, która powoduje, że wynik obliczenia nie jest jednoznaczny. Obliczenie współczynników regresji liniowej według równania wyprowadzonego przez podzielenie obydwu stron równania (3.2) przez drugą z mierzonych intensywności, czyli  $I(\text{MY}^+)^*$ :

$$\frac{I(\text{M}^+)^*}{I(\text{MY}^+)^*} = a_1 \frac{I(\text{MX}^+)^*}{I(\text{MY}^+)^*} + a_2 \quad (3.9)$$

daje w wyniku wartości współczynników widma mas inne niż otrzymane w wyniku rozwiązania równania (3.8). Przyczyna tego faktu leży we właściwościach samej metody najmniejszych kwadratów – efekt ten jest skutkiem tak zwanych nożyc regresji oraz faktu, że zmienne, których korelację określamy, czyli zmienna niezależna w równaniu modelowym (3.8)  $I(\text{MY}^+)^*/I(\text{MX}^+)^*$  oraz zmienna zależna  $I(\text{M}^+)^*/I(\text{MX}^+)^*$  są dodatkowo skorelowane poprzez wspólną zmienną  $I(\text{MX}^+)^*$  [1]. Analogicznie ma się sytuacja z równaniem (3.9). Stosowny przykład pochodzący z badania układu NaBr–NaI [42] i interpretację tych samych wyników pomiarowych za pomocą zależności kolejno (3.8), (3.9) i (3.7) przedstawiono w tabeli 1. Do oceny wyników zastosowano tu oprócz wartości odchylenia standardowego funkcję testową  $F$  określoną jako stosunek wartości obliczanego współczynnika do jego odchylenia standardowego (im większa wartość tej funkcji, tym wynik jest dokładniejszy). Dane w tabeli 1 wyraźnie wskazują na znaczne poprawienie dokładności współczynnika  $a_2$  w przypadku obliczenia jej z równania w postaci (3.7), czyli zastosowania postaci równania z rozdzielonymi zmiennymi pomiarowymi i bez wyrazu wolnego. Równocześnie ze zwiększeniem dokładności obliczenia współczynnika  $a_2$  widać nieznaczne zmniejszenie dokładności obliczenia współczynnika  $a_1$ .

Tabela 1. Porównanie wartości współczynników widma mas obliczonych dla układu MX–MY (M = Na, X = Br, Y = I) [42] za pomocą równań (3.7), (3.8) i (3.9) [\*]

Równanie	$a_1$	$\Delta a_1$	$F(a_1)$	$a_2$	$\Delta a_2$	$F(a_2)$
(3.8)	0,1810	0,0011	168,7	0,4599	0,0512	8,988
(3.9)	0,1747	0,0022	78,73	0,6110	0,0334	18,31
(3.7)	0,1825	0,0018	101,5	0,5499	0,0182	30,19

### 3.2. Zastosowanie regresji wielokrotnej do rozdzielania widma mas

Skuteczniejszym modelem od regresji liniowej jest zastosowanie metody regresji wielokrotnej zgodnie z równaniem (3.7). Wynik nie jest tak spektakularny, ale w modelu każda mierzona wielkość jest przypisana do własnego współczynnika regresji (czyli brak jest wyrazu wolnego w równaniu regresji) [58], otrzymana wartość współczynnika widma mas jonów mieści się między wartościami otrzymanymi z równań (3.8) i (3.9), a określone odchylenie standardowe współczynników widma mas odpowiada dokładniej mierzonej intensywności mierzonego jonu odniesienia.

### 3.2.1. Podstawowe zależności

Bardzo wygodne do wszechstronnego sprawdzania modeli matematycznych, stosowanych do przypisywania udziałów jonów w widmie mas do określonych cząsteczek gazowych (nazywane dalej rozdzielaniem widma mas), okazały się wyniki badania halogenków kadmu i układów między halogenkami kadmu [21, 59, 60]. Zbadane zostały widma mas par nad skondensowanymi halogenkami  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{CdI}_2$  oraz układami  $\text{CdCl}_2\text{--CdBr}_2$  i  $\text{CdBr}_2\text{--CdI}_2$ . Faza gazowa nad tymi związkami zawiera praktycznie wyłącznie cząsteczki monomeryczne, które w spektrometrze mas są obserwowane jako widmo złożone z jonów fragmentarycznych  $\text{Cd}^+$ ,  $\text{CdX}^+$ , oraz jonu molekularnego  $\text{CdX}_2^+$ . Widmo mas cząsteczek  $\text{CdX}_2$  można łatwo określić z bezpośredniego pomiaru widma mas par nad czystym halogenkiem kadmu. W układzie halogenków  $\text{CdX}_2\text{--CdY}_2$  widmo mas komplikuje się, ponieważ w fazie gazowej obok odpowiednich cząsteczek monomerów pojawia się cząsteczka mieszana  $\text{CdXY}(g)$ , w której widmie mas obserwuje się jony fragmentaryczne takie same jak w czystych składnikach układu. Pochodzenie jonów w widmie mas układu  $\text{CdCl}_2\text{--CdBr}_2$  przedstawia się następująco:

$$I(\text{CdCl}_2^+)^* = I(\text{CdCl}_2^+, \text{CdCl}_2) \quad (3.10)$$

$$I(\text{CdBr}_2^+)^* = I(\text{CdBr}_2^+, \text{CdBr}_2) \quad (3.11)$$

$$I(\text{CdClBr}^+)^* = I(\text{CdClBr}^+, \text{CdClBr}) \quad (3.12)$$

$$I(\text{CdCl}^+)^* = I(\text{CdCl}^+, \text{CdCl}_2) + I(\text{CdCl}^+, \text{CdClBr}) \quad (3.13)$$

$$I(\text{CdBr}^+)^* = I(\text{CdBr}^+, \text{CdBr}_2) + I(\text{CdBr}^+, \text{CdClBr}) \quad (3.14)$$

$$I(\text{Cd}^+)^* = I(\text{Cd}^+, \text{CdCl}_2) + I(\text{Cd}^+, \text{CdBr}_2) + I(\text{Cd}^+, \text{CdClBr}) \quad (3.15)$$

Jony molekularne (3.10), (3.11), (3.12) pochodzą z jednego źródła i ich intensywności mogą być wartościami odniesienia do interpretacji pochodzenia pozostałych jonów pochodzących z dwóch (3.13) i (3.14) lub trzech (3.15) źródeł. Współczynniki widma mas obydwu układów halogenków kadmu można zdefiniować następująco:

$$a_1 = \frac{I(\text{CdCl}^+, \text{CdCl}_2)}{I(\text{CdCl}_2^+)^*} \quad (3.16)$$

$$a_2 = \frac{I(\text{CdBr}^+, \text{CdBr}_2)}{I(\text{CdBr}_2^+)^*} \quad (3.17)$$

$$a_3 = \frac{I(\text{CdI}^+, \text{CdI}_2)}{I(\text{CdI}_2^+)^*} \quad (3.18)$$

$$b_1 = \frac{I(\text{CdCl}^+, \text{CdClBr})}{I(\text{CdClBr}^+)^*} \quad (3.19)$$

$$b_2 = \frac{I(\text{CdBr}^+, \text{CdClBr})}{I(\text{CdClBr}^+)^*} \quad (3.20)$$

$$b_3 = \frac{I(\text{CdBr}^+, \text{CdBrI})}{I(\text{CdBrI}^+)^*} \quad (3.21)$$

$$b_4 = \frac{I(\text{CdI}^+, \text{CdBrI})}{I(\text{CdBrI}^+)^*} \quad (3.22)$$

$$c_1 = \frac{I(\text{Cd}^+, \text{CdCl}_2)}{I(\text{CdCl}_2^+)^*} \quad (3.23)$$

$$c_2 = \frac{I(\text{Cd}^+, \text{CdBr}_2)}{I(\text{CdBr}_2^+)^*} \quad (3.24)$$

$$c_3 = \frac{I(\text{Cd}^+, \text{CdI}_2)}{I(\text{CdBr}_2^+)^*} \quad (3.25)$$

$$c_4 = \frac{I(\text{Cd}^+, \text{CdClBr})}{I(\text{CdClBr}^+)^*} \quad (3.26)$$

$$c_5 = \frac{I(\text{Cd}^+, \text{CdBrI})}{I(\text{CdBrI}^+)^*} \quad (3.27)$$

Współczynniki widma mas  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  oraz  $c_3$  można określić bezpośrednio w parach nad czystymi halogenkami kadmu, w których jony fragmentaryczne pochodzą tak jak jony molekularne, wyłącznie z takiej samej, odpowiednio, cząsteczki gazowej. W parach nad halogenkami kadmu oraz nad układami między nimi obecna jest dodatkowo cząsteczka mieszana,  $\text{CdClBr}(g)$  powstała w wyniku gazowej reakcji:



której fragmentacja powoduje powstanie takich samych jonów jak fragmentacja czystych gazowych substratów reakcji. Stosowne równania do obliczeń współczynników widma mas metoda regresji liniowej wielokrotnej równania wyglądają następująco:

$$I(\text{CdCl}^+)^* = a_1 I(\text{CdCl}_2^+)^* + b_1 I(\text{CdClBr}^+)^* \quad (3.29)$$

$$I(\text{CdBr}^+)^* = a_2 I(\text{CdBr}_2^+)^* + b_2 I(\text{CdClBr}^+)^* \quad (3.30)$$

$$I(\text{Cd}^+)^* = c_1 I(\text{CdCl}_2^+)^* + c_2 I(\text{CdBr}_2^+)^* + c_4 I(\text{CdClBr}^+)^* \quad (3.31)$$

Do oceny poprawności wnioskowania o obliczanych wartościach współczynników widma mas gazowych cząsteczek mieszanych można także obliczać ich wartości z zależności, w których występują wszystkie możliwe rodzaje współczynników równocześnie. Wtedy do równań regresji wstawia się więcej danych (liczebność serii zwiększa się), co znacznie zwiększa zaufanie do wyniku.

Do podanych zależności można dołączyć następne, wynikające z analogicznej interpretacji widma mas par nad układem  $\text{CdBr}_2\text{--CdI}_2$ :

$$I(\text{CdBr}^+)^* = a_2 I(\text{CdBr}_2^+)^* + b_3 I(\text{CdBrI}^+)^* \quad (3.32)$$

$$I(\text{CdI}^+)^* = a_3 I(\text{CdI}_2^+)^* + b_4 I(\text{CdBrI}^+)^* \quad (3.33)$$

$$I(\text{Cd}^+)^* = c_2 I(\text{CdBr}_2^+)^* + c_3 I(\text{CdI}_2^+)^* + c_5 I(\text{CdBrI}^+)^* \quad (3.34)$$

Jony  $\text{CdBr}^+$  i  $\text{Cd}^+$  są jonami mierzonymi w obydwu układach i zaproponowane wspólne wzory obliczenia przedstawiają się następująco:

$$I(\text{CdBr}^+)^* = a_2 I(\text{CdBr}_2^+)^* + b_2 I(\text{CdClBr}^+)^* + b_3 I(\text{CdBrI}^+)^* \quad (3.35a)$$

$$I(\text{Cd}^+)^* = c_1 I(\text{CdCl}_2^+)^* + c_2 I(\text{CdBr}_2^+)^* + c_3 I(\text{CdI}_2^+)^* + c_4 I(\text{CdClBr}^+)^* + c_5 I(\text{CdBrI}^+)^* \quad (3.35b)$$

Do obliczenia wprowadza się dane z obydwu układów równocześnie w miejscu brakujących intensywności (z drugiego układu, który danej cząsteczki nie zawiera) wstawiając wartość zero. Konsekwencją takiego obliczenia jest istotna poprawa dokładności otrzymanych współczynników widm mas obliczanych ze wszystkich dostępnych danych.

### 3.2.2. Hipotetyczny układ $\text{MX}_2\text{--MY}_2$

Przydatność opisanej metody autor zweryfikował, wykonując obliczenia dla hipotetycznego układu identycznego strukturalnie z badanymi układami halogenków kadmu,  $\text{MX}_2\text{--MY}_2$ . Wygoda takiego sposobu postępowania polega na tym, że zakładając jakieś wielkości termodynamiczne oraz współczynniki widma mas, zbliżone do rzeczywistych, można w kontrolowany sposób sprawdzić działanie metody interpretacyjnej.



W opisanym przypadku [21] autor zasymulował układ zbliżony wartościami do odpowiedniego układu między halogenkami kadmu.

Tabela 2. Symulacja danych, „mierzone” widmo mas dla hipotetycznego układu  $MX_2$ – $MY_2$ . Intensywność wyrażono w jednostkach umownych, a  $x$  jest ułamkiem molowym  $MY_2$  [21]

$x$	$I(MX_2^+)^*$	$I(MY_2^+)^*$	$I(MXY^+)^*$	$I(MX^+)^*$	$I(MY^+)^*$	$I(M^+)^*$
0,06	212	63200	8310	1220	12700	8280
0,12	539	74200	13500	1880	16200	11400
0,18	728	51900	12800	1760	10600	7960
0,24	1150	52300	15400	2390	11200	9730
0,30	1220	41200	16100	2350	10000	7290
0,36	1650	37200	17500	2850	9250	7030
0,42	1390	22400	12100	2220	5900	4470
0,48	2100	22300	14100	2620	6080	5000
0,54	2630	17900	14600	2890	4840	4560
0,60	3760	15400	15500	3310	4800	4790
0,66	3570	10600	13400	3060	3030	3570
0,72	6390	8560	15600	3760	3050	3770
0,78	6430	5470	11300	3140	2380	3400
0,84	3950	2490	7420	2350	1300	2520
0,90	7500	1770	7240	3090	683	2540

Wprowadzony poziom szumów nie przekraczał 10% wartości obliczonej wartości idealnej, a następnie otrzymane wyniki zaokrąglone zostały do trzech cyfr znaczących. Ponadto autor wprowadził symulację różnych czułości spektrometru mas przez przemnożenie wszystkich intensywności dla danego składu stopu (co odpowiada symulacji wyników pojedynczego pomiaru) przez losowy współczynnik z zakresu 0,8–1,2. Przyjęte zostały hipotetyczne dane termodynamiczne układu (stała równowagi reakcji tworzenia cząsteczki mieszanej oraz funkcje mieszania) oraz odpowiednie współczynniki widmowe. W tabeli 2 podane są wartości intensywności wygenerowane jako sumy udziałów obliczone z założonych danych modelu układu. Tabela 3 zawiera współczynniki widma mas obliczone dla hipotetycznego układu i porównanie ich z danymi początkowymi symulacji, jako danymi kontrolnymi. Dla równań regresji (3.32), (3.33), (3.34) otrzymane wyniki bardzo dobrze zgadzają się z wartościami przyjętymi do sy-

mulacji. Jednakże, im wartości współczynników mas są otrzymywane z bardziej niekompletnych danych, tym ich dokładność się zmniejsza.

Tabela 3. Współczynniki widma mas dla hipotetycznego układu  $MX_2$ – $MY_2$  otrzymane z różnych zależności metodą regresji wielokrotnej. Pierwszy wiersz danych cyfrowych zawiera dane „idealne” użyte do budowy modelu układu

$a_1$	$a_2$	$b_1$	$b_2$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$b_2/b_1$	Równanie
0,25	0,20	0,15	0,10	0,18	0,12	0,14	1,5	
0,27 ±0,01		0,138 ±0,004						(3.28)
	0,191 ±0,004		0,11 ± 0,01					(3.29)
				0,17 ±0,01	0,12 ±0,01	0,13 ±0,02		(3.30)
0,36 ±0,05	0,18 <sup>a</sup>						0,9 ±0,02	(3.35)
0,27 <sup>a</sup>	0,19 ± 0,01						1,3 <sup>a</sup>	(3.36)

<sup>a</sup> Wartości otrzymane przez kombinację obliczonych współczynników regresji dla odpowiedniego równania.

### 3.2.3. Zastosowanie regresji dla widm mas zawierających niewystarczającą liczbę jonów odniesienia

Podczas badania widm mas par nad układami związków nieorganicznych może zdarzyć się taka sytuacja, że nie są obserwowane wszystkie jony niezbędne do pełnej interpretacji pochodzenia jonów. To znaczy, brakuje jonów pochodzących wyłącznie z jednej cząsteczki gazowej. W takim przypadku do rozwiązania odpowiednich równań brakuje odpowiednich zmiennych odniesienia. Taką sytuację autor zasymulował za pomocą opisanych danych, przyjmując do interpretacji, że niektóre jony nie są mierzone. To pozwoliło zweryfikować wyniki interpretacji przez porównanie współczynników widma mas otrzymanych z pełnych i niepełnych danych. Załóżmy, że w widmie mas nie jest obserwowany molekularny jon  $CdClBr^+$ , a można spodziewać się istnienia cząsteczki  $CdClBr(g)$ . Czyli w widmie mas nie jest obserwowany (lub jest go za mało, aby nadawał się do obliczeń ilościowych) jon molekularny, natomiast istnieją jony fragmentaryczne nakładające się z odpowiednimi jonami pochodzącymi z cząsteczek  $CdCl_2(g)$  i  $CdBr_2(g)$ .

Z zależności (3.28), (3.29) oraz definicji (3.19) i (3.20) można dla układu  $CdCl_2$ – $CdBr_2$  wyprowadzić równanie:

$$I(CdCl^+)^* = a_1 I(CdCl_2^+)^* + \frac{b_1}{b_2} I(CdBr^+)^* - \frac{a_2 b_1}{b_2} I(CdBr_2^+)^* \quad (3.36)$$

Rozwiązanie tej zależności ze względu na  $I(\text{CdBr}^+)^*$  daje w rezultacie równanie:

$$I(\text{CdBr}^+)^* = a_2 I(\text{CdBr}_2^+)^* + \frac{b_2}{b_1} I(\text{CdCl}^+)^* - \frac{a_1 b_2}{b_1} I(\text{CdCl}_2^+)^* \quad (3.37)$$

i analogicznie z zależności (3.31), (3.32), (3.21) i (3.22) dla układu  $\text{CdBr}_2\text{-CdI}_2$

$$I(\text{CdBr}^+)^* = a_2 I(\text{CdBr}_2^+)^* + \frac{b_3}{b_4} I(\text{CdI}^+)^* - \frac{a_3 b_3}{b_4} I(\text{CdI}_2^+)^* \quad (3.38)$$

Tabela 4. Współczynniki widma mas układów  $\text{CdCl}_2\text{-CdBr}_2$  i  $\text{CdBr}_2\text{-CdI}_2$ . Jako dane kontrolne przyjęto widma mas zmierzone podczas badania czystych składników układu, a jako wzorcowe współczynniki widma mas cząsteczek mieszanych przyjęto otrzymane z zależności (3.29), (3.30) i (3.31) podczas badania odpowiednich układów dwuskładnikowych [26, 58, 59] (pierwszy wiersz danych)

$a_1$	$a_2$	$a_3$	$b_2$	$b_2$	$b_1/b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_3/b_4$	Równanie
0,221 ±0,004	0,20 ±0,05	0,07 ±0,04	0,18 ±0,04	0,05 ±0,043	3,6 <sup>a</sup>	0,13 ±0,03	0,34 ±0,13	0,38 <sup>a</sup>	
0,18 ±0,07			0,18 ±0,02						(3.29)
	0,20 ±0,01			0,04 ±0,01					(3.30)
	0,59 ±0,13					0,11 ±0,01			(3.32)
		0,09 ±0,01					0,31 ±0,03		(3.33)
0,49 ±0,00	0,17 <sup>b</sup>				1,0 ±0,5				(3.36)
0,19 <sup>b</sup>	0,20 ±0,01				4,5 <sup>b</sup>				(3.37)
	0,82 ±0,13	0,08 <sup>b</sup>						0,28 ±0,06	(3.38)
	0,62 <sup>b</sup>	0,09 ±0,01						0,37 <sup>b</sup>	(3.39)
	0,21 ±0,01			0,03 ±0,03		0,140 ±0,003			(3.35)
0,03 <sup>b</sup>	0,21 ±0,01	0,09 <sup>b</sup>			6,8 <sup>b</sup>			0,52 ±0,02	(3.37) (3.38) <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Obliczone z odpowiednich współczynników  $b_i$ .

<sup>b</sup> Wartości otrzymane przez kombinację obliczonych współczynników regresji.

<sup>c</sup> Obliczane z obydwu zależności równocześnie.

oraz

$$I(\text{CdI}^+)^* = a_3 I(\text{CdI}_2^+)^* + \frac{b_4}{b_3} I(\text{CdBr}^+)^* - \frac{a_2 b_4}{b_3} I(\text{CdBr}_2^+)^* \quad (3.39)$$

gdzie stosunek  $b_1/b_2$  lub odpowiednio  $b_3/b_4$  – współczynnik widma mas określający zależność między jonami fragmentarycznymi  $\text{CdCl}^+$  i  $\text{CdBr}^+$  lub odpowiednio  $\text{CdBr}^+$  i  $\text{CdI}^+$  pochodzącymi z cząsteczki mieszanej  $\text{CdClBr}(g)$  lub odpowiednio  $\text{CdBrI}(g)$ .

Jak widać, z zależności (3.36)–(3.39) obecność jonu pochodzącego wyłącznie z cząsteczki mieszanej nie jest niezbędna do wykazania jej istnienia i obliczenia innych współczynników widma mas, w których nie występuje intensywność jonu pochodzącego wyłącznie z tej cząsteczki. Do tego wystarczy otrzymanie statystycznie poprawnej dodatniej wartości stosunku współczynników widmowych  $b_1/b_2$  dla układu  $\text{CdCl}_2\text{--CdBr}_2$  lub  $b_3/b_4$  dla układu  $\text{CdBr}_2\text{--CdI}_2$ . Odpowiednie wyniki obliczeń symulowanego widma mas przedstawiono w tabeli 3, a w tabeli 4 rzeczywiste dane otrzymane podczas badania układów  $\text{CdCl}_2\text{--CdBr}_2$  i  $\text{CdBr}_2\text{--CdI}_2$  [21, 59, 60]. Wobec zmniejszonej liczby danych (założony brak istnienia jednego z jonów) dokładność takiego obliczenia jest niekiedy wyraźnie mniejsza, niemniej jednak wystarczająca do wyciągnięcia wniosków o charakterze ilościowym. Podany przypadek potwierdza więc możliwość i skuteczność interpretacji podanej w niniejszym rozdziale.

W przypadku układów rzeczywistych, jako dane kontrolne w tabeli 4, przedstawione są dane otrzymane podczas badania czystych składników układu. Wówczas odpowiednie współczynniki widm mas są wartościami bezpośrednio obliczonymi ze zmierzonego widma mas. Natomiast jako wzorcowe współczynniki widm mas związków mieszanych przyjęto dane otrzymane metodą regresji z równań (3.29), (3.30) i (3.31), które uznano za najdokładniejsze.

### 3.3. Metoda iteracyjna (samouzgodnienia)

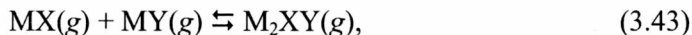
Metoda iteracyjna łączy elementy termodynamiki roztworów z właściwościami widma mas [26]. Dla układu soli (halogenków litowców)  $\text{MX--MY}$  z zależności (1.1), definicji aktywności termodynamicznej (1.4) oraz z definicji cząstkowych entalpii swobodnych mieszania dla układu dwuskładnikowego można wyprowadzić:

$$\mu(i)^{\text{MIX}} = RT \ln a(i) = \mu(i)^{\text{ID}} + \mu(i)^{\text{E}} = RT \ln x(i) + RT \ln \gamma(i) \quad (3.40)$$

gdzie:  $a(i)$  – aktywność termodynamiczna,  $x(i)$  – ułamek molowy,  $\gamma(i)$  – współczynnik aktywności, indeksy ID, MIX i E oznaczają odpowiednio funkcję idealną, funkcję mieszania i funkcję nadmiarową.

Ze stałych równowag reakcji tworzenia dimerów i dimeru mieszanego z cząsteczek monomeru:





oraz:

$$I(M_2X^+, M_2X_2) = a(MX) I(MX^+, MX)^* \frac{I(M_2X^+, M_2X_2)^o}{I(MX^+, MX)^o} \quad (3.44)$$

$$I(M_2Y^+, M_2Y_2) = a(MY) I(MY^+, MY)^* \frac{I(M_2Y^+, M_2Y_2)^o}{I(MY^+, MY)^o} \quad (3.45)$$

gdzie indeks <sup>o</sup> oznacza wartości intensywności mierzone w parach nad czystym składnikiem układu.

Należy zauważyć, że o ile wartości intensywności są zależne od stałej czułości aparatury (1.1), o tyle stosunki intensywności już nie są tej stałej zależne, co pozwala na zastosowanie ich jako wartości odniesienia podczas określania aktywności termodynamicznych (po odpowiednim przekształceniu wzorów) lub rozdzielania widma mas.

Pochodzenie jonów z gazowych cząsteczek dimeru jest określone następująco:

$$I(M_2X^+)^* = I(M_2X^+, M_2X_2) + I(M_2X^+, M_2XY) \quad (3.46)$$

$$I(M_2Y^+)^* = I(M_2Y^+, M_2Y_2) + I(M_2Y^+, M_2XY) \quad (3.47)$$

Dla cząsteczki  $M_2XY(g)$  istnieje współczynnik widma mas:

$$c = \frac{I(M_2X^+, M_2XY)}{I(M_2Y^+, M_2XY)} \quad (3.48)$$

Ważne jest to, że dla jakościowego wykazania obecności w fazie gazowej cząsteczki  $M_2XY(g)$  nie jest konieczne obserwowanie stosownego jonu molekularnego. Wystarczy stabilnie określona dodatnia wartość współczynnika widma mas  $c$ .

Dla faz skondensowanych, istniejących w ciągłym zakresie składów, parcjalny nadmiarowy potencjał termodynamiczny składnika układu można opisać funkcją modelową:

$$\mu(i)^E = f[\beta(j), x(i)] \quad (3.49)$$

gdzie:  $f[\beta(j), x(i)]$  – postać analityczna wybranego modelu opisującego nadmiarową energię swobodną fazy istniejącej w ciągłym zakresie składów,  $\beta(j)$  – seria współczynników liczbowych wynikająca z zastosowanego modelu opisującego zależność cząstkowych entalpii swobodnych mieszania od ułamka molowego  $x(i)$ .

Kombinacja równań (3.40), (3.44)–(3.49) tworzy system powiązań rozwiązywalny ze względu na współczynnik widma mas  $c$  lub ze względu na stałą reakcji (3.42). Pojedyncza iteracja obliczenia przedstawia się następująco:

- Przyjęcie wartości współczynników  $\{\beta(j) + \Delta\beta(j)\}$ .
- Obliczenie serii wartości  $\mu(i)^E$ ,  $\gamma(i)$  i  $a(i)$ .
- Obliczenie serii wartości  $I(M_2X^+, M_2X_2)$  oraz  $I(M_2Y^+, M_2Y_2)$  z równań (3.44) i (3.45).
- Obliczenie serii wartości  $I(M_2X^+, M_2XY)$  oraz  $I(M_2Y^+, M_2XY)$  z równań (3.46) i (3.47).
- Obliczenie serii wartości  $c$  z równania (3.48) oraz jej odchylenia standardowego.
- Sprawdzenie, czy odchylenie standardowe jest mniejsze niż w poprzedniej iteracji i stosowna korekta wartości  $\Delta\beta(j)$ . Sprawdzenie współczynnika konwergencji (czy dokładność obliczenia jest wystarczająca).

Kryterium zakończenia iteracji jest osiągnięcie minimum wartości średniego odchylenia standardowego współczynnika widma mas, a dodatkowym wynikiem jest możliwość obliczenia wartości stałej równowagi reakcji (3.42). Jeżeli liczność serii (liczba pomiarów widma mas) nie jest odpowiednio duża, osiągnięcie tego kryterium może być trudne ze względu na możliwość pojawienia się chaotycznych oscylacji w pobliżu tego minimum. Metoda wymaga istnienia stanu równowagi wewnątrz komórki efuzyjnej, co zawęży jej zakres stosowalności wobec opisanych metod. Ponadto wskazane jest, aby zakres zmiany składów fazy skondensowanej był jak największy. Prezentowana metoda interpretacji widm mas została nazwana EMSC (*Excess function and Mass spectrum coefficient Simultaneous Calculation*). Metodę tę zastosowano do reinterpretacji wartości współczynników widma mas par nad układem TICl+TIBr. Otrzymano bardzo dobrą zgodność wartości współczynnika widma mas  $c$  z równania (3.48) otrzymanego metodą EMSC z wartością otrzymaną przez bezpośrednie obliczenie zmierzonych widm mas. Wartości te wynoszą odpowiednio  $(1,96 \pm 0,33)$  dla metody EMSC i  $(2,00 \pm 0,36)$  dla obliczenia bezpośredniego i nie różnią się istotnie. Ważnym skutkiem zastosowania tej metody interpretacji jest możliwość udowodnienia istnienia cząsteczki  $M_2XY(g)$  w sytuacji, gdy nie jest mierzony molekularny jon pochodzący z tej cząsteczki [44, 26, 45].

### 3.4. Metoda izotermicznego odparowania

Technika izotermicznego odparowania układów [55] związków polega na wykorzystaniu faktu, że składniki układu różnią się lotnością. Warunki odparowywania dobiera się tak, aby nie następowało zaburzenie stanu równowagi termodynamicznej podczas odparowywania substancji. Zawsze jeden ze składników układu odparowuje szybciej powoduje to ciągłą zmianę składu widma mas w czasie. Równocześnie stała czułości aparatury nie ulega istotnej zmianie, co eliminuje jedno ze źródeł niedokładności. Metodę rozdzielania widma mas mierzonego w takich warunkach opracował Miller [40] i polega ona na interpretacji widma mas zmieniającego się z czasem wskutek zmiany składu fazy skondensowanej w warunkach stałej temperatury.

Dla układu soli MX–MY, dla stałych reakcji (3.40), (3.41) i (3.42), korzystając z równania (1.1) i definicji odpowiednich ciśnieniowych stałych równowagi w fazie gazowej:

$$K_p(1) = \frac{p(M_2X_2)}{p(MX)^2} \quad (3.50)$$

$$K_p(2) = \frac{p(M_2Y_2)}{p(MY)^2} \quad (3.51)$$

$$K_p(3) = \frac{p(M_2XY)}{p(MX)p(MY)} \quad (3.52)$$

oraz przyjmując, że pochodzenie jonów zawierających dwa atomy metali jest określone zależnościami (3.45) i (3.46), można wyprowadzić następujące zależności między intensywnościami jonów :

$$K'(1) = \frac{I(M_2X^+, M_2X_2)}{I(MX^+)^2} \quad (3.53)$$

$$K'(2) = \frac{I(M_2Y^+, M_2Y_2)}{I(MY^+)^2} \quad (3.54)$$

$$K'(3) = \frac{I(M_2X^+, M_2XY)}{I(MX^+)I(MY^+)} \quad (3.55)$$

$$K'(4) = \frac{I(M_2Y^+, M_2XY)}{I(MX^+)I(MY^+)} \quad (3.56)$$

gdzie  $K'(i)$  są to wielkości proporcjonalne do odpowiednich stałych równowag w fazie gazowej.

Z definicji współczynnika widmowego  $c$  otrzymuje się:

$$c = \frac{K'(3)}{K'(4)} \quad (3.57)$$

a z definicji stałej równowagi reakcji tworzenia dimeru mieszanego z dimerów czystych składników układu ( $K_p$ ) :



otrzymuje się:

$$p = \frac{K'(3) + K'(4)}{K'(1)K'(2)} \quad (3.59)$$

i dalej:

$$p = \frac{[I(M_2Y^+, M_2XY)(c+1)]^2}{[I(M_2X^+)^* - cI(M_2Y^+, M_2XY)][I(M_2Y^+)^* - cI(M_2Y^+, M_2XY)]} \quad (3.60)$$

skąd iteracyjnie można obliczyć nieznaną wartość  $I(M_2Y^+, M_2XY)$  i pozostałe nieznanne intensywności.



## 4. Interpretacja widma mas za pomocą analizy funkcji gęstości rozkładu

Zupełnie innym i całkowicie nowym, autorskim sposobem interpretacji widm mas, jest metoda przedstawiona w niniejszym rozdziale. Metoda ta opiera się na wykorzystaniu podstawowej analizy statystycznej i analizie rozbieżności funkcji gęstości rozkładu współczynnika widma mas z rozkładem normalnym, który powinien charakteryzować prawidłowo zmierzoną wartość tego współczynnika [20]. Wartość tego współczynnika jest obliczona bezpośrednio z mierzonych intensywności jonów. To oznacza, że jeżeli jony, których intensywności są użyte do obliczenia tego współczynnika widma mas pochodzą wyłącznie z tego samego źródła, to funkcja gęstości rozkładu takiego współczynnika jonów powinna wskazywać, że jest to rozkład normalny. W przeciwnym razie funkcja ta powinna odbiegać od normalności. W przypadku gdy obydwa jony służące do bezpośredniego obliczenia współczynnika widma mas cząsteczki X(g) pochodzą dodatkowo z innych cząsteczek, analizuje się funkcję gęstości rozkładu wyrażenia, przyjmując, że jonizacja i fragmentacja cząsteczki X(g) daje jony A<sup>+</sup> i B<sup>+</sup>:

$$c = \frac{I(A^+)^*}{I(B^+)^*} \quad (4.1)$$

Wyrażenie (4.1) określa współczynnik widmowy cząsteczki tylko wtedy, gdy obydwie mierzone intensywności nie są obciążone istnieniem dodatkowego składnika, czyli pochodzą wyłącznie z tej samej cząsteczki gazowej. Jeżeli w badanym układzie istnieją inne cząsteczki gazowe, na przykład Y(g) i Z(g) dające w widmie mas odpowiednio jony A<sup>+</sup> i B<sup>+</sup>, takie same jak daje cząsteczka X(g), to wyrażenie (4.1) ma zmienione znaczenie. Wielkością mierzoną są wtedy sumy intensywności jonów [18, 19]:

$$c = \frac{[I(A^+, X) + I(A^+, Y)]^*}{[I(B^+, X) + I(B^+, Z)]^*} \quad (4.2)$$

Wyrażenie (4.2) demonstuje wpływ ewentualnych dodatkowych składników fazy gazowej na obliczany współczynnik widma mas, mierzy się bowiem w takim przypadku sumy intensywności jonów. Obecność  $Y(g)$  zawyża wartość, a obecność  $Z(g)$  zaniża wartość oznaczanego współczynnika widm mas. Konsekwencją zaistnienia takiego stanu rzeczy jest zaburzenie normalności funkcji gęstości rozkładu wartości współczynnika widma mas  $c$ . Jako wyznacznik stanu funkcji gęstości rozkładu autor przyjął dwa statystyczne momenty centralne: standardową skośność i standardowe spłaszczenie, które umożliwiają łatwą ocenę odstępstw funkcji gęstości rozkładu od normalności. Podstawowe charakterystyki liczbowe, które pozwalają ocenić statystycznie wynik dla dyskretnych zmiennych losowych są to [1]:

1. Wartość oczekiwana, dla zmiennej losowej  $x$  o rozkładzie normalnym jest to wartość średnia dla  $k = 1$ :

$$m_k = \frac{\sum x_i^k}{n} \quad (4.3)$$

gdzie:  $n$  – liczebność serii,  $x_i$  – element zmiennej losowej.

2. Odchylenie standardowe:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{(x_i - m_1)^2}{n - 1}} \quad (4.4)$$

3. Współczynnik asymetrii (skośność standardowa)

$$\gamma_1 = \frac{\mu_3}{\sigma_x^3} \quad (4.5)$$

gdzie

$$\mu_3 = m_3 - 3m_1m_2 + 2m_1^3 \quad (4.6)$$

4. Współczynnik spłaszczenia (kurtoza standardowa)

$$\gamma_2 = \frac{\mu_4}{\sigma_x^4} - 3 \quad (4.7a)$$

gdzie

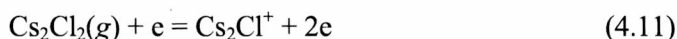
$$\mu_4 = m_4 - 4m_1m_3 + 6m_1^2m_2 - 2m_1^4 \quad (4.7b)$$

Do dalszej interpretacji przyjęto, że założenie o rozkładzie normalnym zmiennej losowej jest uprawnione dla wartości skośności standardowej i kurtozy (spłaszczenia) standardowej w granicach od  $-2$  do  $+2$ .

#### 4.1. Funkcja gęstości rozkładu stosunku intensywności jonów w parach nad CsCl, NaCl oraz nad układami CsCl–CeCl<sub>3</sub> i CsCl–NdCl<sub>3</sub>

Szczegółowe badanie wybranego współczynnika widmowego autor przeprowadził dla widm mas par nad chlorkiem cezu i par nad różnymi układami zawierającymi gazową cząsteczkę CsCl(g). Różne składniki układów w różny sposób zaburzały współczynnik widma mas, a to z kolei pozwoliło na dalszą interpretację zależności między intensywnościami. Analizowane układy to czysty CsCl oraz dwuskładnikowe układy CsCl–CeCl<sub>3</sub> i CsCl–NdCl<sub>3</sub>.

W parach nad stałym chlorkiem cezu obserwuje się gazowe cząsteczki monomeru CsCl(g) i dimeru Cs<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(g). Formalnie możliwe jest następujące pochodzenie obserwowanych jonów (pominięto fragmenty obojętne):



Dotychczasowe obserwacje widm mas potwierdzają śladową ilość jonu Cs<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> oraz istnienie wszystkich pozostałych jonów. Przyjmując najszerszą możliwą interpretację, pochodzenie tych jonów przedstawia się następująco:

$$I(\text{Cs}_2\text{Cl}_2^+)^* = I(\text{Cs}_2\text{Cl}^+, \text{Cs}_2\text{Cl}_2) \quad (4.14)$$

$$I(\text{CsCl}^+)^* = I(\text{CsCl}^+, \text{CsCl}) + I(\text{CsCl}^+, \text{Cs}_2\text{Cl}_2) \quad (4.15)$$

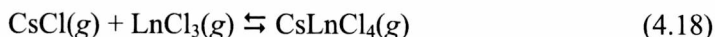
$$I(\text{Cs}^+)^* = I(\text{Cs}^+, \text{CsCl}) + I(\text{Cs}^+, \text{Cs}_2\text{Cl}_2) \quad (4.16)$$

Ponieważ ilość Cs<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(g) w fazie gazowej zwiększa się w stosunku do ilości CsCl(g) ze wzrostem temperatury, ze względu na różnicę w entalpiach parowania w formie monomeru i dimeru, która wynosi około 2 kJ/mol, zmiana zawartości części pochodzącej z dimeru w równaniach (4.15) i (4.16) powinna zaburzyć normalność domniemanego współczynnika widma mas dla cząsteczki CsCl(g):

$$c = \frac{I(\text{Cs}^+)^*}{I(\text{CsCl}^+)^*} \quad (4.17)$$

Na rysunku 10 przedstawiono analizę wartości mierzonego stosunku intensywności  $I(\text{Cs}^+)^*/I(\text{CsCl}^+)^*$ , czyli domniemanego współczynnika widma mas  $c$ , dla serii wszystkich pomiarów analizowanych układów. Wynika z niej, że tylko funkcja gęstości rozkładu czystego CsCl spełnia warunki normalności. W widmie mas par nad układami widać wyraźne spłaszczenie funkcji gęstości rozkładu wartości  $c$  dla par nad układem CsCl–CeCl<sub>3</sub> oraz wręcz dwa maksima dla par nad układem CsCl–NdCl<sub>3</sub>. Fakt ten wyklucza z rozważań możliwość pochodzenia jonów CsCl<sup>+</sup> i Cs<sup>+</sup> z dimeru (w układzie z definicji aktywności musi być go bowiem mniej niż w parach nad czystym CsCl) i równocześnie dowodzi pochodzenia tych jonów z innych cząsteczek gazowych w parach nad układami CsCl–CeCl<sub>3</sub> oraz CsCl–NdCl<sub>3</sub>. Wykluczenie pochodzenia jonów Cs<sup>+</sup> i CsCl<sup>+</sup> z dimeru jest ponadto zgodne z wnioskami wynikającymi z analizy charakterystyk odchyłania przedstawionych dla podobnych związków chemicznych (KCl i TlCl), co przedstawiono na rysunku 8 i opisano szczegółowo w rozdziale 2.2.

W parach nad układami dwuskładnikowymi istnieją także inne produkty reakcji w fazie gazowej, które w procesie fragmentacji mogą dawać jony CsCl<sup>+</sup> i Cs<sup>+</sup>. W fazie gazowej obecna jest cząsteczka CsLnCl<sub>4</sub>(g) (Ln = Ce, Nd) powstała w wyniku reakcji:



Cząsteczka LnCl<sub>3</sub>(g) w strumieniu elektronów daje widmo mas zawierające jony Ln<sup>+</sup>, LnCl<sup>+</sup>, LnCl<sub>2</sub><sup>+</sup>, LnCl<sub>3</sub><sup>+</sup> (największą wartość ma intensywność jonu LnCl<sub>2</sub><sup>+</sup>), natomiast cząsteczka CsLnCl<sub>4</sub>(g) daje widmo mas zawierające głównie jony Cs<sup>+</sup>, CsCl<sup>+</sup>, CsLnCl<sub>3</sub><sup>+</sup>, LnCl<sub>2</sub><sup>+</sup>. Liczba jonów Ln<sup>+</sup>, LnCl<sup>+</sup>, LnCl<sub>3</sub><sup>+</sup> w widmach mas par nad tymi układami jest pomijalnie mała. W rezultacie pochodzenie decydujących o bilansie ilościowym jonów w zmierzonych widmach mas nad układami dwuskładnikowymi można przedstawić następująco:

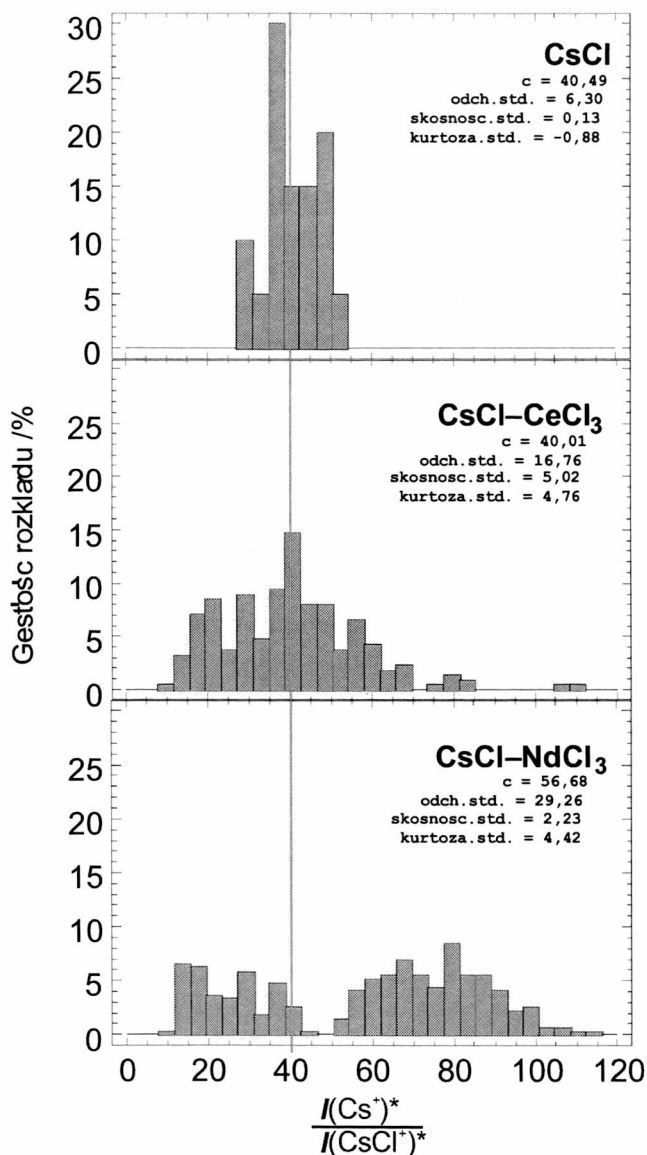
$$I(\text{CsCl}^+)^* = I(\text{CsCl}^+, \text{CsCl}) + I(\text{CsCl}^+, \text{CsLnCl}_4) \quad (4.19)$$

$$I(\text{Cs}^+)^* = I(\text{Cs}^+, \text{CsCl}) + I(\text{Cs}^+, \text{CsLnCl}_4) \quad (4.20)$$

$$I(\text{LnCl}_2^+)^* = I(\text{LnCl}_2^+, \text{LnCl}_3) + I(\text{LnCl}_2^+, \text{CsLnCl}_4) \quad (4.21)$$

$$I(\text{CsLnCl}_3^+)^* = I(\text{CsLnCl}_3^+, \text{CsLnCl}_4) \quad (4.22)$$

Jedynym jonem, który nie pochodzi z kilku źródeł, jest jon CsLnCl<sub>3</sub><sup>+</sup>. Dla przedstawionego widma mas nie jest możliwe dokonanie pełnego rozdziału mas żadną z metod opisanych w poprzednim rozdziale. Jest także rzeczą oczywistą, że trudno dokładnie przewidywać jak wpłynie obecność cząsteczki mieszanej na wartość  $c$



Rys. 10. Funkcja gęstości rozkładu mierzonego stosunku intensywności  $I(\text{Cs}^+)^*/I(\text{CsCl}^+)^*$ . W parach nad czystym CsCl funkcja ma charakter normalny, w układach widać zniekształcenie wskazujące na niejednorodność pochodzenia obydwu jonów. Pionowa linia ciągła wskazuje wartość współczynnika widma mas dla cząsteczki CsCl(g). Normalność określano, przyjmując dla standardowej skośności i standardowego spłaszczenia zakres od -2 do 2

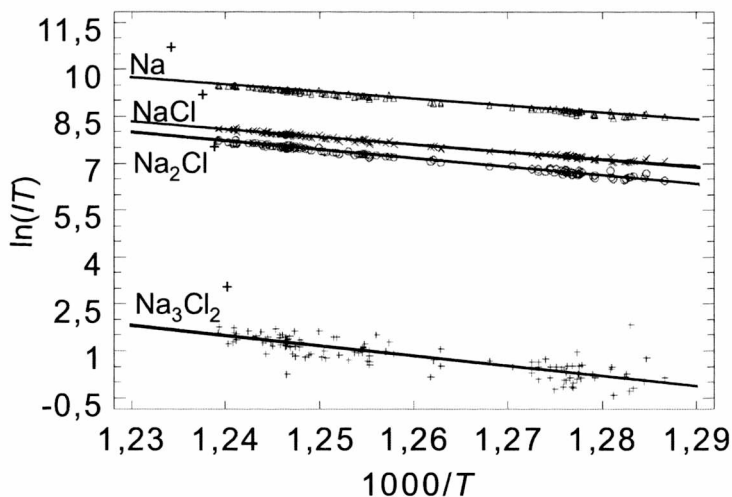
z definicji (4.17), gdyż w analizowanej serii pomiarów zmienia się skład fazy stałej, fazy gazowej oraz temperatura. Można z tego wnioskować, że jedyną sensowną interpretacją jest tylko ustalenie, że obydwa jony,  $\text{Cs}^+$  i  $\text{CsCl}^+$ , pochodzą każdy z co najmniej dwóch źródeł, gdyż gęstość rozkładu wartości współczynnika widma mas  $c$  wy-

kazuje wyraźne spłaszczenie oraz rozłożenie wartości po obydwu stronach linii odpowiadającej rzeczywistemu współczynnikowi zmierzonemu w parach nad czystym chlorkiem cezu.

W pracach [37, 38] przeprowadzono specjalne izotermiczne pomiary i metodami opisanymi w rozdziale 3.2 oraz 3.4 rozdzielono widmo mas. Jednakże było to możliwe tylko przy dodatkowym, niezbyt pewnym, założeniu, że jon  $\text{CsCl}^+$  nie pochodzi z cząsteczki mieszanej  $\text{CsLnCl}_4(\text{g})$ . Przyjęcie takiego założenia wprowadza jednak pewien niewielki błąd.

Dla sprawdzenia możliwości interpretacji pochodzenia jonów na podstawie opisanej analizy gęstości rozkładu wybranego stosunku intensywności jonów przeprowadzono specjalny eksperyment [33]. Celem było otrzymanie możliwie dużej liczebności zmierzonych widm mas podczas jednej serii pomiarowej, aby wpływ zmian czułości spektrometru mas był jak najmniejszy. Eksperyment polegał na wielokrotnym pomiarze widma mas par nad stałym chlorkiem sodu przez dłuższy czas bez wyjmowania preparatu ze spektrometru tak, aby wyeliminować z interpretacji zakłócenia, które mogłyby być spowodowane zmianą czułości aparatury podczas przeładowania komórki efuzyjnej oraz regulacji źródła jonów. Jako preparat wybrano  $\text{NaCl}$ , który w widmie mas par nad czystym związkem zawiera więcej dimeru niż  $\text{CsCl}$  [57]. Ewentualny wpływ dimeru na widmo mas monomeru, czyli obecność fragmentów  $\text{Na}^+$  i  $\text{NaCl}^+$  pochodzących z  $\text{Na}_2\text{Cl}_2(\text{g})$  powinien być bardziej widoczny niż w przypadku  $\text{Cs}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ . Po umieszczeniu stałego  $\text{NaCl}$  w komórce efuzyjnej podgrzano ją do około 780 K i włączono automatyczną rejestrację widma mas co około pół godziny. W ten sposób zarejestrowano widmo mas par nad chlorkiem sodu 290 razy, z czego 122 punkty mierzone były bez widocznej zmiany czułości aparatury. W trakcie pomiaru trwającego kilka tygodni temperatura w piecu efuzyjnym wahała się losowo w stosunkowo niedużym zakresie 777–807 K. W ten sposób otrzymano serię pomiarową o dużej liczebności w niewielkim zakresie temperatury. W dwóch momentach konieczne było dokonanie regulacji aparatury (mała zmiana czułości). Zależność widma mas od temperatury przedstawiono na rysunku 11, a obliczone współczynniki regresji zawiera tabela 5. Nachylenie linii  $\ln(IT) = f(1/T)$  dla jonu  $\text{Na}_2\text{Cl}_2^+$  jest wyraźnie większe niż nachylenie jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{NaCl}^+$ . Bierze się to z faktu iż entalpia sublimacji chlorku sodu w formie dimeru jest większa od jego entalpii sublimacji w formie monomeru. Obecność jonu  $\text{Na}_3\text{Cl}_2^+$  świadczy o obecności trimeru, jednakże jego ilość jest wielokrotnie mniejsza niż monomeru i dimeru. Granicznie małe intensywności jonu  $\text{Na}_3\text{Cl}_2^+$  wpływają na zwiększenie rozrzutu wyników. W dalszej interpretacji pominięto obecność tego jonu.

Gęstość rozkładu stosunku intensywności  $I(\text{Na}^+)^*/I(\text{NaCl}^+)^*$  spełnia wszystkie warunki dla charakterystyki rozkładu normalnego, natomiast gęstość rozkładu stosunku intensywności  $I(\text{Na}^+)^*/I(\text{Na}_2\text{Cl}_2^+)^*$  nie spełnia tych warunków, gdyż wartości standardowego spłaszczenia i standardowej skośności są zdecydowanie zbyt duże (przyjętą granicą jest zakres wartości od około 2 do około -2). Oznacza to że stosunek intensywności  $I(\text{Na}^+)^*/I(\text{NaCl}^+)^*$  jest współczynnikiem widma mas i obydwa jony  $\text{Na}^+$



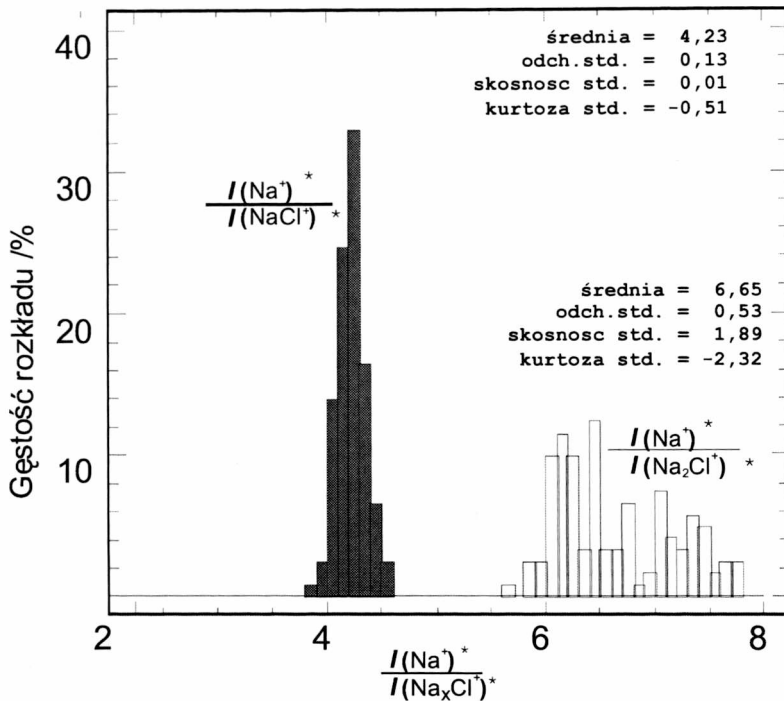
Rys. 11. Zależności  $\ln(IT) = f(1/T)$  dla jonów obserwowanych nad stałym NaCl. Linie są określone odpowiednimi równaniami regresji liniowej z tabeli 5

i  $\text{NaCl}^+$  nie mogą pochodzić z dimeru. Gęstość rozkładu stosunku intensywności  $I(\text{Na}^+)^*/I(\text{Na}_2\text{Cl}^+)^*$  nie spełnia warunków normalności, to znaczy że wartości standardowej skośności i standardowego spłaszczenia są bliskie wartości granicznych, nie można traktować tych wartości jako współczynnika widma mas.

Tabela 5. Współczynniki regresji zależności  $\ln(IT) \pm \Delta F = (A \pm \Delta A)/T + (B \pm \Delta B)$  dla jonów w parach nad stałym NaCl. Liczność serii wynosi 122. Zakres temperatur wynosi 777–807 K

Jon	A	$\Delta A$	B	$\Delta B$	$\Delta F$
$\text{Na}^+$	-22010	216	36,77	0,27	0,03561
$\text{NaCl}^+$	-23420	235	37,12	0,30	0,03872
$\text{Na}_2\text{Cl}^+$	-26860	291	41,00	0,37	0,04807
$\text{Na}_3\text{Cl}_2^+$	-30710	1930	39,52	2,43	0,3163

Należy dodatkowo uwzględnić powiązanie między wszystkimi intensywnościami, które istnieje poprzez stałą równowagi reakcji dimeryzacji, ale nie istnieje poprzez współczynnik widma mas. Stała równowagi reakcji dimeryzacji z kolei zależy od temperatury, stąd pochodzi „rozmycie” funkcji gęstości rozkładu i wyraźnie większa wartość odchylenia standardowego tego stosunku intensywności  $I(\text{Na}^+)^*/I(\text{Na}_2\text{Cl}^+)^*$  niż stosunku  $I(\text{Na}^+)^*/I(\text{NaCl}^+)^*$ . Taka interpretacja umożliwia określenie, który z analizowanych stosunków intensywności jest, a który nie może być współczynnikiem widmowym. Dokonanie oceny, że wybrany stosunek intensywności jest współczynnikiem



Rys. 12. Gęstość rozkładu stosunków intensywności  $I(\text{Na}^+)^*/I(\text{NaCl}^+)^*$  oraz  $I(\text{Na}^+)^*/I(\text{Na}_2\text{Cl}^+)^*$  w parach nad stałym NaCl. Dane obliczono tak, aby szerokość klasy dla każdego stosunku intensywności była taka sama

widma mas jest uprawniony tylko wtedy, gdy jego gęstość rozkładu spełnia warunek normalności. W przeciwnym razie, gdy analizowany stosunek intensywności nie spełnia kryteriów normalności rozkładu, wnioskowanie nie ma jednoznacznego charakteru. „Rozmycie” funkcji gęstości rozkładu świadczyć może o pochodzeniu jednego lub obydwu jonów z kilku źródeł lub powiązaniu ich intensywności przez jakąś inną zależność (tak jest w tym przypadku). W opisanym przypadku par nad stałym NaCl była to stała reakcji dimeryzacji (3.40), co dalej dokładniej opisano. Przedstawione właściwości widma mas par nad chlorkiem sodu mogą stanowić pewien wzorzec do oceny pochodzenia jonów w parach nad innymi solami i ich układami.

## 4.2. Określenie możliwych funkcji rozkładu przez symulację widma mas

Jeżeli jony w widmie mas pochodzą z więcej niż jednego źródła, a jest za mało jonów mogących stanowić odniesienie wykorzystane w równaniach (3.3) i (3.4), to bezpośrednio obliczenie współczynników widma mas metodami opisanymi nie jest możliwe. Jeżeli jednak istnieje chociaż jeden jon odniesienia (czyli pochodzący wyłącznie z jednej cząsteczki gazowej), to jest to możliwe. Autor podjął próbę analizy na podstawie wewnętrznej korelacji między mierzonymi intensywnościami. W przypadku



gdy jedynym znanym jonem odniesienia w równaniu (4.2) byłby jon  $I(B^+, X)$ , wówczas równanie można zapisać jako:

$$I(A^+)^* = \{I(A^+, X) + I(A^+, Y)\}^* \quad (4.23)$$

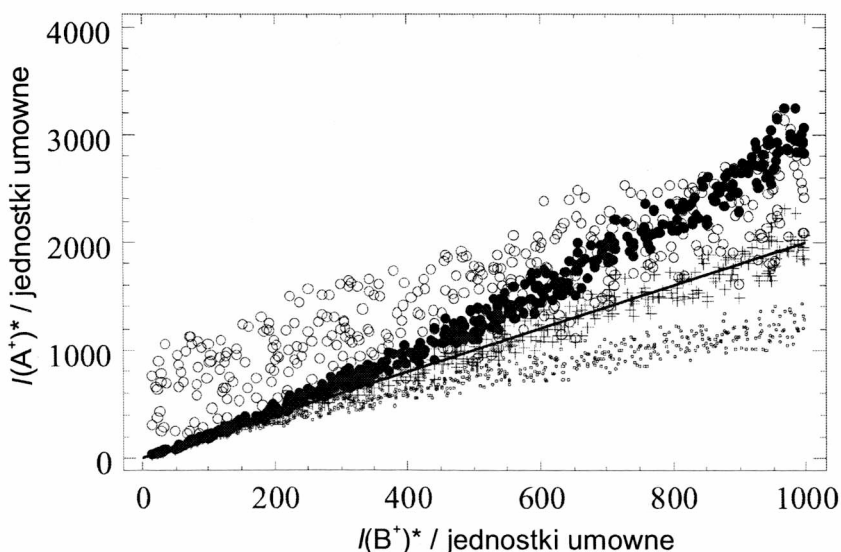
lub:

$$I(A^+)^* = c_1 I(B^+, X)^* + I_r \quad (4.24)$$

gdzie  $c_1$  – nieznaną współczynnik widmowy określający widmo mas cząsteczki  $X(g)$  zdefiniowany jako:

$$c_1 = \frac{I(A^+, X)}{I(B^+, X)}, \quad (4.25)$$

a  $I_r$  jest nieokreśloną intensywnością resztową, częścią pochodzącą z cząsteczki  $Y(g)$ ,  $Z(g)$  lub większej liczby cząsteczek. Jeżeli jon  $B^+$  pochodzi tylko z jednego źródła, a jon  $A^+$  z dwóch i większej liczby cząsteczek gazowych, to na wykresie  $I(A^+)^* = f(I(B^+, X)^*)$  punkty układają się w ten sposób, że istnieje dolna granica, będąca linią prostą, której nachylenie określa maksymalna wartość współczynnika widma mas. Takie hipotetyczne przypadki przedstawiono na rysunku 13.



Rys. 13. Symulowane widma mas. Nachylenie linii prostej to wartość idealna symulowanego współczynnika widma mas  $c_1$  (4.20) wynosząca 2, krzyżyki to symulowana seria punktów z dodanym szumem statystycznym wynoszącym około 10%. Kółka puste pokazują obecność losowego zwiększenia wartości  $I_r$ , kółka pełne pokazują przypadek, gdy jon  $A^+$  pochodzi dodatkowo z innej cząsteczki, a punkty oznaczają przypadek, gdy jon  $A^+$  nie ma dodatkowego udziału, natomiast jon  $B^+$  pochodzi dodatkowo z innej cząsteczki

Model utworzono poprzez wygenerowanie 1000 losowych wartości od 10 do 1000. Te wartości symulują  $I(B^+, X)$ . Wartości  $I(A^+, X)$  symulowano przyjmując wartość współczynnika widmowego równą 2 i nakładając na powstałe punkty prostej rozrzut wynoszący około  $\pm 10\%$ .

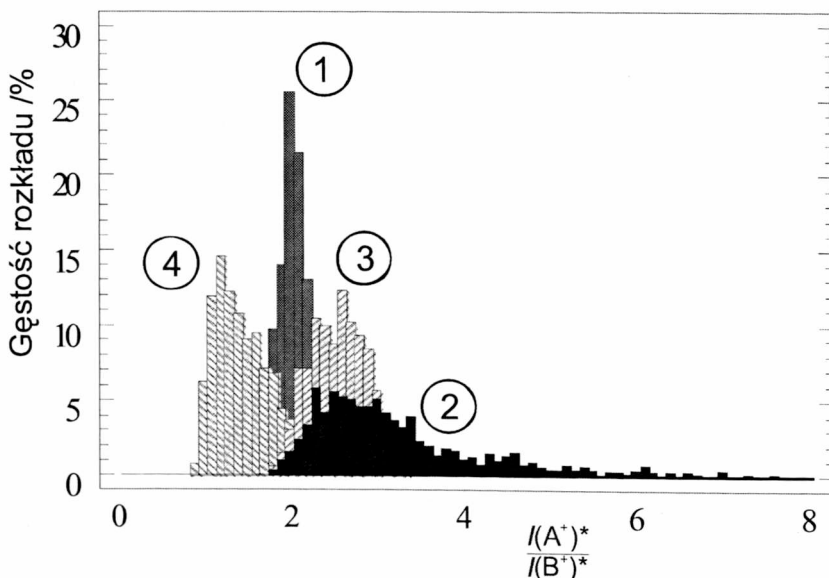
Przypadek pierwszy dotyczy sytuacji, w której nie ma dodatkowego udziału intensywności pochodzącej z innej cząsteczki gazowej, to znaczy, że wartość  $I_r$  jest równa zero. Na rysunku 13 jest ten przypadek zaznaczony krzyżykami i linią prostą, której nachylenie jest idealną wartością współczynnika widmowego (tu wynosi ona 2). Krzyżyki są to punkty prostej z nałożonym szumem.

Przypadek drugi dotyczy sytuacji, gdy wartość  $I_r$  jest generowana losowo od 10 do 1000. Na rysunku 13 są to kółka puste.

Przypadek trzeci to sytuacja, gdy jon  $A^+$  jest jodem pochodzącym z dwóch źródeł, a jon  $B^+$  pochodzi tylko z jednej cząsteczki gazowej. Przyjęto do tej symulacji, że ta dodatkowa część intensywności pochodzi z dimeru cząsteczki  $X(g)$ . Dla ciśnieniowej stałej równowagi reakcji  $X_2(g) \rightleftharpoons 2 X(g)$  oraz z równania (1.1) można wyprowadzić zależność:

$$K_1 = I(A^+, X)^2 \frac{T}{I_r} \quad (4.26)$$

Przyjmując, że  $K_1$  wynosi 1000 i pomijając zależność stałej równowagi od temperatury oblicza się wartości przedstawione na rysunku 13 jako pełne kółka.



Rys. 14. Gęstość rozkładu stosunku intensywności czterech przypadków przedstawionych na rysunku 13 i opisanych w rozdziale 4.2.1

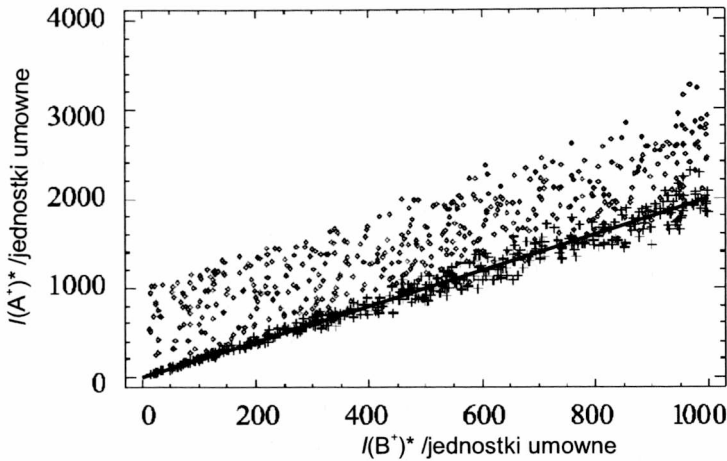
Przypadek czwarty jest podobny do trzeciego, tylko jon  $B^+$  jest jonem pochodzącym z dwóch źródeł, a jon  $A^+$  pochodzi tylko z jednej cząsteczki gazowej. Zaburzenie korelacji ( $I_r$ ) między intensywnościami jest obliczane podobnie jak w przypadku trzecim (4.26).

Jest możliwe, że dwa ostatnie przypadki zachodzą równocześnie. Wówczas zakłócenia korelacji  $I(A^+)^* = f\{I(B^+)^*\}$  mogą być właściwie dowolne. Na rysunku 14 przedstawiono wszystkie wymienione przypadki jako funkcje gęstości rozkładu hipotetycznego współczynnika widmowego. Wstępna ocena każdego analizowanego widma mas powinna być oparta na określeniu podobieństwa wyników badań z interpretacją hipotetycznych przypadków przedstawioną na rysunku 14.

### 4.3. Wewnętrzna korelacja między mierzonymi intensywnościami

Jeżeli widmo mas zawiera chociaż jeden jon  $B^+$  pochodzący wyłącznie z jednej cząsteczki, to zależność (4.23) przybiera formę zgodną z przypadkiem 1, 2 lub 3 przedstawioną na rysunku 15. Wartości intensywności jonu  $A^+$  zawsze będą wówczas zawyżone, chyba że mamy do czynienia z przypadkiem pierwszym, czyli funkcją rozkładu wartości współczynnika zgodną z rozkładem normalnym. Inaczej mówiąc, wartość współczynnika widma mas  $c_1$  z równania (4.23) jest to nachylenie linii granicznej między grupą punktów na tym wykresie a przestrzenią pustą nad osią  $I(B^+)^*$ . Dla uproszczenia wartość tego nachylenia będzie dalej określana jako SBL (*Slope of Boundary Line*). Istnieje ponadto dodatkowy warunek prawidłowej interpretacji i jest nim zapewnienie podczas pomiarów jak największego zakresu zmian składu fazy gazowej i co za tym idzie proporcji między składnikami fazy gazowej, które dają w widmie mas jon  $A^+$ . W rzeczywistości wartość SBL odpowiada największej możliwej wartości badanego współczynnika widma mas. Oznacza to, w trakcie takiej interpretacji konieczna jest ocena, czy skład fazy gazowej nad badanymi preparatami zmienia się w wystarczająco szerokim zakresie.

Niezwykle ważną konstatacją poczynioną przy tej okazji jest fakt, że opisany wcześniej przypadek drugi, w którym tylko ewentualne udziały intensywności o charakterze czysto losowym zakłócają charakter danych na wykresie (rys. 15) [\*]. Taka sytuacja w rzeczywistości jest niezwykle mało prawdopodobna lub wręcz niemożliwa. Jest bowiem oczywiste, że intensywności pochodzące z komórki efuzyjnej, będącej w stanie równowagi termodynamicznej, lub blisko tego stanu, są powiązane ze sobą poprzez reakcje bezpośrednie oraz aktywności termodynamiczne, czyli także poprzez fazy skondensowane. Oznacza to, że wymieniony w poprzednim rozdziale przypadek drugi ma charakter raczej czysto teoretyczny. Dla danych rzeczywistych wykresy przedstawiające zależność między intensywnościami będą zawierały punkty rozmieszczone na trzy sposoby:



Rys. 15. Zależność  $I(A^+) = f\{I(B^+)\}$ . Nachylenie dolnej granicy między powierzchnią punktów a osią  $I(B^+)$  określa wartość współczynnika widma mas

1. Punkty pomiarowe tworzą linię prostą, jeśli obydwie intensywności nie są w żaden sposób obciążone dodatkowym składnikiem, czyli ich stosunek jest współczynnikiem widmowym z niewielkimi odchyleniami określającymi rozrzut statystyczny tego współczynnika.

2. Punkty pomiarowe zajmują powierzchnię ograniczoną w przybliżeniu linią prostą wychodzącą z początku układu, przy czym nachylenie tej linii określa współczynnik widma mas stworzony dla składnika gazowego (SBL), z którego obydwaj jony pochodzą. Punkty powyżej granicy SBL zawierają udział jonu w widmie mas związany z czynnikiem zaburzającym wartość współczynnika i są związane z dodatkową równowagą termodynamiczną. Warunkiem koniecznym jest, aby jeden z jonów, których współzależność analizuje się, był jonem pewnie pochodzącym z jednego źródła. W przeciwnym razie nachylenie prostej wyznaczającej granicę powierzchni występowania punktów może być mniejsze niż współczynnik widmowy.

3. Punkty pomiarowe zajmują powierzchnię ograniczoną wyłącznie osiami układu. Jony nie pochodzą z tej samej cząsteczki gazowej, ale istnieje wyłącznie powiązanie o charakterze termodynamicznym (reakcja chemiczna, aktywności składników układu w fazie skondensowanej).

Ważnym warunkiem jest, aby liczebność zmierzonych widm mas była wystarczająco duża oraz zakres zmienności proporcji między składnikami w mieszaninie gazowej, której widmo mas się bada, był na tyle duży, żeby w granicznych przypadkach można było pominąć obecność składnika, którego jest mało. Dokładność takiej analizy jest także ograniczona tym, że zagięcie widoczne na granicy powierzchni punktów pochodzące z stałej reakcji (przypadek 3 i 4 z poprzedniego rozdziału) między składnikami fazy gazowej niekoniecznie musi być linią prostą. Wyraźnie widoczne to jest na rysunku 13 (pełne kółka i małe punkty). Może ograniczać to dokładność oceny ilościowej, czyli wartości współczynnika widmowego. Niewątpliwie, w miarę zbliżania się warto-

ści intensywności mierzonych do zera, ewentualne zakrzywienie tej granicy przestaje być istotnie rozróżnialne od przybliżenia liniowego, co można także można wykorzystać w interpretacji.

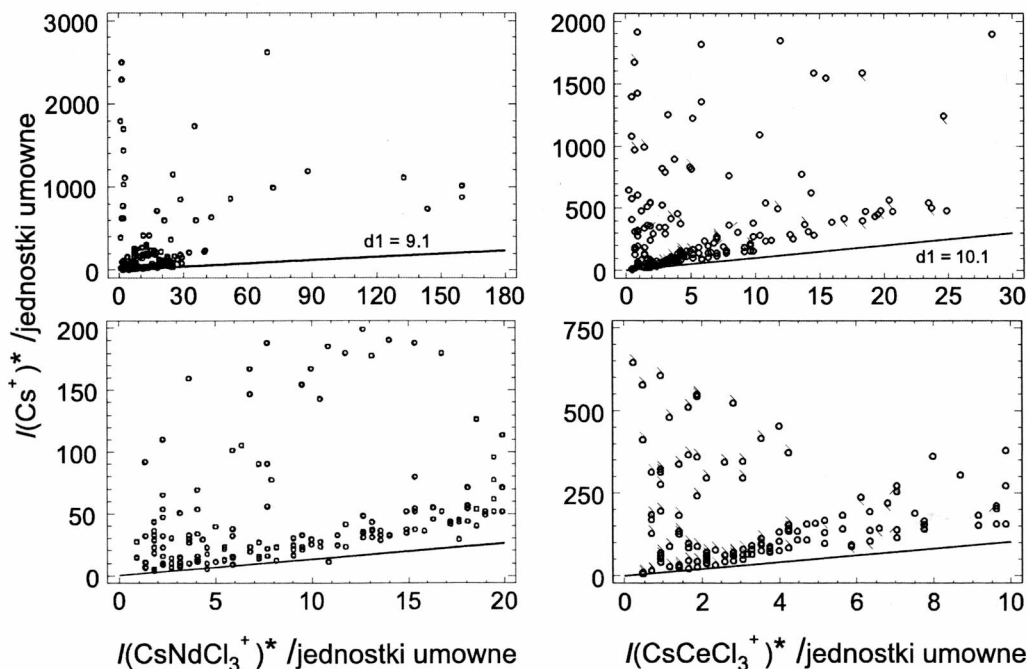
### 4.3.1. Kontrolna analiza współczynników widma mas

Sprawdzenie możliwości określenia wartości SBL (oceny wartości współczynnika widma mas) autor przeprowadził dla danych otrzymanych podczas badania układów CsCl–CeCl<sub>3</sub> i CsCl–NdCl<sub>3</sub> [37, 38]. Współczynniki widma mas jonów pochodzących z cząsteczki mieszanej dla tych układów można zdefiniować następująco:

$$d_1 = \frac{I(\text{Cs}^+, \text{CsLnCl}_4)}{I(\text{CsLnCl}_3^+, \text{CsLnCl}_4)^*} \quad (4.27)$$

$$d_2 = \frac{I(\text{CsCl}^+, \text{CsLnCl}_4)}{I(\text{CsLnCl}_3^+, \text{CsLnCl}_4)^*} \quad (4.28)$$

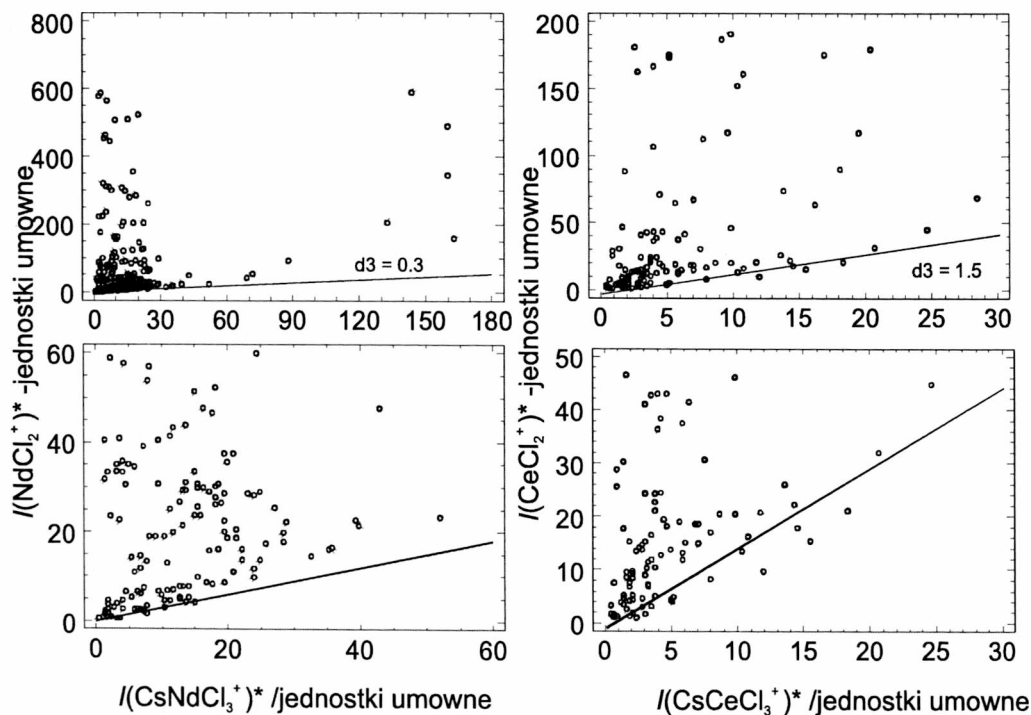
$$d_3 = \frac{I(\text{LnCl}_2^+, \text{CsLnCl}_4)}{I(\text{CsLnCl}_3^+, \text{CsLnCl}_4)^*} \quad (4.29)$$



Rys. 16. Zależności  $I(\text{Cs}^+) = f\{I(\text{CsLnCl}_3^+)\}$  dla układów CsCl–CeCl<sub>3</sub> i CsCl–NdCl<sub>3</sub>.

Dolne wykresy są powiększeniem fragmentu odpowiednich wykresów górnych

Wartości współczynników  $d_1$  zostały określone w cytowanych pracach [37, 38] metodą regresji liniowej opisaną w rozdziale 3.2.3, po założeniu, że intensywność jonu  $\text{CsCl}^+$  użyta w tym rozwiązaniu w całości pochodzi z cząsteczki gazowej  $\text{CsCl}$ , czyli pominięte jest możliwe pochodzenie tego jonu z cząsteczki mieszanej (4.19). Jeżeli jednak jon ten pochodzi z cząsteczki mieszanej, to obliczenie obarczone jest nieokreślonym błędem. Funkcja gęstości rozkładu przedstawiona na rysunku 10 świadczy jednak o tym, że obydwa jony, których intensywność składa się na wartość współczynnika widma mas (4.17) pochodzą w jakiejś części z innej cząsteczki gazowej. Ponadto, że proporcja ta może być zaburzona przez zmianę proporcji między ilościami składników fazy gazowej wskutek oddziaływania równowag w fazie gazowej. Na rysunku 16 przedstawiono zależności  $I(\text{Cs}^+) = f\{I(\text{CsLnCl}_3^+)\}$  dla obydwu układów oraz nanesione linie proste, których nachylenie jest wartością współczynnika  $d_1$  wyznaczoną w przybliżony sposób w pracach [37, 38]. Przebieg tych prostych pokrywa się z domniemanym przebiegiem SBL dla tej zależności. Świadczy to o poprawności przyjętej interpretacji samej funkcji określającej wewnętrzną korelację między intensywnościami z jednej strony, a z drugiej pozwala przypuszczać, że błąd popełniony podczas interpretacji we wcześniejszych pracach nie był znaczący dla tego współczynnika widma mas.



Rys. 17. Zależności  $I(\text{LnCl}_2^+) = f\{I(\text{CsLnCl}_3^+)\}$  dla układów  $\text{CsCl}-\text{CeCl}_3$  i  $\text{CsCl}-\text{NdCl}_3$ .

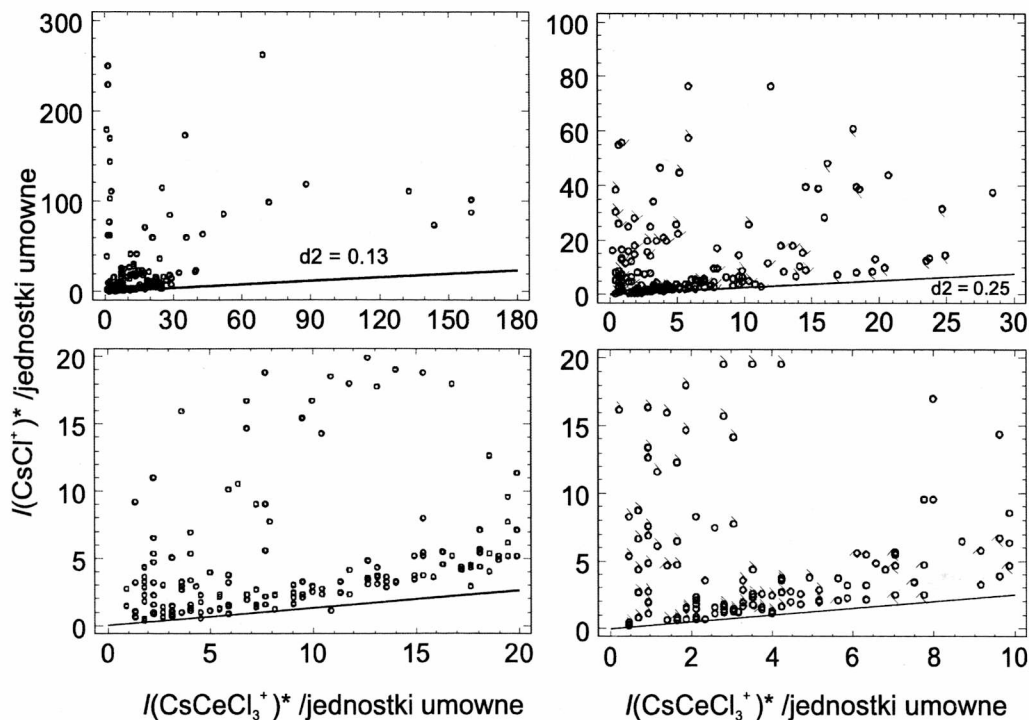
Dolne wykresy są powiększeniem fragmentu odpowiednich wykresów górnych

Podobną analizę można przeprowadzić dla współczynnika  $d_3$ . Odpowiednią funkcją jest zależność  $I(\text{LnCl}_2^+) = f\{I(\text{CsLnCl}_3^+)\}$  przedstawiona na rysunku 17 dla obydwu analizowanych układów. Wartości współczynników  $d_3$  w pracach [37, 38] określono bezpośrednio przez porównanie widma mas przy składach bogatych i ubogich w  $\text{LnCl}_3$ . Podobnie jak dla współczynnika jonów  $d_1$  linia o nachyleniu równym współczynnikowi widma mas  $d_3$  pokrywa się z domniemanym przebiegiem SBL. Niewielkie niedokładności można zaobserwować dla danych układu  $\text{CsCl}-\text{CeCl}_3$ . Jednak te niedokładności nie wykluczają przyjętego sposobu wnioskowania. Niektóre dane dla tego układu obarczone są prawdopodobnie większym rozrzutem niż dane dla układu  $\text{CsCl}-\text{NdCl}_3$ .

Podane przykłady wskazują na możliwość wykorzystania linii SBL do określenia współczynnika mas, którego nie daje się w inny sposób zmierzyć lub obliczyć. Przykłady te dowodzą także, że zmienność składu fazy gazowej była podczas badań tych układów odpowiednio duża do określania współczynników widma mas.

#### 4.3.2. Określenie pochodzenia jonu $\text{CsCl}^+$ z cząsteczki mieszanej $\text{CsLnCl}_4(g)$

W celu określenia współczynnika widma mas  $d_2$  z równania (4.28) sporządzone zostały wykresy zależności  $I(\text{CsCl}^+) = f\{I(\text{CsLnCl}_3^+)\}$  przedstawione na rysunku 18.



Rys. 18. Zależności  $I(\text{CsCl}^+) = f\{I(\text{CsLnCl}_3^+)\}$  dla układów  $\text{CsCl}-\text{CeCl}_3$  i  $\text{CsCl}-\text{NdCl}_3$ .  
Dolne wykresy są powiększeniem fragmentu odpowiednich wykresów górnych

Obliczono wartość nachyleń linii przeprowadzonych wzdłuż granicy między położeniem punktów pomiarowych a wyraźnie zaznaczoną pustą powierzchnią (SBL) dla obydwu układów. Wartości tych współczynników wynoszą odpowiednio 0,25 i 0,13, dla układów CsCl–CeCl<sub>3</sub> i CsCl–NdCl<sub>3</sub>.

Ilościowe znaczenie tych współczynników jest w tych układach pomijalnie małe, gdyż samego jonu CsCl<sup>+</sup> widmie mas jest mało, zazwyczaj około 2%, a najwięcej około 6%, a część z jonu mieszanego stanowi poniżej 2%, co daje udział pomijalnie mały. Niemniej sama metoda pozyskiwania wartości niepoliczalnej w inny sposób może mieć duże znaczenie przede wszystkim ze względu na występujące często niejasności w określeniu pochodzenia jonów w widmie mas związków nieorganicznych. Na razie nie istnieje prosty formalizm, który pozwoliłby na łatwe obliczenie SBL, niemniej można zastosować prostą ocenę wartości na podstawie analizy wykresu w sytuacji, gdy istnieje pewność, że zakres zmienności składu fazy gazowej jest wystarczająco duży. Innymi słowy, z całą pewnością można przyjąć, że wyznaczony w ten sposób współczynnik widma mas nie może być większy niż określony, natomiast może być mniejszy, gdy zakres zmienności składu fazy gazowej, której widmo mas jest analizowane, jest zbyt mały.

Dodatkową korzyścią związaną z takim sposobem interpretacji wyników jest to, że można ją przeprowadzić bez przeprowadzania specjalnych pomiarów, a także nie jest istotne, czy w komórce efuzyjnej istnieje równowaga termodynamiczna. Jedynym warunkiem, jest odpowiednio szybka rejestracja widma mas, aby można bezpiecznie przyjąć, że w czasie rejestracji widmo mas nie uległo zmianie.

#### 4.4. Kompleksowa interpretacja widma mas par nad układem NaCl–AgCl

Badanie układu NaCl–AgCl metodą KEMS pozwoliło na interpretację termodynamiczną opisaną w pracy [30]. W czasie gdy badano ten układ nie było możliwe zinterpretowanie pochodzenia wszystkich jonów w widmie mas. Interpretacje autorzy ograniczyli do wykorzystania jonów monomerycznych i trimerycznych, których pochodzenie nie budziło wątpliwości, to znaczy każdy z tych jonów pochodził wyłącznie z odpowiedniej cząsteczki gazowej. W parach nad układem NaCl–AgCl autorzy zaobserwowali bowiem obecność jonów: Na<sup>+</sup>, NaCl<sup>+</sup>, Na<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, AgCl<sup>+</sup>, Ag<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>, Ag<sub>2</sub><sup>+</sup> (śląd), NaAgCl<sup>+</sup>, Ag<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>, Ag<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub><sup>+</sup>, Na<sub>2</sub>AgCl<sub>2</sub><sup>+</sup>, NaAg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>, które przypisać można cząsteczkom gazowym NaCl, AgCl, Ag<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, NaAgCl<sub>2</sub>, NaAg<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>AgCl<sub>3</sub>, Ag<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>. Według pracy Gräbera i Weila [11] w fazie gazowej nad czystym chlorkiem srebra obecność cząsteczki dimerycznej Ag<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> jest pomijalnie mała, a jon Ag<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> jest fragmentem cząsteczki Ag<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>. W pracy tej autorzy ocenili pochodzenie jonów AgCl<sup>+</sup> i Ag<sup>+</sup>, przyjmując, że pochodzą one wyłącznie z cząsteczki monomerycznej. Na potrzeby niniejszej interpretacji widma mas podczas badania układu NaCl–AgCl w trakcie serii pomiarowej zmierzono także widmo mas par nad czystym chlorkiem sodu oraz czystym chlorkiem srebra.



Współczynniki mas czystych składników układu otrzymane w tej serii badań przedstawiono w tabeli 6. Wartości standardowych skośności oraz standardowych spłaszczeń dla średnich współczynników widma mas przedstawionych w tej tabeli pozwalają na przyjęcie założenia, że współczynniki mas są określone prawidłowo. To znaczy że obliczone wartości współczynników widma mas są prawidłowe, a każdą z mierzonych intensywności jonów można przypisać tylko jednej odpowiedniej cząsteczce.

Tabela 6. Wartości współczynników widma mas otrzymane w parach nad czystymi składnikami układu NaCl–AgCl[\*]. Stosunkowo nieduże wartości skośności standardowej i spłaszczenia standardowego świadczą o zgodności średniej wartości współczynnika z normą przyjętą dla rozkładu normalnego

Współczynnik widma mas	NaCl	AgCl	Skośność standardowa	Spłaszczenie standardowe
$I(\text{Na}^+)/I(\text{NaCl}^+)^*$	0,890 ±0,244	–	–0,524	–0,708
$I(\text{Ag}^+)/I(\text{AgCl}^+)^*$	–	0,140 ±0,027	0,230	–0,367
$I(\text{Ag}_2\text{Cl}^+)/I(\text{Ag}_3\text{Cl}_2^+)^*$	–	0,274 ±0,116	2,105	1,654
$I(\text{Ag}_2\text{Cl}^+)/I(\text{Ag}_3\text{Cl}_3^+)^*$	–	0,809 ±0,278	0,016	–1,004
$I(\text{Ag}_3\text{Cl}_2^+)/I(\text{Ag}_3\text{Cl}_3^+)^*$	–	3,047 ±0,613	–0,246	–0,398

Podobnie jest z jonami  $\text{Na}_2\text{AgCl}_2^+$  oraz  $\text{NaAg}_2\text{Cl}_2^+$ , które tak jak jon  $\text{Ag}_3\text{Cl}_2^+$  z trimeru  $\text{Ag}_3\text{Cl}_3$ , pochodzą z odpowiedniej cząsteczki trimeru mieszanego  $\text{Na}_2\text{AgCl}_3$ ,  $\text{NaAg}_2\text{Cl}_3$ . Pochodzenie pozostałych jonów,  $\text{Na}_2\text{Cl}^+$ ,  $\text{Ag}_2\text{Cl}^+$  oraz  $\text{NaAgCl}^+$ , zawierających dwa atomy metalu nie jest określone jednoznacznie. Nie jest również jednoznacznie określone pochodzenie jonu  $\text{Na}^+$  w widmie mas par nad układem, gdyż średnia wartość stosunku intensywności  $I(\text{Na}^+)/I(\text{NaCl}^+)^*$  wynosi 0,87 ±0,88 (błąd praktycznie identyczny z wartością), podczas gdy w parach nad czystym chlorkiem sodu wynosi 0,890 ±0,244. Duży rozrzut tego stosunku intensywności w parach nad układem pozwala na przypuszczenie, że jon  $\text{Na}^+$  może pochodzić częściowo z innej cząsteczki niż NaCl, jednakże dokładniejsza analiza nie pozwala na dokonanie tak daleko idącej interpretacji, gdyż dokładność pomiaru intensywności jonu  $\text{Na}^+$  jest ograniczona z przyczyn technicznych. Opracowanie metody opisanej w niniejszym rozdziale [20] dało możliwość oszacowania pochodzenia jonów zawierających w składzie dwa atomy metalu:

$$I(\text{Na}_2\text{Cl}^+)^* = I(\text{Na}_2\text{Cl}^+, \text{Na}_2\text{AgCl}_2) + I(\text{Na}_2\text{Cl}^+, \text{Na}_2\text{Cl}_2) \quad (4.30)$$

$$I(\text{NaAgCl}^+)^* = I(\text{NaAgCl}^+, \text{NaAg}_2\text{Cl}_2) + I(\text{NaAgCl}^+, \text{Na}_2\text{AgCl}_2) + I(\text{NaAgCl}^+, \text{NaAgCl}_2) \quad (4.31)$$

$$I(\text{Ag}_2\text{Cl}^+)^* = I(\text{Ag}_2\text{Cl}^+, \text{NaAg}_2\text{Cl}_2^+) + I(\text{Ag}_2\text{Cl}^+, \text{Ag}_3\text{Cl}_3) \quad (4.32)$$

Po zdefiniowaniu odpowiednich współczynników widmowych:

$$a_1 = \frac{I(\text{Na}_2\text{Cl}^+, \text{Na}_2\text{AgCl}_2)}{I(\text{Na}_2\text{AgCl}_2)^*} \quad (4.33)$$

$$a_2 = \frac{I(\text{NaAgCl}^+, \text{NaAg}_2\text{Cl}_2^+)}{I(\text{NaAg}_2\text{Cl}_2)^*} \quad (4.34)$$

$$a_3 = \frac{I(\text{NaAgCl}^+, \text{Na}_2\text{AgCl}_2)}{I(\text{Na}_2\text{AgCl}_2^+)^*} \quad (4.35)$$

$$a_4 = \frac{I(\text{Ag}_2\text{Cl}^+, \text{NaAg}_2\text{Cl}_2)}{I(\text{NaAg}_2\text{Cl}_2^+)^*} \quad (4.36)$$

$$a_5 = \frac{I(\text{Ag}_2\text{Cl}^+, \text{Ag}_3\text{Cl}_3)}{I(\text{Ag}_3\text{Cl}_2^+, \text{Ag}_3\text{Cl}_3)^*} \quad (4.37)$$

otrzymuje się:

$$I(\text{Na}_2\text{Cl}^+)^* = a_1 I(\text{Na}_2\text{AgCl}_2^+)^* + I(\text{Na}_2\text{Cl}^+, \text{Na}_2\text{Cl}_2) \quad (4.38)$$

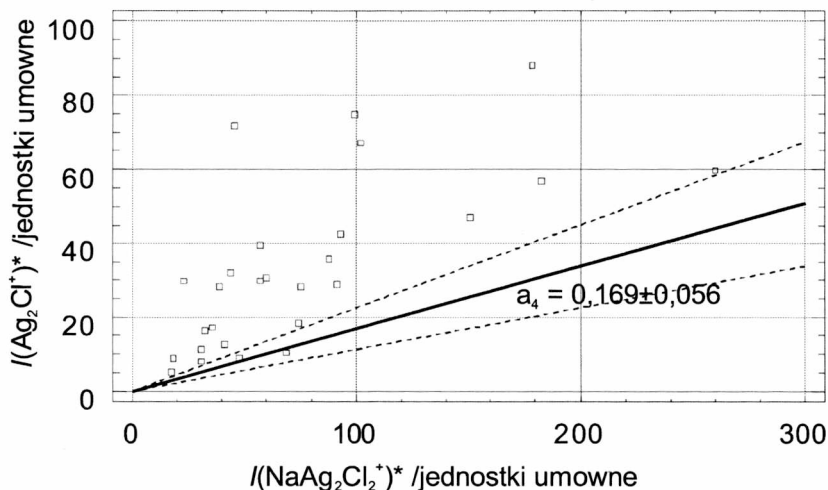
$$I(\text{NaAgCl}^+)^* = a_2 I(\text{NaAg}_2\text{Cl}_2^+)^* + a_3 I(\text{Na}_2\text{AgCl}_2^+)^* + I(\text{NaAgCl}^+, \text{NaAgCl}_2) \quad (4.39)$$

$$I(\text{Ag}_2\text{Cl}^+)^* = a_4 I(\text{NaAg}_2\text{Cl}_2^+)^* + a_5 I(\text{Ag}_3\text{Cl}_2^+, \text{Ag}_3\text{Cl}_3)^* \quad (4.40)$$

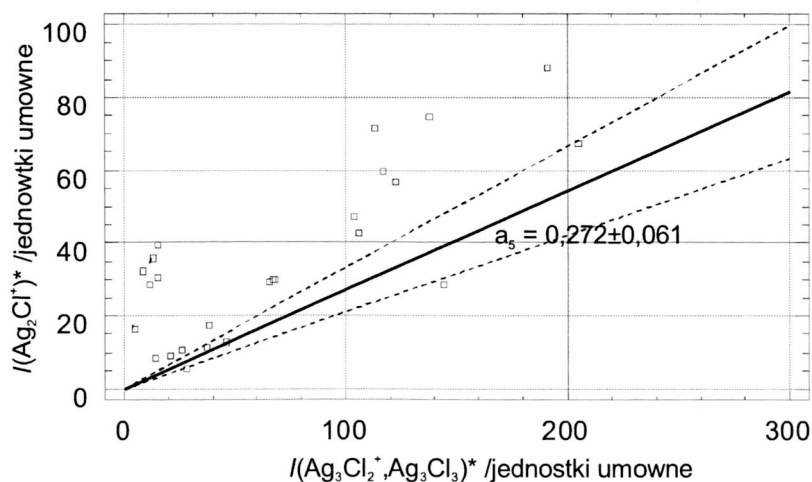
Równanie (4.40) można rozwiązać metodą regresji wielokrotnej (opisaną szczegółowo w rozdziale 3.2.3). Wartości tych współczynników widma mas wynoszą  $a_4 = (0,169 \pm 0,056)$  i  $a_5 = (0,272 \pm 0,061)$ . Wartość współczynnika widma mas  $a_5$ , otrzymana w parach nad czystym chlorkiem srebra, jest niemal identyczna  $(0,274 \pm 0,116)$ . Podana interpretacja kryje w sobie założenie wynikające z badań Gräbera i Weila [11], że w fazie gazowej nie ma praktycznie cząsteczki dimeru  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ . Wyniki pomiarów, które przeprowadził autor, czyli identyczna wartość współczynnika  $a_5$ , potwierdzają hipotezę Gräbera i Weila. Gdyby w fazie gazowej był obecny dimer, wówczas jego zawartość zmieniałaby się znacznie w parach nad układem. Wówczas rozrzut statystyczny obliczonej wartości tego współczynnika byłby wyraźnie większy dla danych pochodzących z badania układu. Tak nie jest w tym przypadku. Dokładniej można powiedzieć, że ilość tego dimeru w fazie gazowej jest poniżej progu czułości spektrometru mas.

Zakładając istnienie równowagi termodynamicznej wiążącej wszystkie składniki fazy gazowej, niezależnie od powiązań przez współczynniki widm mas można zdefi-

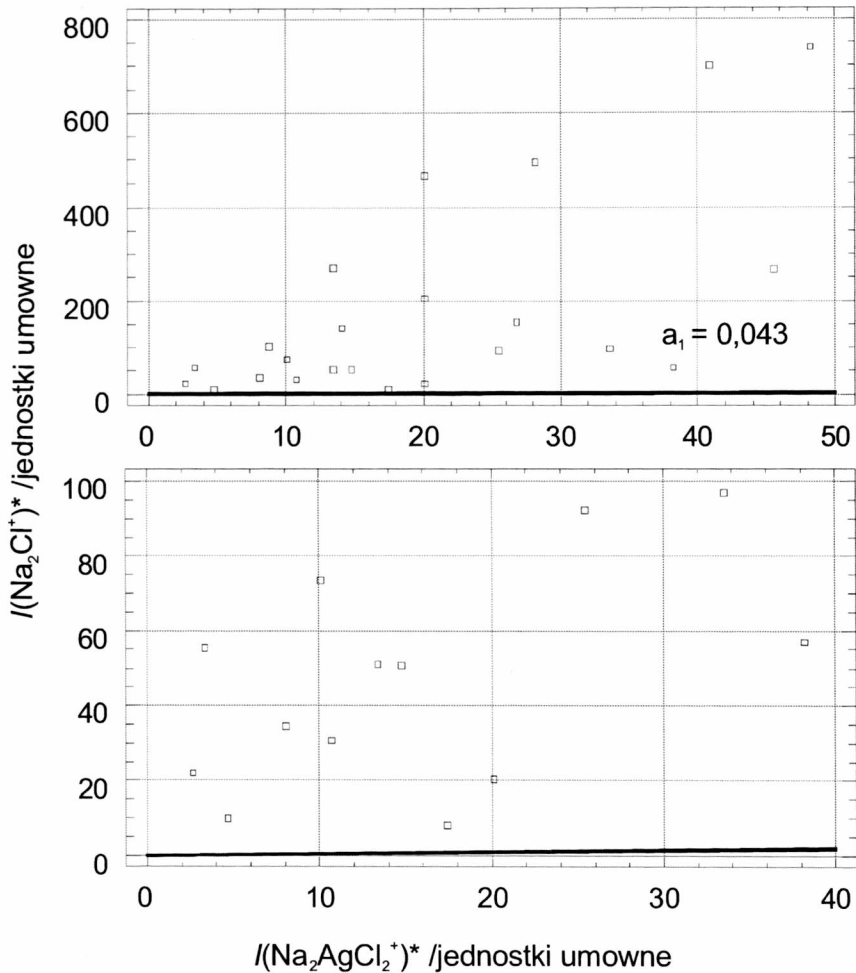
niować klasę problemu pochodzenia jonów jako opisany przypadek trzeci (rozdział 4.2). Zależność między analizowanymi intensywnościami jest taka, że dla zmiennej niezależnej zmierzającej do zera zmienna zależna również zmierza do zera. Zilustrowane jest to na rysunkach 19 i 20. Na rysunkach tych pokazana jest także dokładność interpretacji.



Rys. 19. Zależność  $I(\text{Ag}_2\text{Cl}^+)$  od  $I(\text{NaAg}_2\text{Cl}_2^+)$  oraz obliczona wartość współczynnika widma mas  $a_4$ . Odchylenie standardowe tego współczynnika jest oznaczone liniami przerywanymi i wyznacza dokładność interpretacji



Rys. 20. Zależność  $I(\text{Ag}_2\text{Cl}^+)$  od  $I(\text{Ag}_3\text{Cl}_2^+, \text{Ag}_3\text{Cl}_3)$  oraz obliczona wartość współczynnika widna mas  $a_5$ . Odchylenie standardowe tego współczynnika jest oznaczone liniami przerywanymi i wyznacza dokładność interpretacji

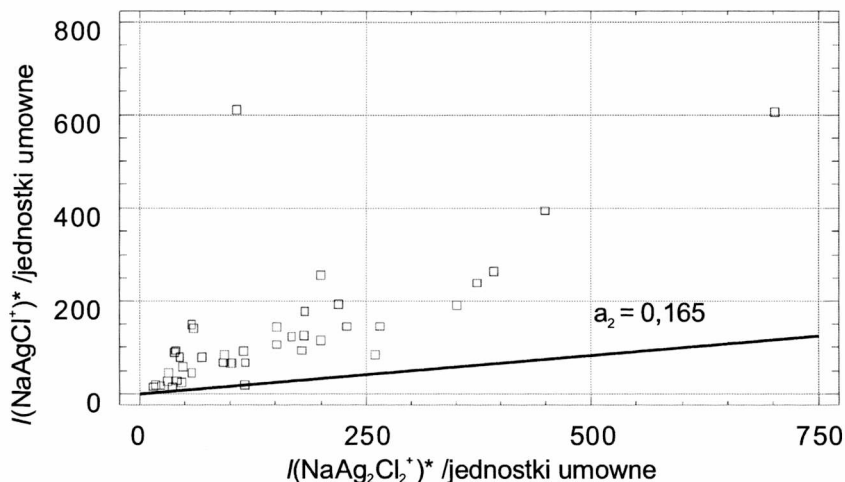


Rys. 21. Zależność  $I(\text{Na}_2\text{Cl}^+)$  od  $I(\text{Na}_2\text{AgCl}_2^+)$ . Współczynnik widma mas  $a_1$  obliczony na podstawie najmniejszej wartości odpowiedniego stosunku intensywności. Dolny wykres jest powiększeniem fragmentu wykresu górnego

Wyniki otrzymane metodą regresji wielokrotnej zaprezentowano formie wynikającej z równania (4.40), tak jakby był mierzony tylko jeden ze składników odniesienia  $I(\text{Ag}_3\text{Cl}_2^+, \text{Ag}_3\text{Cl}_3^+)$  lub  $I(\text{Na}_2\text{AgCl}_2^+)$ . W ten sposób można określić, czy zakres zmian składów (a więc i proporcji między mierzonymi jonami) jest wystarczający do interpretacji poprzez SBL. Na obydwu rysunkach linie o nachyleniach wyznaczonych przez współczynniki  $a_4$  i  $a_5$  wyznaczają granicę, powyżej której znajdują się punkty pomiarowe. Na tej podstawie autor przyjął do dalszych rozważań, że metoda wewnętrznej korelacji między intensywnościami może posłużyć do określenia pochodzenia pozostałych jonów zawierających dwa atomy sodu.

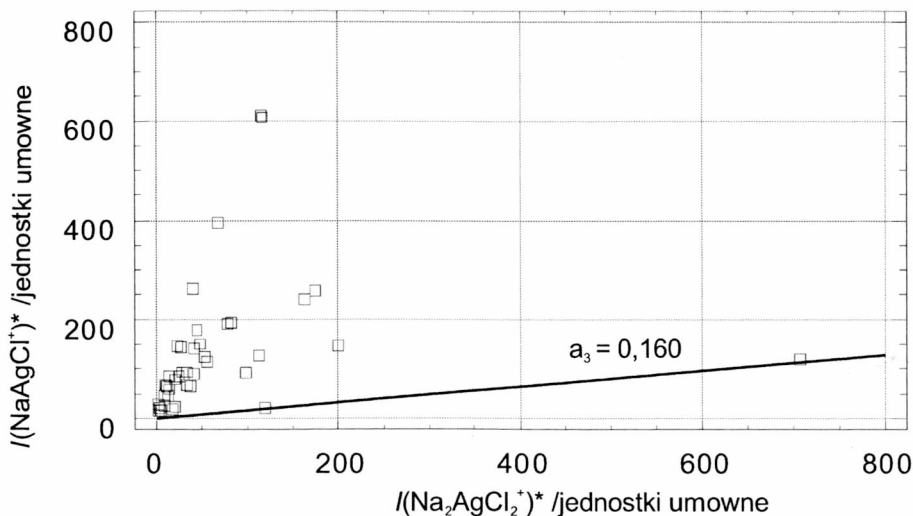
Na rysunku 21 przedstawiona jest zależność  $I(\text{Na}_2\text{Cl}^+) = f \{I(\text{Na}_2\text{AgCl}_2^+)\}$ . Wartość SBL określono na podstawie punktu wskazującego najmniejszą wartość i wynosi

ona 0,043 przyjęto, że jest to współczynnik widma mas  $a_1$ . Wartość ta jest względnie mała i linia SBL przebiega prawie równolegle do osi odciętych. Dlatego na rysunku tym umieszczony jest także przeskalowany fragment tej zależności.



Rys. 22. Zależność  $I(\text{NaAgCl}^+)$  od  $I(\text{NaAg}_2\text{Cl}_2^+)$ . Współczynnik widma mas  $a_2$  obliczony na podstawie najmniejszej wartości odpowiedniego stosunku intensywności

Dla przeanalizowania pochodzenia jonu  $\text{NaAgCl}^+$  potrzebne jest sporządzenie dwóch zależności  $I(\text{NaAgCl}^+) = f\{I(\text{NaAg}_2\text{Cl}_2^+)\}$  oraz  $I(\text{NaAgCl}^+) = f\{I(\text{Na}_2\text{AgCl}_2^+)\}$ . Na rysunkach 22 i 23 przedstawiono te zależności wraz ze stosownymi interpretacjami, które wykonano tak samo jak w przypadku rozdzielania intensywności jonu  $\text{Na}_2\text{Cl}^+$ .



Rys. 23. Zależność  $I(\text{NaAgCl}^+)$  od  $I(\text{Na}_2\text{AgCl}_2^+)$ . Współczynnik widma mas  $a_3$  obliczony na podstawie najmniejszej wartości odpowiedniego stosunku intensywności

Po przypisaniu określonych udziałów jonów zawierających dwa atomy metalu dimerów cząsteczkom trimerów sporządzono bilans i z równań (4.38), (4.39) oraz (4.40) obliczono wartości intensywności, które można przypisać pochodzącym z cząsteczek dimerycznych. Obliczona zawartość części intensywności jonów zawierających dwa atomy metalu pochodzącej z cząsteczki odpowiedniego dimeru w tych jonach wynosi od około 90 do 98%  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  w  $\text{Na}_2\text{Cl}^+$  oraz od 45 do 88%  $\text{NaAgCl}_2$  w  $\text{NaAgCl}^+$  i jest pomijalnie mała dla udziału  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$  w  $\text{Ag}_2\text{Cl}^+$ . Ta ostatnia ocena, zgodna z tezami pracy [11] bierze się z także z faktu, że obliczenie metodą regresji z pominięciem istnienia tego udziału daje statystycznie najlepszy rezultat.

Pochodzenie jonu  $\text{Na}^+$  w widmie mas par nad czystym chlorkiem sodu nie budzi żadnych wątpliwości. Jest on fragmentem monomeru, co wykazano w rozdziale 4.1. W parach nad układem  $\text{NaCl-AgCl}$  wobec sporego podobieństwa między charakterem widm mas czystych składników układu (jon  $\text{M}^+$  pochodzi wyłącznie z monomeru) przyjęcie podobnej interpretacji dla układu wydaje się najbardziej prawidłowe.

## 5. Widmo mas w modelowaniu niektórych właściwości termodynamicznych układów solnych

Wskazane w zależnościach (1.1), (1.4) oraz (3.39) powiązanie widma mas par nad solami i ich układami z właściwościami termodynamicznymi tych układów zostało rozwinięte na różne sposoby. Początkowe badania wykonane metodą KEMS dotyczyły głównie termodynamiki parowania czystych soli, czyli prężności par oraz entalpii sublimacji i parowania równowagowych polimerów tych soli [57], z czasem okazało się, że technika ta jest znakomitą metodą badania układów solnych. Istotny jest fakt, że technika KEMS umożliwia pomiar aktywności obydwu składników równocześnie [4, 5]. Znacznie poprawia to wewnętrzną spójność wyników i zwiększa wartość otrzymanych funkcji termodynamicznych. Odpowiednie metody zostały opisane w pracy [41] oraz cytowanych tam publikacjach.

### 5.1. Interpretacja widma mas par nad roztworami stałymi i ciekłymi

Układy solne w fazie ciekłej oraz takie układy solne, w których występują roztwory stałe w fazie stałej można badać mierząc widmo mas dla różnych składów stopów używając ciągłą zmianę widma mas ze składem fazy skondensowanej. Jednym ze sposobów określenia nadmiarowej entalpii swobodnej w układzie A–B jest zastosowanie równania Gibbsa–Duhema [4, 5, 65, 51]. Jeśli w parach nad układem obserwuje się jony pochodzące wyłącznie z gazowych monomerów, to parcjalna entalpia swobodna mieszania jest określona przez zależność stosunku intensywności jonów pochodzących z tych monomerów składników układu [4]:

$$\mu(A)^M = RT \ln[a(A)] = -RT \int_{x=0}^x (1-x) d \ln \left[ \frac{I(B^+)}{I(A^+)} \right] \quad (5.1)$$

gdzie:  $a(A)$  – termodynamiczna aktywność składnika A,  $x$  – ułamek molowy składnika A,  $I(A^+)$  oraz  $I(B^+)$  – intensywności jonów pochodzące wyłącznie z odpowiedniej monomerycznej cząsteczki gazowej, składnika układu.

Wykorzystana zależność  $I(B^+)/I(A^+) = f(x)$  ma jednak tę właściwość, że jest nie nieokreślona dla składu czystego składnika A, gdyż zmienia się od wartości zero (dla  $x = 1$ ) do nieskończoności (dla  $x = 0$ ). W rzeczywistości nie oblicza się aktywności z całki (5.1), tylko z zależności opisującej nadmiarową entalpię swobodną:

$$\mu(A)^E = RT \ln[\gamma(A)] = -RT \int_{x=0}^x (1-x) d \ln \left[ \frac{xI(B^+)}{(1-x)I(A^+)} \right] \quad (5.2)$$

gdzie  $\gamma(A)$  – współczynnik aktywności składnika A.

Współczynnik aktywności drugiego ze składników określa całka:

$$\mu(B)^E = RT \ln[\gamma(B)] = -RT \int_{x=1}^x x d \ln \left[ \frac{xI(B^+)}{(1-x)I(A^+)} \right] \quad (5.3)$$

Zależność:

$$(1-x) = f \left\{ \ln \left[ \frac{xI(B^+)}{(1-x)I(A^+)} \right] \right\} \quad (5.4)$$

którą używa się do obliczenia wartości całki jest określona w całym zakresie składów układu, to oznacza, że możliwe jest jednoznaczne obliczenie wartości funkcji dla dowolnej wartości ułamka molowego. Wartości brzegowe otrzymuje się przez ekstrapolację zależności (5.4) do wartości  $x = 0$  lub  $x = 1$ . Zależność ta (tzw. wykres do całkowania) jest opisywana matematycznie za pomocą licznych wzorów analitycznych [65]. Najczęściej stosowanym przybliżeniem analitycznym jest zależność Redlicha–Kistera [51], która ma postać:

$$G^E = x(1-x) \sum G(i)(1-2x)^{i-1} \quad (5.5)$$

gdzie:  $G^E$  – nadmiarowa entalpia swobodna,  $G(i)$  – tzw. współczynniki Redlicha–Kistera.

Liczbę współczynników stosowanych dla każdej serii danych dobiera się metodami statystycznymi. Formę matematyczną modelu Redlicha–Kistera stosowaną do całkowania równania (5.4) otrzymuje się z zależności:

$$G^E = x \mu(A)^E + (1-x) \mu(B)^E \quad (5.6)$$

$$\mu(A)^E = G^E - x \left( \frac{\delta G^E}{\delta x} \right)_T \quad (5.7)$$



$$\mu(\text{B})^{\text{E}} = G^{\text{E}} + (1-x) \left( \frac{\delta G^{\text{E}}}{\delta x} \right)_T \quad (5.8)$$

a w formie analitycznej otrzymuje się:

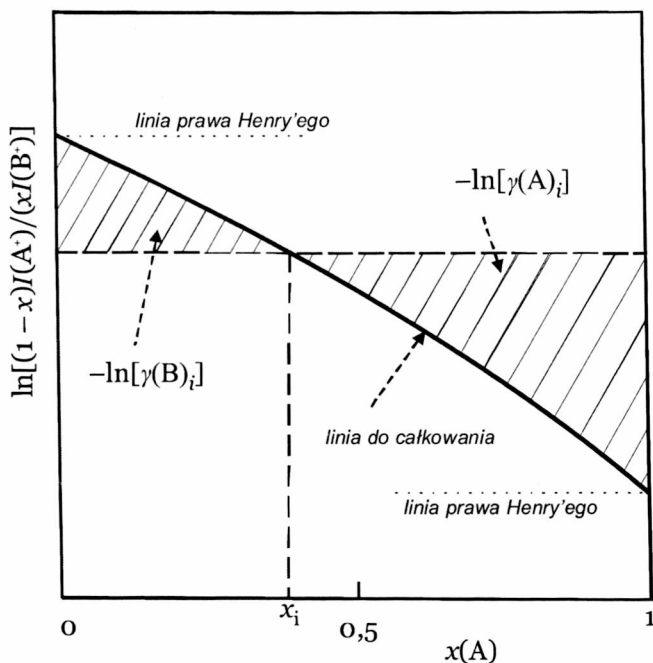
$$\ln \left[ \frac{xI(\text{B})}{(1-x)I(\text{A})} \right] = C + G(1)(2x-1) + \sum_{i=2} G(i)(2x-1)^{i-2} [(2i+2)(x-x^2) - 1] \quad (5.9)$$

Równanie regresji wielokrotnej rozwiązuje się metodą najmniejszych kwadratów i z wyznaczonych w ten sposób współczynników  $G(i)$  oblicza się wartości  $G^{\text{E}}$ ,  $\mu_{\text{A}}^{\text{E}}$  oraz  $\mu_{\text{B}}^{\text{E}}$ .

## 5.2. Rozszerzona interpretacja widma mas par nad roztworami stałymi i ciekłymi

Omówiona technika przeprowadzania badań układów dwuskładnikowych znalazła szerokie zastosowanie w badaniu właściwości termodynamicznych układów trudnych substancji. Matematyczne modelowanie otrzymanych zależności zazwyczaj przeprowadza się za pomocą równania, w którym warunki brzegowe, czyli zerowanie funkcji matematycznej na brzegach układu realizuje się za pomocą iloczynu wybranej funkcji i iloczynu  $x(1-x)$ . Zastosowane równanie matematyczne (5.5) na ogół nie ma więcej niż dwa do czterech współczynników regresji, a najczęściej zawiera tylko jeden lub dwa takie współczynniki.

Przyczyną tego jest najczęściej stosunkowo niewielka liczba punktów pomiarowych, czyli przebadanych składów układu oraz często stosunkowo duży rozrzut wyników. W takich warunkach istnieją ograniczenia merytoryczne i statystyczne do stosowania bardziej złożonych modeli opisujących układ. Dodatkową przyczyną niedokładności może być fakt, że wyniki pomiarowe nie mogą zawierać danych brzegowych ze względu na brak intensywności jednego ze składników w punkcie odpowiadającym czystemu drugiemu ze składników. Interpretacja zależności (5.4) jest pokazana na rysunku 24. Rysunek ten zawiera także ilustrację termodynamicznej interpretacji wyników badania układu A+B o nieograniczonej mieszalności w fazie skondensowanej. Na rysunku 25 pokazano pełną interpretację linii do całkowania dla badanego wcześniej układu  $\text{TlCl}+\text{TlBr}$  [28]. Wyraźnie widać, że prawidłowa statystycznie interpretacja to linia prosta (czyli zawierająca jeden współczynnik Redlicha–Kistera). Pozostałe rozwiązania wskazują przeważnie na wartości brzegowe nachylenia linii do całkowania bardziej odległe od prawa Henry'ego (czyli linii poziomej w punkcie styczności z brzegiem układu na tym wykresie) niż wybrane najprostsze rozwiązanie. O stanie tym decydują dwa główne czynniki. Pierwszy z nich to stosunkowo niewielkie odchylenia od idealności w fazie stałej w wymienionym układzie, a drugi to stosunkowo



Rys. 24. Zależność  $\ln\{xI(A^+)/[(1-x)I(B^+)]\} = f(x)$  dla układu A-B, tzw. wykres do całkowania. Powierzchnia zakreślona odpowiada wartościom całek (5.2) i (5.3) w punkcie  $x_i$ . Linia prawa Henry'ego (pozioma) określa oczekiwany przebieg linii do całkowania w bezpośredniej bliskości brzegu układu, a przynajmniej nachylenie tej linii w punkcie brzegowym

mała liczba punktów pomiarowych (czyli liczby składów badanych stopów). Nie bez znaczenia jest także to, że dla wielu układów można mieć do czynienia ze znaczną różnicą prężności par składników branych pod uwagę podczas interpretacji. Często ten składnik układu, którego prężność par w stanie niezmięszanym z drugim składnikiem układu jest mniejsza, w warunkach zmniejszającej się zawartości w badanym preparacie (a w konsekwencji zmniejszającej się prężności par w układzie) przestaje być mierzalny, albo dokładność jego pomiaru drastycznie zmniejsza się. W takiej sytuacji jest także możliwe wsparcie interpretacji dodatkowymi danymi wynikającymi z termodynamiki układów wieloskładnikowych oraz specyficznych właściwości widma mas.

### 5.2.1. Modelowanie funkcji termodynamicznych mieszania w układzie z wykorzystaniem danych brzegowych

Zaproponowanym przez autora sposobem na zwiększenie dokładności całkowania według równań (5.2) i (5.3) jest specyficzne znormalizowanie zależności  $I(A^+)/I(B^+) = f(x)$ , która składa się na równania używane do całkowania tak, aby uniknąć niejednoznaczności w punkcie, w którym wartość  $I(B^+)$  wynosi zero (czyli w miejscu czystego składnika A). Proponowana zależność ma postać:

$$\frac{I(A^+)}{I(B^+) + aI(A^+)} = f(x) \quad (5.10)$$

gdzie  $a$  – adjustowalny współczynnik normalizacyjny dobierany iteracyjnie tak, aby średnie odchylenie standardowe dopasowania było jak najmniejsze.

Jako funkcję  $f(x)$  autor przyjął wielomian potęgowy:

$$f(x) = A(1) + A(2)x + A(3)x^2 + A(4)x^3 \dots \quad (5.11)$$

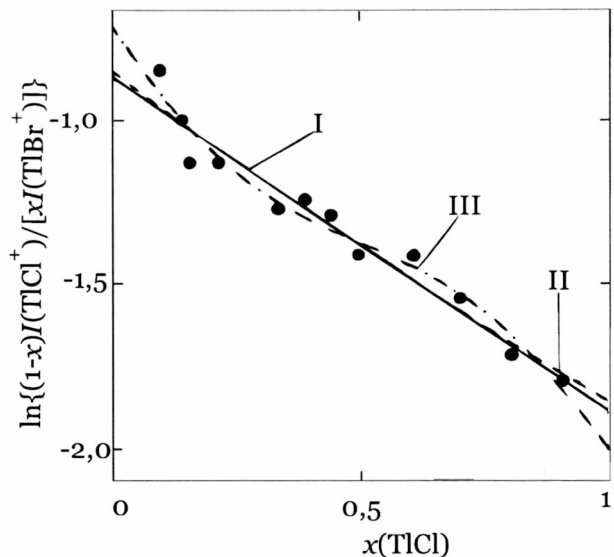
Wartość stosunku  $I(A^+)/\{I(B^+) + aI(A^+)\}$  jest określona i ciągła w całym zakresie składów i zmienia się od 1 dla  $x(B)$  równego zero, do zera dla  $x(A)$  równego zero (czyli składnik B).

Konsekwencją takiego przekształcenia zależności  $I(A^+)/I(B^+) = f(x)$  jest dodanie do serii punktów dwóch granicznych wartości, które są dokładne z definicji. Jeżeli zależność (5.10) z wielomianem (5.11) przekształci się, ustalając te dwa punkty graniczne, to otrzymujemy ustalone wartości  $A(1) = 1$  oraz  $A(n) = -1 - A(2) - A(3) - A(4) - \dots - A(n-1)$ . Ostateczna postać modelu matematycznego przedstawia się następująco:

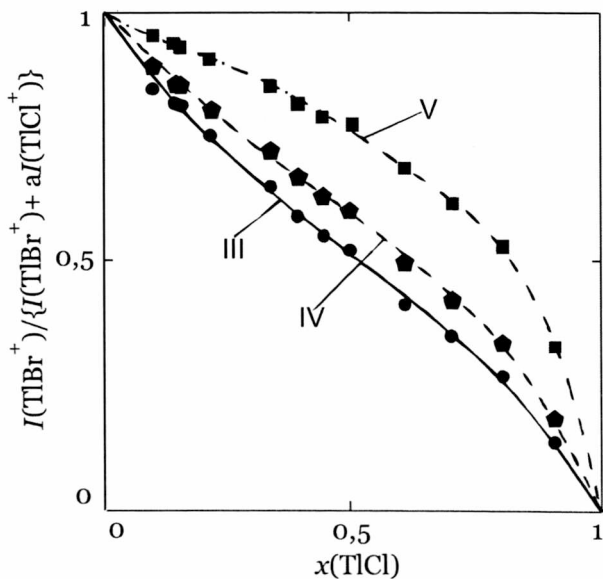
$$\begin{aligned} \frac{I(A^+)}{I(B^+) + aI(A^+)} - x^{n-1} - 1 = A(2)(x - x^{n-1}) \\ + A(3)(x^2 - x^{n-1}) + \dots + A(n-1)(x^{n-2} - x^{n-1}) \end{aligned} \quad (5.12)$$

Rozwiązanie zależności (5.12) daje różne wartości współczynnika  $a$  dla różnej liczby współczynników  $A(i)$ . Szczegóły tego rozwiązania przedstawione są na rysunku 26. Różnica między takim (5.12) a poprzednim (5.9) równaniem w praktyce polega na wprowadzeniu współczynnika normalizacyjnego  $a$  oraz ważnego dodatku, polegającego na tym, że w obliczeniu biorą udział dwa dodatkowe, brzegowe punkty. Tak powstała zależność można łatwo przeliczyć na linię do całkowania (5.4) i porównać obydwie sposoby interpretacji. Na rysunku 27 przedstawiono porównanie rozwiązań dla badanego wcześniej układu TlCl–TlBr.

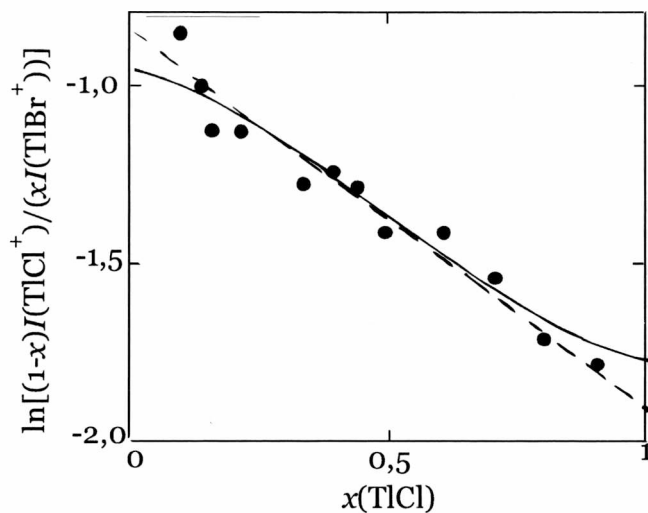
Wnioski wyływające z porównania obydwu sposobów obliczenia są całkowicie jednoznaczne. Przebieg linii do całkowania wymodelowanej proponowaną nową metodą zazwyczaj przybliża rozwiązanie do oczekiwanej zgodności z prawem Henry'ego. Nachylenie linii do całkowania dla proponowanej metody interpretacji w punktach brzegowych układu są wyraźnie bliższe zera niż rozwiązanie zaproponowane w pierwotnej interpretacji tych wyników. Metodę autor nazwał MASFIT (*MASS Spectrum FITting*) i przedstawił w pracy [28]. Przeliczenia uzyskanych wcześniej wyników za pomocą proponowanej metody autor przeprowadził także dla układów TlBr–TlI [25, 29], oraz CdBr<sub>2</sub>–CdI<sub>2</sub> [59]. Wyniki obliczeń przedstawione są odpowiednio na rysunkach 28 i 29. W obydwu tych przypadkach zastosowana metoda rachunkowa powoduje



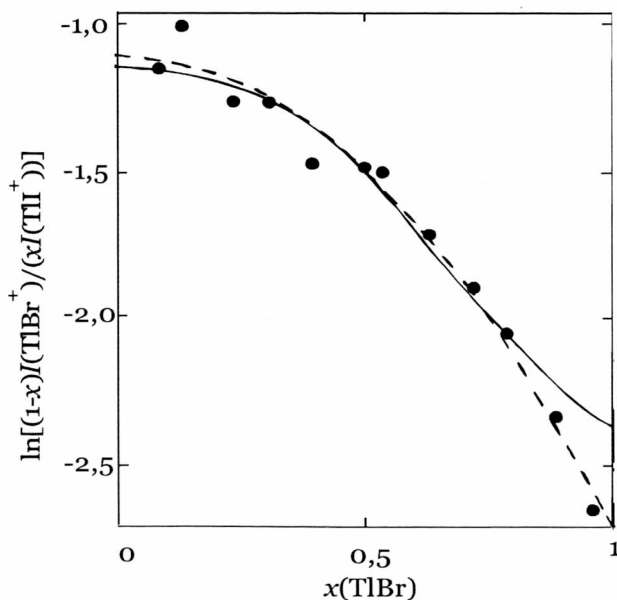
Rys. 25. Zależność  $\ln\{xI(A^+) / [(1-x)I(B^+)]\} = f(x)$  (wykres do całkowania) dla układu TlCl–TlBr. I, II oraz III oznaczają kolejno rozwiązania za pomocą modelu Redlicha–Kistera z jednym, dwoma i trzema współczynnikami regresji  $G(i)$  w równaniu (5.9)



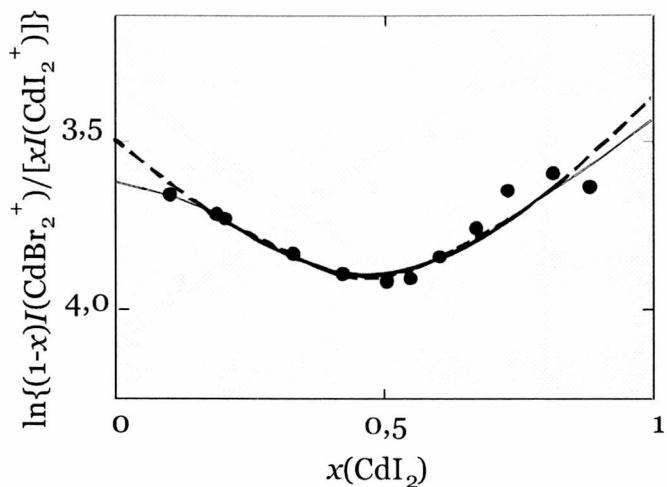
Rys. 26. Zależność  $I(\text{TlCl}^+) / \{I(\text{TlBr}^+) + aI(\text{TlCl}^+)\} = f(x)$  dla układu TlCl–TlBr. III, IV oraz V oznaczają kolejno rozwiązania modelu (5.12) z trzema, czterema i pięcioma współczynnikami  $A(i)$ . Niezależnych współczynników jest o dwa mniej



Rys. 27. Zależność  $\ln \{xI(A^+) / [(1-x)I(B^+)]\} = f(x)$  dla układu TlCl-TlBr. Linia przerywana to poprzednia interpretacja (linia prosta) [28], linia ciągła to interpretacja rozszerzona (MASFIT)



Rys. 28. Zależność  $\ln \{(1-x)I(\text{TlBr}^+) / [xI(\text{TlI}^+)]\} = f(x)$  dla danych z układu TlBr-TlI. Linia przerywana to poprzednia interpretacja (parabola) [25], linia ciągła to interpretacja rozszerzona (MASFIT)



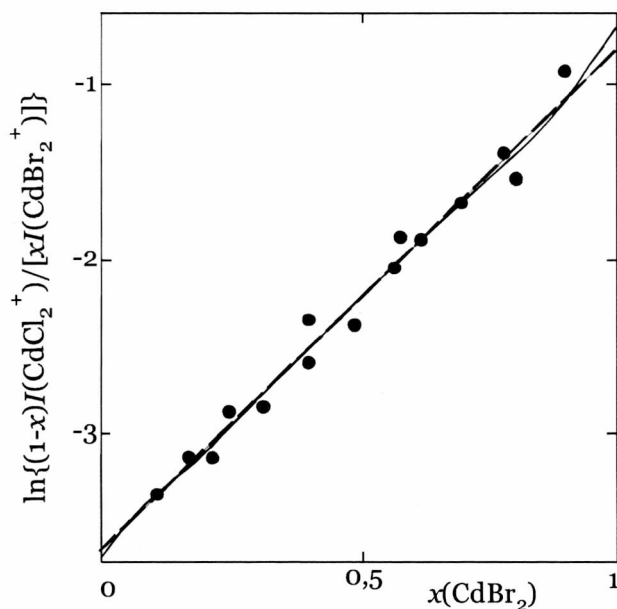
Rys. 29. Zależność  $\ln\{(1-x)I(\text{CdBr}_2^+)/[xI(\text{CdI}_2^+)]\}=f(x)$  dla danych z układu  $\text{CdBr}_2\text{-CdI}_2$ .  
Linia przerywana to poprzednia interpretacja (parabola) [59],  
linia ciągła to interpretacja rozszerzona (MASFIT)

wyraźne poprawienie interpretacji opartej na zwykłym matematycznym modelu niejako „ciągnąc” wynik w stronę interpretacji według oczekiwanego zachowania się rozтворów rozcieńczonych.

Jeżeli dane obarczone są zbyt dużym względnym rozrzutem, może zaistnieć sytuacja, w której różnica między wynikami obliczeń poprzednim i nowym modelem nie będzie istotna. W takim przypadku może się nawet zdarzyć, że linia otrzymana za pomocą modelu MASFIT może przebiegać mniej korzystnie, to znaczy może mieć nachylenie linii do całkowania w obszarze brzegowym większe niż otrzymana z równania Redlicha–Kistera (5.9). Powyżej pewnej granicznej wartości rozrzutu danych pomiarowych różnica pomiędzy obydwoima modelami staje się bowiem nieistotna. Taki przypadek występuje podczas interpretacji wyników badania układu  $\text{CdCl}_2\text{-CdBr}_2$ . Wyniki interpretacji tego układu przedstawiono na rysunku 30 [60].

Na podkreślenie zasługuje więc właściwość modelu MASFIT dająca mu podstawę merytoryczną do szerszego zastosowania. Mianowicie metoda ta wykazuje mniejszą czułość na rozrzut danych w pobliżu brzegów układu. Jest to działanie odwrotne niż w przypadku zwykłej metody regresji, której wynik jest bardziej wrażliwy na ten rozrzut. Szczególnie wyraźnie widać to w obliczeniu metodą MASFIT danych dla układu  $\text{TlBr-TlI}$  przedstawionych na rysunku 28. Bardzo odbiegający od pozostałych punkt dla małych wartości  $x(\text{TlBr})$  mniej wpłynął na kształt linii modelowej dla modelu MASFIT niż dla dotychczasowej interpretacji za pomocą równania (5.9).

Dodatkowy wpływ na rozrzut wyników ma fakt, że często różnica między równowagowymi wartościami prężności par nad czystymi składnikami układu jest znaczna. Czasami może dochodzić do kilku rzędów. Z drugiej strony cechą charakterystyczną metody KEMS jest stosunkowo duży zakres pomiaru intensywności (proporcjonalnych



Rys. 30. Zależność  $\ln\{(1-x)I(\text{CdCl}_2^+)/[xI(\text{CdBr}_2^+)]\} = f(x)$  dla danych układu  $\text{CdCl}_2\text{-CdBr}_2$ .

Linia przerywana to poprzednia interpretacja (linia prosta) [60], linia ciągła to interpretacja rozszerzona (MASFIT). Różnica między rozwiązaniami jest nieistotna

do prężności par) wynoszący około sześć rzędów. Jednak podczas badania układów parcjalna prężność par składników jest mniejsza niż nad czystymi substancjami. Gdy w danej temperaturze prężność par nad czystym składnikiem układu jest dużo mniejsza niż nad drugim ze składników oraz gdy równocześnie stężenie tego składnika w preparacie maleje, może się zdarzyć, że dokładność pomiaru intensywności pochodzącej od składnika fazy gazowej, którego jest mniej, będzie wyraźnie mniejsza od dokładności pomiaru intensywności drugiego ze składników. Staje się to dodatkowym źródłem błędów szczególnie dla wyników pomiarowych preparatów o składach bliskich brzegu układu dla tego składnika, którego prężność par jest większa. W granicznych przypadkach może zaistnieć taka sytuacja, że jeden z jonów nie jest w ogóle obserwowalny i brakuje danych do pełnej termodynamicznej interpretacji wyników badania układu. Nie zawsze jednak badacz jest w sytuacji bez wyjścia. Zazwyczaj substancje, których układy się bada reagują ze sobą, dając związki mieszane w fazie gazowej albo istnieją w formie gazowych polimerów, które obserwuje się w widmie mas. Można to wykorzystać dla zwiększenia dokładności interpretacji.

### 5.2.2. Uzupelnianie brakujących danych przez wykorzystanie reakcji w fazie gazowej

W większości badanych układów dwuskładnikowych mamy do czynienia z obecnością w fazie gazowej różnej równowagi chemicznej między składnikami układu. Najczęściej są to produkty polimeryzacji składników, częściowego rozkładu składników

w fazie gazowej lub reakcji syntezy związku mieszanego. Układy, w których nie obserwuje się dodatkowych reakcji lub ilość produktów takiej reakcji jest poniżej progu czułości spektrometru mas to, na przykład, większość układów metalicznych oraz niektóre układy tlenkowe. W przypadku układów solnych prawie zawsze w fazie gazowej obserwuje się istnienie związku mieszanego o składzie 1:1. Często jest tak, że intensywność cząsteczki mieszanej stanowi jeden z głównych (największych) jonów w widmie mas, a w podanych dotychczas interpretacjach termodynamicznych wartość intensywności tego jonu jest używana rzadko. Wygodnym sposobem uzupełnienia brakujących danych do obliczenia współczynników aktywności z zależności (5.2) i (5.3) jest wykorzystanie reakcji tworzenia dimeru mieszanego [43]. W pracy tej wykorzystano reakcję tworzenia mieszanego dimeru  $\text{NaK}(\text{CN})_2$  z gazowych dimerów  $\text{Na}_2(\text{CN})_2$  i  $\text{K}_2(\text{CN})_2$ .

Sytuacja opisana wystąpiła także podczas badania układu  $\text{NaBr-KBr}$  [33]. W widmie mas obserwowano jony  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NaBr}^+$ ,  $\text{KBr}^+$ ,  $\text{Na}_2\text{Br}^+$ ,  $\text{NaKBr}^+$ ,  $\text{K}_2\text{Br}^+$ . Badanie układu przeprowadzono dla serii składów od  $x = 0,07$  do  $x = 0,8533$ . Jony obecne w widmie mas przypisano cząsteczkom gazowym  $\text{NaBr}(g)$ ,  $\text{KBr}(g)$ ,  $\text{Na}_2\text{Br}_2(g)$ ,  $\text{NaKBr}_2(g)$  oraz  $\text{K}_2\text{Br}_2(g)$ . W takim przypadku gdy w dużym zakresie składów są widoczne wszystkie jony, interpretację entalpii swobodnej mieszania można przeprowadzić dwoma niezależnymi drogami. Pierwsza z nich, to interpretacja z zastosowaniem jonów pochodzących z monomeru według równania [47]:

$$\frac{\delta G^E}{\delta x} = RT \ln \left[ (1-x) \frac{I(\text{NaBr}^+)}{I(\text{KBr}^+)} \right] + C_m \quad (5.13)$$

gdzie  $C_m$  – stała całkowania, wyraz wolny w wyrażeniu na regresję wielokrotną.

Jeśli funkcję tę będzie się modelować równaniem Redlicha-Kistera [5] z jednym współczynnikiem, to

$$\frac{\delta G^E}{\delta x} = G_1(2x-1) \quad (5.14)$$

Drugą drogą obliczenia wartości tej funkcji jest wykorzystanie mierzonych intensywności dimerów [5]. Zgodnie z reakcjami dimeryzacji (3.40) i (3.41) można, wykorzystując ciśnieniowe stałe równowagi tych reakcji, po stosownym podstawieniu składników układu:

$$K_p(1) = \frac{p(\text{M}_2^I \text{X}_2) p^\circ}{p(\text{M}^I \text{X})^2} \quad (5.15)$$

$$K_p(2) = \frac{p(\text{M}_2^{II} \text{X}_2) p^\circ}{p(\text{M}^{II} \text{X})^2} \quad (5.16)$$

gdzie  $p^\circ$  – prężność standardowa,



wyprowadzić zależność:

$$\frac{\delta G^E}{\delta x} = 0,5RT \ln \left[ \frac{(1-x)^2 I(\text{Na}_2\text{Br}^+)}{x^2 I(\text{K}_2\text{Br}^+)} \right] + C_d \quad (5.17)$$

za pomocą której oblicza się wartości tej samej funkcji termodynamicznej (5.14), a rozwiązania formalnie różnią się zastosowanymi intensywnościami (pochodzącymi z innych cząsteczek gazowych) i wyrazami wolnymi ( $C_m$  i  $C_d$ ). Sensem fizycznym tych wyrazów wolnych jest tylko normalizacja przebiegu linii do całkowania, podobnie jak współczynnik  $C$  w równaniu (5.9).

Dla skrajnego składu badanego stopu, przy małej zawartości bromku sodu  $x(\text{NaBr}) = 0,07$  nie zaobserwowano jonu  $\text{Na}_2\text{Br}^+$ , którego intensywność okazała się być poniżej progu czułości aparatury. Brakującą wartość uzupełniono, korzystając z faktu, że w całej serii pomiarowej zachowana była równowaga termodynamiczna wewnątrz komórki efuzyjnej. Stała równowagi reakcji tworzenia dimeru mieszanego z dimerów czystych składników układu, równanie (3.57), jest dla tego rodzaju układu (układ soli ze wspólnym anionem) opisana zależnością:

$$K_p(3) = \frac{p(\text{M}^I \text{M}^{II} \text{X}_2) p^\circ}{p(\text{M}_2^I \text{X}_2) (\text{M}_2^{II} \text{X}_2)} \quad (5.18)$$

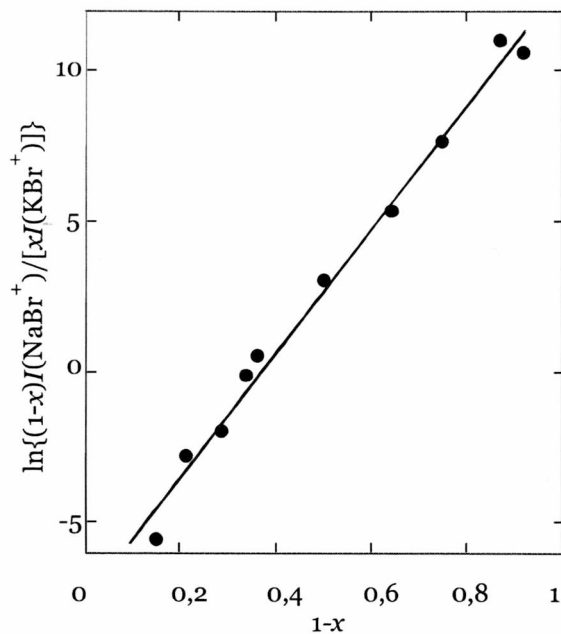
po podstawieniu do tej zależności równania (1.1) uproszczeniu i reorganizacji wzoru otrzymuje się:

$$K_p(3) = w K_i(3) \quad (5.19)$$

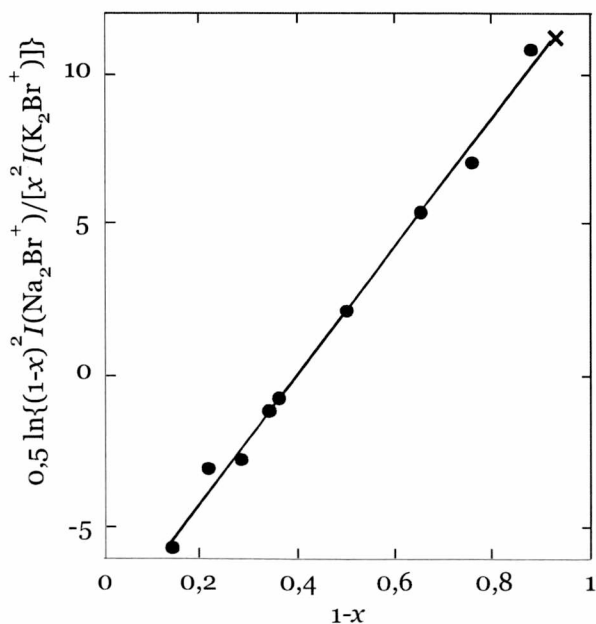
gdzie  $w$  – współczynnik proporcjonalności,  $K_i(3)$  – tzw. intensywnościowa stała równowagi, proporcjonalna do stałej ciśnieniowej niezależna od stałej czułości aparatury  $k$  z równania (1.1):

$$K_i(3) = \frac{I(\text{M}^I \text{M}^{II} \text{X}^+) p^\circ}{I(\text{M}_2^I \text{X}^+) I(\text{M}_2^{II} \text{X}^+)} \quad (5.20)$$

Stała  $K_i(3)$  pozwala na bezpośrednie porównywanie wyników pomiędzy pomiarami różniącymi się czułością aparatury. W pracy [22] obliczono średnią wartość  $K_i(3)$  dla pomiarów, gdzie było to możliwe, a następnie brakującą wartość intensywności jonu  $\text{Na}_2\text{Br}^+$  obliczono z tej średniej i intensywności pozostałych, dobrze mierzalnych wartości intensywności jonów (rys. 31 i 32). Obliczona w ten sposób wartość makietowa znakomicie pasuje do pozostałych punktów pomiarowych.



Rys. 31. Zależność  $\ln\left\{\frac{(1-x)I(\text{NaBr}^+)}{xI(\text{KBr}^+)}\right\} = f(1-x)$  dla danych z układu NaBr-KBr [43]



Rys. 32. Zależność  $0,5 \ln\left\{\frac{(1-x)^2 I(\text{Na}_2\text{Br}^+)}{x^2 I(\text{K}_2\text{Br}^+)}\right\} = f(1-x)$  dla danych z układu NaBr-KBr. Krzyżykiem oznaczona jest wartość obliczona pośrednio poprzez stałą reakcji tworzenia dimeru mieszanego [43]

W omawianej pracy [22] znaczenie możliwości odtworzenia danych, które nie są mierzalne wprost, ma niewielkie znaczenie ilościowe, ale są możliwe takie przykłady, gdzie proporcje między wartościami będą dużo większe i technika ta może być jedynym sposobem interpretacji wyników badania układu w pełnym zakresie składów [43].

### 5.2.3. Uzupelnianie brakujących danych przez wykorzystanie równania Gibbsa–Duhema

Podczas badania układu metodą KEMS różnica w wartościach intensywności między składnikami może być tak duża, że część jonów nie będzie widoczna w większym zakresie składów i nie będzie dostępnych danych do obliczeń opisanych w rozdziale 5.2.2. Jeżeli będzie możliwe badanie układu inną techniką (na przykład pomiar siły elektromotorycznej stosownego ogniwa), to uzyskana w ten sposób zależność nadmiarowej entalpii swobodnej jednego ze składników od składu może posłużyć do uzupełnienia danych otrzymanych metodą KEMS oraz do określenia kompatybilności wyników otrzymanych różnymi metodami. Szczególnie cenne może być wykorzystanie danych do kompilacji właściwości termodynamicznych układu w zwiększonym lub całym zakresie składów. Jeśli równanie (5.2) podzieli się obustronnie przez  $dx$ , otrzyma się [18]:

$$\frac{1}{1-x} \cdot \frac{d\mu_A^E}{dx} = -Rt \frac{d \ln(r)}{dx} \quad (5.21)$$

gdzie

$$r = \frac{xI_B}{(1-x)I_A} \quad (5.22)$$

Następnym krokiem jest przyjęcie jakiegoś modelu opisującego zależność nadmiarowej entalpii swobodnej od składu. Dla uproszczenia autor przyjął równanie Redlicha–Kistera (5.5). Częstkowe entalpie swobodne wyrażone będą wtedy równaniami:

$$\mu_A^E = (1-x)^2 \sum G(i)(2ix-1)(2x-1)^{i-2} \quad (5.23)$$

oraz:

$$\mu_B^E = x^2 \sum G(i)(2ix-2i-1)(2x-1)^{i-2} \quad (5.24)$$

Z zależności (5.21), (5.23), (5.24) oraz (5.7) i (5.8) otrzymuje się

$$RT \ln r = G(1)(2x-1) + \sum_{i=2} G(i)(1-2x)^{i-2} [(2i+2)(x-x^2) - 1] = \frac{dG^E}{dx} \quad (5.25)$$

gdzie  $r$  jest wartością iloczynu stosunku intensywności i stosunku składów, skąd dla danego składu i intensywności jednego składnika można obliczyć makietową wartość intensywności drugiego ze składników. Warunkiem umożliwiającym taką interpretację jest znajomość wartości  $dG^E/dx$ , którą otrzymano jakąś inną metodą badawczą. W taki sposób można uzupełnić brakujące dane do dalszych obliczeń, na przykład do wyznaczenia granic obszarów dwufazowych, czy też termodynamicznego opisu układów trójskładnikowych.

### 5.3. Interpretacja widma mas par nad układami trójskładnikowymi, obliczanie brakujących danych

Sytuacja opisana w rozdziale 5.2.2 jest zaledwie zaznaczeniem istnienia problemu braku bezpośrednich danych i wskazaniem prostej drogi interpretacji poprzez obliczenie ich domniemanych wartości. Problem zbyt szerokiego zakresu wartości danych (różnice wielkości wielu rzędów) szczególnie mocno może objawić się w badaniu metodą KEMS układów trój- i więcej składnikowych. Wielką zaletą tej techniki pomiarowej jest możliwość pomiaru widm mas wielu składników gazowych par nad skondensowanym układem równocześnie. To przekłada się na możliwość równoczesnego pomiaru aktywności kilku składników układu. Z drugiej strony można oczekiwać także, że trzy składniki badanego układu w jednej temperaturze będą reprezentowane w fazie gazowej w bardzo różniących się między sobą ilościach, zależących od temperatury i indywidualnych właściwości składnika. Oznacza to, że zakres braku danych bezpośrednio mierzalnych będzie dużo większy niż bywało to w przypadku układów dwuskładnikowych. Można oczekiwać, że podwyższenie temperatury umożliwi pomiar intensywności tych składników fazy gazowej, których jest w układzie najmniej, ale równocześnie powstaje niebezpieczeństwo przekroczenia zakresu stosowalności metody Knudsen, czyli prężności sumarycznej około 10 Pa [57], wskutek zbyt dużej prężności parcjalarnej innego składnika układu. Wówczas obliczenia termodynamiczne stają się niemożliwe, albo mniej wiarygodne, z powodu zakłócenia stanu równowagi w komórce efuzyjnej. W takiej sytuacji istnieją dwie możliwości badania i interpretacji widm mas.

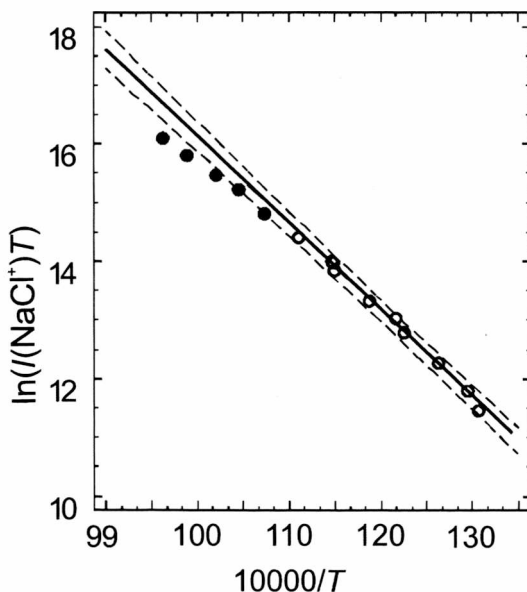
Pierwsza z nich polega na pomiarze widm mas par nad stopami o wszystkich możliwych składach ale wyniki będą osiągały odpowiedni zakres prężności w różnych zakresach temperatur. Konsekwencją tego sposobu jest konieczność ekstrapolacji danych do właściwej temperatury, na przykład za pomocą zależności:

$$\ln(IT) = \frac{A \pm \Delta A}{T} + (B \pm \Delta B) \quad (5.26)$$

gdzie:  $I$  – intensywność,  $T$  – temperatura,  $A$  i  $B$  – współczynniki regresji liniowej obliczane metodą najmniejszych kwadratów.

Zależność ta ma podstawowe znaczenie w metodzie KEMS [57] i jest bardzo dobrym narzędziem do interpolacji wyników badań dla doprecyzowania zawartości

w wybranej temperaturze konkretnej interpretacji. Ekstrapolacja wartości intensywności jest jednak obciążona propagacją błędów zwiększającego się w miarę wzrastania zakresu ekstrapolacji, co ma wpływ na wartość interpretacyjną danych ekstrapolowanych. Ponadto sporym zagrożeniem interpretacji jest możliwość popełnienia błędów polegającego na ominięciu ewentualnie istniejącej przemiany fazowej w układzie, co jest związane z efektem termicznym i zmienia wartości współczynników w równaniu (5.26) gdyż wartości te są proporcjonalne do entalpii i entropii parowania. Demonstracja możliwego błędów ekstrapolacji równania (5.26) jest przedstawiona na rysunku 33.



Rys. 33. Błąd, który można popełnić przy ekstrapolacji zależności liniowej (5.26). Na przykładzie zależności  $\ln(I(\text{NaCl}^+)T) = f(1/T)$  otrzymanej w parach nad czystym chlorem sodu [\*].

Punkty puste, to dane, z których ekstrapoluje się wartości w wyższych temperaturach.

Rzeczywiste wartości w wyższych temperaturach to punkty pełne

Drugim sposobem uzupełnienia wyników o dane makietowe jest technika opisana w rozdziale 5.2.2. Zastosowanie tej techniki jest możliwe tylko wtedy gdy istnieją inne składniki fazy gazowej powiązane reakcją z składnikiem, którego intensywność należy określić. Ponadto, niezbędnym warunkiem zastosowania tej metody jest, aby ta reakcja w fazie gazowej zachodziła bez kontrakcji, czyli żeby wartość jej stałej równowagi wyrażonej przez intensywność była niezależna od czułości aparatury. Postępowanie wówczas będzie takie samo jak w układzie dwuskładnikowym, to znaczy obliczoną wartość odpowiedniej intensywnościowej stałej równowagi dla danych, gdzie występuje komplet danych, wykorzystuje się do obliczenia brakującej intensywności. Taka interpretacja może być przeprowadzona dla serii danych w tej samej temperaturze lub dodatkowego określenia zależności intensywnościowej stałej od temperatury:

$$\ln(K_i) = \frac{A \pm \Delta A}{T} + (B \pm \Delta B) \quad (5.27)$$

Zależność (5.27) można jednak pominąć, gdy wiadomo, że wartość  $A$  jest nieznaczna, to znaczy, że entalpia tej reakcji jest bliska zera. Tak zdarza się w przypadku wielu układów solnych i reakcji tworzenia dimera mieszanego (3.57).

Trzecim sposobem uzupełnienia wyników o dane makietowe jest autorska metoda wykorzystania równania Gibbsa–Duhema i danych termodynamicznych (aktywności) pochodzących z innych źródeł niż metoda KEMS. Metodę opisano i wyróżniono oddzielnym rozdziałem ze względu na konieczność dodatkowego opisanie sposobu interpretacji widma mas par nad układami trójskładnikowymi [18].

### 5.3.1. Termodynamiczna interpretacja widma mas w układach trójskładnikowych

Widmo mas par nad układem trójskładnikowym, w którym składniki układu nieznacznie różnią się równowagowymi prężnościami swoich monomerycznych par nad czystymi składnikami układu zostało zinterpretowane przez Beltona i Fruehana [3] oraz Neckela i Wagnera [48]. Interpretacja ta jest rozwinięciem wcześniejszej, stosowanej do układów dwuskładnikowych [4]. Częstkowe nadmiarowe entalpie swobodne składników układu A–B–C są określone równaniami:

$$\begin{aligned} \mu_A^E(\text{termary}) &= \mu_A^E(\text{binary A-C}) - RT \int_{x_B=0}^{x_B} x_B d \ln \left[ \frac{x_A I_B}{x_B I_A} \right]_{(\text{termary})} \\ &\quad - x_C RT \int_{x_B=0}^{x_B} x_B d \ln \left[ \frac{x_A I_C}{x_C I_A} \right]_{(\text{termary})} - \ln \left[ \frac{x_A I_C}{x_C I_A} \right]_{(\text{binary A-C})} \end{aligned} \quad (5.28)$$

$$\begin{aligned} \mu_B^E(\text{termary}) &= \mu_B^E(\text{binary B-C}) - RT \int_{x_A=0}^{x_A} x_A d \ln \left[ \frac{x_B I_A}{x_A I_B} \right]_{(\text{termary})} \\ &\quad - x_C RT \int_{x_B=0}^{x_B} x_B d \ln \left[ \frac{x_B I_C}{x_C I_B} \right]_{(\text{termary})} - \ln \left[ \frac{x_B I_C}{x_C I_B} \right]_{(\text{binary B-C})} \end{aligned} \quad (5.29)$$

$$\begin{aligned} \mu_C^E(\text{termary}) &= \mu_C^E(\text{binary A-C}) - RT \int_{x_A=0}^{x_A} x_A d \ln \left[ \frac{x_C I_A}{x_A I_C} \right]_{(\text{termary})} \\ &\quad - RT \int_{x_A=0}^{x_B} x_B d \ln \left[ \frac{x_C I_B}{x_B I_C} \right]_{(\text{termary})} \end{aligned} \quad (5.30)$$

gdzie A, B i C – dotyczy odpowiednich składników układu, a oznaczenia ternary oraz binary, odpowiednio dotyczą wielkości mierzonych podczas badania układu trójskładnikowego lub odpowiednich dwuskładnikowych układów brzegowych. W bieżącym i następnym rozdziale zastosowano dla zwiększenia przejrzystości nieco inne oznaczenia wielkości termodynamicznych niż w całej pracy.

Pokazana technika obliczania parcjalnych nadmiarowych entalpii swobodnych w układzie trójskładnikowym nie jest jedyną możliwą. Inne rozwiązania są także możliwe i różnią się między sobą drogą całkowania równania Gibbsa–Duhema wzdłuż dwuskładnikowych układów brzegowych i wewnątrz trójkąta Gibbsa [3, 48].

### 5.3.2. Wyznaczenie brakujących danych w układzie trójskładnikowym

W niniejszym rozdziale autor przedstawia szczegółowo interpretację układu trójskładnikowego, w którym nie jest możliwy pomiar na przykład intensywności jonu  $I_C$  [18]. Warunkiem początkowym jest możliwość pomiaru nadmiarowej entalpii swobodnej składnika pierwszego ( $\mu_A^E$ ) metodą inną niż KEMS (na przykład SEM). W takiej sytuacji dla brzegowego układu dwuskładnikowego A–C można brakującą wartość intensywności, tzw. intensywność makietową obliczyć według równań (5.21) i (5.22). W ten sposób w równaniu (5.23) podstawić można wszystkie dane, z których mając wartość  $\mu_A^E$  dla układu trójskładnikowego wyznaczy się brakującą wartość  $I_C$ :

$$RT \ln \left[ \frac{x_A I_C}{x_C I_A} \right]_{(\text{ternary})} = \mu_A^E (\text{ternary}) - \mu_A^E (\text{binary B-C}) \quad (5.31)$$

$$+ RT \int_{x_B=0 (x_C=\text{const})}^{x_A} x_B d \ln \left[ \frac{x_A I_B}{x_B I_A} \right]_{(\text{ternary})} - \ln \left[ \frac{x_A I_C}{x_C I_A} \right]_{(\text{binary A-C})}$$

Po obliczeniu wartości (makietowych)  $I_C$  dla składów wewnątrz trójkąta Gibbsa należy przygotować serię zależności określających zmianę stosunku  $I_B/I_C$  ze składem

$$\ln \left( \frac{I_B}{I_C} \right) = f(x_A) \quad (5.32)$$

które dalej należy ekstrapolować do brzegowego układu dwuskładnikowego B–C, czyli do wartości ułamka molowego  $x_A = 0$ . To pozwoli określić wartości wyrażenia  $[x_B I_C / (x_C I_B)]_{(\text{binary, B-C})}$  w równaniu (5.29) oraz zgodnie z równaniem (5.1) pozwoli obliczyć wartości  $\mu_B^E (\text{binary B-C})$  także niezbędne do obliczenia wartości  $\mu_A^E (\text{ternary})$ . Po dokonaniu tych obliczeń liczba danych do obliczenia trzeciej niezbędnej całki (5.30) będzie wystarczająca.

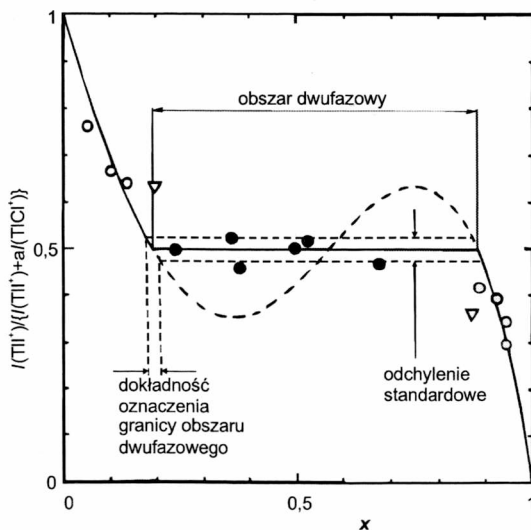
W całym obliczeniu wszystkich parcjalnych entalpii swobodnych według podanego schematu będzie skontrolowana kompatybilność dwóch metod badawczych, wysokotemperaturowej spektrometrii mas połączonej z komórką efuzyjną (KEMS) oraz, na

przykład, metody pomiaru siły elektromotorycznej ogniw (SEM). Zaprezentowana w niniejszym rozdziale metoda wykorzystania wyników tych dwóch metod może być rozszerzona stosownie do rodzaju wyników, które można otrzymać. Metoda ta ma na razie znaczenie teoretyczne, stosowne bowiem eksperymenty nie zostały dotychczas przeprowadzone. Jest jednak oczywiste, że taki jak opisana, lub podobny sposób interpretacji, to znaczy oparty na dodatkowym powiązaniu między funkcjami termodynamicznymi, rozszerza możliwości pozyskania interesujących wyników. Opracowanie zostało opublikowane przez autora w pracy [18].



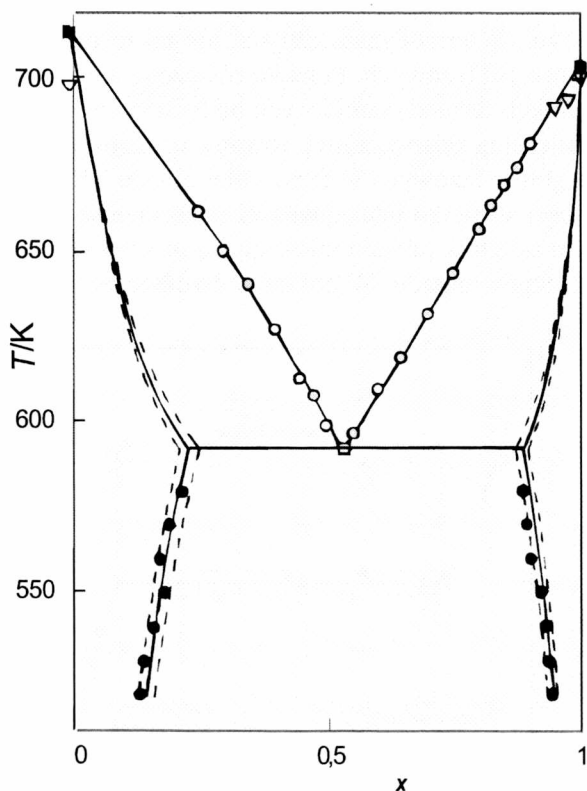
## 6. Wykorzystanie metody wysokotemperaturowej spektrometrii mas do badania równowagi fazowej

Interpretacja zależności widma mas od temperatury i składu preparatu prowadzi nie tylko do określenia funkcji termodynamicznych, ale także może być metodą bezpośredniego określenia przejść fazowych. Ponadto obliczone z danych mierzonych metodą KEMS wartości funkcji termodynamicznych mieszania czy tworzenia mogą bezpośrednio służyć do obliczenia odpowiednich równowag fazowych. Przykładem bezpośredniego określenia granic fazowych w fazie stałej układu TICl–TII [27] jest zastosowanie prostej zależności stosunku intensywności monomerów w zależności od składu stopu. W układzie tym składniki układu mieszają się ze sobą w ograniczonym zakresie składów w pobliżu brzegów układu. W obszarze dwufazowym wartość tego stosunku



Rys. 34. Wyznaczanie granic obszaru dwufazowego w układzie TICl–TII [27] na podstawie zależności widma mas od składu stopu. Zaznaczono ocenę dokładności przeprowadzonej analizy. Trójkąt oznacza punkt pominięty w interpretacji

intensywności nie zmienia się, w zależności od składu. Natomiast w obszarach jednofazowych stosunek ten wykazuje charakterystyczną zmienność. Na rysunku 34 przedstawiono taką zależność i opracowaną dla takiego przypadku technikę obliczenia granicy faz. Aby znormalizować zależność stosunku intensywności od składu, przyjęto taką postać tej funkcji, która okazała się później dobrym modelem matematycznym do określania zależności nadmiarowej entalpii swobodnej od składu, co jest opisane w rozdziale 5.2.1. Podane rozwiązanie powtórzone w kilku temperaturach w zakresie pomiarowym metody KEMS dało w rezultacie punkty granicy obszaru dwufazowego w fazie stałej oraz pozwoliło ocenić dokładność wyznaczenia tego obszaru. Przedstawiono to na rysunku 35 [27]. Metoda ta ma charakter bezpośredni i ocena położenia przejścia fazowego dokonywana jest na podstawie analizy zmienności widma mas ze zmianą ułamka molowego. Nie jest to jedyny sposób wyznaczenia granic faz z danych otrzymanych metodą KEMS.



Rys. 35. Wykres fazowy układu TlCl-TlI [27]. Naniesiono błąd oceny granicy obszaru dwufazowego

Wraz z rozszerzeniem się zakresu stosowalności metody wysokotemperaturowej spektrometrii mas do badania coraz bardziej złożonych układów pojawił się problem określenia kompatybilności wyników termodynamicznych otrzymanych przez pomiar widma mas z wynikami innych metod badawczych stosowanych do badania układów

związków nieorganicznych. Często jest bowiem tak, że różne wyniki badania układów dotyczą z przyczyn technicznych zaledwie części układu albo stanowią tylko wynik, który nie jest wprost przeliczalny na inną, potrzebną właściwość. Wykorzystanie różnych właściwości równowag termodynamicznych występujących w układzie często pozwala na dokonanie oceny dokładności dotychczasowych pomiarów oraz prawidłowej prognozy właściwości fazy, której dane termodynamiczne nie są znane. Spektakularnym przykładem takiej sytuacji są dotychczasowe wyniki badania układu NaCl–AgCl [30].

Ze względu na liczbę i rodzaj faz w układach dwuskładnikowych wydaje się rozsądny ich podział na dwie grupy. Pierwsza z nich to układy, których wykresy fazowe wykazują częściową lub całkowitą mieszalność w fazie skondensowanej. Do tej grupy można także zakwalifikować eutektyki proste, czyli układy z całkowitą niemieszalnością w fazie stałej. Układy te charakteryzują się stosunkowo niewielkimi odchyleniami od idealności w fazie ciekłej. Druga, bardziej liczna, to grupa układów zawierających w fazie stałej jeden lub więcej związków chemicznych między składnikami układu.

## 6.1. CALPHAD – obliczenia wykresów fazowych, podstawy

Technika obliczeniowa CALPHAD stanowi połączenie wiedzy o różnych termodynamicznych właściwościach faz w układzie z równoczesnym modelowaniem tych właściwości. Zapoczątkowana została w latach pięćdziesiątych XX wieku. W 1963 roku ukazała się książka twórcy tej techniki, Larry'ego Kaufmanna [31], w której ta metoda została opisana szczegółowo po raz pierwszy. Od tego czasu metoda rozwijała się razem z technikami badawczymi, techniką komputerową, oprogramowaniem i metodami modelowania właściwości faz. Poprzez możliwość porównania i równoczesnego modelowania wszystkich dostępnych danych termodynamicznych (funkcje termodynamiczne faz oraz znane dane równowag fazowych jak punkty likwidus, solidus, eutektyczne itp...) metoda ta daje w rezultacie tzw. sprzężony wykres fazowy (*coupled phase diagram*) który jest pełnym matematycznym obrazem wszystkich danych termodynamicznych użytych do obliczenia i obliczonych, składających się na kompletny opis układu.

Dane te można odtworzyć bezpośrednio z tego wykresu. Technika CALPHAD gwarantuje największą możliwą kompatybilność właściwości funkcji termodynamicznych. Z tego powodu uważana jest za technikę równoważną eksperymentowi.

Warunkiem koniecznym do przeprowadzenia obliczeń jest znajomość samego faktu istnienia wszystkich faz występujących w układzie. Każdą fazę można opisać funkcją stanu  $\{G^\circ(T) - H^\circ(298)\}$  zdefiniowaną jako:

$$\{G^\circ(T) - H^\circ(298)\}^i = \{H^\circ(T) - H^\circ(298)\}^i - TS^\circ(T)^i \quad (6.1)$$

gdzie  $i$  – kolejny numer fazy tworzącej układ.

Dla układu dwuskładnikowego stanem odniesienia jest funkcja zdefiniowana właściwościami czystych składników układu:

$$G^{\text{REF}} = (1-x)\{G^\circ(T) - H^\circ(298)\}^1 + x\{G^\circ(T) - H^\circ(298)\}^2 \quad (6.2)$$

otrzymuje się

$$\{G^\circ(T) - H^\circ(298)\}^n = G^{\text{REF}} + G^{\text{MIX}} \quad (6.3)$$

dla fazy wykazującej ciągłość w jakimś zakresie składów, gdzie:

$$G^{\text{M}} = \{G^{\text{ID}} + G^{\text{E}}\} \quad (6.4)$$

$G^{\text{M}}$  to funkcja mieszania,  $G^{\text{E}}$  to funkcja nadmiarowa, a  $G^{\text{ID}}$  oznacza roztwór idealny.

Przyjmując matematyczny model, opisujący zależność ciepła właściwego od temperatury:

$$cp = a + bT + cT^{-2} + dT^2 \quad (6.5)$$

można dla każdej fazy wyprowadzić następujący praktyczny opis zależności entalpii swobodnej od temperatury:

$$\{G^\circ(T) - H^\circ(298)\}^j = A + BT + CT \ln(T) + DT^2 + \frac{E}{T} + FT^3 + \dots \quad (6.6)$$

gdzie  $j$  jest kolejnym numerem fazy istniejącej w układzie w stanie równowagi.

Podana zależność dotyczy faz, które mają określony i niezmienny skład. Jeżeli faza istnieje w jakimś zakresie składów, to dodatkowy opis jej zależności od składu może być przedstawiony jednym z wielu modeli matematycznych lub matematyczno-fizycznych [7, 13, 62, 65], które ogólnie można zapisać jako:

$$G^{\text{MIX}} = (G^{\text{ID}} + G^{\text{E}}) = f(K_i, x) \quad (6.7)$$

Każdy z współczynników  $K_i$  w równaniu modelu także może zależeć od temperatury podobnie jak entalpia swobodna fazy:

$$K_i = A + BT + CT \ln(T) + DT^2 + \frac{E}{T} + FT^3 + \dots \quad (6.8)$$

Dla uproszczenia dalszych rozważań oznaczenie funkcji termodynamicznej  $\{G^\circ(T) - H^\circ(298)\}^j$  zostało skrócone do  $G^\circ(T)^j$ .

Warunkiem istnienia stanu równowagi dwóch faz (I) i (II) są dwie równości:

$$\left[ \frac{dG^\circ(T)}{dx} \right]_T^{(\text{I})} = \left[ \frac{dG^\circ(T)}{dx} \right]_T^{(\text{II})} \quad (6.9)$$

oraz

$$\left[ \frac{dG^\circ(T)}{dx} \right]_T^{(I)} = \frac{dG^\circ(T)^{(I)} - dG^\circ(T)^{(II)}}{x^{(I)} - x^{(II)}} \quad (6.10)$$

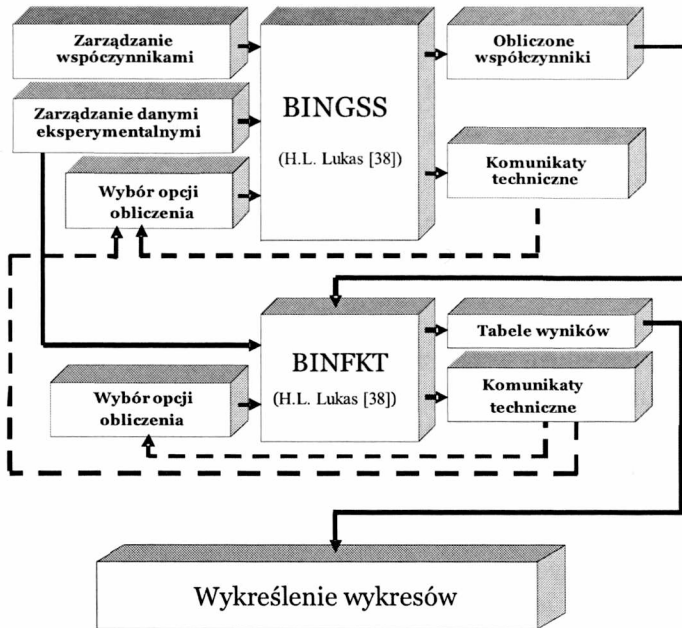
w układzie dwuskładnikowym może istnieć do kilkunastu faz, z których każda jest opisana co najmniej równaniem (6.6), a często także (6.7) i (6.8). Dla każdej z tych faz należy obliczyć właściwości stanu równowagi w parze z inną fazą. Daje to sieć równań dla par faz „każdy z każdym” tworzących model całego układu.

Do obliczenia wszystkich współczynników takiego modelu korzysta się z różnych danych termodynamicznych dotyczących zarówno samych faz, jak i równowagi między fazami a także reakcji zachodzących w badanym układzie. Jeżeli liczba danych termodynamicznych jest wystarczająca, to można obliczyć właściwości całego modelu układu. Podczas tego obliczenia można weryfikować zgodności różnych danych ze sobą, a także wyznaczać (prognozować) dane, których brak (nie zostały zmierzone lub nie dają się mierzyć z przyczyn technicznych). Po uzyskaniu wszystkich współczynników modelu można na jego podstawie odtworzyć wszystkie równowagi fazowe w układzie. W ten sposób otrzymuje się sprzężony wykres fazowy oraz kompatybilne z nim wartości funkcji termodynamicznych.

Badanie układów metodą KEMS daje w rezultacie dane termodynamiczne, które można wykorzystać w metodzie CALPHAD. Wynikiem zastosowania tej metody jest ocena jakości otrzymanego wyniku, jego dokładność. Wynik ten może posłużyć do weryfikacji danych otrzymanych innymi metodami badawczymi poprzez obliczenie ich z użyciem wykresu fazowego. Niezwykle ważna jest możliwość określenia danych termodynamicznych fazy, o której wiadomo tylko tyle, że w ogóle istnieje. To czyni tę metodę obliczeń porównywalną z metodami eksperymentalnymi. Innymi słowy, można z wyników pomiarów termodynamicznych oraz pomiarów wykresów fazowych poprzez budowę odpowiedniego modelu określić różne dane termodynamiczne fazy o nieznanych dotychczas właściwościach.

Podstawowe kody oprogramowania w języku FORTRAN do podanych obliczeń autor niniejszej pracy otrzymał od autora oprogramowania, Hansa Leo Lukasa [39]. Były to kody dwóch programów, BINGSS i BINFKT, napisane w języku FORTRAN i przystosowane do pracy w systemie UNIX oraz w ograniczonym zakresie w systemie DOS. Programy zostały przekodowane przez autora niniejszej pracy do zastosowania w środowisku WINDOWS. Autor dopisał do nich system zarządzający obliczeniami w języku DELPHI. System ten zarządza pracą obydwu programów i umożliwia szybką i w znacznym stopniu zautomatyzowaną optymalizację obliczeń oraz szybką prezentację danych i znacznie przyspieszył pracę z dużą liczbą plików generowanych przez programy oraz zautomatyzował niektóre działania [17].

Konieczność powstania takiego systemu została wymuszona przez fakt, iż przeprowadzenie optymalizacji jednego układu dwuskładnikowego może wymagać do kilku



Rys. 36. Schemat działania systemu zarządzającego PHDMAN

tysięcy kontrolowanych uruchomień programów BINGSS i BINFKT. Schemat obliczeń w systemie nazwanym PHDMAN przedstawiony jest na rysunku 36.

## 6.2. Zgodność wykresu fazowego układu NaCN–KCN z nadmiarową entalpią swobodną otrzymaną metodą KEMS

Wykres fazowy ciało stałe–ciecz układu NaCN–KCN został zbadany pierwszy raz w 1912 roku [66]. Punkty linii likwidus i solidus przedstawiono na rysunku 37. Układ został zbadany metodą KEMS przez Millera i Skudlarskiego [43]. W pracy tej określona została nadmiarowa entalpia swobodna w fazie stałej:

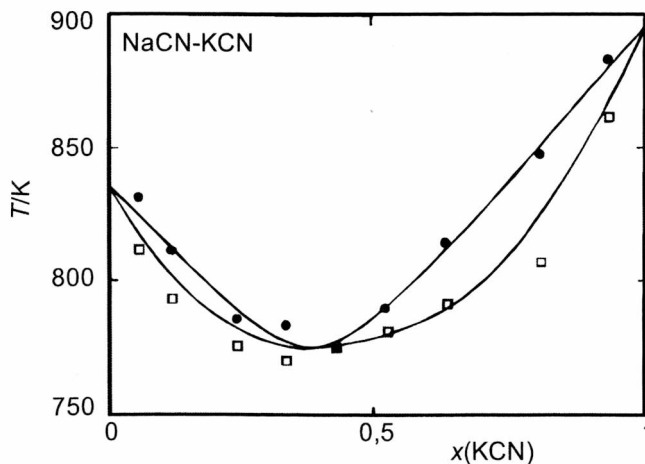
$$G^{E(\text{solid})} = 6600 x(1 - x), \text{ J/mol} \quad (6.11)$$

Obliczenia nadmiarowej entalpii swobodnej w fazie ciekłej dokonano metodą LIQFIT podaną przez Bouwstra i wsp. [9]. Ta metoda obliczeniowa jest nieco mniej skomplikowana niż opisana poprzednio i polega na wykorzystaniu do obliczeń tak zwanej linii EGC (*Equal-G-curve*), która jest funkcją opisującą miejsca wspólnej wartości entalpii swobodnej dwóch faz (stałej i ciekłej) w równowadze w zależności od składu. Metoda ta jest nieco uproszczonym sposobem liczenia, w którym korzysta się z danych termodynamicznych dotyczących wnętrza układu z pominięciem właściwości czystych składników układu. Z wartości nadmiarowej entalpii swobodnej w jednej z faz ciągłych oraz punktów linii likwidus lub solidus można obliczyć wartości nadmiarowej entalpii swobodnej w drugiej fazie ciągłej oraz przebieg drugiej granicy faz.

W technice tej wykorzystuje się fakt, że odchylenia od idealności są stosunkowo niewielkie, co pozwala na znaczne uproszczenie obliczeń. W układzie NaCN–KCN do obliczeń wykorzystano nadmiarową entalpię swobodną w fazie stałej (6.11) i zmierzone punkty linii likwidus, uważając je za dokładniejsze od zmierzonego położenia linii solidus, który w niektórych punktach jest obciążony sporym błędem wskazującym wręcz niezgodność wyniku z regułą faz. Obliczony wykres fazowy przedstawiony jest na rysunku 37 jako linie ciągłe. Dodatkowym wynikiem tego obliczenia jest nieznaną dotychczas wartość nadmiarowej entalpii swobodnej w fazie ciekłej, która opisana jest równaniem:

$$G^{E(\text{liquid})} = x(1-x)[1726 + 37(1-2x) + 726(1-2x)^2 + 738(1-2x)^3], \text{ J/mol} \quad (6.12)$$

Przetawione wyniki obliczeń dla układu NaCN–KCN prowadzone były przy upraszczającym założeniu, że nadmiarowa entalpia swobodna w obydwu fazach nie zależy od temperatury, czyli że entropia nadmiarowa jest równa zero. Takie uproszczenie wydaje się całkowicie uzasadnione z powodu niewielkich odchyłeń roztworów od idealności oraz stosunkowo niewielkiego zakresu temperatur wykresu fazowego. W takich warunkach przyjęcie modelu opisującego właściwości termodynamiczne roztworu w sposób bardziej złożony prowadzi do nierealistycznych wartości funkcji termodynamicznych, pomimo formalnie i i statystycznie poprawnego sposobu obliczenia. Istotne jest także, że niezależnie od poprawnego i ciągłego opisu linii likwidus i termodynamicznie zgodnej z nią linią solidus otrzymano wartości nadmiarowej entalpii swobodnej w fazie ciekłej. Jest to jeden z przykładów na poparcie omówionej wcześniej sytuacji, w której obliczenie wykresu fazowego pozwala na uzyskanie danych, które nie zostały wcześniej zmierzone [24].



Rys. 37. Wykres fazowy NaCN–KCN wyznaczony eksperymentalnie (punkty) [45] oraz obliczony metoda LIQFIT [9, 24] z uwzględnieniem nadmiarowej entalpii swobodnej w fazie stałej zmierzonej metodą KEMS [43]

### 6.3. Elementy wykresu fazowego układu NaCl–AgCl na podstawie wyników badań metodą KEMS

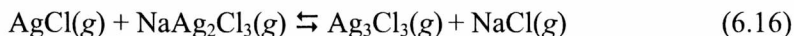
Badanie układu NaCl–AgCl [3] autor podjął przede wszystkim z powodu sporych rozbieżności w istniejących wartościach danych dotyczących funkcji termodynamicznych tego układu. Wykres fazowy oraz funkcje termodynamiczne w tym układzie były badane wielokrotnie [6, 8, 15, 32, 50, 52, 56, 64, 67–69]. Układ badany był wieloma technikami badawczymi, ale nie został rozstrzygnięty problem dokładności pomiarów w kontekście owych rozbieżności. Ponieważ zakres temperatury odpowiadający prężnościom wyznaczanym metodą KEMS obejmował fazę stałą, obszar dwufazowy (linie likwidus i solidus) oraz fazę ciekłą, interpretacja wyników badania tego układu była utrudniona. W momencie pojawienia się w preparacie fazy ciekłej następowało bowiem szybkie wypełnienie cieczy z komórki efuzyjnej, co całkowicie uniemożliwiało otrzymanie wyniku równowagowego. Podczas wypełnienia substancji z komórki efuzyjnej następuje gwałtowne zwiększenie się powierzchni parowania substancji, co powoduje natychmiastowy wzrost wszystkich intensywności. Równocześnie parowanie przestaje mieć charakter równowagowy. Z tego powodu nie było możliwe wyznaczenie położenia obszaru dwufazowego opisanym sposobem w sposób bezpośredni. Dlatego interpretację przeprowadzono tylko dla widma mas otrzymanych w parach nad fazą stałą, czyli przed wypełnieniem preparatu z komórki efuzyjnej. Jony zaobserwowane w fazie gazowej:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NaCl}^+$ ,  $\text{Na}_2\text{Cl}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{AgCl}^+$ ,  $\text{Ag}_2\text{Cl}^+$ ,  $\text{Ag}_2^+$  (śląd),  $\text{NaAgCl}^+$ ,  $\text{Ag}_3\text{Cl}_2^+$ ,  $\text{Ag}_3\text{Cl}_3^+$ ,  $\text{Na}_2\text{AgCl}^+$ ,  $\text{NaAg}_2\text{Cl}^+$ , przypisane zostały cząsteczkom gazowym NaCl, AgCl,  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NaAgCl}_2$ ,  $\text{NaAg}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{AgCl}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{Cl}_3$  (szczegóły przedstawiono w rozdziale 4.4). Zakres składów odpowiadających fazie stałej został określony jako  $x(\text{NaCl}) = 0,593\text{--}1,0$ . Ograniczenie zakresu składów ma zasadniczy wpływ na możliwość zastosowania do obliczeń bardziej złożonych modeli opisujących funkcje nadmiarowe. Biorąc pod uwagę fakt, iż odchylenia od idealności nie mogą być duże (przemawia za taką interpretacją to, że wykres fazowy  $T(x)$  ciało stałe–ciecz nie wykazuje nawet obecności minimum lub maksimum), przyjęto do obliczeń prosty model zakładający pełną symetrię funkcji nadmiarowych (taki sam jak dla układu NaCN–KCN)

$$G^{\text{E(solid)}} = G_1x(1-x) \quad (6.13)$$

Do interpretacji termodynamicznej tego układu korzystny jest fakt, że w równowadze z fazą stałą istnieje kilka cząsteczek gazowych, co pozwala na zwielokrotnienie liczebności serii punktów pomiarowych w obliczeniach. To znaczy, że można interpretować tę samą funkcję termodynamiczną za pomocą różnych, mierzonych niezależnie, par jonów. Dla przedstawionego zestawu cząsteczek gazowych w parach nad tym układem można zdefiniować serię równowag:







Według alternatywnej do Beltona i Fruehana [4] interpretacji zależności widma mas od składu autorstwa Neckela i Wagnera [47] nadmiarowa entalpia swobodna wyrażona stosunkiem intensywności monomerów jest określona wzorem:

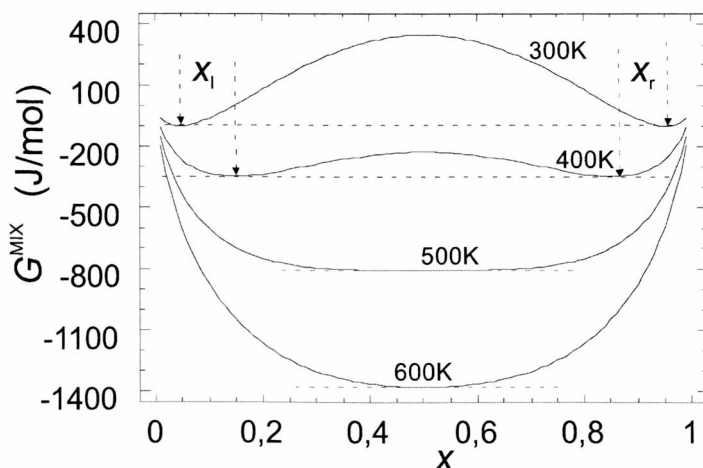
$$G^E = -RT \int_{x=1}^x \ln \frac{(1-x)I(\text{NaCl}^+)}{xI(\text{AgCl}^+)} dx \quad (6.17)$$

Nadmiarowa entalpia swobodna przedstawiona takim wzorem łatwo daje się przekształcić o postaci analogicznej do równania (5.13):

$$\left( \frac{\delta G^E}{\delta x} \right)_x = -RT \ln \frac{(1-x)I(\text{NaCl}^+)}{xI(\text{AgCl}^+)} + C_m \quad (6.18)$$

Ciśnieniowa stała równowagi reakcji (6.16) :

$$K_p = \frac{p(\text{NaCl})p(\text{AgCl}_3)}{p(\text{AgCl})p(\text{NaAg}_2\text{Cl}_3)} \quad (6.19)$$



Rys. 38. Zależność entalpii swobodnej mieszania wyznaczonej dla fazy stałej w układzie NaCl–AgCl od składu w temperaturze 850 K [30] przeliczona do niższej temperatury. W temperaturze 300 K i 400 K wyraźnie widać skłonność do rozwarstwiania się roztworu zgodnie z warunkami (6.22)

daje się za pomocą równania (1.1) przekształcić do proporcjonalnej do niej stałej intensywnościowej:

$$K_i = \frac{I(\text{NaCl}^+)I(\text{Ag}_3\text{Cl}_2^-)}{I(\text{AgCl}^+)I(\text{NaAg}_2\text{Cl}_2^-)} \quad (6.20)$$

Każda z intensywności jonów użyta w podanej zależności ma tę cechę, że pochodzi wyłącznie z jednego źródła, czyli odpowiedniej cząsteczki gazowej, której forma wynika bezpośrednio ze stochiometrii jonu. Z równań (6.18) i (6.20) można więc otrzymać:

$$\left( \frac{\delta G^E}{\delta x} \right)_T = RT \ln \frac{(1-x)I(\text{NaAg}_2\text{Cl}_2^+)}{xI(\text{Ag}_3\text{Cl}_2^+)} + C'_m \quad (6.21)$$

Z podanych równań autor wyznaczył metodą najmniejszych kwadratów wartości  $C'_m$  oraz  $C''_m$ , które posłużyły do normalizacji wartości  $(\delta G^E/\delta x)_T$ , skąd otrzymano dla obydwu serii równocześnie wartość  $G_1$  z równania (6.13) wynoszącą  $(8310 \pm 460)$  J/mol.

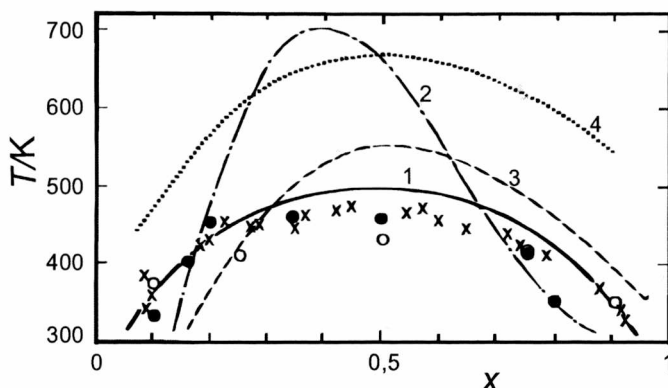
Otrzymaną wartość potraktowano jako pełny opis nadmiarowej entalpii swobodnej w fazie stałej i przyjmując jej niezależność od temperatury obliczono obszar niemieszalności w fazie stałej w badanym układzie. Do tego obliczenia zastosowana została jedna z uproszczonych technik obliczeniowych [49] w skrócie nazwana ROD (*Region Of Demixing*). W tym celu dla serii temperatur obliczono zależność entalpii swobodnej mieszania od składu i z warunków równowagi:

$$\frac{G^M(x_l) - G^M(x_r)}{x_l - x_r} = \frac{dG^M(x_l)}{dx} = \frac{dG^M(x_r)}{dx} \quad (6.22)$$

gdzie indeksy  $l$  i  $r$  – odpowiednio lewy i prawy ułamek molowy wyznaczający obszar niemieszalności w układzie.

Sam sposób tego obliczenia zilustrowano na rysunku 38. Otrzymaną zależność przerwy w mieszalności od składu i temperatury porównano z innymi wynikami badań. Na rysunku 39 zaznaczono granice faz wyznaczone przez różnych badaczy oraz obliczone z wartości funkcji mieszania w fazie stałej otrzymanych innymi metodami [9, 15, 52, 69].

Zgodność obszaru niemieszalności w układzie NaCl–AgCl obliczonego z danych otrzymanych metodą KEMS z wynikami bezpośrednich pomiarów jest zdecydowanie lepsza niż obliczona z wyników badań pozostałymi metodami (metoda kalorymetryczna i elektrochemiczna). Na podstawie różnic widocznych na rysunku 39 można z całą pewnością stwierdzić, że w tym przypadku zgodność wyników otrzymanych metodą KEMS z bezpośrednim pomiarem przerwy w mieszalności mieści się wewnątrz rozrzu-



Rys. 39. Obszar niemieszalności w fazie stałej w układzie NaCl–AgCl: 1 – linia otrzymana w niniejszej pracy, 2 – linia obliczona z danych Panisha i wsp. [58], 3 – linia obliczona z danych Wachter [68], 4 – linia obliczona z danych Kleppy i Meschela [6], kółka pełne – Stokesa [64], kółka puste – Janeckiego [15], krzyżyki – Sinistriego i wsp. [56]

tu bezpośredniego pomiaru. Skuteczność metody KEMS w tym przypadku jest tym bardziej warta uwagi, że pomiary nadające się do interpretacji, dotyczącej fazy stałej obejmowały zaledwie około połowy zakresu składów.

#### 6.4. Wykres fazowy $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$

Interesujący problem związany z interpretacją widma mas w wysokiej temperaturze pojawił się podczas badania układu  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$  [36]. Przemiany fazowe w tym układzie zachodzą w bardzo wysokich temperaturach (między 1600 a 2600 K), równocześnie fazy te są niezwykle trudno lotne. W układzie stwierdzono istnienie dwóch związków  $\text{LaGaO}_3$  oraz  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ . Pierwszy z nich topi się kongruentnie w temperaturze 1989 [46] lub 1993 [10], a drugi w 1977 [46]. Wykres fazowy został wyznaczony przez Mizuno i wsp. [46]. Ponadto, określona została entalpia tworzenia  $\text{GaLaO}_3$  w 997 K [63] oraz określono zależność entalpii swobodnej tworzenia tego związku od temperatury metodą SEM [2, 14]. Metodą KEMS określono entalpie swobodne tworzenia związków chemicznych w tym układzie w temperaturze 1700 K. Wyniki otrzymane metodą SEM dla  $\text{GaLaO}_3$  nie były zgodne z pozostałymi i konieczna stała się weryfikacja wszystkich danych termodynamicznych. Dostępne dane termodynamiczne przedstawiono w tabeli 7. Podczas badania serii układów zawierających obydwa tlenki zbadano także zależność ciepła właściwego obydwu związków od temperatury [34]. Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 8. Istotne jest, że wartość ciepła właściwego dla  $\text{LaGaO}_3$  jest dość zgodna z regułą Neumana–Koppa [35], która mówi, że ciepło właściwe związku w układzie jest określone zależnością:

$$c_p(A_jB_j) = \frac{i}{i+j}c_p(A) + \frac{j}{i+j}c_p(B) \quad (6.23)$$

gdzie  $i, j$  – współczynniki stechiometryczne.

Tabela 7. Dane termodynamiczne związków obecnych w układzie  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$ . Współczynniki zależności entalpii swobodnej tworzenia związków w układzie z tlenków brzegowych od temperatury  $\Delta_f G^\circ(T)(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = A + BT$ . Wartości  $\Delta_f G^\circ(1700)$  w nawiasach są ekstrapolowane za pomocą danych z prac [16] i [2]

A	B	$\Delta_f G^\circ(1700)$	Odchylenie standardowe	T/K	Metoda	Literatura
$\text{LaGaO}_3$						
-24540	4,9	(-32869)	$\pm 340$	840–1150	SEM	[16]
-46230	7,74	(-59387)	$\pm 1500$	910–1170	SEM	[2]
-50860 $\pm$ 2920	–	–	–	977	Kalorymetria	[10]
–	–	-46400 $\pm$ 4700	–	1700	KEMS	[36]
$\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$						
–	–	-99200 $\pm$ 7990	–	1700	KEMS	[36]

Tabela 8. Zależność ciepła właściwego ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) związków w układzie  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$  od temperatury [14]. Współczynniki równania (6.5)

Związek	$\text{LaGaO}_3$	$\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$	$\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$
$a$	111,347	360,445	368
$b\cdot 10^3$	18,7917	7,24594	0
$c\cdot 10^{-6}$	-1,1885	-4,9962	0
Odchylenie standardowe	$\pm 0,675$	$\pm 1,986$	$\pm 3,0^a$
T (K)	360–660	320–1390	1390–1970

<sup>a</sup> Wartość szacowana.

Reguła ta opisuje pewną „idealność” ciepła właściwego związku chemicznego obecnego w układzie w odniesieniu do czystych składników układu. Podobne znaczenie ma prawo Raulta w określaniu właściwości roztworów czy reguła Wizarada w odniesieniu do danych krystalograficznych.

Ciepło właściwe  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$  w przeciwieństwie do  $\text{LaGaO}_3$  nie spełnia tej reguły w wyższej temperaturze. Można oczekiwać, że właściwości termodynamiczne tych związków będą się znacznie różnić od siebie. Dane termodynamiczne czystych tlenków wzięto z tablic [12]. Autor wykonał serię obliczeń metodą CALPHAD [19], stosując wszystkie możliwe kombinacje danych eksperymentalnych z wykresem fazowym. Okazało się, że dla danych tylko jedna kombinacja pozwala przeprowadzić obliczenie, w którym w ogóle istnieje wykres fazowy w postaci określonej przez Mizuno i wsp. [46]. Jedyne realnie istniejące rozwiązanie powstało w następujący sposób: z wartości entalpii tworzenia [16] w 977 K i entalpii swobodnej tworzenia [36] w temperaturze 1700 K oraz zależności ciepła właściwego  $\text{LaGaO}_3$  od temperatury z tabeli 9 odtworzona została zależność entalpii swobodnej tworzenia tego związku od temperatury (427–1988 K):

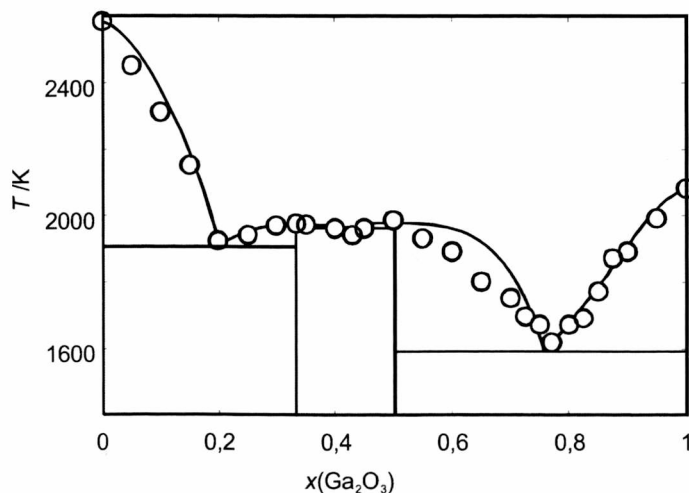
$$\Delta_f G^\circ(T, \text{LaGaO}_3) (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = -46582,86 - 38,38714T + 5,654000T \ln T - 0,002027T^2 - \frac{336023}{T} \quad (6.24)$$

Wartości współczynników tego równania zostały ustalone i wraz z wykresem fazowym posłużyły do obliczenia wartości  $\Delta_f G^\circ(1975 \text{ K}, \text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9)$ , która z kolei posłużyła jako punkt zaczepienia zależności entalpii swobodnej tworzenia,  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$  od temperatury. Dla dwóch zakresów temperatur otrzymano równania:

$$\Delta_f G^\circ(T, \text{La}_{1,33}\text{Ga}_{0,67}\text{O}_3) (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = -199430 - 103,18T + 2,2792T \ln T - 0,0061073T^2 - \frac{11680}{T} \quad (298-1390 \text{ K}) \quad (6.25)$$

oraz

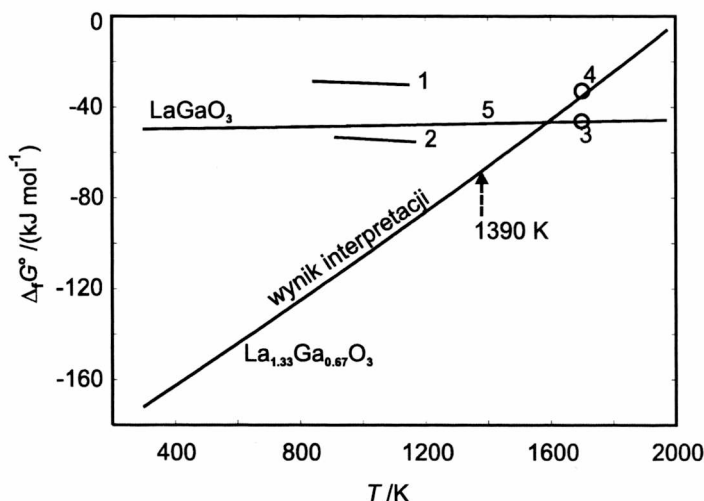
$$\Delta_f G^\circ(T, \text{La}_{1,33}\text{Ga}_{0,67}\text{O}_3) (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = -199365 - 120,09T + 4,798T \ln(T) - 0,007332T^2 - \frac{844400}{T} \quad (1390-1979 \text{ K}) \quad (6.26)$$



Rys. 40. Zmierzony i obliczony wykres fazowy układu  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

Wykres fazowy układu  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  przedstawiono na rysunku 40. Wyraźnie widać, że najlepsze dopasowanie punktów linii likwidusu do obliczonej linii występuje w pobliżu obydwu związków chemicznych. Pozostałe punkty linii likwidusu miejscami odbiegają od obliczonej linii. Ta niezgodność ma kilka przyczyn. Główną przyczyną jest to, że dokładność pomiaru tak wysokiej temperatury jest zdecydowanie mniejsza niż dokładność pomiaru temperatury niższej. Sami autorzy piszą o swoich wynikach, że są one niezbyt dokładne [46]. Inną przyczyną może być niewłaściwy model opisujący

cy właściwości termodynamiczne fazy ciekłej. Jednak istotnym rezultatem podanego obliczenia jest to, że wyniki pomiarów kalorymetrycznych [16] wraz z wynikami pomiarów metodą KEMS [36] okazały się zgodne z wykresem fazowym. Wartość  $\Delta_f G^\circ(1700, \text{La}_{1,33}\text{Ga}_{0,67}\text{O}_3)$  otrzymana metodą KEMS została pominięta w obliczeniach, natomiast zależności (6.25) i (6.26) wykreślone na podstawie pomiaru ciepła właściwego i wartości  $\Delta_f G^\circ(1975, \text{La}_{1,33}\text{Ga}_{0,67}\text{O}_3)$  otrzymanej z obliczonego wykresu fazowego są z tą wartością całkowicie zgodne. Przedstawiono to na rysunku 41. Obliczenie to wskazuje dużą precyzję danych termodynamicznych otrzymanych metodą KEMS.



Rys. 41. Entalpie swobodne tworzenia związków w układzie  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ . 1 –  $\text{GaLaO}_3$  Azad i wsp. [2], 2 –  $\text{GaLaO}_3$  Jacob i Dasgupta [14], 3 –  $\text{GaLaO}_3$  według Kuncewicz-Kupczyk i wsp. [36], 4 –  $\text{Ga}_{1,33}\text{La}_{0,67}\text{O}_3$  według Kuncewicz-Kupczyk i wsp. [36], 5 –  $\text{GaLaO}_3$  zależność określona na podstawie danych Kuncewicz-Kupczyk i wsp. [36] oraz Kanke i Navrotsky [16] oraz ciepła właściwego związku [34]

Oddzielną i nierozstrzygniętą dotychczas sprawą są właściwości fazy ciekłej, których nie dało się dokładnie obliczyć. Jedyne co jest pewne, to jest to, że faza ta wykazuje silne ujemne odstępstwa od idealności, co przemawia za skłonnością do tworzenia większych aglomeratów, przy czym przyjęcie, że taki aglomerat może mieć skład jednego ze związków w fazie stałej nie daje wyniku pozytywnego. Wobec tego prosty model matematyczny, wielomian Redlicha-Kistera [51] autor uznał za wystarczający dla interpretacji. Entalpia i entropia nadmiarowe fazy ciekłej są opisane równaniami:

$$H^E = x(1-x) \{-368100 - 240800(1-2x)\}, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (6.27)$$

$$S^E = x(1-x) \{101,8 + 110,9(1-2x) - 81,44(1-2x)^2\}, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad (6.28)$$

gdzie  $x$  – ułamek molowy  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

Cenną informacją jest także wynik analizy wartości entropii standardowych obydwu związków w tym układzie, otrzymanych przy okazji powyższych obliczeń. Tabela 9 zawiera entropie standardowe w 298 K obliczone z powyższych danych porównane z wielkościami szacowanymi metodą Latimera [64]. Wyraźnie widać, że różnica między sposobami otrzymania tych wielkości jest zdecydowanie większa dla  $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$  w temperaturze 1000 K. Natomiast ciepła właściwe w 298 K obliczone z reguły Neumanna–Koppa są bliskie zmierzonym [34].

Tabela 9. Porównanie entropii standardowych otrzymanych metodą Latimera [35] i ciepła właściwego otrzymanych metodą Neumanna–Koppa związków w układzie  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$  z danymi mierzonymi oraz obliczonymi z wykresu fazowego

Funkcja termodynamiczna	Sposób uzyskania	$\text{LaGaO}_3$	$\text{La}_{1,33}\text{Ga}_{0,67}\text{O}_3$
$S^\circ(298)$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Z wykresu fazowego	103,25	134,80
	Latimer	106,13	113,19
$c_p^\circ(298)$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Zmierzone	103,58	102,13
	Neumann–Kopp	100,47	103,24
$c_p^\circ(1000)$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Zmierzone	128,95	120,90
	Neumann–Kopp	129,88	130,84

Opisany sposób porównywania i analiza wyników pomiarów termodynamicznych pozwala na przyjęcie tezy o dużej wartości metody KEMS podczas badania substancji szczególnie trudno lotnych w wysokiej temperaturze, trudnej do osiągnięcia dla aparatury niektórych innych metod badawczych.

## 7. Podsumowanie

Przedstawiona seria rozwiązań merytorycznych powstała w ciągu ostatniego półwiecza i stała się przekonującym dowodem na to, że trudna technicznie i bardzo rzadka technika wysokotemperaturowej spektrometrii mas (KEMS) stała się niezwykle skuteczną i wszechstronną metodą badania trudno lotnych substancji. Prawie od samego początku istnienia metody głównym problemem w analizie widma mas par nad nieorganicznymi związkami chemicznymi było ilościowe rozdzielenie widma mas w przypadkach gdy było ono złożone. Drugim ważnym problemem było wykazanie, że otrzymane wyniki o charakterze termodynamicznym są obarczone stosunkowo małym błędem w porównaniu do innych metod. To z kolei stworzyło konieczność dokonania obliczeń porównawczych z wynikami innych metod badawczych i skłoniło autora do zainteresowania się różnymi rozwiązaniami metody CALPHAD. Szczególnie wyraźnie widoczne to jest w pracy dotyczącej kompatybilności wyników pomiarowych w układzie  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$  [19].

Opisane kolejne rozwiązania stanowią pewien ciąg merytoryczny, którego większość stanowią prace o charakterze autorskim. Ta ciągłość jest też przyczyną, dla której trudno przypisać moment powstania pomysłu do określonego przedziału czasu. Na przykład metoda MASFIT opisana w rozdziale 5.2.1 zastosowana została po raz pierwszy jeszcze podczas pracy doktorskiej autora, została szczegółowo opracowana już później [29]. Podobnie jest ze spokrewnioną z nią techniką wyznaczania obszaru niemieszalności, którą zastosowano do interpretacji wyników badania układu  $\text{TlCl}\text{--TlI}$  jeszcze podczas prac nad doktoratem, a opublikowano później po uzupełnieniu interpretacji o rachunek błędów [27].

Ze względu na niezwykle pracochłonność eksperymentu, raczej rzadko istniała możliwość poświęcenia specjalnych serii pomiarowych wyłącznie podporządkowanych ilościowemu rozdziałowi widma mas.

Dlatego nowe sposoby interpretacji autor wdrażał w oddzielnych pracach przedstawianych już po opublikowaniu wyników o charakterze termodynamicznym. Jest oczywiste, że wiele prac miało charakter zespołowy ze względu na eksperyment wymagający współpracy kilku osób, jednak powstałe rozwiązania merytoryczne będące wyłącznym dziełem autora powinny zostać specjalnie wskazane. Zwłaszcza, że w dobie błyskawicznej komputeryzacji okazało się, że rozwiązania metodami regresyjnymi jeszcze



mało spopularyzowane i nowoczesne w połowie lat osiemdziesiątych w późniejszym czasie stają się oczywiste i powszechne. Przedstawione w niniejszej pracy metody interpretacji widm mas oraz nowe sposoby wykorzystania wyników termodynamicznych otrzymanych metodą KEMS autor umieścił w tabeli 10 w sposób, który łatwo pozwoli na oddzielenie wyników badań wcześniejszych od wyników późniejszych oraz od rezultatów prac pokrewnych prezentowanych przez innych badaczy.

Spśród metod związanych z tzw. rozdziałem widma mas szczególnie ważne, wręcz zasadnicze, znaczenie ma praca [20], która jest zwięźczeniem opisanych metod rozdzielania widma mas do przypisania udziałów składnikom fazy gazowej opisana w rozdziale 4.3. Jest to całkowicie nowe niespotykane dotychczas podejście do problemów widma mas związków nieorganicznych. Autor przedstawił skuteczną próbę rozwiązania zdawałoby się nierozwiązywalnego problemu niekompletnego równania regresji, w którym część danych tworzy złożony i nierozwiązywalny układ równań. Sformalizowany problem jest przedstawiony równaniem (4.23) i rozwiązany na przykładzie widm mas par nad dwoma układami solnymi. Z całą pewnością istnieje także możliwość rozszerzenia zakresu stosowania zaproponowanych rozwiązań w przyszłości.

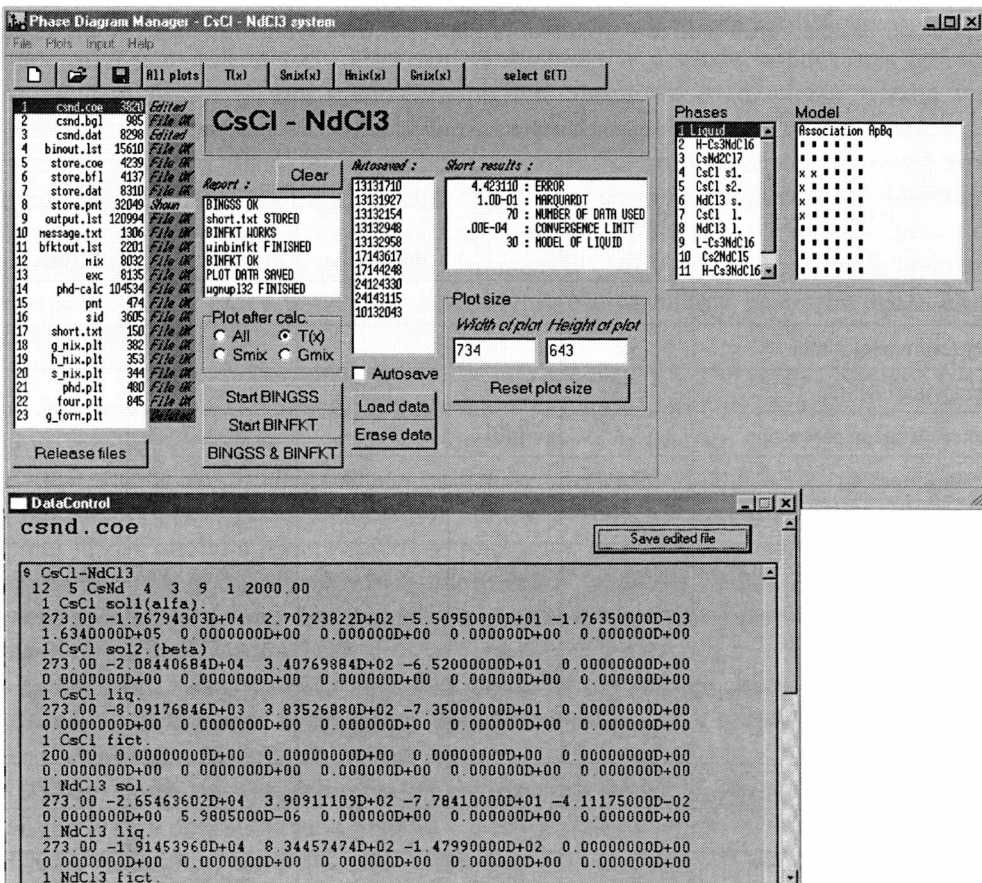
Tabela 10. Zestawienie metod interpretacji przedstawionych w niniejszej pracy

Metoda	Rozdział	Inni autorzy	Rozwiązania autorskie dokonane:		
			przed doktoratem	częściowo po doktoracie	po doktoracie
Ekstrapolacji	3.1	–	[61]	–	–
Regresji wielokrotnej	3.2	–	–	–	[21]
Iteracyjna(EMSC)	3.3	–	[26]	–	–
Izotermicznego parowania	3.4	[40]	–	–	–
Gęstości rozkładu	4.1	–	–	–	[20]
Wewnętrznej korelacji	4.2	–	–	–	[20]
Modelowania poprzez dane brzegowe (MASFIT)	5.2.1	–	–	[29]	–
Wykorzystania reakcji w fazie gazowej	5.2.2	[43]	–	–	–
Wykorzystania równania Gibbsa–Duhema	5.2.3	–	–	–	[18]
Dane makietowe	5.3.2	–	–	–	[18]
LIQFIT	6.1	[9]	[*]	–	[24]
ROD	6.3	[49]	–	[27]	[30]
CALPHAD	6.4	[31]	–	–	[17, 19]

Część rozwiązań merytorycznych w niniejszej pracy jest związana z konsekwencjami termodynamicznymi wyników badań układów metodą KEMS. Powstałe sposoby interpretacji poprzez dane makietowe mogą znaleźć zastosowanie w przyszłych badaniach. Metoda opisana w rozdziale 5.2 i 5.3 powstała do interpretacji układu Ni–Al–Ti [23] i rozwiązałyby spodziewane trudności w interpretacji. Dotychczas układ ten nie został jednak zbadany w wystarczającym zakresie składów, aby można zastosować proponowaną metodę obliczeń.

Tworząc serię programów do rozwiązywania coraz bardziej skomplikowanych problemów w układach dwuskładnikowych związków nieorganicznych autor stworzył system PHDMAN, zarządzający złożonymi obliczeniami metodą CALPHAD, który wszedł do pracy laboratoryjnej nie tylko do interpretacji opisanych przypadków, ale na stałe jako jedno z ważnych narzędzi w interpretacji wyników. System zapewnia:

- szybką edycję plików sterujących obliczeniami,
- kontrolę dokładności obliczenia,



Rys. 42. Panel obsługi systemu PHDMAN

- przełączanie modeli stosowanych do modelowania faz ciągłych,
- zarządzanie generowaniem różnych typów wykresów [ $T(x)$ ,  $G^M(x, T, \text{faza})$ ,  $S^M(x, T, \text{faza})$ ,  $H^M(x, T, \text{faza})$ ,  $\Delta_f G^0(T, \text{faza})$ ,  $\Delta_f H^0(T, \text{faza})$ ,  $\Delta_f S^0(T, \text{faza})$  i inne)].

Wartość takiego systemu jest oceniana obecnie jako odpowiadająca oddzielnej metodzie eksperymentalnej. Wykonanie obliczeń dla jednego układu wymaga nawet kilku tysięcy uruchomień programu BINGSS i BINFKT (rys. 36). System PHDMAN przyspiesza znacznie korzystanie z tego oprogramowania przez automatyzację sekwencji uruchamiania programów i możliwość szybkiej edycji danych. Czas wykonania serii obliczeń skraca się więcej niż dziesięciokrotnie w porównaniu z oryginalnym trybem pracy w systemie komend z linii poleceń. System ten jest obecnie stosowany w interpretacji termodynamicznej wykresów fazowych dla oceny kompatybilności wszelakich danych termodynamicznych, nie tylko otrzymanych metodą KEMS. Graficzny panel sterowania tego systemu jest przedstawiony na rysunku 42.

## Bibliografia

- [\*] Prace niepubliowane autora.
- [1] Achnazarowa S.L., Kafarow W.W., *Optymalizacja eksperymentu w chemii i technologii chemicznej*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1982.
- [2] Azad A.M., Sudha R., Sreedharan O.M., *Thermodynamic stability of LaGaO<sub>3</sub> and its compatibility with YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> for substrate application*. Mater. Res. Bull. 26 (1991), 97–105.
- [3] Belton G.R., Fruehan R.J., *Mass-Spectrometric Determination of Activities in Fe–Cr and Fe–Cr–Ni Alloys*. Metall. Trans. 1 (1970), 781–787.
- [4] Belton G.R., Fruehan R.J., *The Determination of Activities by Mass-Spectrometry*. Metall. Trans. 71 (1967), 1403–1409.
- [5] Belton G.R., Fruehan R.J., *The Determination of Activities by Mass-Spectrometry – Some Additional Methods*. Metall. Trans. 2 (1971), 291–296.
- [6] Bergman V.G., według *Handbook of Solid-Liquid Equilibria in Systems of Anhydrous Inorganic Salts*. Vol. 1, Izd. AN SSSR. 1961. English Translation: Jerusalem (1970).
- [7] Blander M., Pelton A.D., *Thermodynamic Analysis of Ordered Liquid Solutions by a Modified Quasichemical Approach – Application to Silicate Slags*. Metall. Transactions 17B (1986), 805–815.
- [8] Botta W., Centralbl. Mineral., Geol. und Pal. 1911, 1038. [według:] *Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions*. Timmermans J., Interscience, New York. (1960).
- [9] Bouwstra J., Brouwer N., Van Genderen A.C.G., Oonk H.A.J., *A thermodynamic method for the derivation of the solidus and liquidus curves from a set of experimental liquidus points*. Thermochem. Acta 38 (1980), 97–107.
- [10] Geller S., *Crystallographic studies of perovskite-like compounds IV. Rare Earth Scandates, Vanadites, Galliates, orthochromites*, Acta Crystallogr. 10 (1957), 243–248.
- [11] Gräber P., Weil K.G., *Mass Spectrometric Investigations of Silver Halides*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76 (1973), 410–413.
- [12] Gurvich L V., Yungman V.S., Bergman G.A., Veitz I.V., Gusarov A.V., Iorish V.S., Leonidov V.Ya., Medvedev V.A., *IVTANTHERMO – Thermodynamic Properties of Individual Substances*. Glushko Thermocenter of RAS (2000).

- [13] Hatem G., Thesis, *Conductibilit e electrique du systeme ternaire de sels fondus: KCl, KBr, KI*. Universit e de Provence Marseille, 1980.
- [14] Jacob K.T., Dasgupta N., Nafe H., Aldinger F., *Measurement of Gibbs energy of formation of LaGaO<sub>3</sub> using a composition-graded solid electrolyte*. J. Mater. Res. 15 (2000), 2836–2843.
- [15] Janecke E., * ber die Umwandlungserscheinungen der isomorphen Mischungen von KCl–NaCl und AgCl–NaCl und deren volstandiges Zustandsdiagramm*. Z Phys. Chem A 90 (1915), 296–312.
- [16] Kanke Y., Navrotsky A., *A calorimetric study of the lanthanide aluminium oxides and the lanthanide gallium oxides: Stability of the perovskites and the garnets*. J. Solid State Chem. 141 (1998), 424–136.
- [17] Kapała J., *Management Program for BINGSS Phase Diagram*, An International Conference on Phase Diagram Calculation and Computational Thermochemistry CALPHAD XXXIII, 30.05–04.06.2004, Krak w (poster).
- [18] Kapała J., *The application of additional thermodynamic information to improve the results if the mass spectrum of a ternary system is incomplete*. Int. J. Mass Spectr. Ion Process. 115 (1992), 83–87.
- [19] Kapała J., *The dependences of the Gibbs free energy of formation of the solid LaGaO<sub>3</sub> and La<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>9</sub> on temperature*. J. Alloys Compd. 373 (2004), 179–182.
- [20] Kapała J., *The Interpretation of mass spectra of inorganic molecules*. Int. J. Mass Spectr. 251 (2005), 59–65.
- [21] Kapała J., *Separation of mass spectra of binary salt systems: calculations of mass spectra of pure system components from binary data*. Int. J. Mass Spectr. Process. 105 (1991), 31–41.
- [22] Kapała J., Chuda A., *Thermodynamics of {xNaBr + (1 – x)KBr} (s) investigated by mass spectrometry*. J. Chem. Thermodynamics 27 (1995), 1313–1318.
- [23] Kapała J., Kath D., Hilpert K., *Thermodynamic Activities and Phase Boundaries for the Alloys Ni<sub>3</sub>Al–Ni<sub>3</sub>Ti Pseudobinary System*. Metall. Transactions 27A (1996), 2673–2677.
- [24] Kapała J., Miller M., Skudlarski K., *Some Remarks on the NaCN–KCN Phase Diagram*. High Temperature Science 21 (1986), 139–142.
- [25] Kapała J., Skudlarski K., *Excess Molar Gibbs Free Energy of {xTlBr + (1 – x)TlI} Investigated by Mass Spectrometry*. J. Chem. Thermodynamics 15 (1983), 1025–1028.
- [26] Kapała J., Skudlarski K., *Iterative resolving of mass spectra and calculation of excess thermodynamic functions of binary salt systems with common cation*. Int. J. Mass Spectr. Process. 55 (1983/84), 133–142.
- [27] Kapała J., Skudlarski K., *Mass spectrometry and thermodynamics of {xTlCl + (1 – x)TlI}*. J. Chem. Thermodyn. 19 (1987), 27–33.
- [28] Kapała J., Skudlarski K., *Mass Spectrometry of the {xTlCl + (1 – x)TlBr} System: Determination of Solid-Component Activities and Calculation of Mass Spectra of Gaseous Molecules*. Int. J. Mass. Spectrom. and Ion Physics 40 (1981), 255–263.
- [29] Kapała J., Skudlarski K., *The mathematical representation of mass spectrometric data of binary systems*. Int. J. Mass. Spectr. Process. 77 (1987), 13–20.

- [30] Kapała J., Skudlarski K., *The thermodynamics of  $\{x\text{NaCl} + (1 - x)\text{AgCl}\}$  measured by mass spectrometry*. J. Chem. Thermodyn. 23 (1991), 667–670.
- [31] Kaufmann L., Bernstein H., *Computer Calculation of Phase Diagrams*. Academic Press – New York and London 1970 oraz tłumaczenie na rosyjski *Raschet diagram sostoyaniya s pomoshchiu EWM*. Izdatelstvo “MIR” Moskva, 1972.
- [32] Kleppa O., J., Meschel S., *Heats of Formation of Solid Solutions in the Systems  $(\text{Na-Ag})\text{Cl}$  and  $(\text{Na-Ag})\text{Br}$* , J. Phys. Chem. 69 (1965), 3531–3537.
- [33] Kobertz D., Dane niepublikowane.
- [34] Kobertz D., Miller M., Hilpert K., informacja prywatna.
- [35] Kubashevski O., Alcock C.B., Spencer P.J., *Materials Thermochemistry*, 6th Ed.; 172. Pergamon Press, Oxford, U. K., 1993.
- [36] Kunczewicz-Kupczyk W., Kobertz D., Miller M., Chatillon C., Singheiser L., Hilpert K., *Vaporization Studies of the  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  System*, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002), 2299–2305.
- [37] Lisek I., Kapała J., Miller M., *Thermodynamic study of the  $\text{CsCl-CeCl}_3$  system by Knudsen effusion mass spectrometry*. J. Alloys Compd. 280 (1998), 77–84.
- [38] Lisek I., Kapała J., Miller M., *Thermodynamic study of the  $\text{CsCl-NdCl}_3$  system by Knudsen effusion mass spectrometry*. J. Alloys Compd. 278 (1998), 113–122.
- [39] Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B., *Computational Thermodynamics, The Calphad method*. Cambridge University Press, Cambridge 2007.
- [40] Miller M., *Apportionment of Mass Spectra of Binary Salt Systems  $\{x\text{MX} + (1 - x)\text{MY}\}$  Based on the Isothermal Evaporation Method. The  $\{\text{KCN} + (1 - x)\text{KCNO}\}$  and  $\{x\text{KCl} + (1 - x)\text{KCN}\}$  systems*. Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc. 61 (1984), 293–304.
- [41] Miller K., *Badania termodynamiki układów halogenków metali metodą wysokotemperaturowej spektrometrii mas*, Prace Naukowe Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pierw. Rzadkich Politechniki Wrocławskiej 66, Mon. 33, Wrocław 1997.
- [42] Miller M., Hilpert K., Dane źródłowe niepublikowane z pracy Miller M., Hilpert K., *Thermochemistry of the  $\text{NaBr-NaI}$  System Investigated by Knudsen Effusion Mass Spectrometry*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 102 (1998), 1370–1375.
- [43] Miller M., Skudlarski K., *Mass Spectrometric Studies of the Sodium Cyanide – Potassium Cyanide System*. High Temperature Science 15 (1982), 199–208.
- [44] Miller M., Kapała J., *Niektóre aspekty fragmentacji jonowych cząsteczek gazowych w badaniach termodynamiki halogenków metali metodą spektrometrii mas*. Ann. UMCS Sect. AAA Physica 1991/1992, vol. 46/47, 283–296.
- [45] Miller M., Skudlarski K., *Thermodynamic properties of  $\{x\text{NaCl} + (1 - x)\text{NaBr}\}$  at 840 K investigated by mass spectrometry*. J. Chem. Thermodynamics 10 (1987), 565–570.
- [46] Mizuno M., Yamada T., Othake T., *Phase diagram of the system gallium trioxide-lanthanum oxide at high temperatures*. Yogyo-Kyokai-Shi 93, 6 (1985), 295–299.
- [47] Neckel A., Wagner S., *Massenspektrometrische Bestimmung thermodynamischer Aktivitäten I. Das System Gold-Kupfer*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73 (1969), 210–217.
- [48] Neckel A., Wagner S., *Massenspektrometrische Bestimmung thermodynamischer Aktivitäten in Dreistoffsystemen*. Monatshefte für Chemie 100 (1969), 664–670.
- [49] Oonk H.A.J., *Phase Theory*, Elsevier, 1981.

- [50] Panish M., Blankenship F. F., Grimes W. R., Newton R. F., *Thermodynamic properties of molten and solid solution of silver chloride and sodium chloride*, J. Phys. Chem. 62 (1958), 1325–1331.
- [51] Redlich O., Kister A.T., Turnquist C.E., *Thermodynamics of Solutions. Analysis of Vapor-Liquid Equilibria*. Chem. Eng. Progr., Symposium Series no 2. 40 (1952), 49–61.
- [52] Sandonini C., Atti Accad Lincei 20 (1911), 758. Według *Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions*. Timmermans J., Interscience, New York. (1960).
- [53] Semenov G.A., Nikolaev E.N., Frantseva K.E. *Primenenye mass-spektrometrii w neorganicheskoj khimii*, Khimiya, Leningrad 1976.
- [54] Schäfer H., Wagner K., *Gaskomplexe im System LiCl/ScCl<sub>3</sub>*. Z. Anorg. Allg. Chem. 450 (1979), 88–102.
- [55] Sidorov L.N., Sholts V.B., *Mass spectrometric investigation of two-component system of complex isothermal evaporation method.*, Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc. 8 (1972), 437–456.
- [56] Sinistri R., Riccardi R., Magheritis C., Tittarelli P., *Thermodynamic Properties of Solid Systems AgCl+NaCl and AgBr+NaBr from Miscibility Gap Measurements*. Z. Naturforsch. 27a (1972), 149–154.
- [57] Skudlarski K., *Spektrometria mas i parowanie nadrenianów litowców*, Prace Naukowe Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pierw. Rzadkich Politechniki Wrocławskiej 20, Mon. 6, Wrocław 1973.
- [58] Skudlarski K., Dudek J.B., Kapała J., *Thermodynamics of sublimation of cadmium halides investigated by the mass-spectrometric method*. J. Chem. Thermodyn. 19 (1987), 857–858.
- [59] Skudlarski K., Dudek J.B., Kapała J., *Thermodynamics of  $\{xCdBr_2 + (1-x)CdI\}$  (S) investigated by mass spectrometry*. J. Chem. Thermodyn. 21 (1989), 785–788.
- [60] Skudlarski K., Dudek J.B., Kapała J., *Thermodynamics of  $\{xCdCl_2 + (1-x)CdBr_2\}$  (s) Investigated by Mass Spectrometry*. J. Chem. Thermodynamics 20 (1988), 985–988.
- [61] Skudlarski K., Kapała J., *Mass spectrometry and sublimation of cadmium and mercury (9) perhenates*. Pol. J. Chem. 52 (1978), 701–707.
- [62] Sommer F., *Association model for the description of the thermodynamic functions of liquid alloys. I. Basic concepts*, Z. Metallkunde 73 (1982), 72–86.
- [63] Spencer P.J., *Estimation of thermodynamic data for metallurgical applications*. Thermochemica Acta 314 (1998), 1–21.
- [64] Stokes R.J., Li C.H., *The sodium chloride-silver chloride alloy system*. Acta Metallurgica 10 (1962), 535–539.
- [65] Tomiska L., *On the Modern Algebraic Representation of General Thermodynamic Excess Properties*. CALPHAD 10, 1 (1986), 91–100.
- [66] Truthe W., *Über die binären Systeme des Kalium- und Natriumcyanid mit den entsprechenden Salzen von Ag, Cu, Zn und mit den Chloriden des Kalium und Natrium*. Z. Anorg. Chem 76 (1912), 129–160.
- [67] Tubandt C., Abramovitsch. według *Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions*. Timmermans J., Interscience, New York (1960).

- [68] Wachter A., *Thermodynamic properties of solid solutions of silver chloride and sodium chloride*. J. Am. Chem. Soc. 54 (1932), 919–928.
- [69] Zhemchuzhnyi S.Z., *Die Zustandsdiagramme einiger Silber- und Alkalisalze*. Z. Anorg. Allgem. Chem. 153 (1926), 47–53.





## **Methods of interpreting mass spectra of inorganic compounds and their applications in selected thermodynamic investigations**

The problems of interpreting mass spectra of inorganic compounds obtained by KEMS (*Knudsen Effusion Mass Spectrometry*) method have been presented and discussed. The methods described are divided into two groups. The first one concerns various aspects of qualitative and quantitative assessment of ionization and fragmentation of inorganic gaseous molecules. The series of the methods allowing us to explain the origin of the ions in mass spectra have been described and explained in detail. The methods described have been successfully used for interpreting various real investigated systems. In the second group, substantial solutions concern the thermodynamic interpretations of the mass spectra with known origin of the ions. These author's methods describe the mathematical modeling of the functions of mixing solutions, the functions of forming inorganic compounds and their application to the calculation of the phase diagrams by the CALPHAD (*CALculation of PHase Diagrams*) method.



PRACE NAUKOWE WYDZIAŁU CHEMICZNEGO  
(wydane w latach 2006–2010)

- Nr 1, Monografie nr 1, A. Mucha, *Fosfonamidowe oraz fosfinopeptydowe inhibitory metaloproteaz*, Wrocław 2006
- Nr 2, Monografie nr 2, G. Płaza, *Bioremediacja gruntów silnie zanieczyszczonych związkami ropopochodnymi metodą biopryzmy*, Wrocław 2006
- Nr 3, Monografie nr 3, D. Dobrzyńska, *Kompleksy metali z jonami chinolino-2-karboksylowym i 9,10-dihydro-9-oxo-10-akrydynooctowym – badania strukturalne, spektroskopowe i magnetyczne*, Wrocław 2007
- Nr 4, Monografie nr 4, A. Lewanowicz, *Fotoaktywność układów organicznych. Fotochromizm i fotoluminescencja 1,4-dihydropirydyn i zasad Schiffa*, Wrocław 2007
- Nr 5, Monografie nr 5, E. Beran, *Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów smarowych na ich biodegradowalność i wybrane właściwości eksploatacyjne*, Wrocław 2008



BIBLIOTEKA GŁÓWNA

3483832/1

W publikacji przedstawiono problem masowego. Rozważania dotyczą wynturowej spektrometrii mas w połączeniu z metodą efuzji Knudsena. Wskazano możliwości łączenia zaawansowanych technik pomiarowych z różnymi sposobami interpretacji.

Przedstawiona w monografii metoda jest metodą unikatową prowadzoną na niewielką skalę w kraju.

Książka jest przeznaczona dla osób zainteresowanych rozszerzoną interpretacją wyników badań metodą wysokotemperaturowej spektrometrii mas z komórką efuzyjną Knudsena.



Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej  
są do nabycia w księgarni „Tech”  
plac Grunwaldzki 13, 50-377 Wrocław  
budynek D-1 PWr., tel. 71 320 29 35  
Prowadzimy sprzedaż wysyłkową  
zamawianie.ksiazek@pwr.wroc.pl

ISSN 1896-4532