Червонный, Александр Дмитриевич. Термодинамические свойства фторидов и хлоридов лантана и лантаноидов в газообразном и конденсированном состояниях : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.04 / Червонный Александр Дмитриевич; [Место защиты: Ин-т проблем хим. физики РАН].- Черноголовка, 2010.- 464 с.: ил. РГБ ОД, 71 11-2/6

Институт проблем химической физики РАН

*На правах рукописи*

05201050917

**ЧЕРВОННЫЙ Александр Дмитриевич**

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРИДОВ И
ХЛОРИДОВ ЛАНТАНА И ЛАНТАНОИДОВ В
ГАЗООБРАЗНОМ И КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИЯХ**

02.00.04 - физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Черноголовка - 2010

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

[*Введение* 4](#bookmark2)

[*Глава* 1. Газообразные тригалогениды РЗЭ 12](#bookmark3)

Термодинамические функции LnCb(g) 12

Термодинамические функции LnFaCg) 33

[*Глава 2.* Газообразные дигалогениды РЗЭ 36](#bookmark6)

Термодинамические функции LnC 12(g) 36

Термодинамические функции LnFa(g) 44

[*Глава* 3. Трифториды РЗЭ — конденсированное состояние 52](#bookmark7)

Процедура расчета теплоемкости кристаллических соединений 53

Результаты расчета С" (298) и5°(298) 58

Зависимость С°(Г) при 298 < *Т< Тт* 61

Влияние полиморфного перехода 63

Термодинамические функции для конденсированного состояния 65

Границы применимости метода расчета *С°р Ы* (Г) 67

Расчет энтальпий сублимации 71

[*Глава* 4. Трихлориды РЗЭ - конденсированное состояние 75](#bookmark10)

Гексагональные трихлориды 76

Моноклинные трихлориды 80

Определение вклада *С°со{ (Т)* 85

Температуры и энтальпии фазовых переходов 86

Теплоемкость в жидком состоянии 89

Термодинамические функции 98

*Глава* 5. Стандартные термодинамические свойства трихлоридов РЗЭ 100

Энтальпии образования кристаллов 101

Расчет энтальпий сублимации 104

[*Глава* 6. Г азообразные димеры трихлоридов РЗЭ 117](#bookmark16)

Масс-спектры 119

Термодинамические функции Ln2Cl6(g) 123

Обработка масс-спектров 124

Расчет ДГЯ°(298) из значений давления пара 125

Расчет отношения *Рт/Рв* 128

О масс-спектре EuCh и ЕигОб 132

Термодинамические характеристики ЬпгСІб при стандартных условиях 135

*Глава* 7. Энтальпии образования кристаллических дихлоридов лантана и лантаноидов 138

Энергии 4f1d16s2->4fn+1d°6s2 в атомах РЗЭ. Расчет Af7/°(MCl2, сг, 0) 140

Расчет энтальпии образования по циклу Борна-Габера 143

[*Глава* 8. Дихлориды РЗЭ - конденсированное состояние 151](#bookmark19)

Оценки стандартных значений энтропий 151

Расчет теплоемкости дихлоридов 4Р-элементов 153

Обработка экспериментальных данных 156

Определение вклада C°cor *(Т)* 162

Температуры и энтальпии фазовых переходов 163

Оценка теплоемкости a-SmCb, a-EuCb и LnCb в жидком состоянии 168

Термодинамические функции 171

Энтальпии сублимации 171

[*Глава 9. Г* азообразные моногалогениды РЗЭ 180](#bookmark21)

Термодинамические функции LaF(g) и LaCl(g) 180

Термодинамические функции LnX (Ln = Ce-Lu; X = F, Cl) 193

*Глава* **10.** Энтальпии атомизации LnCl, LnCl+, LnF, LnF+ и LnF2 206

Константы равновесия и энтальпии реакций с участием LnF, LnF2 и LnCl 207

Энтальпии атомизации LnCl 210

Схема расчета стандартных энтальпий атомизации LnF и LnFi 211

Выбор рекомендуемых значений Aat7/°(LnF, 0) 213

Выбор рекомендуемых значений AatTP(LnF2, 0) 216

Влияние термодинамических функций LnF на энтальпии атомизации LnFx 219

Потенциалы ионизации LnX 222

Энтальпии атомизации LnX+ 225

[*Глава* **11.** Корреляция термодинамических свойств 230](#bookmark23)

*Выводы* 239

*Литература* 241

[*Приложение* 286](#bookmark26)

Электронные состояния, учитываемые в расчете термодинамических функций LnmXn (Ln = La-Lu; X = F, Cl; m = 1-2; n = 1-6) (таблицы П1-П7) 287

Молекулярные постоянные LnX(g) (X = F, Cl) (таблицы П8-П11) 294

Коэффициенты полинома для расчета приведенной энергии гиббса LnX(g)

(X = F, Cl) (таблицы П12-П16) 298

Избранные значения термодинамических функций LnX(g) (X = F, Cl) (таблицы П17-П18) 302

Константы равновесия, энтальпии газофазных реакций с участием LnXk (Ln =

La-Lu; X = F, Cl, k = 1-2) (таблицы П19-П24) 304

Энтальпии сублимации LnX3 (Ln = La-Lu; X = F, Cl) (таблицы П25-П26) Термохимические константы Ln(cr), Ln(g), F(g), F2(g), Cl(g), Ch(g)

(таблица П27) 310

Термодинамические свойства LnmXn (Ln = La-Lu; X = F, Cl; m = 1-2; n = 1-6)

(таблицы П28-П177) 315

**ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы заметно расширяется сфера применения редкоземельных элементов (РЗЭ) 1 и их соединений. Их широко используют в производстве оптических элементов (плазменных дисплейных панелей, оптоволокон в телекоммуникациях), металл-галогенных ламп, сверхпроводников, высокоселективных катализаторов, водородных аккумуляторов, магнитных сплавов, топливных элементов и т.д. Для успешной работы в этих областях выполняются исследования их магнитных, ядерных, оптических, тепло физических и химических свойств.

Что касается непосредственно фторидов и хлоридов РЗЭ, то в течение длительного времени основной интерес к их изучению был связан с разработкой процессов извлечения и переработки 4£-элементов из минеральных концентратов. Осуществление этих процессов обычно происходит в расплавах при высоких температурах *[1].* Выбор для этой цели галогенидов РЗЭ обусловлен их относительно низкой температурой плавления и высоким давлением насыщенного пара. Несмотря на широкое потребление получаемых смешанных лантанидов (содержащих смесь Ln-катионов) осуществляется поиск эффективных способов получения высокочистых индивидуальных представителей ряда лантаноидов. Обосновано применение для этих целей комплексных газообразных форм, образующихся с таким агентом, как галогениды алюминия [2]. А недавно [5] получил дальнейшее развитие использовавшийся в *[4]* процесс селективного восстановления и вакуумной дистилляции галогенидов РЗЭ. Для системы Nd-Sm показан [3] пример достижения коэффициента разделения, равного 570, явно контрастирующего со значением от 2.2 до 9.6, характерным при обычной экстракции из раствора.

Образование подобных комплексных соединений, но уже с галогенидами щелочных металлов, нашло применение в технологии производства металл-галогенных ламп *[5,6],* которые при более высокой экономичности обладают улучшенной цветопередачей. При изготовлении баллонов ламп из силикатного стекла и использовании в них вольфрамовых

- Согласно принятой классификации к редкоземельным элементам (РЗЭ) относятся скандий, иттрий, лантан и лантаноиды - La, Се, Рг, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Однако, в цитируемых работах часто встречается аббревиатура РЗЭ или название «лантан(о)ид» (Ln) применительно к ряду La-Lu и их соединениям. Такая же терминология используется нами в рамках настоящей работы. Что касается другого термина — 4Г-элементы, то, несмотря на то, что заполнение электронами внутренней 4£-оболочки начинается лишь с церия, характерные изменения многих свойств самих РЗЭ и их соединений достаточно хорошо коррелируют с изменениями электронной структуры в ряду La-Lu и их соединений. В связи с этим использование такого термина однозначно описывает рассматриваемые соединения. Иногда в поиске необходимых корреляций дополнительно привлекаются данные для бария и его соединений, рассматривая его как элемент, имеющий конфигурацию 4f°6s2.

электродов наиболее подходящими бинарными соединениями были соответствующие иодиды и бромиды. Дальнейшее развитие технологии привело к изготовлению баллонов ламп из поликристаллического оксида алюминия и предполагает исследование корродирующего воздействия галогенидов (в том числе и РЗЭ) на материал баллона [7] уже не только с иодидами и бромидами, но и хлоридами [5].

Растет интерес к фторидам и хлоридам РЗЭ в связи с проблемами в области ядерной технологии. [[1]](#footnote-1) [[2]](#footnote-2) Как известно, актуальной задачей радиохимии и ядерной технологии является иммобилизация радиоактивных отходов (РАО), которая, как правило, предполагает их конвертацию из обычно жидкой или полужидкой формы в твердое состояние и предпринимается с целью переработки РАО в удобную форму для долговременного хранения и захоронения. В процессе этой переработки (кондиционирования) добиваются уменьшения объема отходов, удаления жидкости и уменьшения возможности перемещения радионуклидов через геосферу после захоронения [Р]. Напомним, что некоторые РЗЭ (La, Се, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) непосредственно входят в состав РАО [/0]. Кроме того, вводом РЗЭ в модельную смесь РАО часто имитируется присутствие актиноидов при изучении поведения матричных материалов в лабораторных условиях *[11,12].*

Согласно требованиям МАГАТЭ *[13],* при всем разнообразии матричных материалов и методов, доступных для иммобилизации и кондиционирования отходов, содержащая радионуклиды матрица должна обеспечивать необратимый характер их отверждения в условиях долговременного хранения и захоронения. В этом плане наиболее подходящей формой РАО является оксидная. Однако развитие других технологических схем переработки отходов предусматривает получение РАО в виде фторидов и, даже, хлоридов и их ввод в матрицу-иммобилизатор, например, в процессе горячего изостатического прессования *[14].*

Приведенные выше примеры не претендуют на полное изложение сферы прикладного использования рассматриваемых соединений, так как в академических и технологических центрах постоянно раскрываются новые возможности использования этих соединений через более глубокое понимание их свойств. Эти примеры лишь показывают, что существует острая необходимость в описании термодинамических свойств (приведенной энергии Гиббса, теплоемкости, энтропии, теплосодержаний, энтальпий образования при стандартных

**о**

условиях) галогенидов РЗЭ для обеспечения прогнозирования протекания тех или иных процессов с их участием, в том числе, и при высоких температурах.

Последнее обстоятельство вынуждает расширить круг проблем, требующих своего решения. Для полноценного термодинамического моделирования высокотемпературных процессов требуются знания не только термодинамических функций конденсированного состояния в соответствующем температурном интервале, но и газообразного их состояния. Из опыта экспериментальных исследований [75] следует, что для всего ряда РЗЭ характерно образование трифторидов и трихлоридов в конденсированном состоянии и лишь часть из них (Sm, Ей и Yb) образуют стабильные в широком интервале температур дигалогениды. Переход этих соединений в газообразное состояние возможен не только с сохранением валентного состояния лантаноида, но и в виде моно- и дигалогенидов (при реализации восстановительных условий среды). Отсюда полнота расчетов (а, следовательно, и их достоверность) обеспечивается при наличии данных о термодинамических свойствах молекул LnF3(g), LnF2(g) и LnF(g) или LnCb(g), LnCbCg), LnCl(g) и Ln2Cl6(g) в газообразном состоянии. Включение в этот ряд Ln2Cl6(g) вызвано тем фактом, что в отличие от фторидов для хлоридов РЗЭ при высоких температурах становится заметным явление ассоциации в газовой фазе.

Экспериментальный материал по теплофизическим свойствам рассматриваемых соединений постоянно обобщается на протяжении нескольких десятилетий (см., например, *[17-19]).* И это неизбежное явление, так как улучшение препаративных методов дает возможность получать все более чистые вещества и, тем самым, вынуждает заново изучать их термохимические свойства. Этому же способствует развитие экспериментальной техники и разработка новых методов измерений тех или иных свойств веществ. Последнюю систематизацию термодинамических функций фторидов и хлоридов РЗЭ провел в 1995 г. Бэрин *[20].* Имеющиеся в *[20]* данные представляют далеко неполный набор

теплофизических характеристик. Для ряда соединений описано лишь конденсированное состояние, полностью отсутствуют термодинамические функции моногалогенидов и димеров трихлоридов РЗЭ. Часть данных носит оценочный характер. А главный их недостаток заключается в том, что для ряда характеристик не проведен должным образом учет вклада от возбужденных электронных состояний. Данные для неизученных

экспериментально соединений интерполируются без учета индивидуальных свойств

лантаноида, обусловленных заполнением 4Поболочки.

Важность правильного учета этой составляющей в теплофизические характеристики вытекает, например, из измерений низкотемпературной теплоемкости (в интервале значений от близких к О К до ~3 50 К). Хотя эти исследования в преобладающей своей части были направлены на определение значений теплоемкости, *С°р(*298), и энтропии, 5°(298), при стандартной температуре (298.15 К), не менее актуальной задачей являлось получение доказательств существования у соединений 41-элементов вклада в теплоемкость

(соответственно, и в энтропию), обусловленного возбуждением электронных состояний. В частности, изучалось расщепление основного электронного состояния молекул под влиянием кристаллического поля лигандов. То есть, устанавливалось наличие так называемого «вклада Шоттки» (или «аномалии Шоттки») в теплофизические характеристики, который существенным образом изменяет значения *С°р(*298) и 5°(298) для большинства соединений в ряду РЗЭ.

Равным образом подобного рода задача требует своего решения и при описании термодинамических свойств молекул в газообразном состоянии. Например, расчет [77] методами статистической термодинамики вклада электронного возбуждения, базирующегося на значениях энергий возбуждения электронных состояний ионов Ln3+, не достаточно точно описывает температурную зависимость термодинамических функций. Значительное влияние на их величину в определенном интервале температур будет оказывать штарковское расщепление терма основного состояния этих ионов в поле лигандов.

Решение этих проблем наталкивается на серьезное препятствие, в основе которого ограниченность и, нередко, противоречивость имеющихся экспериментальных данных. И хотя к настоящему времени накоплен достаточно обширный материал, который позволяет выявлять закономерности изменения теплофизических характеристик в ряду однотипных (родственных) соединений (см., например, соответствующие разделы в [27,22]), в процессе работы возникло твердое убеждение, что их решение возможно лишь при системном анализе молекулярных и макросвойств изучаемых соединений в твердом, жидком и газообразном состояниях, приводящем к выявлению закономерностей (в том числе и новых) между строением веществ и целым рядом их физико-химических свойств, разработке способов выбора и оценки необходимых параметров, которые требуются для расчета теплоемкостей и других термодинамических функций, отработке подходящих расчетных процедур или критериальных признаков, позволяющих оценить достоверность имеющихся экспериментальных значений.

Обычно термодинамические функции конденсированного состояния рассчитываются на основании предваряющего описания температурной зависимости теплоемкости, *С°Р(Т),* в интересующем интервале температур с учетом имеющихся внутри него фазовых переходов. Как правило, формы представления температурной зависимости этого параметра в интервале от *Т=* 0 до *Тт* (или rtr), где *Тт* - температура плавления, a *Ttr* - температура фазового перехода, получают раздельно из обработки соответствующих экспериментальных данных. Для этой цели при *Т=* 0-298.15 используются измерения низкотемпературной теплоемкости, а при *Т-* 298.15-Гт (или 7’tr) - измерения высокотемпературных инкрементов энтальпии.

В настоящей работе на примере трифторидов и трихлоридов 4ґ-злементов апробирован метод расчета теплоемкостей в широком интервале температур, вплоть до точки плавления, базирующийся на анализе экспериментальных значений низкотемпературных

теплоемкостей, С°леХр(7). Высокотемпературные измерения инкрементов энтальпии привлекались для коррекции расчетных значений, С°АСа|(Т), в области температур *Т>* ~0.5Гщ.

Необходимое аналитическое выражение, описывающее изменение теплоемкости в упомянутом выше интервале температур, учитывало температурную зависимость решеточной (колебательной) составляющей *C°ia,* в квазигармоническом приближении и дополнительный вклад ОТ электронного возбуждения *C°exs>* определяемый методами статистической термодинамики. В результате из имеющихся значений С°Аехр(7) ЬпРз и LnCp удалось выявить закономерности изменения варьируемых параметров в этом выражении.

Как оказалось, среди соединений с одинаковой кристаллической структурой эти параметры имеют линейную зависимость от мольного объема индивидуального вещества. Эта закономерность дала возможность рассчитать теплоехмкость в широком интервале ,

температур не только для неизученных L11F3 и ЬпСІз, но и применить разработанный метод / для описания термодинамических функций дихлоридов РЗЭ, отличающихся очень скудным набором соответствующих экспериментальных данных.

Применение такого метода при расчете термодинамических функций привело к малым разностям в теплосодержаниях и приведенных энергиях Гиббса при их определении из С°*р,ы(.Т)* и *С°р,ехр(Т)-* Благодаря использованию этого метода значительную часть термодинамических характеристик для ряда галогенидов 41-элементов удалось получить впервые.

Также впервые удалось описать методы оценки и обработки имеющегося экспериментального материала по отдельным параметрам (например, расчет вклада в теплоемкость, обусловленного электронным возбуждением в полном температурном интервале, или рассмотрение структурных особенностей расплава и их влияние на теплоемкость в жидком состоянии).

Все это в совокупности с вновь рассчитанными термодинамическими функциями газообразных соединений потребовало выработки процедуры оценки достоверности полного набора теплофизических параметров. Выбранный для этого подход предусматривает расчет энтальпии атомизации и/или энтальпии сублимации при стандартных условиях из измерений давления насыщенного пара. Эти же величины рассчитывается на основании данных, . найденных другими независимыми методами (ионизация электронным’ ударом, измерение газофазных равновесий). Из сходимости значений, найденных различными путями, делается вывод о достоверности термодинамических функций и их возможности использования в практических расчетах.

Последняя процедура оказалась полезной еще и в том отношении, что позволила описать взаимосвязь в ряду однотипных соединений не только энтальпий атомизации и энергий разрыва связей от порядкового номера *п (п* = 1-15) 41-элемента в собственном ряду, но и между энтальпией сублимации и координационным числом (КЧ) 4Рэлемента в кристаллической решетке соответствующего соединения. Как оказалось, у однотипных соединений с одинаковым КЧ энтальпия сублимации изменяется незначительно, а переход к кристаллической структуре, характеризующейся другим КЧ, вызывает предсказуемое изменение значения этого параметра. Кроме того, сама величина энтальпии сублимации отражает стабильность соединения и его устойчивость к термическому воздействию. Предполагается, что такого рода корреляция является типичной для подобного рода 4f- соединений и может быть более удобным средством прогнозирования свойств неизученных соединений, чем зависимость энтальпий атомизации от *п,* которая обычно используется в такого рода оценках.

Полученные данные представлены в виде стандартного полинома, описывающего зависимость приведенной энергии Гиббса от температуры:

*-[G°(T)-H°m/T=f* +/2ІПХ +/3.Х-2 +/4Х'1 *+f5x +fa2* +/7-Г,

где л-=7-КГ4.

Для газообразных соединений — в интервале температур 298.15-3000 К, для конденсированного состояния этот интервал уже (298.15-2000 К), хотя во всех случаях включает твердое и жидкое состояния веществ, а для отдельных соединений - полиморфные превращения. Другие теплофизические характеристики (энтропия, теплоемкость, теплосодержание) рассчитываются с использованием следующих соотношений:

*S°(T)* =/, +/2 +/21пх *-Лх~2 + 2/5х +* 3/бХ2 + *4f7x\*

*С°Р(Т) ~ f2* + 2/3Х-2 + 2/5\* + *6f&x2 +* 12*'fix\*

*H°(T)-H°(Q)* = 10*<fa - 2f3x~'* -/4 +/5x2 + *2/&x3* + 3/7x4).

Для всех изученных соединений получены энтальпии образования при стандартных условиях Af77°(0) и Af//°(298), а также энтальпии атомизации Aat/7°(0) для газообразных соединений и энтальпии сублимации ASUb77°(0) для конденсированного состояния вещества. Такое представление позволяет использовать их в электронных базах данных (например, таких, как “ИВТАНТЕРМО” *[23]),* а также вводить эти данные в соответствующие программы для расчета термодинамических равновесий.

Необходимо подчеркнуть, что во всех случаях, где это было возможно, соблюдался сформулированный JI.B. Гурвичем принцип, заключающийся в том, что систематизация и обработка результатов при составлении справочных данных проводится лишь с первичными данными, т.е. данными, “непосредственно измеренными в конкретном эксперименте, а не полученными путем последующей обработки результатов измерений с использованием различных вспомогательных констант” *[24].*

Часто в оригинальных статьях используется представление приведенной энергии Г иббса в формате справочника “NIST-JANAF Thermochemical Tables” *[25,26]* в виде *-[G°(T)-H°(29S)]/T.* Описанная выше форма представления приведенной энергии Гиббса позволяет легко перевести ее в этот формат:

-[С0(7)-Я°(298)]/7’=/, *+f2\nx* +/3.v"2 +/4V *+f5x +/&х2 +fix\*

в котором все коэффициенты */* сохраняют прежнее значение за исключением Д, новое значение которого равно *Д\* =Д* + [/7°(298)-77°(0)]/10 при величине теплосодержания /7°(298)-77°(0), выраженной в кДж/моль.

Вся совокупность данных вынесена в отдельное Приложение в виде таблиц, формат которых выдержан в соответствии с правилами, принятыми в справочнике [27].

В целом, настоящая работа описывает часть фундаментальных свойств исследуемых соединений, которые, тем не менее, имеют самостоятельное значение для решения ряда научных и прикладных задач. Аккумулированный в ней опыт приобретает фундаментальный характер благодаря тому, что отработанная система расчетов и оценок может быть применена для описания термодинамических свойств неизученных или малоизученных родственных соединений. Этому способствуют также найденные корреляции между электронной структурой лантаноида и свойствами описанных соединений на молекулярном и макроуровне. Последнее является, как известно, предметом исследования в области теоретической неорганической химии.

Целью работы является получение комплекса термодинамических данных для фторидов и хлоридов лантана и лантаноидов, обеспечивающих полный и согласованный расчет термодинамических равновесий с участием этих соединений в температурном интервале 298.15-2000 К.

Автор благодарит член-корр. РАН, проф., д.х.н. Манелиса Г.Б. (ИПХФ РАН) за поддержку работ по термодинамическим исследованиям рассматриваемых соединений.

Автор признателен д.х.н. Алиханяну А.С. (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН), д.ф.-м.н. Грязнову В.К. (ИПХФ РАН), д.ф.-м.н. Жукову С.А. (ИПХФ РАН), д.х.н. Клягиной А.П. (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН) за ряд полезных дискуссий по применению способов и методов расчета.

Автор благодарит проф. Каледина Л.A. (Kaledin L.A., Department of Chemistry, Massa­chusetts Institute of Technology), проф., д.х.н. Кудина JLC. (ИГХТУ, Иваново), проф. Ли Л.М. (Li L.M., Department of Chemistry, Peking University), проф. Филда P.B. (Field R.W., Depart­ment of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology), проф. Чирико Р.Д. (Chirico R.D., Thermodynamics Research Center of National Institute of Standards and Technology) за любезно предоставленные дополнительные материалы их собственных исследований в этой области.

Автор выражает огромную благодарность академику Европейской и Венгерской АН, проф. Харгиттаи М. (Hargittai М., Budapest University of Technology and Economics) за

дружескую поддержку во всех начинаниях и за ее глубокую заинтересованность в результатах исследования.

Автор выражает глубокую признательность проф., д.х.н. Горохову Л.Н. (ОИВТ РАН, Термоцентр им. В.П. Глушко) за беспристрастное и высокопрофессиональное рецензирование большинства публикаций по теме диссертации.

Автор благодарит к.х.н. Червонную Н.А. (ИПХФ РАН) за многолетнее плодотворное сотрудничество. '

Автор с благодарностью вспоминает о многих других специалистах Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, ИНХП РАН, ИОНХ им. Н.С. Курникова РАН и ИПХФ РАН, общение с которыми на протяжении нескольких десятилетий способствовало пониманию проблем, стоящих перед высокотемпературными термодинамическими исследованиями.

**ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ**

Для галогенидов лантана и лантаноидов LnmXn (Ln = La-Lu; X = F, Cl; m = 1-2; n = 1-6), отличающихся не только природой лиганда, но и валентным состоянием Ln, выполнено расчетно-теоретическое и экспериментальное определение термодинамических свойств для конденсированного (до 2000 К) и газообразного (до 3000 К) состояний 105 индивидуальных соединений. Для подавляющего числа соединений это сделано впервые. Для достижения этой цели:

1. Получен полный и внутренне согласованный набор термодинамических данных для 105 индивидуальных соединений фторидов и хлоридов лантана и лантаноидов в- газообразном и конденсированном состояниях, который может применяться для расчетов равновесий с участием рассматриваемых соединений в широком интервале температур.
2. Проведен расчет термодинамических функций Ln2Cl6(g), LnCb(g), LnCb(g), LnF3(g) и LnF2(g), в которых впервые учтено возбуждение низколежащих электронных состояний. На примере LnCb(g) показана возможность применения гармонического приближения для описания термодинамических свойств молекул, которые являются структурно нежесткими относительно внеплоскостного деформационного колебания.
3. Предложена и на примере ЬпБз, LnCb и LnCb реализована процедура расчета теплоемкости конденсированного состояния в интервале от 0 К до температуры полиморфного перехода *TtT* или плавления *Тт,* учитывающая возбужденные электронные состояния, а также установлены кореляционные зависимости изменения параметров фазовых переходов и теплоемкости в жидком состоянии. Проведен расчет термодинамических функций этих соединений.
4. Из спектроскопических характеристик LnF и LnCl определены молекулярные постоянные LnX. Проведен расчет термодинамических функций моногалогенидов лантана и лантаноидов различными способами. Показано, что расчет вклада электронного возбуждения для LnX (Ln = Ce-Lu) из энергий электронного возбуждения свободного иона Ln+ приводит к более достоверным результатам,
5. Осуществлен анализ экспериментальных результатов по изучению гетерогенных и гомогенных равновесий с участием галогенидов 4f элементов. На основании этих данных, а также из результатов измерения потенциалов появления XP(Ln+/LnCb) и XP(Ln+/LnCl3) выполнен расчет их энтальпий сублимации при стандартных условиях. Проведено определение энтальпий образования при 0 К и 298.15 К для всех соединений.

На основании анализа экспериментальных данных для физико-химических свойств моно- ди- и тригалогенидов в газообразном и конденсированном состоянии установлены корреляционные зависимости, и отработаны расчетные процедуры, позволяющие не только оценить достоверность имеющихся экспериментальных значений, но и проводить надежную оценку необходимых параметров для расчета термодинамических функций неисследованных соединений.

1.  [↑](#footnote-ref-1)
2.  [↑](#footnote-ref-2)