

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PISA
FACOLTA' DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI
CORSO DI LAUREA IN SCIENZE GEOLOGICHE

Tesi di Laurea

Studio sulla genesi di alcuni campioni di sedimenti metallici dell'Oceano Indiano con particolare riferimento alla geochimica delle terre rare

Candidato: Pier Francesco Sciuto
Relatore: Chiar.mo Prof. Enrico Bonatti
Correlatore: Chiar.mo Prof. Giulio Ottonello

Anno Accademico 1987/88

Sessione autunnale

Sottotesi sperimentale:

Carta geologica con indicazioni di stabilità dei dintorni di Piana
Battolla (La Spezia)

Relatore: Char.mo Prof. Raffaello Nardi

Indice generale

pag. 6	Premessa
pag. 6	Introduzione
pag. 8	I "Black Smokers" e la circolazione idrotermale
pag. 10	I sedimenti metalliferi
pag. 15	I campioni
pag. 16	Metodologia di analisi
pag. 16	Studio diffrattometrico
pag. 16	Analisi mediante spettrometria di emissione
pag. 17	- Strumentazione
pag. 17	- Analisi
pag. 17	Analisi mediante spettrometria di assorbimento atomico
pag. 18	- Preparazione campioni
pag. 18	- Strumentazione
pag. 18	- Analisi
pag. 19	Abbondanza degli elementi metallici: criteri classificativi
pag. 20	Modellizzazione del processo di formazione del sedimento mediante calcoli di speciazione ed equilibrio termodinamico
pag. 22	Le terre rare: caratteristiche geochemiche
pag. 22	- Generalità
pag. 23	- Stati di ossidazione
pag. 24	- La contrazione lantanica
pag. 24	Introduzione termodinamica
pag. 25	Problemi connessi allo studio delle terre rare
pag. 25	- Modelli di "interazione specifica" e di "accoppiamento ionico - complessazione
pag. 26	- Attività e coefficienti di attività di elettroliti in soluzioni acquose
pag. 27	- Forza ionica e teoria di Debye-Huckel
pag. 28	Proprietà termodinamiche dei soluti ad elevate condizioni di pressione e temperatura
pag. 28	- Ioni acquosi e complessi acquosi
pag. 28	- Concetti teorici
pag. 29	- Interazione ione-solvente
pag. 31	- Equazione di stato
pag. 32	- Conseguenze calorimetriche del "collasso per elettrocostrizione, limitazione e solvatazione dello ione"
pag. 36	- Entropia, entalpia ed energia libera di Gibbs parziali molali
pag. 37	Calcolo dei parametri termodinamici per ioni del gruppo delle terre rare e loro complessi in soluzioni acquose
pag. 38	- Valori noti dalle tabulazioni
pag. 38	- Valori calcolati direttamente

pag. 66	- Valori interpolati
pag. 67	- Additività delle funzioni
pag. 67	- Gruppi considerati
pag. 68	Calcolo dei parametri termodinamici per il gruppo delle terre rare e loro complessi cristallini
pag. 68	- Valori noti dalle tabulazioni
pag. 68	- Valori calcolati direttamente
pag. 68	- Valori interpolati
pag. 68	- Gruppi considerati
pag. 83	Calcolo della speciazione
pag. 85	Solvatazione delle terre rare
pag. 85	- Metodologia di calcolo
pag. 88	- Considerazioni
pag. 95	Parametri influenti considerati influenti nel calcolo di speciazione
pag. 95	Composizione dei sedimenti oceanici
pag. 95	- Manganese
pag. 97	- Ferro
pag. 97	Composizione delle acque degli oceani
pag. 99	Composizione dei fluidi idrotermali
pag. 100	Speciazione della acqua di mare
pag. 105	Speciazione di una "brine"
pag. 111	Conclusioni
pag. 113	- Considerazioni relative al sedimento in esame
pag. 115	Bibliografia

Premessa

Lo studio dell'attività vulcanica sottomarina e delle sorgenti idrotermali ad essa connesse, ha avuto nuovo e decisivo impulso nell'ultimo decennio grazie anche ai progressi realizzati nella tecnologia dell'esplorazione. Si sono venute così a riproporre le problematiche relative alla genesi dei depositi metalliferi sottomarini. Il presente lavoro finalizzato a questo tipo di studi, è costituito essenzialmente di due parti distinte ma strettamente correlate. La prima consiste in uno studio mineralogico e analitico di alcuni sedimenti provenienti dall'Oceano Indiano. La seconda si ripropone di simulare attraverso il calcolo di speciazione degli elementi, le condizioni che hanno indotto la formazione dei sedimenti in esame, analizzando, in particolar modo, i processi connessi alla presenza di terre rare.

Introduzione

Il comportamento degli elementi nella parte marina del loro ciclo geochimico, è stato oggetto di particolare interesse fin dal secolo scorso quando nel corso della " Challenger Expedition "(1873-1876), ricchi depositi di manganese e ferro furono scoperti in vaste aree dei fondi

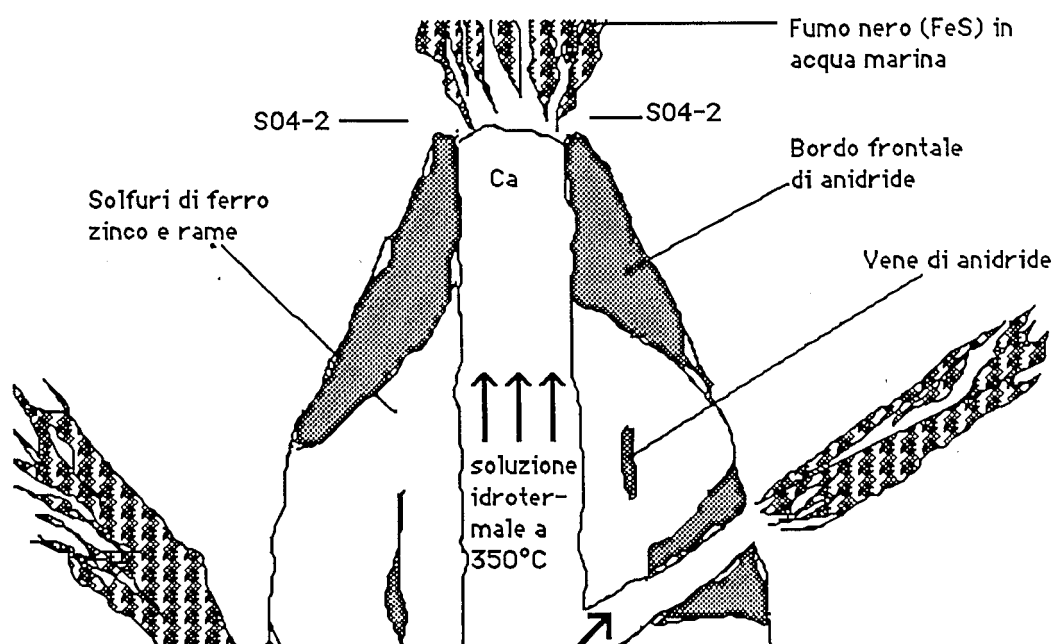
oceanici. A partire dagli anni '60 tale interesse è stato ravvivato dalla prospettiva di poter sfruttare in un prossimo futuro questi depositi.

Circa l'origine di questi giacimenti, aventi caratteristiche completamente diverse da qualsiasi altro tipo di depositi, gli autori, dalla loro scoperta fino agli anni '70, si sono divisi fra :

a) Sostenitori della loro origine vulcanica

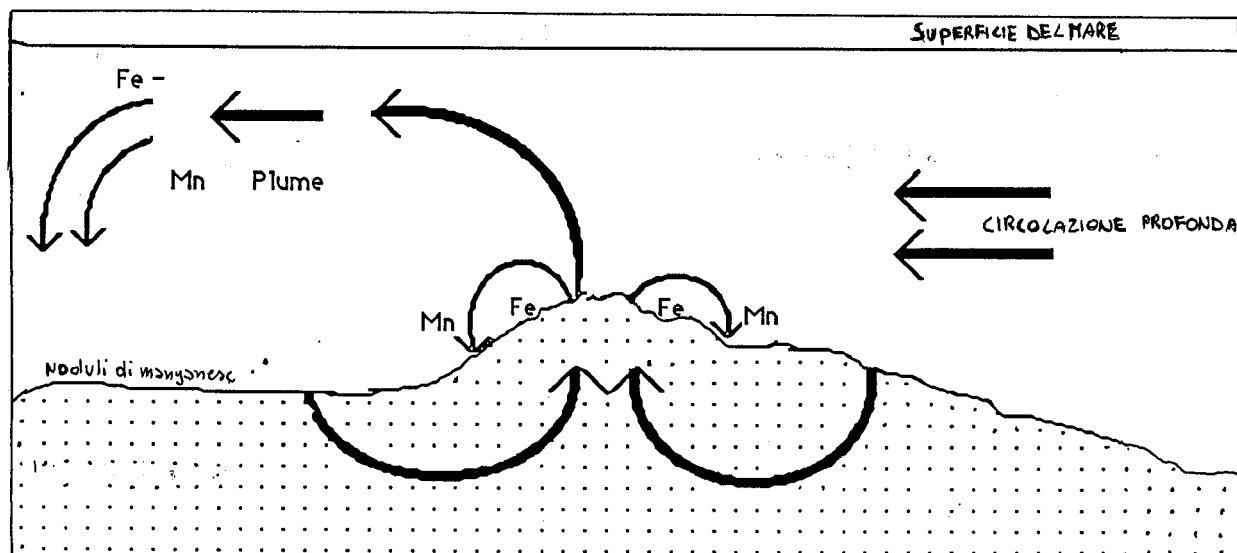
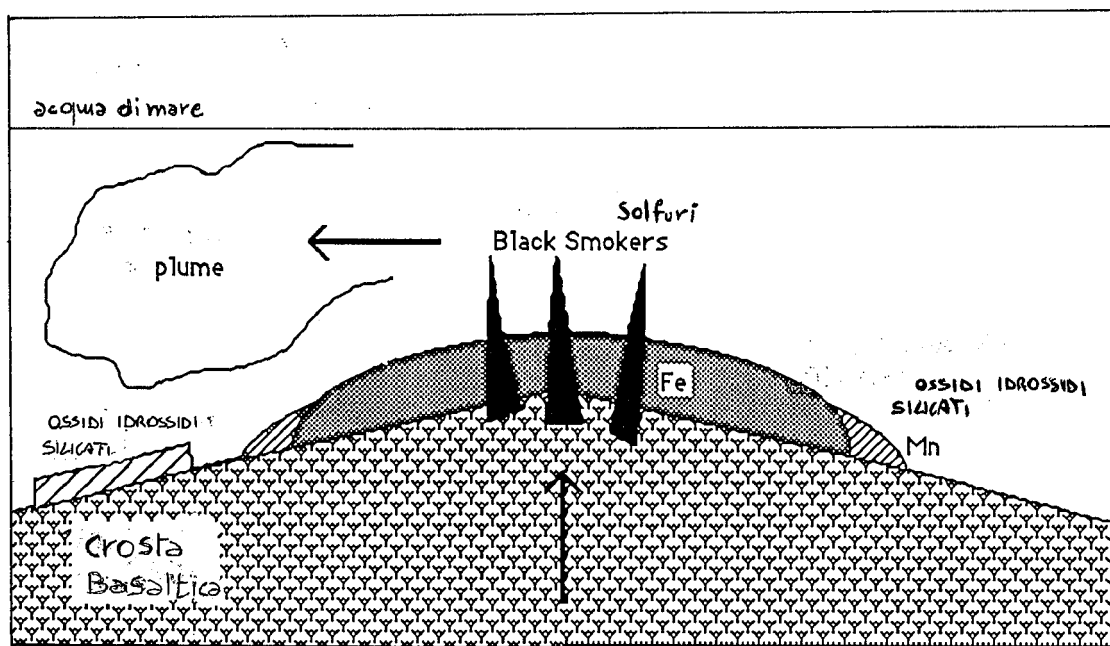
b) Assertori della provenienza indiretta dal dilavamento, ad opera delle acque meteoriche, dei continenti.

Storicamente, furono sostenitori della prima ipotesi: J. Murray (in Murray e Renard, 1891); Petterson (1945); Arrhenius et al. (1964) e Bonatti et Nayudu (1965), mentre, della seconda, A.F. Renard (in Murray e Renard, 1891); Kuenen (1950); Goldberg e Arrhenius (1958). La problematica rimase aperta fin al 1979 anno in cui in una dorsale del Pacifico, 280 Km N.E. delle isole Galapagos, furono scoperti importanti sistemi idrotermali associati ai ridge oceanici, denominati "Black Smokers" o fumarole nere. Si tratta di camini situati lateralmente rispetto all'asse di dorsale ad una profondità di 2500-3000 m da cui fuoriesce appunto un "fumo nero" ricco di solfuri metallici. I camini, condotti di dimensioni estremamente variabili ma generalmente di una lunghezza di circa 3 m ed un diametro alla bocca di 50 cm, sono dovuti alla interazione del "fumo" con l'acqua marina e sono costituiti da solfato di calcio e da solfuri. Osservazioni dirette su piccoli sommergibili hanno permesso di stabilire nell'ambito dei "Black Smokers" una certa variabilità di forme. Accanto ai camini (che possono essere chiari o scuri a seconda del materiale di cui sono costituiti), sono frequenti "Dead Mound," pinnacoli di lava di piccole dimensioni, e "White Snowballs" cristallizzazioni arborescenti di solfuri situati su "basal mound" masse localizzate di pillow lavas. Da tali sistemi fuoriesce acqua idrotermale, ad una temperatura di circa 350°C che stabilizza quella dell'ambiente limitrofo ai camini a circa 10°C. La condizione di temperatura ed il chimismo permettono la vita di batteri che sintetizzano HS^- , NH_4^+ , CH_4 e di molluschi, piccoli crostacei, anemoni che si nutrono di tali batteri.



"Black smokers" e la circolazione idrotermale

La natura e la distribuzione della circolazione idrotermale non è ancora ben nota. Il processo è chiaramente connesso al ciclo vulcanico nella formazione di nuova crosta ed è probabilmente dipendente dalla forma, dimensione, evoluzione, della camera magmatica situata al di sotto dell'asse della dorsale e dalla velocità di espansione del ridge. Sono numerosi i modelli convettivi idrotermali: alcuni prevedono una sola cella superficiale di piccole dimensioni, altri ne ipotizzano una profonda, altri ancora più ordini successivi costituiti da celle concatenate fra loro. In realtà non esiste ancora una schematizzazione che giustifichi in modo soddisfacente i molteplici aspetti di tali sistemi. In merito a questo tipo di studi è stato osservato, (Ballard e Francheteau 1980) che i "Black Smokers" hanno anche un preciso significato tettonico - petrografico. Infatti essi si trovano in genere in prossimità dei punti di massimo relativo delle dorsali, dove la crosta oceanica è più sottile e l'attività magmatica è maggiore, ovvero proprio al di sopra della camera magmatica. Tali punti generalmente sono posizionati asimmetricamente rispetto alle faglie trasformi che delimitano quel tratto di dorsale. L'asimmetria potrebbe essere dovuta ad un apporto differenziato di fluidi idrotermali in proporzione alle faglie trasformi circostanti. Questo parametro è sempre stato trascurato preferendo ad esso l'ipotesi di cicli convettivi variamente distribuiti.



Altro punto di studio e discussione è stato il bilancio energetico di un "Black Smoker" ed in particolare la determinazione della durata del fenomeno in un contesto vulcanico continuamente attivo.

Considerando un camino situato lungo la dorsale Pacifico orientale a 21°N è stata proposta, in base alle misure effettuate in prossimità della bocca, la seguente formula:

$$H = \pi r^2 V d C_p \Delta T = 6 \pm 2 \cdot 10^7 \text{ (cal/sec)}$$

dove:

r = raggio bocca idrotermale ΔT = differenza di temperatura

V = velocità di fuoriuscita d = densità

C_p = calore specifico del fluido

Tuttavia osservando che:

1) la velocità di espansione del ridge è di circa 6 cm/anno

") il flusso di calore medio è $F = A T^{-1/2}$

e considerando il bilancio esteso a tutta la dorsale, si è constatato che la perdita di calore teorica sarebbe eccessiva rispetto a quella totale terrestre. Da qui, necessariamente, una fenomenologia transitoria e periodica.

I sedimenti metalliferi

I sedimenti metalliferi oceanici possono essere divisi in base alla tipologia del deposito, in base alla loro genesi o considerando la relazione temporale che tali sedimenti hanno con l'emissione del fluido idrotermale. Se il primo tipo di classificazione è utile ad identificare il contenuto e quindi l'interesse economico del giacimento, il secondo ed il terzo sono di fondamentale importanza per comprenderne l'origine ed il carattere evolutivo.

In base alla tipologia del deposito possiamo distinguere:

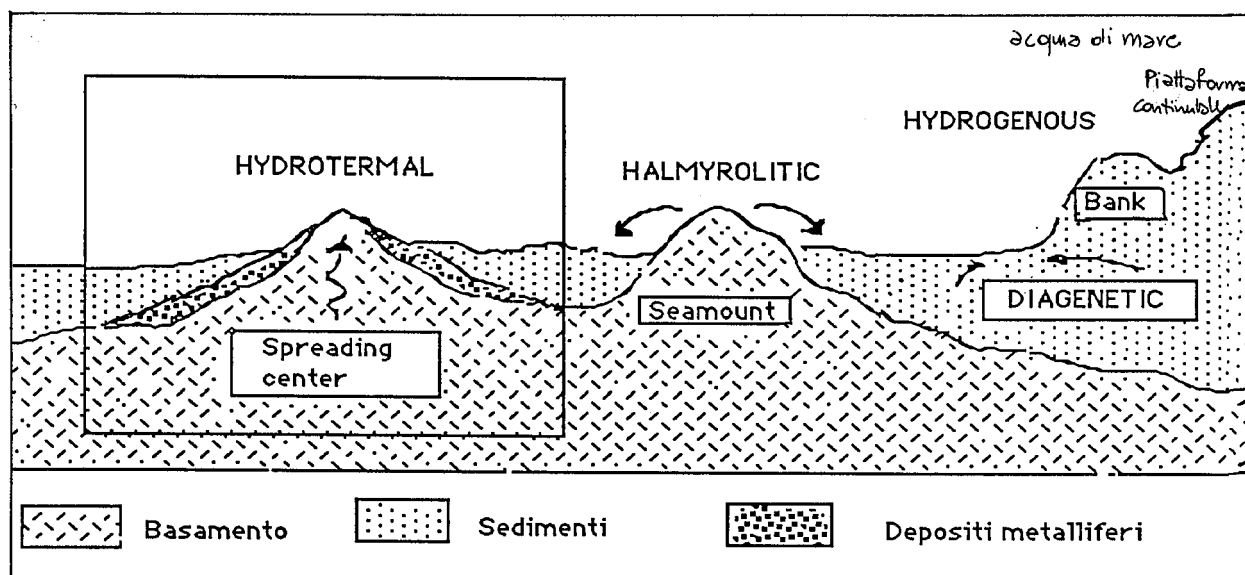
NODULI DI MANGANESE Si tratta di concrezioni polimetalliche di forma tondeggiante contenenti oltre che manganese, ossidi di ferro e quantità apprezzabili di nickel, rame e cobalto

FOSFORITI Sono giacimenti generati essenzialmente da processi biologici quali l'accumulo e la diagenesi di resti di fitoplancton e/o (più raramente) di scheletri di vertebrati proveniente dalla colonna d'acqua sovrastante.

SEDIMENTI METALLIFERI Dovuti genericamente ad attività vulcanica e/o idrotermale ricchi in manganese, ferro zinco, rame, argento associati generalmente a margini divergenti

SOLFURI MASSIVI Presentano lo stesso tipo di metalli propri dei sedimenti metalliferi anche se sotto forma di solfuri. In genere si tratta di depositi di piccole dimensioni ma di grossi spessori.

A questo primo tipo di classificazione, molto rigida, ne è stata preferita una basata su criteri strettamente petrografici.



	NODULI DI MANGANESE RICCHI IN NI-CU	NODULI DI MANGANESE E CRUSTE RICCHI IN CO	FOSFORITI	SEDIMENTI METALLIFERI S.S.	SOLFURI MASSIVI
PROFONDITA' (M)	3000-6000	1000-3000	50-500	(0-) 1500-3000	(0-) 1500-3000
GIACITURA	Bacini profondi e rilievi abissali	sommità e fianchi di "seamounts" e ridges, plateaus	plateaus, scarpate conti- nentali, rilievi lontani dalla costa	Bacini profondi e vulcanismo associato a zone di frattura	Ridges, scarpate e vulcanismo associato a zone di frattura
ETA' (10 ⁶ anni)	0.5-12	0.5-12	0.1-50	0.01 -0.1	0 - 0.1
Spessore del deposito	unico strato di noduli	Croste fino a 20 cm di spes- sore, strato di noduli	Strato unico fino ad alcuni decimetri	-30 m	camini, giaciture fino a 30 m
SUBSTRATO	deposito di siliceous ooze	carbonate ooze	sabbia glauconitica e ooze	sedimenti rocce vulcaniche	rocce vulcaniche (sedimenti)
PRINCIPALI COSTITUENTI	manganese idrato ed ossido di ferro	ferro idrato e ossidi di manganese	carbonato di calcio e fosfato, glauconite	ossidi di ferro e silicati, solfuri	solfuri di Fe Zn Cu
GIACITURA E STRUTTURA	noduli tondeggianti	variabile	sabbie e noduli irregolari	depositi strati- ficati	irregolari e scoriacei

Essa prevede, in base alla genesi, una divisione dei depositi in:

HYDROGENOUS (idrogenetici)

HYDROTHERMAL (idrotermali)

HALMYROLYTIC (almiloritici)

DIAGENETIC (diagenetici)

Vediamone in breve le principali caratteristiche:

HYDROGENOUS Si tratta di sedimenti dovuti alla lenta precipitazione di particelle dall' acqua marina in ambiente ionizzato. Sono costituiti da:

- 1) microparticelle disperse nei sedimenti
- 2) noduli e concrezioni nelle piane abissali
- 3) stratificazioni solide sulle sommità topografiche

Proprio su tali depositi sono state osservate (Lalou 1976, 1981) delle incompatibilità fra la lenta velocità di formazione e/o accrescimento e le caratteristiche chimiche, in particolar modo per quanto riguarda i noduli di manganese. E' stato infatti rilevato:

1) Un disequilibrio radioattivo nei nuclei dei noduli aventi crescita lenta. (La crescita lenta dovrebbe invece consentire completo equilibrio nella serie di decadimento dell'uranio).

2) Distribuzione degli elementi in strati discontinui con bruschi cambi di struttura (incompatibili con un lento processo di sedimentazione) In particolare per quanto concerne le terre rare è stato osservato che esistono sensibili variazioni composizionali al variare della profondità.

I noduli che si vengono a trovare entro tremila metri di profondità, al di sopra quindi del limite di compensazione dei carbonati (3000 m), presentano generalmente una anomalia positiva di Eu ed una anomalia negativa in Ce (Piper 1974) ; appena al di sotto (3500) si osserva invece una anomalia positiva di Ce ed una negativa in Eu (Addy 1978). A profondità superiori (5000 m circa) si osserva invece un arricchimento in terre rare (Elderfield) all'aumentare del rapporto Fe/Mn.

3) I noduli giacciono su un substrato depositatosi mille volte più in fretta del tempo ipotizzabile per la formazione del nodulo stesso.

Tutto questo avvalorerebbe l'ipotesi di una origine idrotermale supportata tuttavia da processi diagenetici di rimobilizzazione locale degli elementi escludendo comunque la formazione di noduli in seguito ad uno lento processo di precipitazione.

HYDROTHERMAL Depositi determinati dalla precipitazione di soluzioni idrotermali in aree di vulcanismo e/o flussi molto caldi lungo ridges e rifts attivi.

L'emissione delle soluzioni idrotermali comporta due tipi di deposizione:

1) Se le condizioni topografiche (depressioni) ed idrogeologiche (presenza di evaporiti) impediscono un rapido mixing del fluido con l'acqua marina relativamente più ossidante non si verifica una immediata ossidazione dei metalli. Si ha pertanto la deposizione di solfuri contenenti

alte concentrazioni di metalli minori che hanno forte affinità per la fase solfuro. Questa situazione è caratteristica dei depositi del Mar Rosso.

2) Se invece avviene il mixing si verifica una graduale ossidazione dei metalli comportandone il frazionamento particolarmente evidente per ferro e manganese. Il ferro tende ad essere ossidato più rapidamente in quanto esso ha un potenziale ossido-riduttivo più basso ed a precipitare più velocemente del manganese; per questo motivo si deposita soprattutto in prossimità dei margini continentali e delle dorsali oceaniche mentre il manganese si deposita preferibilmente lontano da essi.

HALMYROLYTIC Localizzati in alcune aree del Pacifico, sono formati da manganese generato dall'idrolisi di detriti basaltici.

Questo processo è significativo quando coinvolge il vetro basaltico che è particolarmente instabile sul fondo marino, specialmente quando si presenta nella forma di piccoli frammenti (hyaloclastiti). L'alterazione nel suo complesso segue lo schema:

Vetro Vulcanico + acqua di mare =

= zeolite (Phillipsite) + Fe smectite + Fe hydroxide + MnO_2

I depositi di questo tipo non sono molto frequenti lungo i centri di emissione, risultano invece importanti in zone in cui si abbia poca sedimentazione e vulcanismo centrale (tipo "Seamounts") dove le eruzioni producono comunemente hyaloclastiti a seguito della fratturazione termica della lava come accade in ampie zone del Sud Pacifico (Bonatti 1967).

DIAGENETIC Propri di regioni emipelagiche di oceani marginali e chiusi sono un prodotto della precipitazione risultante dalla rimobilitazione diagenetica di manganese nella colonna dei sedimenti.

I motivi per cui avviene la rimobilitazione possono essere:

1) Tipo e quantità di materia organica deposta in decomposizione; la quantità dipende dalla attività biologica della zona. I composti organici e l'attività dei batteri contribuiscono a stabilire delle condizioni riducenti nei sedimenti.

2) Tempo di accumulo dei sedimenti, cioè il periodo durante il quale la sostanza organica è in contatto con l'ossigeno presente sul fondo oceanico prima di essere completamente sepolta. Ciò rappresenta un fattore limitante alla "riduzione" dei sedimenti

3) Lo spessore dello strato ossidato.

Ciò comporta:

1) Gli aggregati di ferro e manganese noti come "noduli di manganese" sono essenzialmente sulla superficie del fondo e difficilmente sepolti nel sedimento.

2) I meccanismi di migrazione post-deposizionale modificano la distribuzione di molti degli elementi associati alle fasi ossido di manganese quali: Lantanidi, Attinidi ed ioni degli elementi di transizione.

I più importanti depositi per diffusione ed entità sono Hydrothermal ed

Hydrogenous : Vediamone le caratteristiche salienti:

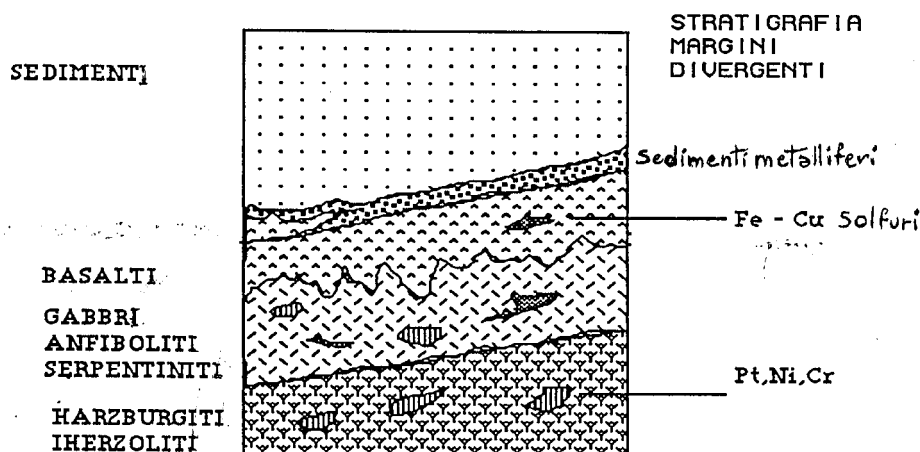
HYDROTHERMAL

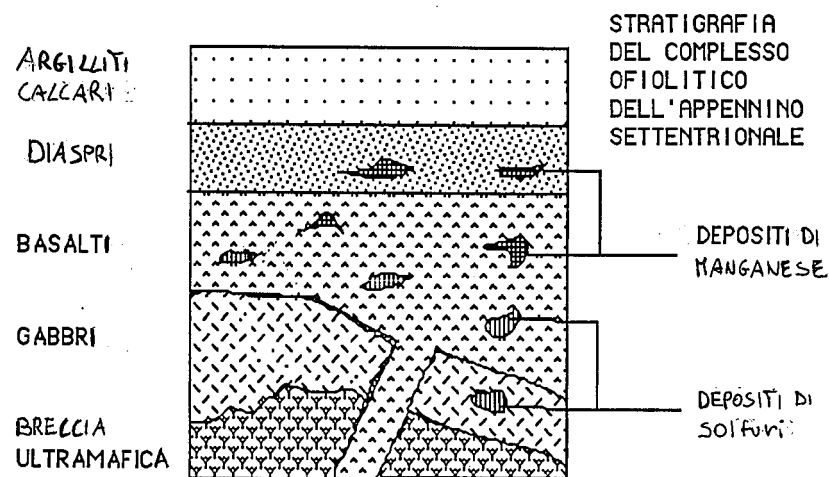
- a) Stratigraficamente alla base della colonna, sedimentando proprio sopra i basalti.
- b) Rapporto Fe:Mn compreso in un range molto ampio
 $X < 0.1$ fino a $X > 10$
- c) Contenuto di metalli minori (Ni, Co, Cu, Zn) generalmente basso rispetto a Fe + Mn generalmente sotto forma di silicati e solfuri
- d) Totale Ree contenute relativamente basso con anomalia negativa di Ce (rispetto alla abbondanza condritica)
- e) Sono fortemente arricchiti in He+3 e presentano frequentemente metano di origine inorganica.

HYDROGENOUS

- a) La loro giacitura è nella colonna sedimentaria prevalentemente alla sommità.
- b) Rapporto Fe:Mn compreso fra $0.5 < X < 5$
- c) Contenuto di metalli minori relativamente alto rispetto a Fe + Mn principalmente come ossidi ed idrossidi
- d) Totale Ree contenute relativamente alto con anomalia positiva di Ce
- e) Sono particolarmente arricchiti in Th

E' proprio da imputare a questi due tipi di deposito l'origine di molti dei grossi giacimenti minerari continentali sfruttati fin dalla antichità. I complessi Ofiolitici dell'Appennino settentrionale (a contatto fra i diaspri ed i basalti), del Tibet, dell'isola di Cipro conservano chiare prove della presenza di attività idrotermale nei centri di espansione oceanica.





Il criterio classificativo basato sulla relazione temporale che tali sedimenti hanno con l'emissione in acqua del fluido idrotermale, comprende:

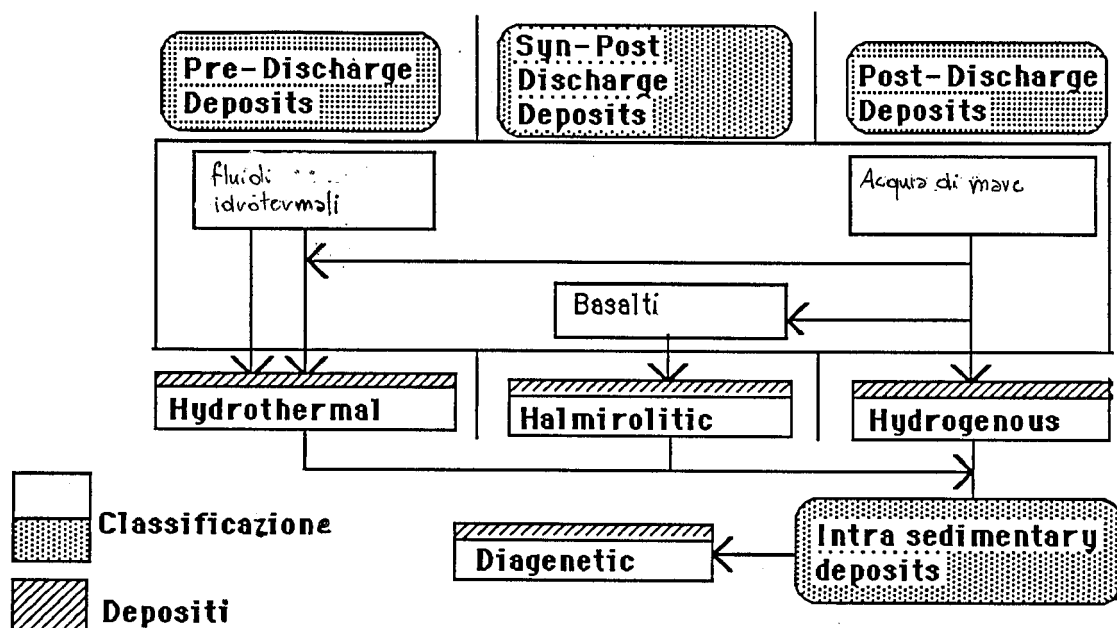
HYDROTHERMAL PRE-DISCHARGE DEPOSITS formatisi all'interno della crosta ignea prima dell'emissione delle soluzioni attraverso il fondo oceanico.

HYDROTHERMAL SYN-DISCHARGE DEPOSITS che si vengono a depositare mentre il processo idrotermale è in atto

HYDROTHERMAL POST-DISCHARGE DEPOSITS in cui gli elementi derivanti dall'idrotermalismo dopo un periodo di permanenza in acqua precipitano formando il sedimento

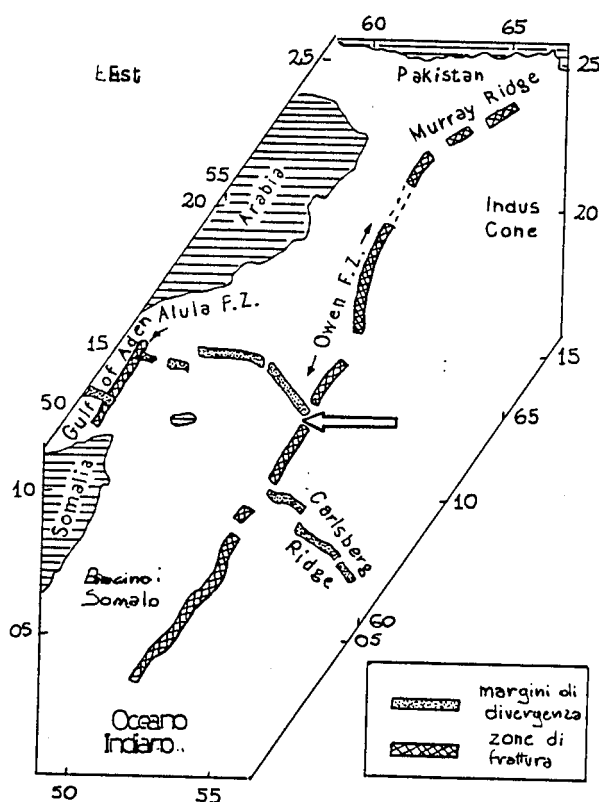
HYDROTHERMAL INTRA-SEDIMENTARY DEPOSITS che si vengono a formare per reazione nel sedimento o al contatto basalto acqua marina.

In figura è possibile vedere come quest'ultimo criterio è correlabile a quello relativo alla genesi del deposito.



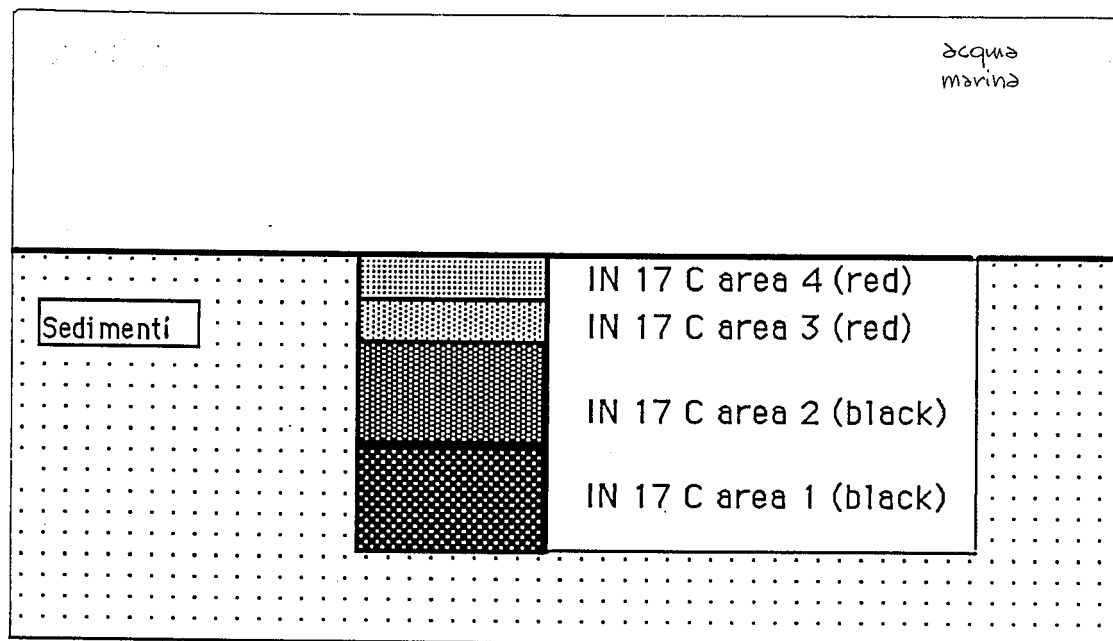
I campioni

I campioni esaminati in questo lavoro provengono da un unico blocco dragato nel 1978 nell' Oceano Indiano sulla pianura abissale in prossimità dell'intersezione della zona di frattura di Owen con il ridge di Calsberg nella stazione V 33/19 situata a 12°36' N, 58°08' E ad una profondità di circa 4000 metri.



Il campione, del peso originario di circa 5 Kg., presentava una marcata distinzione in due zone: una superiore di colore rosso mattone ed una inferiore di color bruno scuro.

Entrambi gli strati, denominati red e black, di spessore, rispettivamente, 3 e 7 cm, erano costituiti da materiale pulverulento amorfo.



• Metodologia di analisi

La metodologia di indagine dei campioni ha compreso :

- Studio diffrattometrico delle polveri al fine di identificare le fasi minerali presenti.
- Analisi in spettroscopia ad assorbimento e ad emissione con plasma ad accoppiamento induttivo per individuare elementi maggiori, minori ed in tracce.

Studio diffrattometrico

Lo studio diffrattometrico delle polveri, effettuato presso la Lamont-Doherty Geological Observatory della Columbia University, ha rivelato la presenza nella zona "Red" di Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) e di una smectite: la Nontronite ($\text{Na}_{0.33}\text{Fe}_2^{3+}(\text{Si}_{3.67}\text{Si}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). La zona "Black", invece, è risultata costituita essenzialmente da Birnessite ($(\text{Na},\text{Ca},\text{K})(\text{Mg},\text{Mn})\text{Mn}_6\text{O}_{14}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Analisi mediante spettrometria di emissione

a) preparazione dei campioni

Dopo aver pesato in quattro crogiuoli di Teflon circa 500 mg di campione finemente polverizzato, si sono aggiunti 5 ml di HNO_3 (65%) e 20 ml di HF (50%) e sono stati portati a secchezza su bagno di sabbia. Aggiunti quindi 5 ml di HCL 12 N, si sono portati nuovamente a secchezza. Aggiunti successivamente 30 ml di HCL 1,3 N si è scaldato fino a completa dissoluzione del campione. (Si osservi che a questo punto per i campioni red è stato necessario operare un filtraggio in seguito alla presenza di

materiale organico nel sedimento). I campioni si sono quindi lasciati raffreddare ed in seguito trasferiti quantitativamente in matracci tarati da 100 ml portando a volume con HCL 1,3 N. 50 ml delle soluzioni sono stati così conservati per la determinazione degli elementi in tracce, e 50 ml sono stati trasferiti in una colonna cromatografica in borosilicato (del diametro di 1 cm) riempita con resina Dowex 50W X8 (prelavata con HCL 6,6 N e H₂O fino a scomparsa della reazione acida) fino ad una altezza di 24 cm. Una volta che la soluzione di attacco è passata in colonna, è stata eluita la matrice con 140 cc. di HCL 2 N. (l'analisi degli elementi maggiori e degli alcali). Per poter recuperare la frazione con le terre rare si è proceduto ad una ulteriore eluizione con 110 ml di HCL 6,6 N. L'eluato evaporato fino a circa 10 cc. è stato trasferito quantitativamente in matracci tarati da 25 cc portandoli a volume con HCL 6,2 N.

b) la strumentazione

Nella fotometria ad emissione a plasma si deve produrre il maggior numero possibile di atomi eccitati per dare lo spettro di emissione più intenso possibile (da qui la necessità di temperature particolarmente alte).

la strumentazione consta di tre unità fondamentali e di due ausiliarie

1) una torcia per la ionizzazione del plasma

2) un generatore di radiofrequenza che induce un campo magnetico oscillante nella spira attorno alla torcia provvedendo così alla ionizzazione dell'argon (gas di supporto al sistema) e del fluido nebulizzato

3) uno spettrometro interfacciato ad un calcolatore per il calcolo e la misura dei fotopicchi individuati nel plasma.

4) un sistema esterno per il controllo di temperatura, umidità, vibrazioni

5) una unità di controllo interna del flusso di argon e del fluido nebulizzato nonché della temperatura della torcia

c) analisi

L'analisi delle varie soluzioni è stata fatta mediante calibrazione delle intensità degli analiti con soluzioni titolate di riferimento. Il numero delle soluzioni di calibrazione è dettato dal compromesso fra i tempi di deriva strumentale e la precisione ottenibile dall'incremento dei punti di riferimento. Una calibrazione con cinque soluzioni di riferimento è adottata generalmente per l'analisi di terre rare ed elementi in tracce (in emissione). La deviazione standard sulla calibrazione è sempre inferiore al 2%.

Analisi mediante spettrometria di assorbimento atomico

Si tratta di un metodo analitico in cui la fluorescenza viene prodotta per eccitazione atomica tramite l'assorbimento di una radiazione di opportuna frequenza seguita dalla emissione della radiazione risultante dalla disattivazione degli atomi eccitati. La lunghezza d'onda della

radiazione emessa è caratteristica degli atomi in esame, e l'intensità è proporzionale alla loro concentrazione ed alla intensità della sorgente.

a) Strumentazione

- 1) la sorgente che emette lo spettro dell'elemento in esame
- 2) un sistema di campionamento nel quale dal campione in esame si formano atomi per dissociazione termica
- 3) un monocromatore per la scomposizione spettrale della luce con una fenditura di uscita che isola la linea di risonanza
- 4) un rilevatore per la misura dell'intensità della radiazione
- 5) un amplificatore connesso con uno strumento indicatore che permette la lettura dei valori di assorbimento

b) Le analisi

Utilizzando i 50 ml per gli elementi in tracce dopo aver effettuato una prima calibrazione dello strumento utilizzando soluzioni titolate di riferimento ed averle confrontate con i campioni per individuarne l'ordine di grandezza, si opera la vera e propria misura alternando i campioni in esame agli standard per conoscere sia la deriva strumentale sia l'accuratezza della misura.

le analisi dei campioni denominati

IN 17 C AREA 4 (red) IN 17 C AREA 3 (red)

IN 17 C AREA 2 (black) IN 17 C AREA 1 (black)

posti stratigraficamente così come in figura ,hanno dato i risultati riportati in tabella.

COMPONENTI	CAMPIONE1	CAMPIONE2	CAMPIONE3	CAMPIONE4
PER/CENT	=====	=====	=====	=====
Al2O3	1.7476	2.34972	3.0642	5.904
CaO	2.4630929	2.2221705	0.484056	0.8120016
MgO	1.7366	1.6898	1.79826	3.3985
Na2O	1.8579	1.6452	0.6674	1.2408
K2O	0.5216	0.5880	0.4284	0.9353
MnO	22.7342	20.31	3.13144	9.54591
Fe-TOT	16.4434	16.2674	27.4814	31.6094
PPM	=====	=====	=====	=====
Zn	476.7	481.2	409.2	585.2
Cu	471.1	715.8	948.7	893.9
Ba	1038	1235	143.2	169
Co	1118.6	1083.7	303	230.6
Cr	47.6	51.1	7.1	27.1
Ni	2681.9	2349	2811.9	4577.2
Li	0	0	2.8	12.35
Sc	6.2	5.7	14.3	13
V	628.1	609.8	587.8	323.4
Sr	924.9	966	117.8	116.3
Rb	0	0	0	0
CON/CONASS	=====	=====	=====	=====
La	644.375	692.1875	1959.687	1532.8125
Ce	694.3617	1000.95	2093.61	1785.04
Pr	93	122.75	1041.66	503.75
Nd	273.16	307.83	882	681.5
Sm	0	44.005	349.25	239.1
Eu	110.438	141.78	314.931	236.712
Gd	131.225	171.322	195.48	245.712
Tb	0	0	0	0
Dy	108.967	139.387	116.806	137.806
Ho	23.0684	53.0136	25.383	14.0684
Er	45.2285	69.333	27.528	13.009
Tm	0	0	0	0
Yb	107.94	119.473	60.736	78.052
Lu	89.6169	99.1612	41.544	61.121
Y	87.448	79.2857	57.653	79.5918

**Abbondanza degli elementi metallici:
criteri classificativi**

Al fine di discriminare i diversi sedimenti marini sono stati elaborati alcuni criteri basati sulla concentrazione anomala di elementi metallici.

a) $Al/(Al+Fe+Mn)$ (Bostrom e Peterson 1969)

Fe e Mn rappresentano i due principali elementi nei quali sono arricchiti i depositi dovuti all'attività idrotermale mentre la concentrazione di Al è posta in relazione al contenuto di alluminosilicati terrigeni e a quelli generati dalla sorgente idrotermale ("autigenous")

I motivi per cui l'alluminio è stato preferito al silicio sono essenzialmente due:

1) La silice può contribuire al sedimento come opale biogenico in aggiunta ai silicati terrigeni e "autigenous"

2) La silice può essere rimobilizzata da processi idrotermali successivi mentre l'alluminio è essenzialmente immobile dopo la deposizione.

In base a questo tipo di classificazione sono detti depositi idrotermali quelli aventi un coefficiente inferiore a 0.4 e sono detti terrigeni quelli che riportano un valore superiore a 0.5.

b) $Fe/Mn/(Ni+Co+Cu)*10$ (Bonatti et Al. 1972)

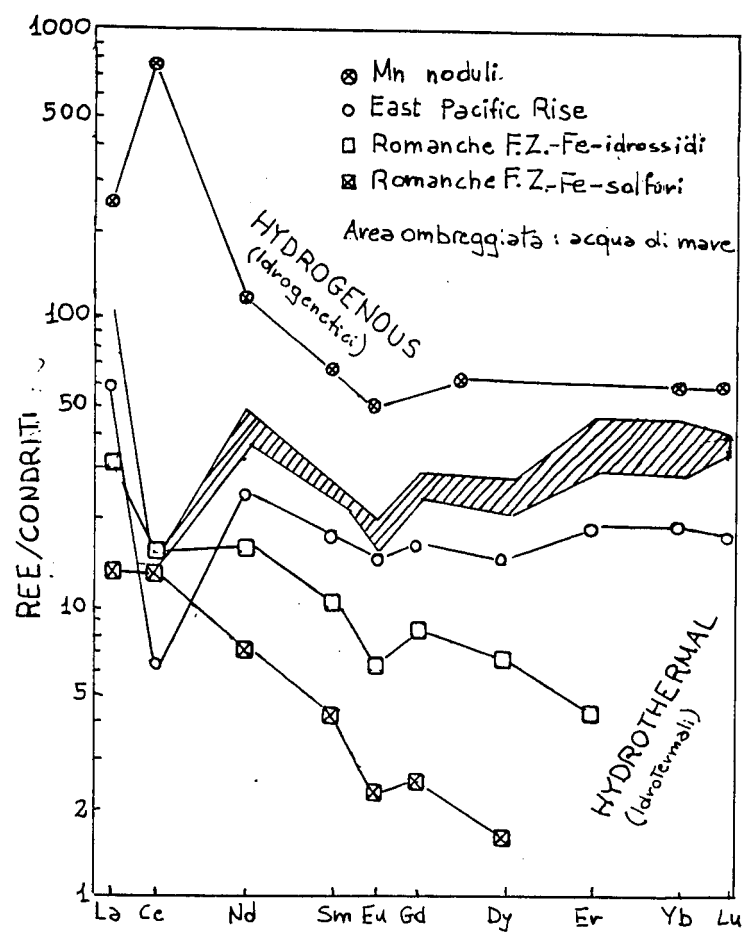
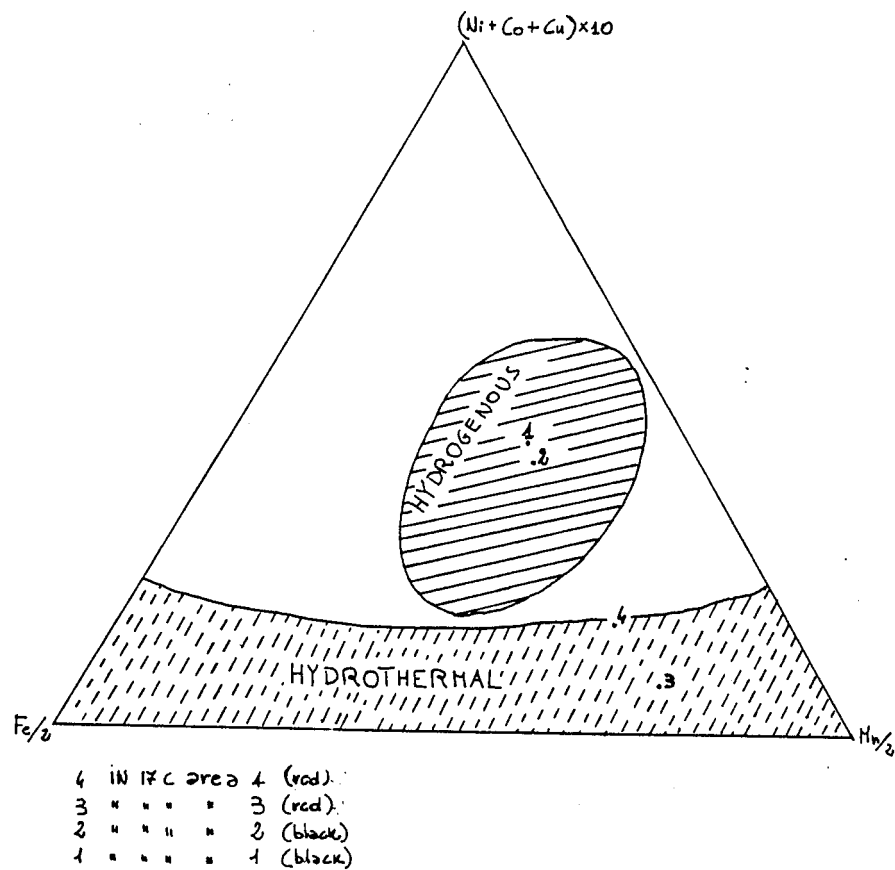
Si tratta di un criterio classificativo più accurato in cui è possibile distinguere nettamente i depositi hydrothermal, Hydrogenous, Halmirolitic, diagenetic.

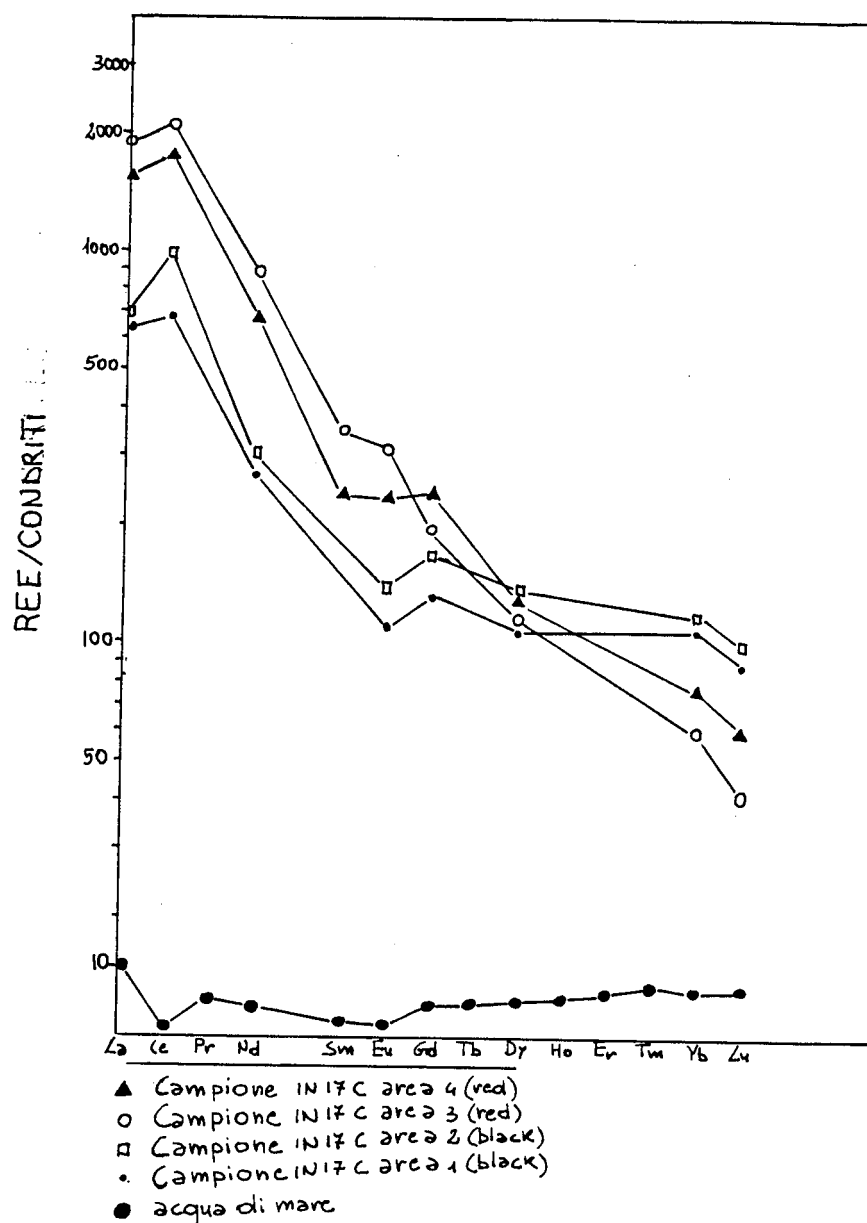
c) Come già accennato anche l'abbondanza delle terre rare normalizzata all'abbondanza condritica, rappresenta un parametro discriminativo dei giacimenti; in particolar modo l'abbondanza di Ce.

d) Uranio e Torio

Considerando il rapporto U/Th è possibile distinguere i depositi hydrothermal ($U/Th > 1$) da quelli hydrogenous ($U/Th < 1$).

Vediamo nelle figure sotto riportate le indicazioni di natura composizionale ottenibili per i nostri campioni in base ai criteri classificativi sopra enunciati.





Dall'analisi delle terre rare e dal diagramma $\text{Fe}, \text{Mn}, (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Cu}) \cdot 10$ si deduce quanto segue:

a) si tratta di un tipo di deposito di tipo "Hydrogenous" per la particolare anomalia positiva in cerio. Da notare tuttavia che tale anomalia nella sequenza degli strati segue un trend evolutivo passando da una quasi assenza di anomalia (area 1) più prossima ad un sistema "Hydrothermal" verso una marcata anomalia positiva specifica di un deposito "Hydrogenous".

b) Lo stesso tipo di evidenza appare nel diagramma $\text{Fe}, \text{Mn}, (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Cu}) \cdot 10$

c) In entrambi i grafici si osserva, tuttavia, che non esiste una sequenzialità esatta. Infatti, il trend risulta anomalo per le analisi del campione 3 essendo più prossime del 4 all'area "Hydrothermal".

Ciò può essere dovuto a due fattori:

- 1) reazione all'interfaccia strato ossidato strato ridotto
- 2) repentino cambiamento delle condizioni ambientali

La prima ipotesi appare ,tuttavia , più attendibile; infatti come abbiamo visto precedentemente lo studio diffrattometrico delle polveri ha rivelato la presenza di Goethite e Birnessite. Tali minerali sono indici di un primo processo di rimobilizzazione di ferro e manganese nel sedimento , mentre la Nontronite è probabilmente solo testimonianza di una attività vulcanica precedente (Hathaway 1971).

Modellizzazione del processo di formazione del sedimento mediante calcoli di speciazione ed equilibrio termochimico

L'indagine composizionale ci ha consentito di effettuare un primo inquadramento dei campioni in esame in base ai criteri classificativi proposti dai vari autori. E' peraltro evidente che un'interpretazione quantitativa rigorosa dei processi di genesi dei depositi metallici è possibile soltanto in luce termochimica, analizzando in dettaglio lo stato di speciazione delle ipotetiche "brines" di formazione e le reazioni di precipitazione dei solidi. Le informazioni dedotte dalle abbondanze relative dei vari elementi nel sedimento devono essere concordanti e devono portare ad una identificazione precisa delle condizioni chimico - fisiche del sistema espresse dalle variabili intensive P,T e dalle condizioni ossido riduttive Eh , pH. In questo tipo di indagine assumono particolare importanza gli elementi della serie delle terre rare. Tali elementi mostrano continuità comportamentali all'interno della serie (condizionate dal sistema), stati di ossidazione variabile (Ce, Eu) e sono presenti come elementi dispersi nelle matrici solide in quanto non formano fase propria (nelle condizioni chimico - fisiche in esame). L'utilizzo delle terre rare in questo tipo di indagine comporta una analisi critica delle proprietà termodinamiche dei loro vari complessi acquosi ed una formulazione internamente consistente delle varie reazioni soluto - soluto, soluto - solvente, e, soluto - fase solida, che li coinvolgano. Verrà quindi qui premessa alla fase di utilizzo delle proprietà termochimiche dei lantanidi una fase di valutazione critica delle loro proprietà di reazione.

Terre rare: caratteristiche geochemiche

Generalità

I lantanidi sono i quattordici elementi successivi al lantanio, nei quali i quattordici elettroni 4f vengono successivamente aggiunti alla configurazione del lantanio. Dato che il termine lantanide è usato per indicare che tali elementi formano gruppo con proprietà strettamente analoghe e del quale il lantanio costituisce il prototipo, in tale termine viene incluso il lantanio stesso. Non tutte le configurazioni elettroniche sono note con assoluta certezza data la grande complessità degli spettri elettronici degli atomi e degli ioni e le conseguenti difficoltà di

interpretazione.

Stati di ossidazione

Tutti i lantanidi ed inoltre Sc ed Y, formano ioni M^{+3} . Alcuni lantanidi mostrano stati +2 o +4. L'esistenza di M^{+2} , M^{+4} può in una certa misura essere messa in relazione con le strutture elettroniche ed i potenziali di ionizzazione. Una particolare stabilità appare associata ad un guscio f vuoto, metà pieno o completamente pieno, proprio come succede, in misura minore, nelle serie di transizione regolari e con potenziali di ionizzazione del primo piccolo periodo.

Scandio, ittrio e lantanio formano solamente ioni M^{+3} , perchè la rimozione di 3 elettroni lascia una configurazione di gas nobile. Analogamente Lu e Gd formano soltanto ioni tripositivi M^{+3} perchè tali elettroni hanno le configurazioni stabili.

Numero Atomico	nome	simbolo	configurazione elettronica			raggio ionico		
			M^{+2}	M^{+3}	M^{+4}	M^{+3}	M^{+4}	M^{+2}
57	Lantanio	La	$5d6s^2$	5d -	-	1.14		
58	Cerio	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^2$	$4f^2 4f$	1.07	0.94	
58	Praseodimio	Pr	$4f^3 6s^2$	$4f^3$	$4f^2 4f^2$	1.06		
60	Neodimio	Nd	$4f^4 6s^2$	$4f^4$	$4f^3$ -	1.04		
(61)	Promezio	Pm	$4f^5 6s^2$	-	$4f^4$ -	(0.9)		
62	Samario	Sm	$4f^6 6s^2$	$4f^6$	$4f^5$ -	1.00		
63	Europio	Eu	$4f^7 6s^2$	$4f^7$	$4f^6$ -	0.98	1.09	
64	Gadolinio	Gd	$4f^7 5d 6s^2$	$4f^7 5d$	$4f^7$ -	0.97		
65	Terbio	Tb	$4f^9 6s^2$	$4f^9$	$4f^8 4f^7$	0.93		
66	Disprosio	Dy	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{10}$	$4f^9 4f^8$	0.92		
67	Olmio	Ho	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{11}$	$4f^{10}$ -	0.91		
68	Erbio	Er	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{12}$	$4f^{11}$ -	0.89		
69	Tulio	Tl	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{13}$	$4f^{12}$ -	0.87		
70	Itterbio	Yb	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14}$	$4f^{13}$ -	0.86		
71	Lutezio	Lu	$4f^{14} 5d 6s^2$	-	$4f^{14}$ -	0.85		

i valori dei raggi ionici sono stati calcolati da Ahrens e Goldshmit e quindi aggiornati da Strunz.

In tutti questi cinque casi la rimozione di meno di tre elettroni in condizioni chimiche non ha luogo perchè gli ioni M^{+2} o M^{+} sarebbero molto più grandi degli ioni M^{+3} ; di conseguenza l'energia risparmiata per la ionizzazione sarebbe minore dell'incremento di energia reticolare o di idratazione del piccolo ione M^{+3} nei confronti delle corrispondenti energie degli ioni M^{+2} o M^{+} . Gli ioni di-e tetrapositivi più stabili sono formati da

elementi che in tal modo si portano nelle configurazioni stabili f^0 , f^7 o f^{14} . Così il cerio e terbio raggiungono le configurazioni f^0 e f^{14} rispettivamente portandosi nello stato di ossidazione IV mentre europio ed itterbio hanno rispettivamente le configurazioni f^7 e f^{14} nello stato di ossidazione II. Nelle condizioni ossido - riduttive proprie del campo di stabilità dell'acqua è sufficientemente corretto assumere che tutti gli elementi della serie delle terre rare assumono valenza +3 e che inoltre Ce può essere presente anche con valenza 4+ ed anche Eu con valenza 2+

La contrazione lantanidica

La contrazione lantanidica consiste in una notevole e continua diminuzione delle dimensioni degli atomi e degli ioni al crescere del numero atomico: il lantanio ha quindi raggio massimo ed il lutezio raggio minimo.

La causa della contrazione lantanidica è la stessa delle contrazioni meno vistose che si hanno nelle serie di transizione d, e cioè l'imperfetta schermatura reciproca fra elettroni del medesimo sottostrato. Procedendo nella serie dei lantanidi la carica nucleare ed il numero degli elettroni 4f aumentano di uno per ogni elemento. La schermatura reciproca degli elettroni 4f è molto imperfetta (molto di più che per gli elettroni d) a causa della forma degli orbitali: la carica nucleare che agisce sugli elettroni 4f aumenta quindi da un atomo all'altro causando una riduzione delle dimensioni dell'intero guscio $4f^n$. La contrazione lantanidica totale è data dall'accumulo di tali contrazioni successive.

Bisogna anche notare che la diminuzione del raggio è continua ma non regolare: la diminuzione maggiore si ha all'aggiunta del primo elettrone f e si ha anche una diminuzione elevata dopo f^0 , cioè tra Tb e Gd. Alcune proprietà chimiche dei composti dei lantanidi mostrano corrispondenti deviazioni dalla regolarità in conseguenza delle dimensioni ioniche.

Introduzione termodinamica

Il calcolo delle proprietà termodinamiche delle specie acquose ad alta pressione e temperatura, come abbiamo accennato, è un presupposto per una descrizione quantitativa dell'equilibrio chimico nei sistemi idrotermali ed ha un carattere predittivo per la comprensione della distribuzione dei componenti fra minerali e soluzioni acquose nei processi geochimici.

Dal punto di vista della modellizzazione chimica le soluzioni acquose, vengono trattate come soluzioni "elettrolitiche" cioè nelle quali il soluto è presente parzialmente o totalmente in forma ionica. Si definisce "speciazione" la ripartizione caratteristica delle varie specie ioniche presenti in una data soluzione acquosa in forma di ioni semplici, ossianioni, idrossianioni, accoppiamenti ionici e/o molecole neutre. I soluti in soluzioni acquose vengono definiti "elettroliti" e sono distinti in

"elettroliti non associati" e "elettroliti associati".

Gli "elettroliti non associati" (o "elettroliti forti"), sono presenti in forma di cationi ed anioni semplici o parzialmente idratati.

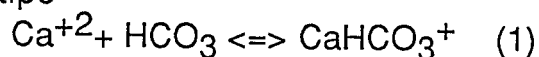
Gli "elettroliti associati" sono a loro volta suddivisi in "elettroliti deboli" ed "accoppiamenti ionici" a seconda che si abbia o meno un legame covalente.

PROBLEMI CONNESSI ALLO STUDIO DELLE TERRE RARE

I dati a disposizione sui Lantanidi sono estremamente scarsi e differiscono frequentemente gli uni dagli altri. Pertanto, è stato necessario utilizzare una ampia bibliografia in modo da ottenere una raccolta accurata e completa per una rigorosa elaborazione. Per questo motivo si è cercato, per lo stesso valore, l'accordo di più autori. Si osservano sovente, infatti, fra i dati termodinamici, discrepanze anche notevoli. Sono stati quindi calcolati i valori mancanti cercando sempre riscontro in quelli sperimentali a disposizione. Nei pochi casi in cui ciò non è stato possibile, lo stesso dato è stato ottenuto mediante metodi di interpolazione diversi. I risultati a confronto sono stati considerati attendibili solo in caso di accordo o, comunque, di stretta convergenza. Provveduto ai calcoli di speciazione, di cui tratteremo in seguito, i dati sono stati confrontati con quelli ottenuti da altri autori e quindi discussi.

MODELLI DI "INTERAZIONE SPECIFICA" E DI "ACCOPPIAMENTO IONICO-COMPLESSAZIONE"

L'approccio modellistico tradizionalmente seguito in geochimica per le soluzioni acquose è quello di "accoppiamento ionico-complessazione" basato sul modello classico di Garrels e Thompson (1962) per l'acqua di mare. Tale modello considera le entità ioniche presenti in soluzione come specie fisicamente presenti in soluzione ed equilibrate tra loro da relazioni del tipo



Ogni specie ha una sua data concentrazione molale all'equilibrio, risultante da equilibri multipli del tipo (1), ed un determinato coefficiente di attività.

L'approccio delle "interazioni specifiche" sviluppato principalmente da Pitzer (1973) e Whitfield (1975) considera dal punto di vista puramente formale tutti i sali completamente dissociati ed ingloba gli effetti delle interazioni specifiche tra i complessi realmente presenti in soluzione nella definizione di particolari coefficienti di attività, definiti "coefficienti di attività totale" o "coefficienti stechiometrici di attività" con simbolo μ_i^T . Ad esempio per lo ione i:

$$a_i = m_i^T \mu_i^T = m_i \mu_i$$

dove m_i^T è la concentrazione molale totale ed m_i è la concentrazione molale dello ione libero:

$$\mu_i^T = \mu_i (m_i/m_i^T)$$

Il vantaggio principale del modello di "interazione specifica" è che nello sviluppo dei calcoli si ha a che fare con meno specie. Vi è inoltre un particolare modello di interazione specifica che considera come componenti non gli ioni dissociati bensì i sali soluti. Il vantaggio di tale modello è che le attività ed i coefficienti di attività dei componenti salini sono valori sperimentalmente misurabili, mentre le proprietà ioniche individuali non sono sperimentalmente osservabili in maniera separata.

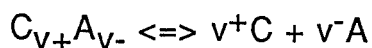
Il vantaggio principale del modello di accoppiamento ionico-complessazione nasce dal fatto che tale modello è molto più attinente alla realtà fisica delle soluzioni, come è stato riscontrato dalle proprietà spettrali di assorbimento e dalle misure di conducibilità elettrica.

ATTIVITA' E COEFFICIENTI DI ATTIVITA' DI ELETTROLITI IN SOLUZIONI ACQUOSE.

Il termine "soluzione acquosa" implica, dal punto di vista termodinamico che riconosciamo un solvente (H_2O) e dei soluti (ricordiamo che viene riservato il termine "mistura" a miscele di componenti in cui tutti i componenti sono trattati allo stesso modo).

La definizione "soluzione" implica una determinata scelta di stato standard per il soluto, diversa da quella di componente puro allo stato stabile. Potremmo scegliere come stato standard la condizione di diluizione infinita od un particolare livello di concentrazione del soluto nel solvente. In pratica per le soluzioni acquose è generalmente adottata, come stato standard, la condizione di molalità unitaria.

L'attività a_e di un generico elettrolita "e" che dissocia secondo lo schema:



dove C = catione, A = anione, $e = C_{v+}A_{v-}$, viene descritta, in condizioni di elevata diluizione, dalla legge di Henry:

$$a_e = K_e m_e^v$$

dove:

$$v = v^+ + v^-$$

L'attività a_e dell'elettrolita è relazionabile ad altre entità termodinamiche quali attività ioniche individuali (a_+ , a_-)

$$a_e = (a_+)^{v+}(a_-)^{v-}$$

le quali, a loro volta, determinano la cosiddetta attività media a_{-+} :

$$a_{-+} = ((a_+)^{v+}(a_-)^{v-})^{1/v} = a_e^{1/v}$$

e la molalità ionica media: (m_{-+})

$$m_{-+} = m_e((v^+)^{v+}(v^-)^{v-})^{1/v}$$

I coefficienti di attività ionica individuale sono definiti come:

$$\mu_+ = a_+/m_+ ; \mu_- = a_-/m_-$$

dove m_+ ed m_- sono le moli di ioni dissociati ed il coefficiente di attività media (μ_{-+}) è dato da

$$\mu_{-+} = a_{-+}/m_{-+} = ((\mu_+)^{v_+}(\mu_-)^{v_-})^{1/v} \quad (2)$$

Tra le entità termodinamiche sopra citate rivestono particolare importanza i coefficienti di attività ionica individuale in quanto essi consentono in pratica il calcolo della speciazione e/o della solubilità di un dato minerale in una soluzione acquosa. Vediamo quindi ora come calcolare tali coefficienti.

FORZA IONICA E TEORIA DEBYE - HUCKEL

Il concetto di forza ionica, che permette il calcolo dei coefficienti di attività, è stato sviluppato da Lewis e Randall: "In soluzioni diluite il coefficiente di attività di un dato elettrolita forte è lo stesso in tutte le soluzioni della stessa forza ionica".

La forza ionica di una soluzione è data da:

$$I = 1/2 \sum_i m_i z_i^2$$

dove m_i è la molalità e z_i la carica dell'iesimo ione nella soluzione. La sommatoria è estesa a tutti gli ioni.

L'utilità del concetto di "forza ionica" nasce dal fatto che essa quantifica in qualche modo gli effetti delle interazioni elettrostatiche generate dalle cariche elettriche di tutti gli ioni presenti in soluzione (gli effetti elettrostatici sono funzione del quadrato delle cariche).

In soluzioni diluite il concetto di forza ionica trova un impiego quantitativo immediato nella espressione Debye-Huckel per i coefficienti di attività ionica individuale:

$$-\log \mu_i = A Z_i(I)^{1/2}/1 + a_i^\circ B(I)^{1/2}$$

A e B sono costanti caratteristiche del solvente (acqua nel nostro caso) a dati valori di pressione e temperatura. In tabella sono visibili i valori di A, B per l'acqua a 0 °C a 60 °C ed 1 bar di pressione. Il parametro a_i° dipende dal "diametro effettivo" dello ione in soluzione. Il "diametro effettivo" dello ione in soluzione non va confuso con il diametro ionico dello stesso ione in un cristallo. Esso è generalmente più elevato di quest'ultimo e rappresenta un diametro di interazione elettrostatica primaria con le molecole di acqua (o solvente in generale). Valori di a_i° per i vari ioni i sono visibili in tabella.

Quando la forza ionica di interazione è molto bassa, il denominatore dell'espressione tende ad 1 ed il coefficiente di attività ionica individuale è approssimato da:

$$-\log \mu_i = A Z_i^2 (I)^{1/2}$$

Temperature, °C	A	B ($\times 10^{-8}$)
0	0.4883	0.3241
5	0.4921	0.3249
10	0.4960	0.3258
15	0.5000	0.3262
20	0.5042	0.3273
25	0.5085	0.3281
30	0.5130	0.3290
35	0.5175	0.3297
40	0.5221	0.3305
45	0.5271	0.3314
50	0.5319	0.3321
55	0.5371	0.3329
60	0.5425	0.3338

Proprietà termodinamiche dei soluti ad elevate condizioni di pressione e temperatura.

Una ampia trattazione teorica sulle proprietà termodinamiche dei soluti in soluzioni acquose è stata sviluppata da Harold G. Helgeson, David H. Kirkham e George C. Flowers (1969, 1974, 1981,) ai quali vi rimandiamo per una trattazione più dettagliata. Richiamiamo qui necessariamente alcuni punti chiave della trattazione perchè la formulazione dei parametri termodinamici delle varie specie acquose delle tracce ha richiesto l'inquadramento di tale teoria. Discuteremo inoltre alla luce della teoria le stime empiriche per elementi per i quali lo stato conoscitivo non consente stime rigorose basate sui dati sperimentali.

IONI ACQUOSI E COMPLESSI ACQUOSI

Prima di entrare in merito alla trattazione teorica specifica e l'elaborazione dei dati vediamo quali valori termodinamici sono necessari per la valutazione degli equilibri in soluzione:

ΔG°_f = energia libera di Gibbs parziale molale di formazione dagli elementi nella loro forma stabile a 298.15 K° e 1 Bar.

ΔH°_f = entalpia parziale molale di formazione dagli elementi nella loro forma stabile a 298.15 K° e 1 Bar.

S°_j = entropia allo stato standard della j -esima specie acquosa.

C°_p = calore specifico allo stato standard della j -esima specie acquosa.

V_j = volume parziale molale allo stato standard della j -esima specie acquosa.

$c_1, c_2, \dots, c_j, w_j$ = coefficienti del calore specifico per il calcolo delle proprietà termodinamiche delle specie acquose a diluizione infinita.

a_1, a_2, a_3, a_4 = coefficienti dell'equazione di stato per il calcolo delle proprietà termodinamiche delle specie acquose ad alta pressione e temperatura.

CONCETTI TEORICI

Le proprietà termodinamiche di una soluzione acquosa elettrolitica possono essere espresse in termini di effetti strutturali ed elettrostatici nel processo di dissoluzione di un elettrolita in acqua. In aggiunta all'idea di mixing e di contributi da parte del solvente, il modello adottato in questo contesto tiene conto di:

1) proprietà intrinseche dell'elettrolita che sono indipendenti dal solvente

2) formazione di cavità, collasso per elettrostrizione (deformazione subita dal dielettrico per azione di un campo elettrico; differisce dalla piezoelettricità essendo proporzionale al quadrato dell'intensità E del campo, anzichè ad E), e locali separazioni della struttura del solvente dal soluto

3) orientazione dei dipoli disordinati di H_2O per formare gusci di solvatazione primari e secondari attorno agli ioni

- 4) interazioni a breve e lungo raggio fra gli ioni solvatati
- 5) associazione di ioni

Sebbene tutti questi processi siano interdipendenti e nessuno sia effettivamente distinto dagli altri in senso fisico o termodinamico, le regressioni calcolate (Helgeson e Kirkham, 1976) insieme a considerazioni teoriche ed empiriche, che ora analizzeremo, indicano che ciascuna può essere rappresentata adeguatamente come funzioni separate di pressione, temperatura e concentrazione.

Poichè i contributi di interazione ionica alle proprietà termodinamiche di un elettrolita sono trascurabili a diluizione infinita, le proprietà parziali molali standard delle specie acquose dipendono solamente dalle loro caratteristiche intrinseche e dalle conseguenze calorimetriche e volumetriche derivanti dalla formazione di cavità come parte dei processi di elettrostrizione, possiamo scrivere in generale:

$$Z_k = \sum_j v_{j,k} Z_j \quad (29 \text{ HK IV}) \quad \text{e che}$$

$$Z_j^0 = Z_{i,j}^0 + \Delta Z_{e,j}^0 \quad (113 \text{ HK IV})$$

dove Z_j^0 rappresenta volta a volta il calore specifico, entropia, entalpia, energia interna, energia libera di Gibbs, energia libera di Helmholtz, volume, dilatazione o compressibilità standard parziale molale del jesimo ione acquoso e i pedici i ed e indicano i contributi intrinseci e di elettrostrizione a queste proprietà. La elettrostrizione è data da :

$$\Delta Z_{e,j}^0 = \Delta Z_{c,j}^0 + \Delta Z_{s,j}^0 \quad (114 \text{ HK IV})$$

definiamo inoltre

$$\Delta Z_{n,j}^0 = Z_{i,j}^0 + \Delta Z_{c,j}^0 \quad (115 \text{ HK IV})$$

ove i pedici c, s e n si riferiscono rispettivamente al collasso, solvatazione e alla somma dei contributi di collasso e intrinseco delle proprietà standard parziali molali. Si noti che la formazione di lacune è inclusa implicitamente in $\Delta Z_{c,j}^0$. Combinando le equazioni si ottiene:

$$Z_j^0 = Z_{i,j}^0 + \Delta Z_{c,j}^0 + \Delta Z_{s,j}^0 = \Delta Z_{n,j}^0 + \Delta Z_{s,j}^0 \quad (116 \text{ HK IV})$$

Le proprietà parziali molali standard delle specie acquose ad alta pressione e temperatura possono essere calcolate combinando l'equazione (116) con l'equazione di stato descrivendo le conseguenze volumetriche del collasso per elettrostrizione e la solvatazione dello ione come funzione di pressione e temperatura, assieme ad una equazione corrispondente che rappresenti la dipendenza del calore specifico parziale molale delle specie a temperatura di riferimento e pressione di 1 bar.

INTERAZIONE IONE-SOLVENTE

Il contributo della solvatazione al comportamento termodinamico di un elettrolita può essere descritto in termini di processo di traferimento di Born (1920) che come la teoria di Debye-Huckel e l'equazione di Drude-Nernst (Drude e Nerst, 1894), è rigorosamente applicabile solo ad uno

ione idealizzato (incompressibile, impolarizzabile, sferico in un dielettrico continuo e omogeneo). A causa delle discontinuità strutturali, dello stato di solvatazione asimmetrico, della saturazione del dielettrico e della finita compressibilità degli ioni solvatati (che non sono necessariamente sferici e non polari) gli elettroliti acquosi difficilmente realizzano queste condizioni. Tuttavia l'equazione di stato proposta da Helgeson e Kirkham (1976) per gli elettroliti acquosi a diluizione infinita indica che la teoria di Born-Bjerrum permette una rigorosa approssimazione delle proprietà termodinamiche relative alla solvatazione degli ioni tenendo presente che separate condizioni siano imposte per il collasso locale determinato dalla elettrostrizione nella struttura del solvente.

L'equazione di Born (1920) corretta da Bjerrum (1929) può essere scritta, relativamente alla solvatazione di una mole del j-esimo ione come:

(128 HK IV)

$$\Delta G_{s,j} = \frac{N^{\circ} z_j^2 e^2 \{1 - E/E\}}{2 r_{e,j}} = \frac{v z_j^2 \{1 - E/E\}}{r_{e,j}} = w_{jabs} \{1 - E/E\}$$

dove $\Delta G_{s,j}$ rappresenta l'energia parziale molale libera di Gibbs di solvatazione dello ione, N° è il numero di Avogadro, e rappresenta la carica elettronica, Z_j e $r_{e,j}$ corrispondono alla carica e all'effettivo raggio elettrostatico dello ione in esame, E rappresenta la costante dielettrica della soluzione, v è il valore di una costante definita come:

$$v = N^{\circ} e^2 / 2 = 1.66027 \cdot 10^5 \text{ A cal mole}^{-1} \quad (129 \text{ HK IV})$$

e w_{jabs} rappresenta il coefficiente assoluto di Born per lo ione in esame:

$$w_{jabs} = \frac{v z_j^2}{r_{e,j}} \quad (130 \text{ HK IV})$$

Per il k -esimo componente completamente dissociato di una soluzione elettrolitica, l'equazione (128) diventa

$$\Delta G_{s,j} = w_k \{1 - E/E\} \quad (131 \text{ HK IV})$$

$$\text{dove } w_k = \frac{v \sum_j f_{j,k} z_j^2}{r_{e,j}} = \sum_j f_{j,k} w_{jabs} \quad (132 \text{ HK IV})$$

Se $r_{e,j}$ è reso indipendente dalla concentrazione si ha che il coefficiente di Born può essere definito come:

$$w_j = w_{jabs} - z_j w_h^{+abs} \quad (135 \text{ HK IV})$$

e di conseguenza si ha che:

$$\Delta G^{\circ}_{s,j} = w_j \{ (1-E^{\circ})/E^{\circ} \} \quad (133 \text{ HK IV})$$

dove E° è la costante dielettrica.

EQUAZIONE DI STATO

Considerazioni relative ai dati del volume e della compressibilità per gli elettroliti acquosi come funzione della temperatura a basse pressioni indicano che $V^{\circ}_{i,j}$ (il volume intrinseco parziale molale standard del j -esimo ione) può essere considerato come una costante indipendente da temperatura/pressione e che $V^{\circ}_{c,j}$ (il contributo al collasso a V°_j) è una funzione asintotica della temperatura (Helgeson e Kirkham, 1976) queste osservazioni sono in accordo con:

$$V^{\circ}_{i,j} = a_{1,j} \quad (248 \text{ HK IV})$$

$$\begin{aligned} -k^{\circ}_{i,j} &= \left[\frac{\partial \Delta V^{\circ}_{i,j}}{\partial P} \right]_T = E^{\circ}_{x,i,j} = \left[\frac{\partial \Delta V^{\circ}_{i,j}}{\partial T} \right]_P \\ &= - \left[\frac{\partial E^{\circ}_{c,j}}{\partial P} \right]_T = \left[\frac{\partial^2 \Delta V^{\circ}_{i,j}}{\partial T^2} \right]_P = 0 \end{aligned} \quad (249 \text{ HK IV})$$

$$\Delta V^{\circ}_{c,j} = a_{2,j}P + \frac{a_{3,j}T a_{4,j}PT}{T - \theta_j} \quad (250 \text{ HK IV})$$

$$\begin{aligned} \Delta E^{\circ}_{x,c,j} &= \left[\frac{\partial \Delta V^{\circ}_{c,j}}{\partial T} \right]_P = - \left[\frac{\partial \Delta S^{\circ}_{c,j}}{\partial P} \right]_T = \quad (251 \text{ HK IV}) \\ &= \Delta E^{\circ}_{x,n,j} = \left[\frac{\partial \Delta V^{\circ}_{n,j}}{\partial T} \right]_P = - \left[\frac{\partial \Delta S^{\circ}_{n,j}}{\partial P} \right]_T = - \frac{\theta_j (a_{3,j} a_{4,j} P)}{(T - \theta_j)^2} \end{aligned}$$

$$\Delta k^{\circ}_{c,j} = \left[\frac{\partial \Delta V^{\circ}_{c,j}}{\partial P} \right]_T = \Delta k^{\circ}_{n,j} = \left[\frac{\partial \Delta V^{\circ}_{c,j}}{\partial P} \right]_T = \frac{a_{2,j} + a_{4,j}T}{T - \theta_j} \quad (252 \text{ HK IV})$$

$$\Delta V^{\circ}_{n,j} = V^{\circ}_{n,j} + \Delta V^{\circ}_{n,j} = a_{1,j} + a_{2,j}P + \frac{a_{3,j}T a_{4,j}PT}{T - \theta_j} \quad (253 \text{ HK IV})$$

dove $a_{1,j}$, $a_{2,j}$, $a_{3,j}$, $a_{4,j}$ e θ_j (che possono essere considerati come parametri "strutturali" della temperatura in analogia a quanto proposto da Bernal e Fowler, 1933) corrispondono a coefficienti della j -esima specie

acquosa indipendenti da pressione/temperatura. Osservando che ciò consegue dalle equazioni (116),(253) e la derivata parziale dell'equazione (133) a temperatura costante, possiamo scrivere:

$$V^{\circ}_j = a_{1,j} + a_{2,j}P + \frac{a_{3,j}T + a_{4,j}PT}{T - \theta_j} - w_j\theta_j \quad (254 \text{ HK IV})$$

che è in accordo con

$$\Delta V^{\circ}_{s,j} = -w_j\theta_j \quad (255 \text{ HK IV})$$

dove w_j è definito dall'equazione (130) e

$$Q = - \left[\frac{\partial \left(\frac{1}{E^{\circ}} \right)}{\partial P} \right]_T = \frac{1}{E^{\circ}} \left[\frac{\partial \ln E^{\circ}}{\partial P} \right]_T \quad (256 \text{ HK IV})$$

dove E° indica la costante dielettrica del solvente. Si osservi che essa deriva dalla equazione (254) che possiamo anche scrivere:

$$E^{\circ}_{X,j} = \left[\frac{\partial \Delta V^{\circ}_j}{\partial T} \right]_P = - \left[\frac{\partial S^{\circ}_j}{\partial P} \right]_T = - \frac{\theta_j (a_{3,j} + a_{4,j}P)}{(T - \theta_j)^2} - w_j U$$

$$-k^{\circ}_{i,j} = \left[\frac{\partial \Delta V^{\circ}_j}{\partial P} \right]_T = a_{2,j} + \frac{a_{4,j}T}{T - \theta_j} - w_j N \quad (257 \text{ HK IV}), \text{ e}$$

(258 HK IV) dove

$$U = \left[\frac{\partial Q}{\partial T} \right]_P = \frac{1}{E^{\circ}} \left\{ \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial \ln E^{\circ}}{\partial P} \right)}{\partial T} \right]_P - \left[\frac{\partial \ln E^{\circ}}{\partial P} \right]_T \left[\frac{\partial \ln E^{\circ}}{\partial T} \right]_P \right\} \quad (259 \text{ HK IV}) \text{ e}$$

$$N = \left[\frac{\partial Q}{\partial P} \right]_T = \frac{1}{E^{\circ}} \left\{ \left[\frac{\partial^2 \ln E^{\circ}}{\partial P^2} \right]_T - \left[\frac{\partial \ln E^{\circ}}{\partial P} \right]_T^2 \right\}$$

(260 HK IV)

che rappresenta il contributo elettrostatico per l'espansione e la compressibilità standard parziale molale della solvatazione.

CONSEGUENZE CALORIMETRICHE DEL COLLASSO PER ELETTROSTRIZIONE, LIMITAZIONE E SOLVATAZIONE DELLO IONE.

Il calcolo del $\Delta C_{p^{\circ}P,n,k}$ (la somma dei contributi intrinseci e del collasso del calore specifico parziale molale del Kesimo elettrolita) per dati calorimetrici a temperature da 0° a 200°C lungo la curva di equilibrio

liquido-vapore dell'H₂O suggerisce che $\Delta C^{\circ}_{P,c,j}$ corrisponde ad una costante indipendente dalla pressione/temperatura e che $\Delta C^{\circ}_{P,c,j}$ è essenzialmente proporzionale a $\Delta V^{\circ}_{c,j}$ come una funzione della temperatura. Questi calcoli furono effettuati considerando la derivata parziale dell'equazione (133) a pressione costante rispetto alla temperatura, cioè scrivendo:

$$\Delta S^{\circ}_{s,j} = - \left[\frac{\partial \Delta G^{\circ}_{s,j}}{\partial T} \right]_P = w_j \gamma \quad (263 \text{ HK IV})$$

che è in accordo con

$$\Delta C^{\circ}_{P,s,j} = - T \left[\frac{\partial \Delta G^{\circ}_{s,j}}{\partial T} \right]_P = \left[\frac{\partial \Delta H^{\circ}_{s,j}}{\partial T} \right]_P = w_j T X \quad (264 \text{ HK IV})$$

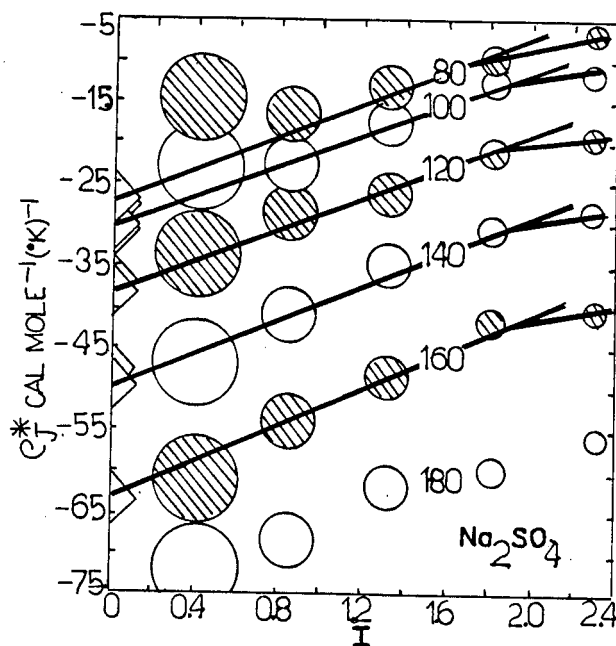
dove $\Delta S^{\circ}_{s,j}$ e $\Delta C^{\circ}_{P,s,j}$ rappresentano l'entropia e il calore specifico parziale molale standard convenzionale di solvatazione e

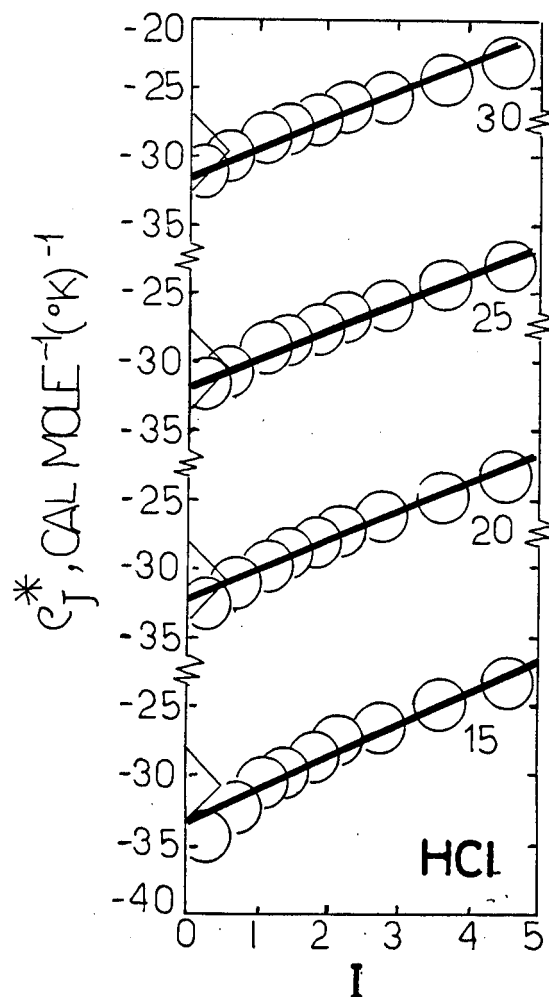
$$\gamma = \left[\frac{\partial \left(\frac{1}{E^{\circ}} \right)}{\partial T} \right]_{P, e^{\circ}} = \frac{1}{E^{\circ}} \left[\frac{\partial \ln E^{\circ}}{\partial T} \right]_P \quad (265 \text{ HK IV}) \text{ e}$$

$$X = \left[\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right]_P = \frac{1}{E^{\circ}} \left[\left[\frac{\partial^2 \ln E^{\circ}}{\partial T^2} \right]_P - \left[\frac{\partial \ln E^{\circ}}{\partial T} \right]_P^2 \right]$$

(266 HK IV)

dove e° è riferita nuovamente alla costante dielettrica del solvente. I valori di $C^{\circ}_{P,n,k}$ sono stati calcolati dalle equazioni (29), (116) e (264) utilizzando i calori specifici standard parziali molali degli elettroliti rappresentati come intercette di curve lineari come in figura 70 HK IV e 78 HK IV insieme ai valori di w_j presi dalla tabella 3 HK III e quelli di X dati da Helgeson e Kirkham (1974a).





Species	$r_{x,l}^a$	$r_{e,l}^a$	$\omega_{l,abs}^b$ $\times 10^{-5}$	$\omega_{l,h,l}^b$ $\times 10^{-5}$	$\bar{s}_l^{t,u}$	Species	$r_{x,l}^a$	$r_{e,l}^a$	$\omega_{l,abs}^b$ $\times 10^{-5}$	$\omega_{l,h,l}^b$ $\times 10^{-5}$	$\bar{s}_l^{t,u}$
H ⁺	2.14 ^b	3.08 ^c	0.5387 ^e	0.0	0.0	Fe ⁺⁺⁺	0.64 ^c	3.46 ^e	4.3186 ^e	2.7025	-75.5 ^m
Li ⁺	0.68 ^c	1.64 ^e	1.0249 ^e	0.4862	2.7 ^k	Al ⁺⁺⁺	0.51 ^c	3.33 ^e	4.4872 ^e	2.8711	-73.6 ^p
Na ⁺	0.97 ^c	1.91 ^c	0.8692 ^e	0.3305	14.0 ^k	Au ⁺⁺⁺	0.90 ^c	3.72 ^d	4.0168 ^d	2.4007	-51.2 ^f
K ⁺	1.33 ^c	2.27 ^c	0.7314 ^e	0.1927	24.2 ^k	La ⁺⁺⁺	1.14 ^c	3.96 ^e	3.7733 ^e	2.1572	-52.2 ^g
Rb ⁺	1.47 ^c	2.41 ^c	0.6889 ^e	0.1502	28.8 ^k	Gd ⁺⁺⁺	0.97 ^c	3.79 ^e	3.9426 ^e	2.3265	-53.4 ^h
Cs ⁺	1.67 ^c	2.61 ^c	0.6361 ^e	0.0974	31.8 ^k	In ⁺⁺⁺	0.81 ^c	3.63 ^e	4.1164 ^e	2.5003	-63.0 ^m
NH ₄ ⁺	1.37 ^b	2.31 ^c	0.7178 ^e	0.1791	26.6 ^k	Ga ⁺⁺⁺	0.62 ^c	3.44 ^e	4.3437 ^e	2.7276	-79.0 ^m
Y ⁺⁺	1.47 ^c	2.41 ^c	0.6889 ^e	0.1502	30.0 ^m	Tl ⁺⁺⁺	0.95 ^c	3.77 ^e	3.9635 ^e	2.3474	-46.0 ^m
Ag ⁺	1.26 ^c	2.20 ^c	0.7547 ^e	0.2160	17.5 ^k	F ⁻	1.33 ^c	1.33 ^e	1.2483 ^e	1.7870	-3.2 ^k
Au ⁺	1.37 ^c	2.31 ^c	0.7187 ^e	0.1800	26.5 ^f	Cl ⁻	1.81 ^c	1.81 ^e	0.9173 ^e	1.4560	13.6 ^k
Cu ⁺	0.96 ^c	1.90 ^c	0.8738 ^e	0.3351	9.7 ^m	Br ⁻	1.96 ^c	1.96 ^e	0.8471 ^e	1.3858	19.8 ^k
Hg ⁺⁺	0.66 ^c	2.54 ^c	2.6146 ^e	1.5372	-33.0 ^m	I ⁻	2.20 ^c	2.20 ^e	0.7547 ^e	1.2934	25.5 ^k
Sr ⁺⁺	1.12 ^c	3.00 ^c	2.2137 ^e	1.1363	-7.8 ^m	OH ⁻	1.40 ^d	1.40 ^e	1.1859 ^e	1.7246	-2.6 ^k
Ca ⁺⁺	0.99 ^c	2.87 ^c	2.3140 ^e	1.2366	-13.5 ^k	HS ⁻	1.84 ^b	1.84 ^e	0.9023 ^e	1.4410	15.0 ^m
Ba ⁺⁺	1.34 ^c	3.22 ^c	2.0625 ^e	0.9851	2.3 ^m	NO ₃ ⁻	2.81 ^b	2.81 ^e	0.5908 ^e	1.1295	35.1 ^k
Pb ⁺⁺	1.20 ^c	3.08 ^c	2.1562 ^e	1.0788	4.2 ^k	HCO ₃ ⁻	2.10 ^b	2.10 ^e	0.7906 ^e	1.3293	23.5 ^g
Zn ⁺⁺	0.74 ^c	2.50 ^c	2.5348 ^e	1.4574	-26.2 ^k	HSO ₄ ⁻	2.37 ^b	2.37 ^e	0.7005 ^e	1.2392	27.4 ^f
Cu ⁺⁺	0.72 ^c	2.50 ^c	2.5543 ^e	1.4769	-23.2 ^k	ClO ₄ ⁻	3.59 ^b	3.59 ^e	0.4625 ^e	1.0012	43.5 ^m
Cd ⁺⁺	0.97 ^c	2.50 ^c	2.3302 ^e	1.2528	-17.4 ^k	ReO ₄ ⁻	4.23 ^b	4.23 ^e	0.3925 ^e	0.9312	48.1 ^m
Hg ⁺⁺	1.10 ^c	2.98 ^c	2.2286 ^e	1.1512	-8.7 ^k	SO ₄ ⁻⁻	3.15 ^b	3.15 ^e	2.1083 ^e	3.1857	41.5 ^k
Fe ⁺⁺	0.74 ^c	2.62 ^c	2.5348 ^e	1.4574	-32.9 ^m	CO ₃ ⁻⁻	2.81 ^b	2.81 ^e	2.3634 ^e	3.4408	-12.0 ^g
Mn ⁺⁺	0.80 ^c	2.68 ^c	2.4780 ^e	1.4006	-17.6 ⁿ						

^aAngstroms. ^bHypothetical crystal radii computed by Helgeson and Kirkham (1976). ^cSienko and Plane (1963). ^dComputed assuming $r_{x,OH^-} = r_{x,O^{--}}$ (Helgeson and Kirkham, 1976). ^eHelgeson and Kirkham (1976). ^fComputed from the entropy correlation shown in figure 1 with the aid of equation (74) in Helgeson and Kirkham (1976). ^gComputed from equation (130). ^hCal mole⁻¹. ⁱComputed from equation (135). ^jComputed from equation (142). ^kCODATA (1978). ^lHinchey and Cobble (1970). ^mWagman and others (1968, 1969); Parker, Wagman, and Evans (1971). ⁿCorrected typographical error in Wagman and others (1968). ^oHemingway and Robie (1977). ^pComputed from data reported by Readnour and Cobble (1969). ^qBerg and Vanderzee (1978). ^rCal mole⁻¹ (°K)⁻¹. ^sOther values of \bar{s}_l^t (in cal mole⁻¹ (°K)⁻¹) adopted in the present study include -49.4^k for Pr⁺⁺⁺, -49.4^k for Nd⁺⁺⁺, -52.5^k for Sm⁺⁺⁺, 45.7^m for MnO₄⁻, 33.5^m for NO₂⁻, 28.3^m for IO₃⁻, 39.0^m for BrO₃⁻, -7.0^m for SO₃⁻⁻, -53.0^m for PO₄⁻⁻⁻, 21.6^m for H₂PO₄⁻, and 22.0^m for HCO₃⁻.

Poichè l'effetto sul $C^{\circ}_{P,k}$ della variazione di pressione di 15 bar, considerando una variazione di temperatura da 0° a 200° C lungo la curva di equilibrio dell'acqua, è trascurabile rispetto all'incertezza sulla misura sperimentale, non sono state fatte correzioni sulle pressioni per temperature superiori a 100° C. Per lo stesso motivo non state apportate correzioni a $C^{\circ}_{sat,k}$ e $C^{\circ}_{P,k}$

Si osserva inoltre che che $C^{\circ}_{P,k}$ è correlato con $C^{\circ}_{sat,k}$ (calore specifico parziale molale della kesimo elettrolita lungo la curva di equilibrio liquido-vapore per il solvente) dalla relazione:

$$C^{\circ}_{P,k} = C^{\circ}_{sat,k} + T \left[\frac{\partial V^{\circ}_k}{\partial T} \right]_P \frac{dP}{dT} \Big|_{sat} \quad (267 \text{ HK IV})$$

dove $dP/dT|_{sat}$ rappresenta la derivata della pressione rispetto alla temperatura lungo la curva di equilibrio per H_2O . L'ultimo termine sulla destra dell'equazione (267) è insignificante per elettroliti a temperature $< 200^{\circ}C$ e pressioni < 15 bars.

Ne seguè che possiamo scrivere per la pressione di riferimento (P_r)

$$\Delta CPr^{\circ c,j} = \frac{c_{2j} T}{T - \theta_j} \quad (268 \text{ HK IV}) \quad e$$

$$\Delta CPr^{\circ n,j} = \frac{c_{1,j} + c_{2,j} T}{T - \theta_j} \quad (269 \text{ HK IV})$$

dove $C_{1,j}$ e $C_{2,j}$ rappresentano coefficienti indipendenti per pressione/temperatura analogamente ad a_1 e a_3 dell'equazione (254) e θ_j

rappresenta di nuovo il termine "strutturale" temperatura per la *j*-esima specie. Sommando le equazioni (268), (269) e relazionandole all'equazione (264) per $P = P_r$ si ottiene:

$$C_{Pr^{\circ}j} = c_{1,j} + \frac{c_{2,j}T}{T - \theta_j} - w_jTX \quad (270 \text{ HK IV})$$

che è in accordo con:

$$C_{Pr^{\circ}j,i} = C_{P^{\circ}j,i} = c_{1,j} \quad (271 \text{ HK IV})$$

Tenendo conto della derivata parziale dell'equazione (257) considerata rispetto alla temperatura ed a pressione costante e della relazione

$$\left[\frac{\partial \Delta C^{\circ p}}{\partial P} \right]_T = -T \left[\frac{\partial E^{\circ x}}{\partial T} \right]_P \quad (272 \text{ HK IV})$$

Si ottiene:

$$C_{Pr^{\circ}j} = \left[\frac{\partial \Delta H^{\circ j}}{\partial T} \right]_P = -T \left[\frac{\partial S^{\circ j}}{\partial T} \right]_P = \frac{c_{1,j} + c_{2,j}T}{T - \theta_j} - \frac{\theta_j T (2a_{3,j}(P - P_r) + a_{4,j}(P^2 - P_r^2)) - w_jTX}{(T - \theta_j)^3} \quad (273 \text{ HK IV})$$

Che descrive la dipendenza della pressione e della temperatura per il calore specifico parziale molale delle specie acquose.

ENTROPIA, ENTALPIA ED ENERGIA LIBERA DI GIBBS STANDARD PARZIALI MOLALI

L'integrazione dell'equazione (273) rispetto alla temperatura ed a pressione costante ci permette di calcolare:

$$S^{\circ}_{j,P,T} = S^{\circ}_{j,Pr,Tr} + C_{1,j} \ln (T - Tr) + C_{2,j} \ln \left[\frac{T - \theta_j}{Tr - \theta_j} \right] +$$

$$\frac{+ \theta_j T (2a_{3(P-Pr),j} a_{4,j} (P^2 - P_r^2))}{2 (T - \theta_j)^2} + w_j T X + w_j (Y_{P,T} - Y_{Pr,Tr})$$

(274 HK IV) e

$$\Delta H^{\circ}_{j,P,T} = \Delta H^{\circ}_{j,P,T} + (C_{1,j} + C_{2,j})(T - Tr) + C_{2,j} \theta_j \ln \left[\frac{T - \theta_j}{Tr - \theta_j} \right] +$$

$$+ \frac{a_{3(P-Pr),j} a_{4,j} (P^2 - P_r^2)}{2} + \frac{2a_{3(P-Pr),j} a_{2,j} (P^2 - P_r^2) / 2}{2 (T - \theta_j)}$$

$$+ \frac{2\theta_j T (2a_{3(P-Pr),j} a_{4,j} (P^2 - P_r^2))}{2 (T - \theta_j)^2} +$$

$$+ w_j (TY_{P,T} - Tr Y_{Pr,Tr} - Z_{P,T} + Z_{Pr,Tr})$$

(275 HK IV) da cui si ottiene:

$$\Delta G^{\circ}_{j,P,T} = \Delta G^{\circ}_{f,j} - S^{\circ}_{j,Pr,Tr} (T - Tr) - C_{1,j} (T \ln (T - Tr) - Tr +$$

$$+ Tr) C_{2,j} (T - Tr - (T - \theta_j) \ln \left[\frac{T - \theta_j}{Tr - \theta_j} \right]) +$$

$$+ \frac{2(a_{2,j}(T - \theta_j),j + a_{3,j}T)(P - Pr) + (2a_{2,j}(T - \theta_j),j + a_{4,j}T) (P^2 - P_r^2))}{2 (T - \theta_j)^2}$$

$$+ w_j (-Y_{Pr,Tr}(T - Tr) - Z_{P,T} - Z_{Pr,Tr})$$

(276 HK IV)

dove $\Delta H^{\circ}_{j,P,T}$ e $\Delta G^{\circ}_{j,P,T}$ sono riferiti all'entalpia ed all'energia libera di Gibbs standard parziale molale della j-esima ione ad una particolare pressione e temperatura, ricordando che :

$$\Delta G^{\circ}_{j,P,T} = \Delta G^{\circ}_{f,j} + (G^{\circ}_{j,P,T} - G^{\circ}_{j,Pr,Tr}) \quad (1 \text{ HK IV})$$

$$\Delta H^{\circ}_{j,P,T} = \Delta H^{\circ}_{f,j} + (H^{\circ}_{j,P,T} - H^{\circ}_{j,Pr,Tr}) \quad (2 \text{ HK IV})$$

ed inoltre, che:

$$Z_{P,T} = -1/E^{\circ}_{P,T} \quad (277 \text{ HK IV})$$

Calcolo dei parametri termodinamici per ioni del gruppo delle terre rare e loro complessi in soluzioni acquose.

In base alla teoria precedentemente esposta è essenziale per il calcolo delle proprietà di reazione delle terre rare in soluzione acquosa ad elevate condizioni di pressione e temperatura una valutazione accurata dei

parametri dell'equazione di stato: $a_1, a_2, a_3, a_4, C_1, C_2, W_j, O_j$ oltre naturalmente ai valori di entalpia ed entropia di formazione degli elementi allo stato standard.

Vediamo in dettaglio le procedure di calcolo adottate. Esse sono in parte empiriche e seguono lo sviluppo di Helgeson e Kirkham (1976). Vedremo che alcuni parametri sono implicitamente definiti una volta adottato un metodo di regressione rigoroso.

Valori noti dalle tabulazioni

Possiamo riunire in questo gruppo genericamente i valori di $\Delta G_f, \Delta H_f, S, C_p$. E' stato necessario integrare i valori tabulati con altri calcolati come sotto specificato nei punti 2),3),4),5),6)

Valori calcolati direttamente

1)Calcolo di w_j

Dalla relazione: $r_e = r_x + 0.94 z_+ \quad (\text{HK } 4^\circ, \text{rel.142})$

dove :

r_e, r_{ej} = raggio elettrostatico e raggio elettrostatico della specie j -esima

r_x = raggio ionico

z_x, z_j = carica del catione e carica del catione della specie j -esima
possiamo derivare la relazione (HK 4°,rel.130):

$$w^{\text{abs}} = k z_j^2 / r_{ej}$$

dove:

w^{abs} = coefficiente assoluto di Born

k = costante di Born = $N^\circ e^2/2 = 1.66027 \cdot 10^5 \text{ A cal mole}^{-1}$

essendo:

N° = numero di Avogadro ($1.66027 \cdot 10^{23} \text{ molecole mole}^{-1}$)

e = carica elettronica ($4.80298 \cdot 10^{-10} \text{ esu}$)

quindi possiamo calcolare il valore di w_j (HK 4°,rel.130) poichè:

$$w_j = w^{\text{abs}} - z_j w_H^{\text{+abs}}$$

dove $w_H^{\text{+abs}} = 0.5387$ (da HK 3° tab.7)

2)Calcolo del C_p per i composti per i quali non sono noti dati sperimentali

dati gli ioni A^{X+}, B^{X+}, C^{Y-}

utilizzando una relazione del tipo:

$nAmC + nB^{X+} = nBmC + nA^{X+}$ e supponendo che il ΔC_p di reazione sia = 0 , si avrà:

$$C_p(nAmC) + C_p(nB^{X+}) = C_p(nBmC) + C_p(nA^{X+})$$

3)Calcolo di uno dei tre termini $\Delta G_f, \Delta H_f, S_{\text{reazione}}$ noti gli altri due

Dalla relazione relativa ad un composto del tipo $nAmC$

$$\Delta G_f(nAmC) = \Delta H_f(nAmC) + T\Delta S_f(nAmC)$$

dove $\Delta S_f(nAmC) = \Delta S_{\text{reazione}} + nS^\circ(A^{X+}) + mS^\circ(B^{Y-})$

essendo S° l'entropia di formazione.

4) calcolo del ΔG_f

Ha rappresentato una importante fonte di dati l'articolo di D.R. Turner, M. Whitfield e A.G. Dickson "The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure". Mentre i dati di Helgeson considerano una soluzione 1 molale, quelli di Turner sono stati calcolati a diluizione infinita pertanto è stato necessario operare una conversione in base alla reazione:

$$G = G^\circ + RT \lg X + RT \lg Y$$

ma, essendo la concentrazione X unitaria $\rightarrow \lg X = 0$, pertanto per ogni reazione è stato necessario aggiungere a tutti i termini $RT \lg Y$

Per poterlo calcolare è stata utilizzata la formula di Debye-Huckel per i coefficienti di attività ionica individuale

$$- \lg Y_i = (A Z_i^2(I)^{1/2}) / (1 + a_i^\circ B(I)^{1/2})$$

e quella approssimata di Davis per i composti:

$$- \lg Y = A Z^2 (((I)^{1/2} / (1 + (I)^{1/2})) - 0.2I)$$

dove:

$A = 0.5085$, $B = 0.3281 \cdot 10^{-8}$ costanti caratteristiche del solvente a 25°C e 1 bar

$$I \text{ (forza ionica)} = 1/2 \sum_j m_j Z_j^2$$

Z_i = carica dell'iesimo ione nella soluzione

m_i = molalità

a_i° = parametro che dipende dal "diametro effettivo" dello ione in soluzione.

$a_i^\circ \cdot 10^{-8}$	ione
2.5	Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺
3.0	K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻
3.5	OH ⁻ , F ⁻ , HS ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻
4.0-4.5	Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , Hg ₂ ⁺⁺ , SO ₄ ⁻⁻ , SeO ₄ ⁻⁻ , CrO ₄ ⁻⁻ , HPO ₄ ⁻⁻ , PO ₄ ³⁻
4.5	Pb ⁺⁺ , CO ₃ ⁻⁻ , SO ₃ ⁻⁻ , MoO ₄ ⁻⁻
5.0	Sr ⁺⁺ , Ba ⁺⁺ , Ra ⁺⁺ , Cd ⁺⁺ , Hg ⁺⁺ , S ⁻⁻ , WO ₄ ⁻⁻
6	Li ⁺ , Ca ⁺⁺ , Cu ⁺⁺ , Zn ⁺⁺ , Sn ⁺⁺ , Mn ⁺⁺ , Fe ⁺⁺ , Ni ⁺⁺ , Co ⁺⁺
8	Mg ⁺⁺ , Be ⁺⁺
9	H ⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ e terre rare trivalenti
11	Th ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Sn ⁴⁺

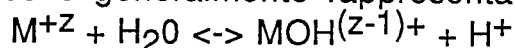
5) calcolo del ΔS°_{reaz} e del ΔH°_{reaz}

Quando un elemento metallico viene a far parte di una soluzione acquosa, il suo comportamento chimico è determinato dalla natura delle specie ioniche o molecolari che esso forma. In assenza di leganti

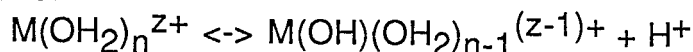
fortemente complessati e dipendenti dall'acidità della soluzione, il semplice catione dell'elemento reagisce con l'acqua (idrolizza) formando complessi con lo ione idrossido. Questi complessi possono essere cationi, molecole neutre o anioni; possono essere mononucleari o polinucleari a seconda che abbiano uno o più atomi del metallo. Queste reazioni di idrolisi hanno un ruolo dominante nella chimica della maggior parte degli elementi metallici. Inoltre, la loro importanza aumenta con l'aumento della temperatura. L'idrolisi degli ioni metallici in soluzione acquosa è stata studiata in modo esteso da almeno 30 anni; tuttavia i progressi in tal senso sono stati lenti e difficili e comunque lacunosi ad alte temperature.

In tal proposito C.F. Baes e R.E. Mesmer hanno proposto una metodologia di calcolo proiettiva basandosi su un pò tutti i dati offerti dalla bibliografia distinguendo i diversi "step" di idrolisi.

Il primo stadio di idrolisi comporta la formazione delle specie $\text{MOH}^{(z-1)+}$ ed è generalmente rappresentato dalla reazione:

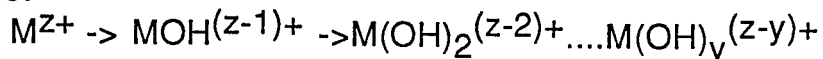


anche se una rappresentazione più realistica di questo processo è data dalla reazione:



in cui un protone viene perso da una molecola dell'acqua solvatante. Per questo motivo l'entalpia di reazione ΔH_{11} è di solito prossima all'entalpia di dissociazione dell'acqua (13.3 Kcal/mole a 25° C).

Se la concentrazione dello ione metallo è sufficientemente bassa da evitare la precipitazione ed il pH aumenta, si verranno a formare leganti idrossidi aggiuntivi (con perdita conseguente di ulteriori protoni) si avrà così che:



I quozienti di equilibrio per la formazione di tali specie mononucleari dai cationi non idrolizzati sono indicati come $Q_{11}, Q_{12}, \dots, Q_{1y}$,

$$Q_{11} = (\text{MOH}^{(z-1)+})(\text{H}^+)/(\text{M}^{z+})$$

$$Q_{1y} = (\text{MOH}^{(z-y)+})(\text{H}^+)^y/(\text{M}^{z+})$$

(dove le quantità in parentesi indicano la molarità di ciascuna specie). Generalmente a tali quozienti si preferisce il valore Q a forza ionica zero indicata con il termine K .

Le relazioni che di solito esistono fra le varie reazioni di idrolisi sono illustrate in fig. 1, 2.

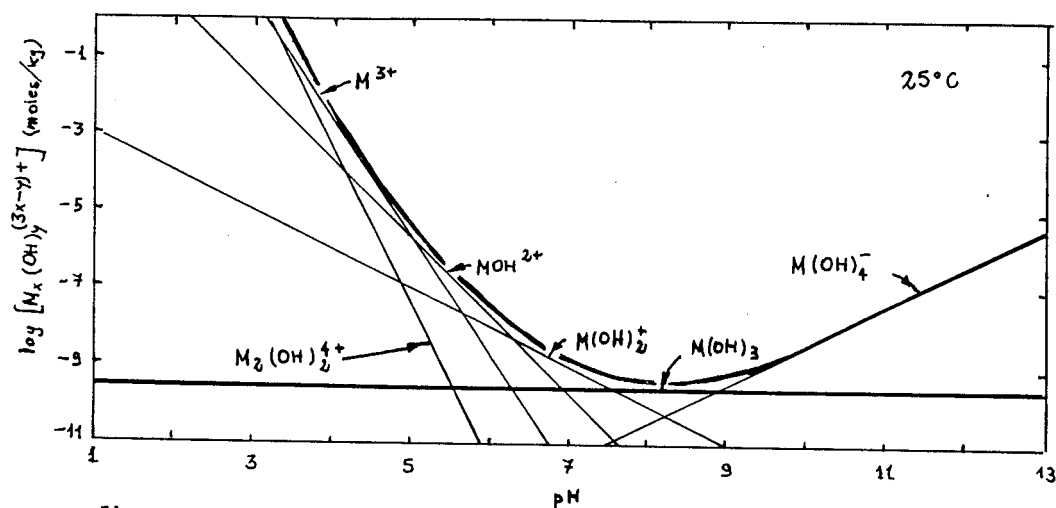
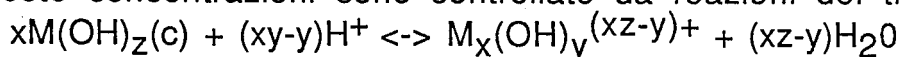


Fig. 1

In figura 1 le concentrazioni delle specie all'equilibrio con una fase ossido od idrossido sono indicate in scala logaritmica contro il valore di pH. Queste concentrazioni sono controllate da reazioni del tipo:



e, ad eccezione degli effetti dovuti alla variazione dei coefficienti di attività dell'acqua o di attività ionica, le curve risultanti dal grafico, sono lineari. La pendenza di ciascuna linea è pari a $-(xz-y)$ che risulta negativa per la carica sulle corrispondenti specie se non è connesso nessun altro legante oltre OH^- o O^{2-} . La curva in grassetto mostrata in fig. 1 rappresenta la concentrazione totale di metallo (avente valenza z) in una soluzione saturata. Per tutto il "range" del pH questa concentrazione complessiva è così bassa che soltanto le specie mononucleari si vengono a formare in quantità apprezzabili e ciò, come si può vedere, rappresenta la stabilità di queste specie e in gran misura determina la forma di questa curva di "solubilità".

Le zone di stabilità delle varie specie in soluzione è indicata più chiaramente in fig. 2.

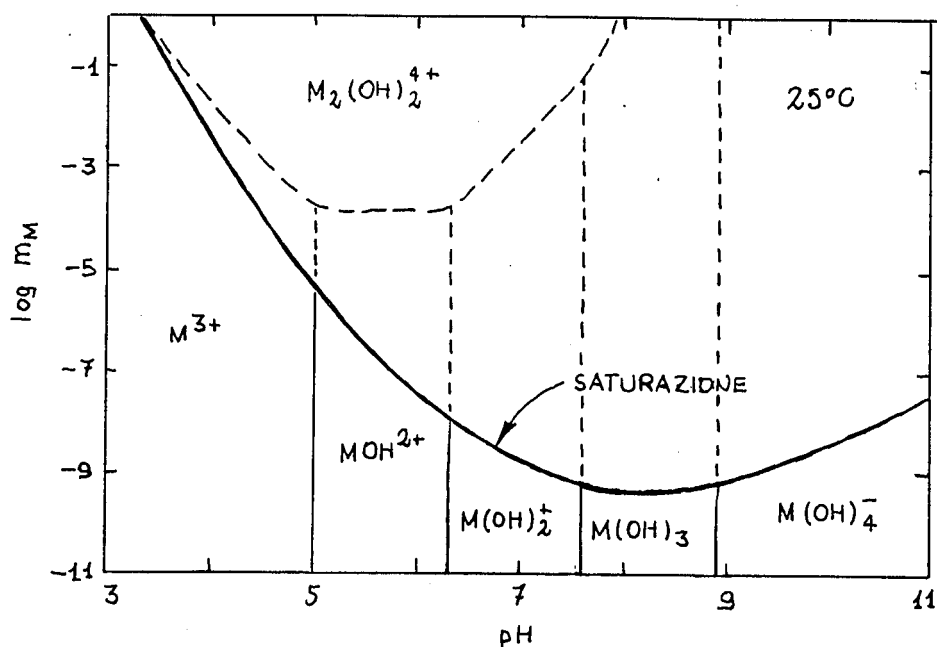


fig.2

In questo diagramma i confini indicano le condizioni di pH e la concentrazione totale di metallo per le quali le specie in regioni adiacenti sono presenti in uguale concentrazione. La curva in grassetto indica nuovamente la solubilità della fase ossido od idrossido.

Basandosi su questo tipo di considerazioni, per i diversi settori della fig.2, sono state proposte le seguenti equazioni:

INTERVALLO $M^{z+}/MOH^{(z-1)+}$

$$S_{11} = 1.772 \log K_{11} + 19.12 (z/d)$$

$$H_{11} = -0.836 \log K_{11} + 5.70 (z/d) \quad \text{essendo}$$

$$\log K_{11} = A + 11.0 (z/d) \quad \text{dove: } z = \text{carica del catione}$$

$$d = \text{distanza M-O} \quad S_{11} = S \text{ di reazione}$$

$$H_{11} = H \text{ di reazione}$$

INTERVALLO $M(OH)_y^{(z-y)+}/M(OH)_{y+1}^{(z-y-1)+}$

$$\Delta S_{22} = -17.8 + 12.2 (z-y) \quad \text{dove:}$$

$$\Delta S_{22} = \Delta S \text{ di reazione}$$

Esempi di solvatazione

per reazioni del tipo $M^{z+}/MOH^{(z-1)+}$ si ha:

$$\Delta S^\circ_{\text{reaz}} = 1.772 \lg K_{11} + 19.12 (z/d)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reaz}} = -0.836 \lg K_{11} + 5.70 (z/d)$$

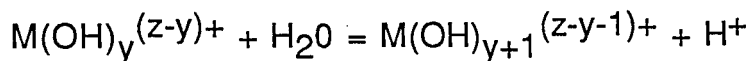
essendo : $\lg K_{11} = A + 11(z/d)$

con $A =$ costante (per terre rare -21.9)

$Z =$ carica del catione

$d =$ distanza metallo-ossigeno (M-O)

per reazioni del tipo :



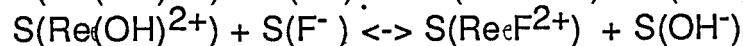
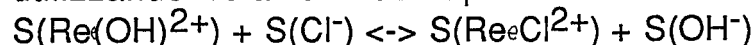
$$\Delta S^\circ_{\text{reaz}} = -17.8 + 12.2(z-y)$$

in questo modo è possibile calcolare i valori S°_{reaz} nei casi:

$Re(OH)^{2+}$, $Re(OH)_2^+$, $Re(OH)_3$ e per estensione

$ReCl^{2+}$, $ReCl_2^+$, $Re(CO_3)^+$, $Re(SO_4)^+$, ReF^{2+}

utilizzando relazioni del tipo:



ammettendo che il $\Delta S^\circ_{\text{reaz}}$ sia uguale a 0

è importante notare, tuttavia, che non sono compresi nel precedente elenco, i complessi acquosi $Re(OH)_4^-$ e $ReCl_3$ che tratteremo a parte.

6) Calcolo del $\Delta S^\circ_{\text{reaz}}$ per $Ree(OH)_4^-$ e $ReCl_3$

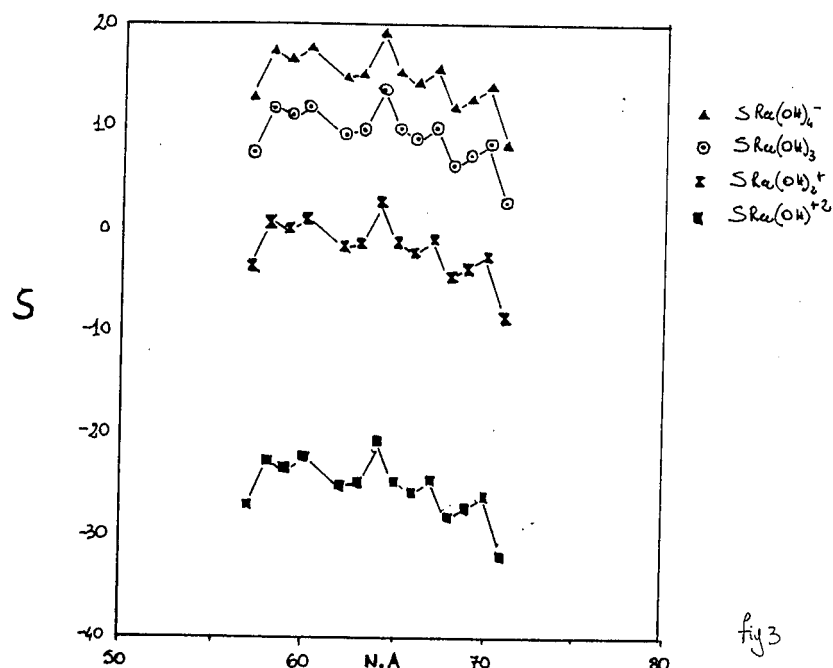
Il calcolo del $Ree(OH)_4^-$ ha necessitato di una interpolazione successiva sui dati di Baes e Mesmer.

I valori di $\Delta S^\circ_{\text{reaz}}$ di $Ree(OH)^{2+}$, $Ree(OH)_2^+$, $Ree(OH)_3$ plottati contro il N° atomico (terre rare) offrono lo spunto per considerare $Re(OH)_4^-$ come risultato di una progressione ; infatti, plottando i valori di S°_{reaz}

A) $Ree(OH)^{2+}$ versus $Ree(OH)_2^+$ si ottiene la retta $y = 23.316 + X$

B) $Ree(OH)_2^+$ versus $Ree(OH)_3$ si ottiene la retta $y = 11.116 + X$

cioè, si tratta della retta $y = X$ traslata di volta in volta di un coefficiente decrescente.



Ammettendo l'esistenza della progressione, così come risulta dalla figura 1 (BM), 23.316/11.116 rappresenta il coefficiente di traslazione dal grafico A a B quindi il successivo step, relativo a $\text{Re}(\text{OH})_4^-$ avrà come coefficiente di traslazione,

$$23.316 / ((23.316 / 11.116) * 2) = 5.558$$

pertanto $\text{Re}(\text{OH})_3$ versus $\text{Re}(\text{OH})_4^-$ avrà come equazione la retta $y = 5.558 + X$

per quello che invece riguarda il gruppo ReCl_3 da tabulazioni di altri autori erano noti i valori sperimentali del S°_{reaz} e proprio su tali valori è stata interpolata una retta per il calcolo dei valori mancanti. Ciò risulta perfettamente lecito visto il tipo di calcolo effettuato sugli altri gruppi acquosi.

c) Valori interpolati

Il calcolo di questi dati si è reso necessario in quanto la trattazione di Helgeson presentava riferimenti vaghi o addirittura lacunosi alla metodologia di determinazione degli stessi. Tuttavia, si è osservato, che era possibile relazionare determinati valori in funzione di altri senza inficiare la rigorosità del calcolo.

Vediamone in breve i risultati:

in base ai grafici ed alle curve interpolate come risulta nelle pagine successive, è stato possibile ricavare le seguenti equazioni:

$$V_j = 0.005 S^2 + 0.857 S - 5.909$$

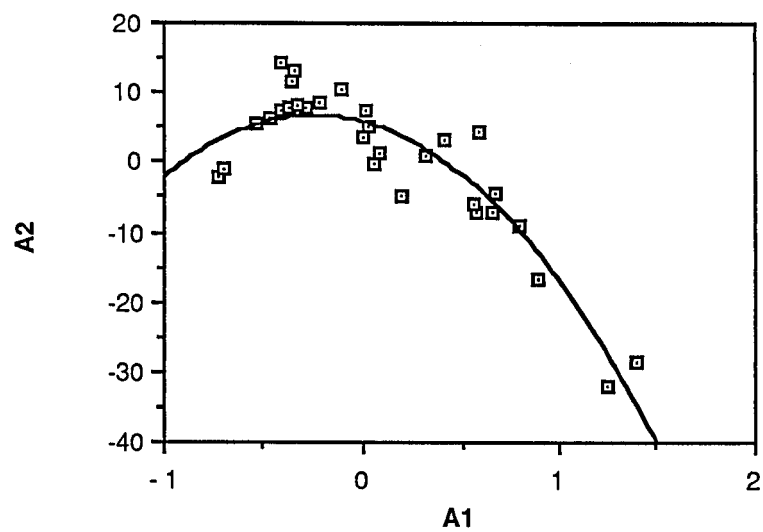
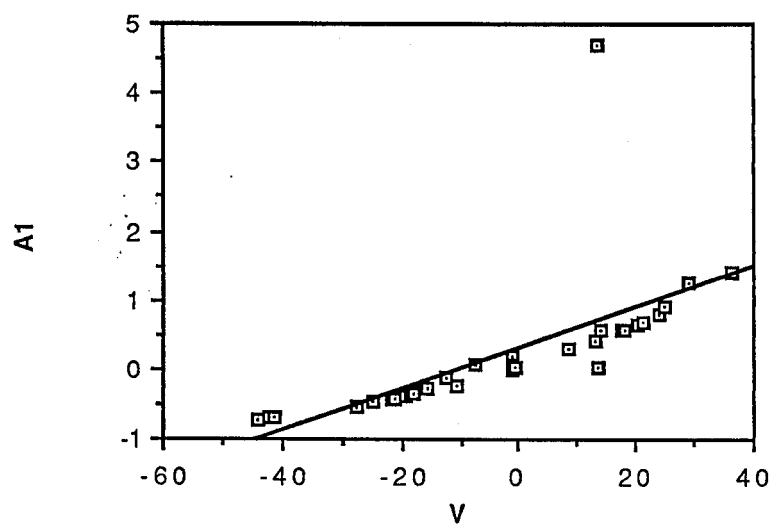
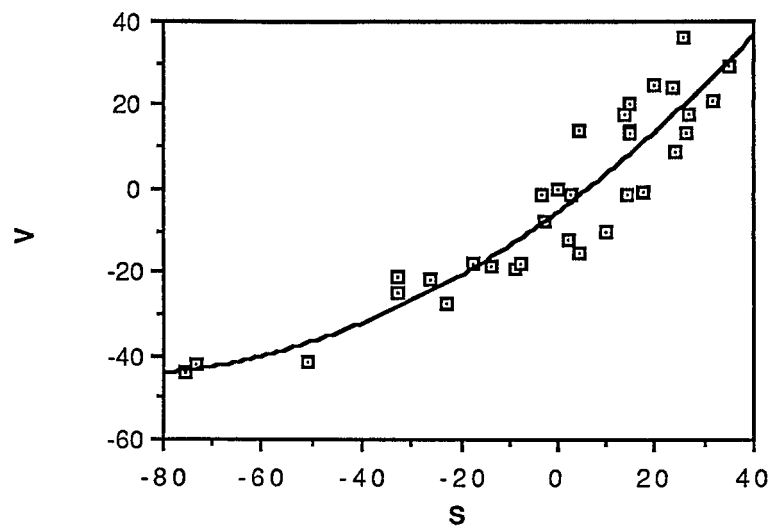
$$A_1 = 0.027 V + 0.09$$

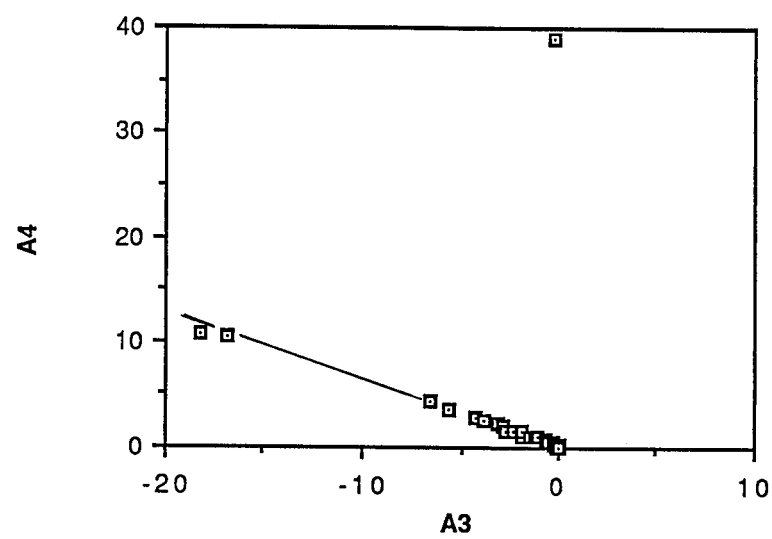
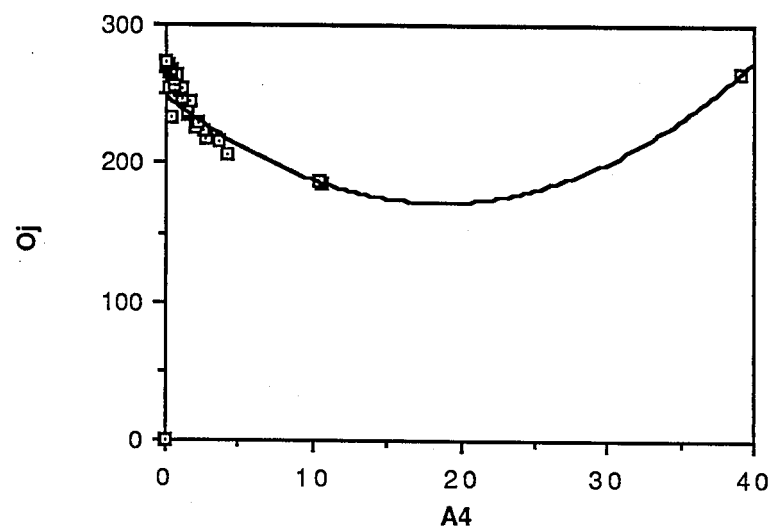
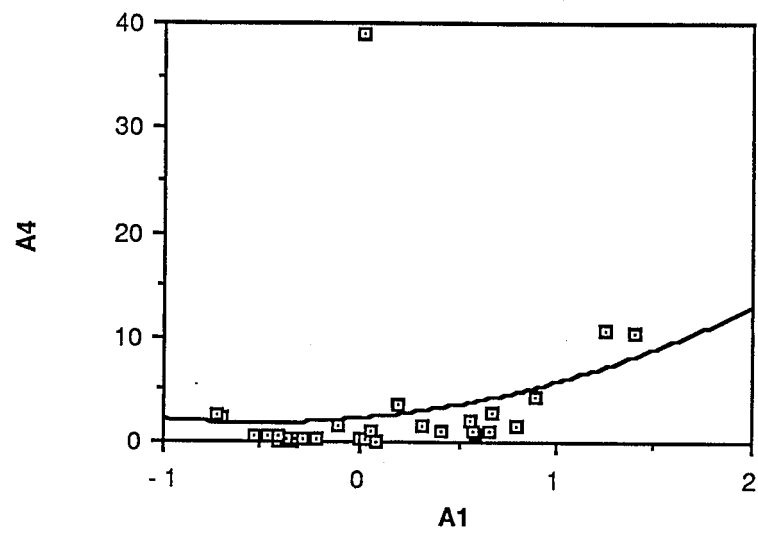
$$A_2 = -15.599 A_1^2 - 7.456 A_1 + 5.881$$

$$A_4 = 4.982 A_1^2 + 0.557 A_1 + 0.0076$$

$$\sigma_j = 1.304 A_4^2 - 21.817 A_4 + 271.39$$

$$A_3 = -1.683 A_4 + 0.317$$





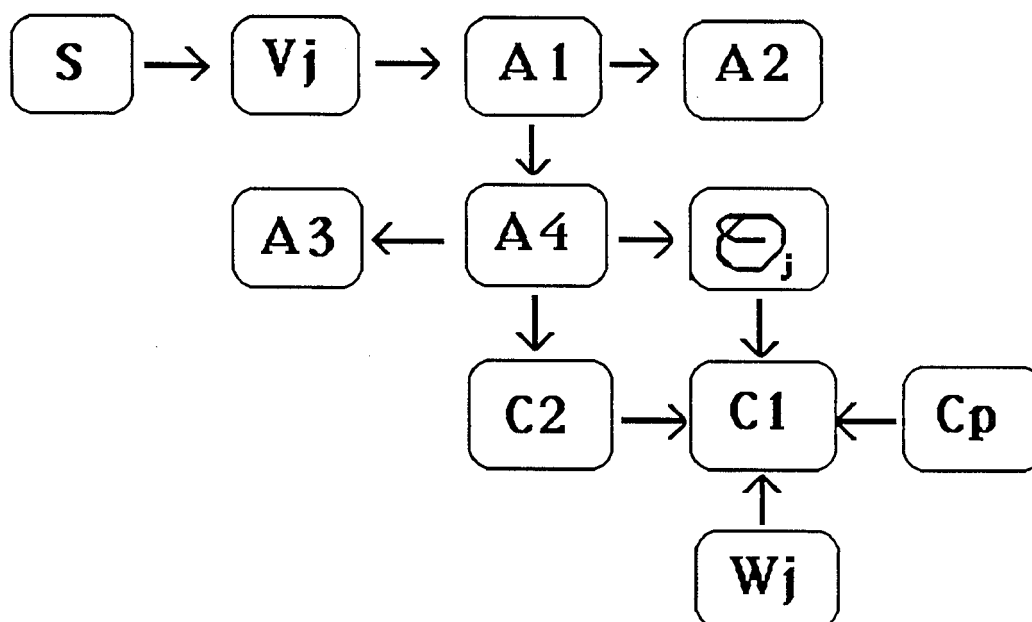
$$C_2 = a + b \cdot A_4 \text{ con:}$$

a	b	per
-0.7	$-1.60 \cdot 10^{-5}$	ioni monovalenti ed elettroliti 1:1
-2.90	$-2.30 \cdot 10^{-5}$	ioni divalenti ed elettroliti 2:1,1:2
-2.833	$-2.326 \cdot 10^{-5}$	ioni trivalenti #

$$C_1 = C_p - (C_2 \cdot 298.15) / (298.15 - \vartheta_j) - w_j \cdot 9.42154$$

(per quanto riguarda quest'ultima relazione considerare HK IV n°270 e HK I tab 40)

E' importante notare che i problemi di interpolazione piu' grossi sono stati quelli relativi al calcolo del C_2 . Un confronto successivo con gli articoli di Helgeson, ha permesso di stabilire una sufficiente compatibilità ed analogia con gli ioni bivalenti. Pertanto è lecito utilizzare per entrambi la stessa formula (#) visto che l'errore introdotto è trascurabile.



ADDITIVITA' DELLE FUNZIONI

In breve è possibile affermare che:

V_j è funzione additiva in base a: HK III n°75,93,94,95,108,116

w_j è funzione additiva in base a: HK IV n°136

A_1, A_2, A_3, A_4 sono funzioni additive in base a: HK III n° 39,40,76,131 e HK IV 248

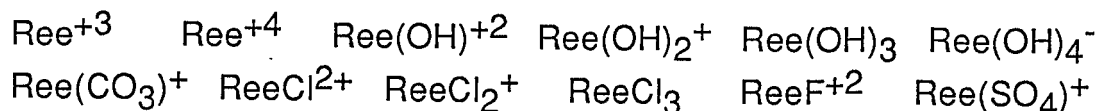
C_2 è funzione additiva in base a: HK IV n°281

C_p è funzione additiva in base a HK IV n°278

ciò permette una notevole semplificazione dei calcoli dei dati.

GRUPPI CONSIDERATI

Riportiamo, di seguito l'elenco dei gruppi di terre rare considerate.



Calcolo dei parametri termodinamici per il gruppo delle terre rare e loro complessi cristallini

Prima di entrare in merito alla trattazione teorica specifica e l'elaborazione dei dati vediamo quali dati termodinamici sono necessari per il calcolo.

ΔG_f = Energia libera di formazione molale standard per elementi e composti a 298.15 K° e 1 Bar.

ΔH_f = Entalpia di formazione molale standard per elementi e composti a 298.15 e 1 Bar.

S = Entropia molale standard a 298.15 K° e 1 Bar.

V = volume molale standard a 298.15 K° e 1 Bar.

A, B, C = coefficienti della funzione di Maier-Kelley modificata (Helgeson).

a) Valori noti dalle tabulazioni

I valori di ΔG_f , ΔH_f , S, sono il risultato di una ampia ma lacunosa bibliografia. In generale si osserva che i valori sperimentali sono inficiati da un range di incertezza piuttosto ampio. Nella trattazione dei dati sono stati scelti quelli maggiormente concordanti senza peraltro escludere aprioristicamente quelli che presentavano per lo stesso composto valori sensibilmente diversi.

b) Valori calcolati direttamente

1) Calcolo del polinomio di Majer-Kelley

E' stato necessario un po' ovunque convertire i polinomi relativi al calcolo del Cp in funzione della temperatura quali quelli di Robie et Al. (1978):

$$C_p = A + BT + CT^{-2} + DT^2 + ET^{-1/2}$$

e quello di Barin e Knacke (1973):

$$C_p = A + BT + CT^{-2} + DT^2$$

in funzione dell'espansione di Helgeson et Al. (1978):

$$C_p = A + BT - CT^{-2}$$

2) Calcolo di uno dei tre termini ΔG_f , ΔH_f , S° essendo noti gli altri due

In analogia al punto 3) relativo agli ioni e complessi acquosi

3) Calcolo del V_i

Ove non fosse noto da tabulazioni o da interpolazioni fatte da altri autori il valore del volume molare, il volume molare è stato suggerito da J.R Partington (1966)

c) Valori interpolati

Interpolazioni sui valori di $\Delta G_f, V_j$

GRUPPI CONSIDERATI

Stato standard Ree_2O_3 $\text{Ree}(\text{OH})_3$ $\text{Ree}_2(\text{CO}_3)_3$

$\text{Ree}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ $\text{Ree}_2(\text{SO}_4)_3$ $\text{Ree}_2(\text{PO}_4)_3$ Ree_2F_3

Ree-ortosilicati

Ree-metasilicati

Va segnalato che i campioni Ree-ortosilicati, Ree-metasilicati vanno considerati come composti fittizi (nel senso di Saxena 1973); composti necessari per descrivere una reazione generica solido \rightleftharpoons fase acquosa in cui il componente fittizio è presente in miscela (nel solido) ma non forma in realtà fase propria in natura come specifico componente puro. I valori termochimici proposti per questi componenti fittizi (Ottonello e Taddeucci 1987) sono puramente speculativi. I risultati del calcolo sono pertanto solo indicativi. Va notato che un ulteriore scoglio all'interpretazione termochimica è rappresentata dal fatto che le misture solide con componenti fittizi sono altamente non-ideali e che i parametri di interazione per tali misture non sono noti. E' plausibile assumere (Ottonello e Taddeucci) che i componenti fittizi siano come smescolati, e, quindi ad attività unitaria. Tale scelta è confortata dalle evidenze nascenti dai modelli di struttura - energia (Ottonello, 1987) e comporta comunque un errore notevolmente inferiore a quello derivante dalla scelta di "mistura ideale" come modello. I valori termodinamici dei vari composti solidi sono visibili nelle tabelle.

Ree composti acquosi

FORMULA	ΔG_f	ΔH_f	Sj	Cp	V	C1	C2
NO2-	-36.133[p]	-25.400[p]	36.000[p]	-22.000	31.423	-	-8.677
CO2	-92.310[p]	-98.690[p]	29.000[p]	-	23.149	-	-9.860
HOOH	-85.100[p]	-98.000[p]	39.100[p]	-	35.243	-	-16.931
CH3OH	-41.900[p]	-58.790[p]	31.630[p]	-	26.200	-	-11.411
HC	26.800[p]	25.200[p]	30.800[p]	-	25.229	-	-10.901
Cd+2	-18.580[p]	-17.300[p]	-14.600[p]	-0.100	-17.355	-8.202	-4.232
[Hg2]+2	39.292[p]	40.860[p]	-6.431[p]	22.308	-11.213	-	-0.992
Ni+2	-11.100[p]	-15.300[p]	-38.100[p]	-10.300	-31.302	10.679	-8.642
S-2	20.506[p]	-7.887[p]	-62.619[p]	0.000	67.361	-	-47.268
MnO4-	-101.600[p]	-123.900[p]	15.400[p]	-17.500	43.304	-	-14.583
Rb+	-67.450[p]	-58.900[p]	29.700[p]	-2.200	23.954	-	-5.815
Tl+	-7.740[p]	1.280[p]	30.000[p]	-2.100	24.301	-	-5.924
Be+2	-90.75[p]	-91.500[p]	-31.000[p]	-3.800	-27.671	12.215	-7.180
Co+2	-12.800[p]	-13.900[p]	-27.000[p]	-7.000	-25.403	12.390	-6.380
Ga+3	36.600[p]	-50.000[p]	-79.000[p]	7.300	-42.407	23.364	-14.540
In+3	-23.400[p]	-25.000[p]	-63.000[p]	-3.900	-40.055	12.462	-13.116
Sc+3	-140.200[p]	-146.800[p]	-61.000[p]	-5.300	-39.581	9.874	-12.841
Ti+3	-83.600[p]	-122.110[p]	-129.163[p]	42.414	-33.186	54.284	-9.494
Tl+3	51.300[p]	47.000[p]	-46.000[p]	-15.800	-34.751	-1.204	-10.249
Y+3	-164.100[p]	-172.900[p]	-60.000[p]	-6.000	-39.329	10.719	-12.696
Th+4	-175.200[b,d]	-167.700[p]	25.155[p]	-	18.812	-	-7.927
=	-173[f]	-	-	-	-	-	-
U+4	-126.900[a]	-141.300[a]	-98.000[a]	20.600	-41.875	29.307	-14.210
=	-138.40[b,d]	-	-	-	-	-	-
=	-131.50[f]	-	-	-	-	-	-
Zr+4	-141.000[b]	-135.233	19.340	-	12.535	-	-5.692
=	-142[m]	-	-	-	-	-	-
=	-123.65[f]	-	-	-	-	-	-
CO3=	-126.171[f]	-161.840	-12.000[a]	-94.000	-15.473	-94.605	-3.830
[PO4]-3	-243.540[m]	-305.210[m]	62.619[f]	-	67.361	-	-47.702
Cr+2	42.10[a]	-34.300[f]	26[f]	21.5	50.173	87.987	-28.840
Sn+2	-6.500[m]	-2.100[a]	-4.000[a]	5	-9.257	-3.163	-3.098
Co+3	32.000[]	22.000[m]	-73.000[a]	3.1	-41.825	-3.885	-14.179
Mn+3	19.60[]	2,00[]	-72,5[]	[0]	-41,762	-3,390	-8,314

Composti.vari							

BaCl2	-196.760[a]	-208.400[a]	29.300[a]	-	23.493	-	-10.027
CdCl2	-81.286[a]	-98.040[a]	9.500[a]	-	2.683	-	-3.526
CoCl2	-75.700[a]	-93.800[a]	0.000[a]	-	-5.909	-	-2.975
FeCl2	-81.590[a]	-101.200[a]	-5.900[a]	-	-10.791	-	-3.218
MnCl2	-117.300[a]	-132.660[a]	9.300[a]	-53.000	2.493	-	-3.500
SnCl2	-71.600[a]	-78.800[a]	41.000[a]	-	37.633	-	-18.620
ZnCl2	-97.880[a]	-116.680[a]	0.200[a]	-54.000	-5.737	-	-2.974
AlCl3	-210.000[a]	-247.000[a]	-36.400[a]	-	-30.479	-	-8.285
FeCl3	-95.200[a]	-131.500[a]	-35.000[a]	-	-29.779	-	-7.992
TiCl3	-42.800[a]	-72.900[a]	-5.500[a]	-	-10.471	-	-3.190
Al[SO4]3	-766.000[a]	-906.000[a]	-139.400[a]	-	-28.213	-	-7.368
BaF2	-267.300[a]	-287.500[a]	-4.300[a]	-	-9.501	-	-3.115
CdF2	-151.820[a]	-177.140[a]	-24.100[a]	-	-23.658	-	-5.788
MnF2	-181.578	-169.365[n]	52.163[n]	-	52.399	-	-31.199
SrF2	-275.843	-258.959[n]	58.030[n]	-	60.660	-	-39.843
Ag[NO3]2	-8.180[a]	-24.330[a]	52.400[a]	-15.500	52.726	-	-31.519
Ba[NO3]2	-187.240[a]	-227.620[a]	72.300[a]	-	82.188	-	-67.788
=	-190.00[b]	-	-	-	-	-	-
=	-190.07[c]	-	-	-	-	-	-
=	-190.42[e]	-	-	-	-	-	-
=	-187.31[f]	-	-	-	-	-	-
Cd[NO3]2	-71.760[a]	-117.260[a]	52.100[a]	-	52.312	-	-31.114
=	-61.00[b]	-	-	-	-	-	-
Co[NO3]2	-66.200[a]	-113.000[a]	43.000[a]	-	40.187	-	-20.532
=	-55.10[b,d]	-	-	-	-	-	-
Cu[NO3]2	-37.560[a]	-83.640[a]	46.200[a]	-	44.356	-	-23.890
=	-27.30[b]	-	-	-	-	-	-
Sr[NO3]2	-186.930[a]	-229.570[a]	62.200[a]	-	66.740	-	-46.942
Zn[NO3]2	-88.360[a]	-135.900[a]	43.200[a]	-30.000	40.444	-	-20.731
=	-71.42[b]	-	-	-	-	-	-
Al[NO3]3	-196.000[a]	-276.000[a]	28.100[a]	-	22.120	-	-9.373
Fe[NO3]3	-80.900[a]	-160.300[a]	29.500[a]	-	23.723	-	-10.140
Co[IO3]2	-74.200[a]	-119.400[a]	30.000[a]	-	24.301	-	-10.427
Cu[IO3]2	-45.500[a]	-90.300[a]	32.800[a]	-	27.579	-	-12.163
Sr[IO3]2	-204.400[a]	-243.600[a]	56.000[a]	-	57.763	-	-36.680
BaCO3	-290.340[a]	-278.360[a]	-11.300[a]	-	-14.954	-	-3.744
FeI3	-38.100[a]	-51.200[a]	4.300[a]	-	-2.131	-	-3.064
ZrF2	0.000	-179.076[n]	75.277[n]	-	86.936	-	-75.005
AlF3	-338.000[a]	-363.000[a]	-6.000[a]	-	-10.871	-	-3.226
MnF3	-182.532	-169.395[n]	52.163[n]	-	52.399	-	-31.199

Ree composti acquosi

FORMULA	A1	A2*10+5	A3*10+2	A4*10+5	Oi	wj*10-5
NO2-	0.938	-14.852	-8.0744	4.986	194.758	-
CO2	0.715	-7.425	-4.768	3.021	217.213	-
HOOH	1.041	-18.808	-9.883	6.061	186.732	-
CH3OH	0.797	-9.983	-5.889	3.687	208.466	-
HC	0.771	-9.146	-5.520	3.468	211.216	-
Cd+2	-0.378	6.467	-0.657	0.579	259.159	4.252
[Hg2]+2	-0.212	6.761	0.008	0.183	267.430	0.425
Ni+2	-0.755	2.615	-3.884	2.496	224.915	1.506
S-2	1.908	-65.184	-32.149	19.290	334.740	0.707
MnO4-	1.259	-28.242	-14.286	8.677	179.793	-
Rb+	0.736	-8.079	-5.053	3.190	214.881	0.150
Tl+	0.746	-8.366	-5.178	3.265	213.880	0.150
Be+2	-0.657	4.044	-2.815	1.861	235.200	1.900
Co+2	-0.595	4.785	-2.229	1.513	241.282	1.476
Ga+3	-1.054	-3.614	-8.154	5.033	194.341	2.727
In+3	-0.991	-2.060	-7.123	4.421	200.182	2.500
Sc+3	-0.978	-1.763	-6.924	4.302	201.426	2.590
Ti+3	-0.806	1.756	-4.502	2.863	219.450	2.557
Tl+3	-0.848	0.981	-5.049	3.188	214.912	2.347
Y+3	-0.971	-1.606	-6.819	4.240	202.094	2.408
Th+4	0.597	-4.154	-3.369	2.190	229.741	3.402
=	-	-	-	-	-	-
U+4	-1.040	-3.252	-7.915	4.891	195.609	3.461
=	-	-	-	-	-	-
=	-	-	-	-	-	-
Zr+4	0.428	-0.177	-1.751	1.229	246.475	3.683
=	-	-	-	-	-	-
=	-	-	-	-	-	-
CO3=	-0.327	6.649	-0.404	0.428	262.254	3.440
[PO4]-3	1.908	-65.183	-32.148	19.290	334.729	-
Cr+2	1.444	-37.446	-18.664	11.278	191.201	1.476
Sn+2	-0.159	6.674	0.124	0.114	268.905	-
Co+3	-1.039	-3.218	-7.892	4.878	195.730	-
Mn+3	-1.375	-3.174	-7.749	4.792	196.781	2.677

Composti vari						

BaCl2	0.724	-7.703	-4.888	3.093	216.214	-
CdCl2	0.162	4.257	-0.184	0.297	264.988	-
CoCl2	-0.069	6.324	0.213	0.061	270.052	-
FeCl2	-0.201	6.749	0.037	0.165	267.798	-
MnCl2	0.157	4.321	-0.165	0.286	265.221	-
SnCl2	1.106	-21.450	-11.105	6.787	183.017	-
ZnCl2	-0.064	6.299	0.214	0.060	270.064	-
AlCl3	-0.732	2.966	-3.628	2.344	227.288	-
FeCl3	-0.714	3.251	-3.416	2.218	229.290	-
TiCl3	-0.192	6.738	0.058	0.153	268.059	-
Al[SO4]3	-0.671	3.850	-2.964	1.949	233.700	-
BaF2	-0.166	6.690	0.112	0.121	268.753	-
CdF2	-0.548	5.274	-1.821	1.270	245.703	-
MnF2	1.504	-40.660	-20.207	12.195	198.604	-
SrF2	1.727	-53.570	-26.462	15.911	253.531	-
Ag[NO3]2	1.513	-41.142	-20.439	12.333	199.997	-
Ba[NO3]2	2.309	-94.507	-46.681	27.925	677.544	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
Cd[NO3]2	1.502	-40.533	-20.146	12.158	198.244	-
=	-	-	-	-	-	-
Co[NO3]2	1.175	-24.418	-12.489	7.609	180.470	-
=	-	-	-	-	-	-
Cu[NO3]2	1.287	-29.582	-14.919	9.053	180.264	-
=	-	-	-	-	-	-
Sr[NO3]2	1.891	-64.064	-31.598	18.963	325.580	-
Zn[NO3]2	1.182	-24.725	-12.633	7.694	180.306	-
=	-	-	-	-	-	-
Al[NO3]3	0.687	-6.611	-4.415	2.811	220.200	-
Fe[NO3]2	0.730	-7.890	-4.970	3.141	215.547	-
Co[IO3]2	0.746	-8.366	-5.178	3.265	213.880	-
Cu[IO3]2	0.834	-11.209	-6.434	4.011	204.637	-
Sr[IO3]2	1.649	-48.866	-24.173	14.551	229.255	-
BaCO3	-0.313	6.684	-0.342	0.391	263.022	-
FeI3	0.032	5.622	0.149	0.099	269.230	-
ZrF2	2.437	-104.955	-51.903	31.028	848.212	-
AlF3	-0.203	6.752	0.032	0.168	267.731	-
MnF3	1.504	-40.660	-20.207	12.195	198.604	-

Ree composti acquosi

FORMULA	ΔG°	ΔH°	Sj	Op	V	C1	C2
ZrF3	-336.132	-335.000[n]	21.000[n]	-	14.293	-	-6.250
BaBr2	-183.720[a]	-186.600[a]	41.700[a]	-	38.522	-	-19.273
FeBr2	-68.550[a]	-79.400[a]	6.500[a]	-	-0.127	-	-3.208
NiBr2	-60.600[a]	-71.000[a]	8.600[a]	-	1.831	-	-3.415
PbBr2	-55.530[a]	-58.510[a]	41.900[a]	-	38.777	-	-19.463
SrBr2	-183.410[a]	-188.550[a]	31.600[a]	-	26.165	-	-11.392
ZnBr2	-84.840[a]	-94.880[a]	12.600[a]	-	5.683	-	-4.011
AlBr3	-191.000[a]	-214.000[a]	-17.800[a]	-	-19.579	-	-4.671
FeBr3	-75.700[a]	-98.800[a]	-16.400[a]	-	-18.619	-	-4.448
TlBr3	-23.200[a]	-40.200[a]	13.000[a]	-	6.077	-	-4.087
BaI2	-158.680[a]	-154.880[a]	55.500[a]	-	57.055	-	-35.929
CdI2	-43.200[a]	-44.520[a]	35.700[a]	-	31.058	-	-14.204
CoI2	-37.700[a]	-40.300[a]	26.000[a]	-	19.753	-	-8.319
FeI2	-43.510[a]	-47.700[a]	20.300[a]	-	13.548	-	-6.007
CrI2	-26.887[a]	-37.800[a]	40.400[a]	-	36.874	-	-18.073
HgI2	-24.300[a]	-25.200[a]	43.000[a]	-	40.187	-	-20.532
MnI2	-48.280[a]	-58.000[a]	36.000[a]	-	31.423	-	-14.430
NiI2	-35.600[a]	-39.300[a]	22.400[a]	-	15.796	-	-6.770
PbI2	-38.392[a]	-41.860[a]	41.869[a]	-	38.737	-	-19.433
SnI2	-30.257[a]	-34.700[a]	40.100[a]	-	36.496	-	-17.804
TiI2	0.000[a]	-64.500[a]	35.300[a]	-	30.573	-	-13.908
ZnI2	-59.800[a]	-63.160[a]	25.200[a]	-	18.862	-	-7.948
ZrI2	0.000[a]	-62.000[a]	35.900[a]	-	31.301	-	-14.354
SrI2	-128.096[a]	-134.000[a]	39.200[a]	-	35.368	-	-17.016
[Hg2]I2	-28.532[a]	-28.462[a]	57.670[a]	-	60.143	-	-39.268

TERRE-RARE							

La+3	-163.400[a]	-169.000[a]	-52.000[a]	-11.600	-36.953	5.979	-11.382
=	-174.5[b,d]	-176.2[b]	[-39][b]	-	-	-	-
=	-164[f]	-	-	-	-	-	-
Ce+3	-160.600[a,c]	-166.400[a,c]	-49.000[a]	-13.700	-35.897	2.645	-10.828
=	-171.5[b]	-	-48.996[c]	-	-	-	-
=	-170.40[c]	-	-	-	-	-	-
=	-161.5[f]	-	-	-	-	-	-
Pr+3	-162.300[a]	-168.400[a]	-50.000[a]	-13.000	-36.259	3.451	-11.016
=	-170.3[b]	-172.7[b]	[-41.1][b]	-	-	-	-
Nd+3	-160.500[a]	-166.400[a]	-49.400[a]	-13.420	-36.043	2.724	-10.904
=	-168.2[b]	-171.2[b]	[-41.6][b]	-	-	-	-
Sm+3	-159.300[a]	-165.300[a]	-50.600[a]	-12.580	-36.471	3.420	-11.127
=	-167[b]	-169.8[b]	[-42.3][b]	-	-	-	-
Eu+3	-137.200[a]	-144.600[a]	-53.000[a]	-10.900	-37.285	5.378	-11.559
=	-166.5[b]	-169.3[b]	[-42.3][b]	-10,900	-37,287	3,178	-9,3476
=	-132.30[f]	-	-	-	-	-	-
Gd+3	-158.000[a]	-164.000[a]	-49.200[a]	-13.560	-35.970	1.870	-10.866
=	-165.8[b]	-168.8[b]	-43[b]	-	-	-	-
Tb+3	-155.800[a]	-163.200[a]	-54.000[a]	-10.600	-37.607	5.778	-11.734
=	-165.4[b]	-168.4[b]	[-42.8][b]	-	-	-	-
Dy+3	-159.000[a]	-167.000[a]	-55.200[a]	-9.360	-37.980	6.748	-11.938
=	-162.8[b]	-166[b]	[-43.3][b]	-	-	-	-
Ho+3	-161.000[a]	-168.500[a]	-54.200[a]	-10.060	-37.670	5.756	-11.768
=	-160.4[b]	-163.7[b]	[-43.7][b]	-	-	-	-
Er+3	-159.900[a]	-168.600[a]	-58.400[a]	-7.120	-38.905	9.281	-12.454
=	-158.86[b]	-162.3[b]	[-44][b]	-	-	-	-
Tm+3	-158.200[a]	-166.800[a]	-58.000[a]	-7.400	-38.795	8.723	-12.392
=	-157[b]	-161.3[b]	-44.8[b]	-	-	-	-
Yb+3	-153.900[a]	-161.200[a]	-57.000[a]	-8.100	-38.513	7.734	-12.234
=	-156.8[b]	-160.6[b]	[-45.4][b]	-	-	-	-
Lu+3	-150.000[a]	-159.000[a]	-63.000[a]	-3.900	-40.055	12.888	-13.116
=	-156.0[b]	-160.1[b]	[-45.7][b]	-	-	-	-
Eu+2	-133.100[b]	-141.500[b]	-15.000[b]	-37.500	-17.639	-16.423	-4.238
=	-129.1[a]	-126[a]	-2[a]	-	-	-	-
Ce+4	-187,336[c]	-187,336[c]	-71.940[b]	2.358	-41.684	10.572	-14.093
=	-	-134.4[b]	-	-	-	-	-
La[OH]+2	-208,489[q]	-216,537[k]	-26.992[k]	-44.600	-25.398	-47.868	-6.351
Ce[OH]+2	-205,962[q]	-212,707[k]	-22.623[k]	-46.700	-22.737	-51.188	-5.511
Pr[OH]+2	-207,935[q]	-214,917[k]	-23.419[k]	-46.000	-23.237	-50.484	-5.660
Nd[OH]+2	-206,271[q]	-212,952[k]	-22.406[k]	-46.420	-22.600	-51.216	-5.471
Sm[OH]+2	-205,208[q]	-212,709[k]	-25.159[k]	-45.580	-24.305	-50.407	-5.991
Eu[OH]+2	-183,244[q]	-190,617[k]	-24.727[k]	-43.900	-24.042	-48.979	-5.908
Gd[OH]+2	-203,771[q]	-209,945[k]	-20.706[k]	-46.560	-21.510	-52.223	-5.165
Tb[OH]+2	-201,708[q]	-209,045[k]	-24.607[k]	-43.200	-23.970	-48.789	-5.885
Dy[OH]+2	-204,771[q]	-212,397[k]	-25.576[k]	-42.360	-24.557	-47.919	-6.072
Ho[OH]+2	-206,771[q]	-214,030[k]	-24.344[k]	-43.060	-23.809	-48.885	-5.835
Er[OH]+2	-205,808[q]	-214,178[k]	-28.074[k]	-40.120	-26.028	-45.624	-6.566
Tm[OH]+2	-204,381[q]	-212,490[k]	-27.197[k]	-40.400	-25.518	-46.240	-6.391
Yb[OH]+2	-200,081[q]	-207,819[k]	-25.954[k]	-41.100	-24.783	-47.221	-6.146

Ree composti acquosi

FORMULA	A1	A2*10+5	A3*10+2	A4*10+5	Oi	wj*10-5
ZrF3	0.475	-1.200	-2.156	1.469	242.067	-
BaBr2	1.130	-22.467	-11.578	7.068	181.948	-
FeBr2	0.086	5.118	0.045	0.161	267.890	-
NiBr2	0.139	4.538	-0.104	0.250	265.992	-
PbBr2	1.13	-22.761	-11.716	7.149	181.676	-
SrBr2	0.796	-9.952	-5.876	3.679	208.565	-
ZnBr2	0.243	3.141	-0.536	0.506	260.639	-
AlBr3	-0.438	6.150	-1.012	0.790	254.920	-
FeBr3	-0.412	6.301	-0.852	0.694	256.825	-
TlBr3	0.254	2.979	-0.590	0.539	259.977	-
BaI2	1.630	-47.746	-23.630	14.229	224.202	-
CdI2	0.928	-14.492	-7.911	4.888	195.631	-
CoI2	0.623	-4.827	-3.653	2.358	227.054	-
FeI2	0.455	-0.758	-1.980	1.364	243.966	-
CrI2	1.085	-20.597	-10.710	6.552	184.068	-
HgI2	1.175	-24.418	-12.489	7.609	180.470	-
MnI2	0.938	-14.852	-8.074	4.986	194.758	-
NiI2	0.516	-2.131	-2.531	1.692	238.103	-
PbI2	1.135	-22.716	-11.694	7.137	181.718	-
SnI2	1.075	-20.177	-10.516	6.436	184.638	-
TiI2	0.915	-14.018	-7.696	4.761	196.816	-
ZnI2	0.599	-4.189	-3.384	2.199	229.599	-
ZrI2	0.935	-14.732	-8.019	4.953	195.048	-
SrI2	1.044	-18.943	-9.945	6.098	186.510	-
[Hg2]I2	1.713	-52.717	-26.046	15.664	248.762	-

TERRE RARE						

La+3	-0.907	-0.204	-5.868	3.675	208.620	2.157
=	-	-	-	-	-	-
=	-	-	-	-	-	-
Ce+3	-0.879	0.378	-5.468	3.437	211.617	2.225
=	-	-	-	-	-	-
=	-	-	-	-	-	-
Pr+3	-0.888	0.181	-5.604	3.518	210.584	2.235
=	-	-	-	-	-	-
Nd+3	-0.883	0.299	-5.522	3.469	211.200	2.254
=	-	-	-	-	-	-
Sm+3	-0.894	0.064	-5.684	3.565	209.981	2.295
=	-	-	-	-	-	-
Eu+3	-0.916	-0.392	-5.997	3.751	207.687	2.316
=	-0.806	1.751	-4.396	2.800	220.514	2.316
=	-	-	-	-	-	-
Gd+3	-0.881	0.338	-5.495	3.453	211.407	2.326
=	-	-	-	-	-	-
Tb+3	-0.925	-0.577	-6.123	3.826	206.789	2.368
=	-	-	-	-	-	-
Dy+3	-0.935	-0.794	-6.271	3.914	205.755	2.379
=	-	-	-	-	-	-
Ho+3	-0.927	-0.614	-6.148	3.841	206.613	2.389
=	-	-	-	-	-	-
Er+3	-0.960	-1.347	-6.644	4.136	203.231	2.411
=	-	-	-	-	-	-
Tm+3	-0.957	-1.280	-6.599	4.109	203.528	2.433
=	-	-	-	-	-	-
Yb+3	-0.949	-1.110	-6.485	4.041	204.294	2.444
=	-	-	-	-	-	-
Lu+3	-0.991	-2.060	-7.123	4.421	200.182	2.455
=	-	-	-	-	-	-
Eu+2	-0.386	6.433	-0.699	0.604	258.653	1.158
=	-	-	-	-	-	-
Ce+4	-1.035	-3.124	-7.830	4.841	196.071	3.497
=	-	-	-	-	-	-
La[OH]+2	-0.595	4.786	-2.228	1.512	241.293	3.881
Ce[OH]+2	-0.523	5.505	-1.621	1.151	247.930	3.949
Pr[OH]+2	-0.537	5.382	-1.728	1.215	246.732	3.959
Nd[OH]+2	-0.520	5.538	-1.592	1.134	248.255	3.979
Sm[OH]+2	-0.566	5.101	-1.968	1.358	244.092	4.020
Eu[OH]+2	-0.559	5.172	-1.908	1.322	244.751	4.040
Gd[OH]+2	-0.490	5.782	-1.370	1.002	250.771	4.051
Tb[OH]+2	-0.557	5.192	-1.891	1.312	244.933	4.093
Dy[OH]+2	-0.573	5.031	-2.027	1.392	243.457	4.103
Ho[OH]+2	-0.552	5.235	-1.855	1.290	245.332	4.114
Er[OH]+2	-0.612	4.592	-2.384	1.605	239.640	4.136
Tm[OH]+2	-0.599	4.750	-2.257	1.529	240.980	4.157
Yb[OH]+2	-0.579	4.966	-2.080	1.424	242.880	4.168

Ree composti acquosi

FORMULA	ΔG_f	ΔH_f	Sj	Cp	V	C1	C2
Lu[OH] ₂ +2	-196,317[q]	-205,771[k]	-31,709[k]	-36.900	-28.056	-42.242	-7.308
Eu[OH] ₂ +	-189,982[]	-196,471[]	-21,761[]	-70,5	-22,190	-64,850	-5,235
La[OH] ₂ +2	-241,437[q]	-242,533[+]	-3,676[k]	-77.600	-8.992	-98,829	-3,082
Ce[OH] ₂ +2	-239,319[q]	-239,112[+]	0,692[k]	-79.700	-5,312	-101,584	-2,973
Pr[OH] ₂ +2	-241,428[q]	-241,459[+]	-0,103[k]	-79.000	-5,997	-100,977	-2,976
Nd[OH] ₂ +2	-239,901[q]	-239,630[+]	0,909[k]	-79.420	-5,125	-101,585	-2,974
Sm[OH] ₂ +2	-239,243[q]	-239,793[+]	-1,843[k]	-78.580	-7,472	-101,123	-3,009
Eu[OH] ₂ +2	-217,279[q]	-217,700[+]	-1,411[k]	-76.900	-7,108	-99,638	-2,998
Gd[OH] ₂ +2	-238,083[q]	-237,305[+]	2,609[k]	-79.560	-3,638	-102,396	-2,999
Tb[OH] ₂ +2	-236,156[q]	-236,541[+]	-1,291[k]	-76.200	-7,007	-99,433	-2,995
Dy[OH] ₂ +2	-239,356[q]	-240,030[+]	-2,260[k]	-75.360	-7,820	-98,689	-3,022
Ho[OH] ₂ +2	-241,492[q]	-241,799[+]	-1,028[k]	-76.060	-6,785	-99,495	-2,989
Er[OH] ₂ +2	-240,802[q]	-242,221[+]	-4,758[k]	-73.120	-9,874	-96,733	-3,142
Tm[OH] ₂ +2	-239,375[q]	-240,532[+]	-3,881[k]	-73.400	-9,160	-97,228	-3,092
Yb[OH] ₂ +2	-235,211[q]	-235,998[+]	-2,638[k]	-74.100	-8,135	-98,041	-3,036
Lu[OH] ₂ +2	-231,584[q]	-234,086[+]	-8,393[k]	-69.900	-12,749	-93,857	-3,429
La[OH] ₃	-260,605[q]	-258,387[+]	7,439[k]	-110.600	0,742	-148,033	-3,292
Ce[OH] ₃	-259,442[q]	-255,921[+]	11,808[k]	-112.700	4,908	-150,579	-3,871
Pr[OH] ₃	-261,824[q]	-258,541[+]	11,025[k]	-112.000	4,135	-150,024	-3,742
Nd[OH] ₃	-260,434[q]	-256,848[+]	12,025[k]	-112.420	5,120	-150,565	-3,909
Sm[OH] ₃	-260,731[q]	-257,966[+]	9,272[k]	-111.580	2,466	-150,259	-3,496
Eu[OH] ₃	-239,040[q]	-236,146[+]	9,705[k]	-109.900	2,879	-148,857	-3,353
Gd[OH] ₃	-260,389[q]	-256,297[+]	13,725[k]	-112.560	6,795	-151,235	-4,230
Tb[OH] ₃	-258,599[q]	-259,669[+]	9,824[k]	-109.200	2,993	-148,278	-3,569
Dy[OH] ₃	-262,344[q]	-259,704[+]	8,855[k]	-108.360	2,071	-147,842	-3,445
Ho[OH] ₃	-264,617[q]	-261,027[+]	10,087[k]	-109.060	3,244	-148,592	-3,605
Er[OH] ₃	-264,472[q]	-262,577[+]	6,357[k]	-106.120	-0,258	-145,971	-3,197
Tm[OH] ₃	-263,181[q]	-261,025[+]	7,234[k]	-106.400	0,552	-146,439	-3,273
Yb[OH] ₃	-259,018[q]	-254,490[+]	8,477[k]	-107.100	1,715	-147,209	-3,401
Lu[OH] ₃	-255,936[q]	-255,125[+]	2,722[k]	-102.900	-3,538	-143,198	-3,002
La[OH] ₄	-264,357[q]	-240,482[+]	12,997[k]	-143.600	6,074	-196,996	-4,086
Ce[OH] ₄	-264,831[q]	-259,653[+]	17,367[k]	-145.700	10,482	-199,189	-5,105
Pr[OH] ₄	-267,759[q]	-262,818[+]	16,571[k]	-145.000	9,665	-198,709	-4,891
Nd[OH] ₄	-266,505[q]	-261,262[+]	17,584[k]	-145.420	10,706	-199,154	-5,166
Sm[OH] ₄	-268,712[q]	-264,290[+]	14,830[k]	-144.830	7,899	-199,342	-4,468
Eu[OH] ₄	-247,567[q]	-243,016[+]	15,263[k]	-142.900	8,336	-197,554	-4,568
Gd[OH] ₄	-270,144[q]	-264,395[+]	19,283[k]	-145.560	12,476	-199,641	-5,674
Tb[OH] ₄	-268,490[q]	-263,904[+]	15,382[k]	-142.200	8,456	-197,333	-4,596
Dy[OH] ₄	-273,327[q]	-269,030[+]	14,413[k]	-141.360	7,481	-196,708	-4,376
Ho[OH] ₄	-275,736[q]	-271,072[+]	15,645[k]	-142.060	8,722	-197,360	-4,659
Er[OH] ₄	-276,683[q]	-273,130[+]	11,915[k]	-139.120	5,011	-194,996	-3,890
Tm[OH] ₄	-275,392[q]	-271,578[+]	12,792[k]	-139.400	5,872	-195,414	-4,047
Yb[OH] ₄	-271,092[q]	-266,907[+]	14,036[k]	-140.100	7,104	-196,102	-4,295
Lu[OH] ₄	-269,238[q]	-266,769[+]	8,281[k]	-135.900	1,530	-192,368	-3,379
LaCO ₃ +	-297,995[q]	-320,200[+]	-10,476[#]	-105.600	-14,338	-126,598	-3,648
CeCO ₃ +	-296,040[q]	-316,048[+]	-6,107[#]	-107.700	-10,956	-129,459	-3,234
PrCO ₃ +	-297,522[q]	-318,066[+]	-6,903[#]	-107.000	-11,586	-128,838	-3,296
NdCO ₃ +	-295,859[q]	-316,464[+]	-7,709[#]	-107.420	-12,219	-129,427	-3,365
SmCO ₃ +	-294,850[q]	-316,071[+]	-8,643[#]	-106.580	-12,943	-128,944	-3,453
EuCO ₃ +	-272,709[q]	-294,536[+]	-8,210[#]	-104.900	-12,608	-127,470	-3,412
GdCO ₃ +	-294,136[q]	-313,632[+]	-4,190[#]	-107.560	-9,412	-130,299	-3,109
TbCO ₃ +	-291,445[q]	-313,535[+]	-8,091[#]	-104.200	-12,516	-127,268	-3,400
DyCO ₃ +	-294,972[q]	-317,710[+]	-9,060[#]	-103.360	-13,263	-126,500	-3,495
HoCO ₃ +	-297,054[q]	-319,126[+]	-7,828[#]	-104.060	-12,311	-127,336	-3,376
ErCO ₃ +	-296,077[q]	-320,513[+]	-11,558[#]	-101.120	-15,146	-124,466	-3,775
TmCO ₃ +	-294,050[q]	-318,105[+]	-10,681[#]	-101.400	-14,492	-124,991	-3,671
YbCO ₃ +	-290,459[q]	-313,845[+]	-9,438[#]	-102.100	-13,552	-125,841	-3,534
LuCO ₃ +	-286,518[q]	-313,409[+]	-15,193[#]	-97.900	-17,775	-121,444	-4,266
LaCl ₂ +2	-195,871[q]	-210,538[+]	-10,792[#]	-41.800	-14,576	-44,085	-3,684
CeCl ₂ +2	-193,071[q]	-205,540[+]	-6,423[#]	-43.900	-11,207	-46,954	-3,258
PrCl ₂ +2	-194,771[q]	-207,776[+]	-7,219[#]	-43.200	-11,835	-46,331	-3,323
NdCl ₂ +2	-192,971[q]	-205,495[+]	-6,206[#]	-43.620	-11,035	-46,959	-3,241
SmCl ₂ +2	-191,771[q]	-205,474[+]	-8,959[#]	-42.780	-13,186	-46,435	-3,485
EuCl ₂ +2	-169,671[q]	-183,960[+]	-8,527[#]	-41.100	-12,853	-44,962	-3,442
GdCl ₂ +2	-190,471[q]	-202,429[+]	-4,506[#]	-43.760	-9,669	-47,796	-3,127
TbCl ₂ +2	-188,271[q]	-202,823[+]	-8,407[#]	-40.400	-12,760	-44,759	-3,430
DyCl ₂ +2	-191,471[q]	-206,679[+]	-9,407[#]	-39.560	-13,528	-43,989	-3,531
HoCl ₂ +2	-193,471[q]	-208,004[+]	-8,144[#]	-40.260	-12,557	-44,828	-3,405
ErCl ₂ +2	-192,371[q]	-209,269[+]	-11,874[#]	-37.320	-15,380	-41,951	-3,814
TmCl ₂ +2	-190,671[q]	-207,188[+]	-10,997[#]	-37.600	-14,729	-42,477	-3,708
YbCl ₂ +2	-186,235[q]	-202,082[+]	-9,754[#]	-38.900	-13,7927	-35,990	-3,133
LuCl ₂ +2	-182,062[q]	-201,414[+]	-15,509[#]	-34.100	-17,997	-43,243	-4,313
LaCl ₂ +	-225,764[q]	-227,812[+]	28,723[#]	-72.000	22,831	-83,584	-9,708
CeCl ₂ +	-224,983[q]	-223,531[+]	33,092[#]	-74.100	27,927	-83,490	-12,358
PrCl ₂ +	-224,664[q]	-223,923[+]	32,503[#]	-73.400	27,228	-83,333	-11,969
NdCl ₂ +	-222,864[q]	-221,402[+]	33,309[#]	-73.820	28,185	-83,320	-12,504
SmCl ₂ +	-221,664[q]	-222,202[+]	30,556[#]	-72.980	24,945	-84,810	-10,754

Ree composti acquosi

FORMULA	A1	A2*10+5	A3*10+2	A4*10+5	Oi	wj*10-5
Lu[OH] ₂ +	-0.667	3.907	-2.921	1.924	234.135	4.180
Eu[OH] ₂ +	-0.509	5.633	-1.392	1.015	250.579	2.883
La[OH] ₂ +	-0.152	6.656	0.136	0.107	269.060	5.606
Ce[OH] ₂ +	-0.053	6.234	0.215	0.060	270.072	5.674
Pr[OH] ₂ +	-0.071	6.336	0.213	0.061	270.045	5.684
Nd[OH] ₂ +	-0.048	6.205	0.214	0.060	270.066	5.704
Sm[OH] ₂ +	-0.111	6.519	0.189	0.075	269.735	5.744
Eu[OH] ₂ +	-0.101	6.478	0.197	0.070	269.844	5.765
Gd[OH] ₂ +	-0.008	5.941	0.196	0.071	269.827	5.775
Tb[OH] ₂ +	-0.099	6.467	0.199	0.069	269.870	5.817
Dy[OH] ₂ +	-0.121	6.555	0.179	0.081	269.612	5.828
Ho[OH] ₂ +	-0.093	6.440	0.203	0.067	269.922	5.839
Er[OH] ₂ +	-0.176	6.711	0.093	0.133	268.504	5.860
Tm[OH] ₂ +	-0.157	6.667	0.129	0.111	268.963	5.882
Yb[OH] ₂ +	-0.129	6.585	0.169	0.087	269.485	5.893
Lu[OH] ₂ +	-0.254	6.768	-0.114	0.256	265.867	5.904
La[OH] ₃	0.110	4.871	-0.015	0.197	267.118	7.331
Ce[OH] ₃	0.222	3.449	-0.434	0.446	261.881	7.398
Pr[OH] ₃	0.201	3.743	-0.340	0.390	263.039	7.408
Nd[OH] ₃	0.228	3.366	-0.461	0.462	261.549	7.428
Sm[OH] ₃	0.156	4.330	-0.163	0.285	265.253	7.469
Eu[OH] ₃	0.167	4.191	-0.204	0.309	264.634	7.489
Gd[OH] ₃	0.273	2.675	-0.694	0.600	258.717	7.500
Tb[OH] ₃	0.170	4.152	-0.215	0.316	264.598	7.514
Dy[OH] ₃	0.145	4.460	-0.126	0.263	265.719	7.553
Ho[OH] ₃	0.177	4.064	-0.241	0.332	264.271	7.563
Er[OH] ₃	0.083	5.154	0.053	0.156	267.997	7.585
Tm[OH] ₃	0.104	4.927	-0.001	0.189	267.296	7.607
Yb[OH] ₃	0.136	4.574	-0.094	0.244	266.120	7.618
Lu[OH] ₃	-0.005	5.921	0.194	0.073	269.798	7.629
La[OH] ₄ -	0.253	2.980	-0.589	0.538	259.982	9.055
Ce[OH] ₄ -	0.373	0.929	-1.327	0.977	251.266	9.123
Pr[OH] ₄ -	0.350	1.342	-1.172	0.885	253.052	9.133
Nd[OH] ₄ -	0.379	0.813	-1.371	1.003	250.764	9.153
Sm[OH] ₄ -	0.303	2.184	-0.866	0.703	256.654	9.193
Eu[OH] ₄ -	0.315	1.983	-0.938	0.746	255.798	9.214
Gd[OH] ₄ -	0.426	-0.143	-1.738	1.221	246.619	9.224
Tb[OH] ₄ -	0.318	1.926	-0.959	0.758	255.557	9.266
Dy[OH] ₄ -	0.292	2.373	-0.799	0.663	257.453	9.277
Ho[OH] ₄ -	0.325	1.801	-1.004	0.785	255.021	9.288
Er[OH] ₄ -	0.225	3.409	-0.447	0.454	261.720	9.309
Tm[OH] ₄ -	0.248	3.064	-0.561	0.522	260.324	9.331
Yb[OH] ₄ -	0.281	2.540	-0.741	0.628	258.155	9.342
Lu[OH] ₄ -	0.131	4.632	-0.078	0.235	266.320	9.353
LaCO ₃ +	-0.297	6.719	-0.272	0.350	263.886	5.598
CeCO ₃ +	-0.205	6.754	0.026	0.172	267.658	5.665
PrCO ₃ +	-0.222	6.767	-0.018	0.199	267.083	5.675
NdCO ₃ +	-0.239	6.771	-0.068	0.229	266.447	5.695
SmCO ₃ +	-0.259	6.765	-0.132	0.266	265.645	5.736
EuCO ₃ +	-0.250	6.769	-0.101	0.248	266.026	5.756
GdCO ₃ +	-0.164	6.684	0.117	0.118	268.810	5.767
TbCO ₃ +	-0.247	6.770	-0.093	0.244	266.127	5.809
DyCO ₃ +	-0.268	6.758	-0.162	0.284	265.266	5.820
HoCO ₃ +	-0.242	6.771	-0.076	0.233	266.348	5.830
ErCO ₃ +	-0.318	6.672	-0.364	0.405	262.742	5.852
TmCO ₃ +	-0.301	6.711	-0.289	0.360	263.675	5.874
YbCO ₃ +	-0.275	6.750	-0.190	0.301	264.912	5.885
LuCO ₃ +	-0.389	6.416	-0.720	0.616	258.406	5.896
LaCl ₂ +	-0.303	6.706	-0.298	0.365	263.560	3.613
CeCl ₂ +	-0.212	6.761	0.009	0.182	267.436	3.681
PrCl ₂ +	-0.229	6.770	-0.037	0.210	266.840	3.691
NdCl ₂ +	-0.207	6.756	0.021	0.175	267.589	3.710
SmCl ₂ +	-0.266	6.760	-0.154	0.280	265.359	3.751
EuCl ₂ +	-0.257	6.766	-0.123	0.261	265.749	3.772
GdCl ₂ +	-0.171	6.700	-0.104	0.126	268.643	3.782
TbCl ₂ +	-0.254	6.768	-0.115	0.257	265.855	3.824
DyCl ₂ +	-0.275	6.751	-0.188	0.300	264.942	3.835
HoCl ₂ +	-0.249	6.770	-0.097	0.246	266.082	3.845
ErCl ₂ +	-0.325	6.655	-0.393	0.421	262.393	3.867
TmCl ₂ +	-0.307	6.698	-0.316	0.376	263.345	3.889
YbCl ₂ +	-0.173	5.057	0.099	0.129	274.229	3.900
LuCl ₂ +	-0.395	6.387	-0.754	0.636	257.998	3.911
LaCl ₂ +	0.706	-7.171	-4.657	2.955	218.134	5.068
CeCl ₂ +	0.844	-11.524	-6.575	4.095	203.691	5.137
PrCl ₂ +	0.825	-10.893	-6.293	3.927	205.600	5.147
NdCl ₂ +	0.851	-11.761	-6.680	4.158	202.994	5.166
SmCl ₂ +	0.763	-8.906	-5.414	3.405	212.028	5.207

Ree composti acquosi

FORMULA	ΔG_f	ΔH_f	Sj	Qp	V	C1	C2
EuCl ₂ +	-201,310[q]	-202,305[+]	30.989[#]	-71.300	25.451	-83.048	-11.016
GdCl ₂ +	-220,364[q]	-217,829[+]	35.009[#]	-73.960	30.222	-82.667	-13.695
TbCl ₂ +	-218,164[q]	-219,386[+]	31.108[#]	-70.600	25.589	-82.764	-11.088
DyCl ₂ +	-221,364[q]	-223,531[+]	30.139[#]	-69.760	24.462	-82.634	-10.508
HoCl ₂ +	-223,364[q]	-224,489[+]	31.371[#]	-70.460	25.896	-82.651	-11.249
ErCl ₂ +	-222,264[q]	-226,865[+]	27.641[#]	-67.520	21.599	-82.048	-9.133
TmCl ₂ +	-220,564[q]	-224,523[+]	28.518[#]	-67.800	22.597	-82.093	-9.597
YbCl ₂ +	-216,264[q]	-219,184[+]	29.761[#]	-68.500	24.025	-82.211	-10.290
LuCl ₂ +	-212,364[q]	-220,504[+]	24.006[#]	-64.300	17.546	-80.736	-7.423
LaF ₂	-235,634[q]	-260,318[+]	-27.592[#]	-39.800	-25.748	-43.569	-6.470
CeF ₂	-233,380[q]	-255,867[+]	-23.223[#]	-41.900	-23.114	-46.903	-5.623
PrF ₂	-234,957[q]	-257,980[+]	-24.019[#]	-41.200	-23.608	-46.196	-5.773
NdF ₂	-233,266[q]	-255,808[+]	-23.006[#]	-41.620	-22.978	-46.931	-5.582
SmF ₂	-232,107[q]	-255,828[+]	-25.759[#]	-40.780	-24.667	-46.113	-6.108
EuF ₂	-210,102[q]	-233,410[+]	-25.327[#]	-39.100	-24.406	-44.687	-6.024
GdF ₂	-231,189[q]	-253,165[+]	-21.306[#]	-41.760	-21.898	-47.944	-5.272
TbF ₂	-229,016[q]	-253,586[+]	-25.207[#]	-38.400	-24.334	-44.497	-6.001
DyF ₂	-232,271[q]	-257,487[+]	-26.176[#]	-37.560	-24.916	-43.624	-6.189
HoF ₂	-234,353[q]	-258,904[+]	-24.944[#]	-38.260	-24.175	-44.594	-5.950
ErF ₂	-233,280[q]	-260,202[+]	-28.674[#]	-35.320	-26.372	-41.321	-6.687
TmF ₂	-231,607[q]	-258,142[+]	-27.797[#]	-35.600	-25.868	-41.939	-6.511
YbF ₂	-227,335[q]	-253,200[+]	-26.554[#]	-36.300	-25.140	-42.924	-6.264
LuF ₂	-223,475[q]	-252,846[+]	-32.309[#]	-32.100	-28.378	-37.930	-7.432
La[SO ₄]+	-346,317[q]	-358,683[+]	6.023[#]	-80.100	-0.565	-98.830	-3.171
Ce[SO ₄]+	-343,448[q]	-353,617[+]	10.392[#]	-82.200	3.537	-101.434	-3.648
Pr[SO ₄]+	-345,189[q]	-355,617[+]	9.803[#]	-81.500	2.973	-100.855	-3.566
Nd[SO ₄]+	-343,417[q]	-353,640[+]	10.609[#]	-81.920	3.746	-101.423	-3.680
Sm[SO ₄]+	-342,257[q]	-353,660[+]	7.856[#]	-81.080	1.132	-101.074	-3.334
Eu[SO ₄]+	-320,048[q]	-332,034[+]	8.299[#]	-79.400	1.548	-99.576	-3.381
Gd[SO ₄]+	-340,944[q]	-350,601[+]	12.309[#]	-82.060	5.397	-102.127	-3.959
Tb[SO ₄]+	-338,717[q]	-350,968[+]	8.408[#]	-78.700	1.650	-99.366	-3.393
Dy[SO ₄]+	-341,889[q]	-354,787[+]	7.439[#]	-77.860	0.7431	-98.653	-3.292
Ho[SO ₄]+	-343,848[q]	-356,081[+]	8.671[#]	-78.560	1.897	-99.419	-3.423
Er[SO ₄]+	-342,748[q]	-357,345[+]	4.941[#]	-75.620	-1.552	-96.759	-3.098
Tm[SO ₄]+	-341,048[q]	-355,265[+]	5.818[#]	-75.900	-0.753	-97.234	-3.156
Yb[SO ₄]+	-336,735[q]	-350,282[+]	7.061[#]	-76.600	0.392	-98.016	-3.257
Lu[SO ₄]+	-332,753[q]	-349,805[+]	1.306[#]	-72.400	-4.780	-93.971	-2.976
La[SO ₄] ₂	-526,519[q]	-529,434[+]	27.197[#]	-148.600	21.097	103.663	-8.906
Ce[SO ₄] ₂	-523,691[q]	-523,107[+]	31.567[#]	-150.700	26.126	-193.799	-11.371
Pr[SO ₄] ₂	-524,914[q]	-525,041[+]	30.771[#]	-150.000	25.196	-193.717	-10.883
Nd[SO ₄] ₂	-523,359[q]	-522,765[+]	31.784[#]	-150.420	26.381	-193.651	-11.508
Sm[SO ₄] ₂	-522,296[q]	-523,701[+]	29.030[#]	-149.580	23.183	-194.895	-9.877
Eu[SO ₄] ₂	-500,482[q]	-502,342[+]	29.463[#]	-147.900	23.681	-193.168	-10.119
Gd[SO ₄] ₂	-521,009[q]	-519,342[+]	33.483[#]	-150.560	28.391	-193.187	-12.621
Tb[SO ₄] ₂	-518,728[q]	-520,817[+]	29.582[#]	-147.200	23.818	-192.894	-10.187
Dy[SO ₄] ₂	-521,450[q]	-524,476[+]	28.613[#]	-146.360	22.705	-192.687	-9.648
Ho[SO ₄] ₂	-523,587[q]	-525,579[+]	29.845[#]	-147.060	24.121	-192.803	-10.337
Er[SO ₄] ₂	-522,759[q]	-528,049[+]	26.115[#]	-144.120	19.881	-191.929	-8.374
Tm[SO ₄] ₂	-521,114[q]	-525,941[+]	26.992[#]	-144.400	20.865	-192.031	-8.803
Yb[SO ₄] ₂	-516,896[q]	-520,683[+]	28.236[#]	-145.700	22.275	-192.835	-9.445
Lu[SO ₄] ₂	-513,132[q]	-522,140[+]	22.481[#]	-140.900	15.884	-190.420	-6.801
LaCl ₃	-275,504[a]	-288,900[a]	56.039[a]	-102.200	57.818	-3.731	-36.739
CeCl ₃	-254,700[a]	-286,200[a]	60.408[a]	-104.300	64.107	1564.337	-43.791
PrCl ₃	-256,400[a]	-288,300[a]	59.612[a]	-103.600	62.947	434.476	-42.440
=	-	-292.8[b]	-	-	-	-	-
NdCl ₃	-254.720[]	-291.300[b]	60.625[]	-104.020	64.424	3442.506	-44.165
SmCl ₃	-259.900[b]	-289.900[b]	57.872[]	-103.180	60.433	86.600	-39.590
EuCl ₃	-231.100[a]	-264.400[a]	58.305[]	-101.500	61.056	129.771	-40.287
GdCl ₃	-253.000[a]	-284.000[a]	62.325[]	-104.160	66.926	-633.968	-47.169
=	-	-288.9[b]	-	-	-	-	-
TbCl ₃	-249.920[]	-283.000[a]	58.424[]	-100.800	61.227	143.993	-40.479
DyCl ₃	-253.126[]	-286.100	57.455[]	-99.960	59.835	59.102	-38.928
HoCl ₃	-255.126[]	-283.800[b]	58.687[]	-100.660	61.606	180.514	-40.907
=	-	-288.4[a]	-	-	-	-	-
ErCl ₃	-254.026[]	-282.400[b]	54.957[]	-97.720	56.290	-29.101	-35.127
TmCl ₃	-252.326[]	-281.922	55.836[]	-98.000	57.531	-8.185	-36.433
YbCl ₃	-248.000[a]	-281.100[a]	57.076[a]	-98.700	59.294	38.340	-38.334
LuCl ₃	-244.000[a]	-279.000[a]	51.332[a]	-94.500	51.258	-72.476	-30.096
=	-	-280.2[b]	-	-	-	-	-
CeNO ₃ +	-188.697[]	-188.346[]	15.076[]	-32.900	8.148	-32.368	-4.525
CeBr ₂	-186.311[]	-195.084[]	-0.223[]	-44.900	-6.099	-47.343	-2.977
CeClO ₄ +	-165.100[]	-209.100[]	-37.000[]	-19.500	-30.773	-14.926	-8.410
Ce[OH] ₃	53.463[]	62.829[]	-25.690[]	-30.642	-24.625	-46.718	-6.094
Ce[OH] ₂ +	-32.162[]	-37.668[]	9.825[]	-63.642	2.993	-97.370	-3.569

Ree composti acquosi

FORMULA	A1	A2*10+5	A3*10+2	A4*10+5	Oi	wj*10-5
EuCl2+	0.777	-9.335	-5.603	3.518	210.585	5.228
GdCl2+	0.906	-13.678	-7.542	4.670	197.690	5.238
TbCl2+	0.780	-9.454	-5.656	3.549	210.192	5.280
DyCl2+	0.750	-8.500	-5.236	3.299	213.416	5.291
HoCl2+	0.789	-9.719	-5.773	3.618	209.322	5.301
ErCl2+	0.673	-6.207	-4.241	2.708	221.714	5.323
TmCl2+	0.700	-6.985	-4.577	2.908	218.814	5.345
YbCl2+	0.738	-8.138	-5.078	3.205	214.675	5.356
LuCl2+	0.563	-3.280	-3.004	1.973	233.307	5.367
LaF+2	-0.605	4.679	-2.314	1.563	240.377	3.944
CeF+2	-0.534	5.413	-1.702	1.199	247.029	4.012
PrF+2	-0.547	5.287	-1.810	1.264	245.825	4.022
NdF+2	-0.530	5.447	-1.672	1.182	247.355	4.041
SmF+2	-0.576	5.000	-2.052	1.408	243.177	4.082
EuF+2	-0.568	5.073	-1.992	1.371	243.837	4.103
GdF+2	-0.501	5.698	-1.447	1.048	249.889	4.113
TbF+2	-0.567	5.093	-1.975	1.362	244.020	4.155
DyF+2	-0.582	4.928	-2.111	1.443	242.541	4.166
HoF+2	-0.562	5.136	-1.038	1.340	244.419	4.176
ErF+2	-0.622	4.483	-2.472	1.657	238.725	4.198
TmF+2	-0.608	4.642	-2.344	1.581	240.064	4.220
YbF+2	-0.588	4.863	-2.165	1.475	241.964	4.231
LuF+2	-0.676	3.789	-3.011	1.977	233.239	4.242
La[SO4]+	0.074	5.236	0.072	0.145	268.236	5.342
Ce[SO4]+	0.185	3.960	-0.273	0.350	263.877	5.410
Pr[SO4]+	0.170	4.159	-0.213	0.315	264.624	5.420
Nd[SO4]+	0.191	3.885	-0.296	0.364	263.590	5.440
Sm[SO4]+	0.120	4.755	-0.045	0.215	266.735	5.481
Eu[SO4]+	0.131	4.627	-0.080	0.235	266.301	5.501
Gd[SO4]+	0.235	3.256	-0.497	0.484	261.106	5.512
Tb[SO4]+	0.134	4.595	-0.088	0.241	266.191	5.554
Dy[SO4]+	0.110	4.871	-0.015	0.197	267.117	5.564
Ho[SO4]+	0.141	4.516	-0.110	0.254	265.917	5.575
Er[SO4]+	0.048	5.486	0.124	0.114	268.907	5.597
Tm[SO4]+	0.069	5.285	0.083	0.138	268.375	5.619
Yb[SO4]+	0.100	4.973	0.009	0.182	267.443	5.630
Lu[SO4]+	-0.039	6.148	0.212	0.061	270.042	5.641
La[SO4]2-	0.659	-5.824	-4.077	2.611	223.173	8.528
Ce[SO4]2-	0.795	-9.918	-5.861	3.671	208.674	8.596
Pr[SO4]2-	0.770	-9.117	-5.508	3.461	211.312	8.606
Nd[SO4]2-	0.802	-10.141	-5.959	3.729	207.958	8.626
Sm[SO4]2-	0.715	-7.452	-4.779	3.028	217.113	8.666
Eu[SO4]2-	0.729	-7.856	-4.955	3.132	215.671	8.687
Gd[SO4]2-	0.856	-11.950	-6.765	4.208	202.442	8.697
Tb[SO4]2-	0.733	-7.968	-5.004	3.161	215.274	8.739
Dy[SO4]2-	0.703	-7.071	-4.614	2.930	218.500	8.750
Ho[SO4]2-	0.741	-8.217	-5.113	3.226	214.397	8.761
Er[SO4]2-	0.626	-4.920	-3.692	2.382	226.684	8.782
Tm[SO4]2-	0.653	-5.649	-4.002	2.566	223.843	8.804
Yb[SO4]2-	0.691	-6.732	-4.467	2.842	219.750	8.815
Lu[SO4]2-	0.518	-2.187	-2.554	1.706	237.867	8.826
LaCl3	1.651	-48.954	-24.216	14.577	229.664	6.525
CeCl3	1.820	-59.417	-29.319	17.609	290.606	6.593
PrCl3	1.789	-57.419	-28.341	17.028	277.070	6.603
=	-	-	-	-	-	-
NdCl3	1.829	-59.968	-29.589	17.769	294.501	6.622
SmCl3	1.721	-53.195	-26.279	15.802	251.413	6.663
EuCl3	1.738	-54.229	-26.783	16.102	257.327	6.684
GdCl3	1.897	-64.398	-31.762	19.061	328.281	6.694
=	-	-	-	-	-	-
TbCl3	1.743	-54.514	-26.922	16.185	258.998	6.736
DyCl3	1.700	-52.212	-25.800	15.518	246.016	6.747
HoCl3	1.753	-55.148	-27.231	16.368	262.781	6.757
=	-	-	-	-	-	-
ErCl3	1.609	-46.548	-23.050	13.884	219.101	6.779
TmCl3	1.643	-48.498	-23.995	14.445	227.564	6.801
YbCl3	1.690	-51.329	-25.370	15.262	241.350	6.812
LuCl3	1.473	-38.999	-19.409	11.721	194.186	6.823
=	-	-	-	-	-	-
CeNO3+	0.310	2.070	-0.907	0.727	256.169	3.354
CeBr+2	-0.074	6.350	0.212	0.062	270.034	3.610
CeClO4+2	-0.740	2.842	-3.718	2.397	226.443	3.226
Ce[OH]+3	-0.574	5.011	-2.043	1.402	243.282	5.221
Ce[OH]2+2	0.170	0.000	0.000	0.000	0.000	6.946

Ree composti cristallini

COMPOSTO	ΔG_f	ΔH_f	Sj	V	A	B*10-3	C*10-5
La	0[a]	0[a]	13.6[a]	22.47[c]	6.17[n]	1.60[n]	0[n]
=	0[b]	0[b]	13.7[b]	-	-	-	-
=	0[c]	0[c]	13.6[c]	-	-	-	-
Ce	0[c]	0[c]	16.6[c]	20.77[c]	5.65[n]	2.3[n]	-1.2[n]
=	0[a]	0[a]	17.2[a]	-	-	-	-
=	0[b]	0[b]	13.8[b]	-	-	-	-
Pr	0[c]	0[c]	17.7[c]	20.80[c]	4.405[n]	4.941[n]	-0.612[n]
=	0[a]	0[a]	17.5[a]	-	-	-	-
=	0[b]	0[b]	[13.7][b]	-	-	-	-
Nd	0[c]	0[c]	17[c]	20.57[c]	3.503[n]	6.434[n]	-1.071[n]
=	0[a]	0[a]	17.1[a]	-	-	-	-
=	0[b]	0[b]	[13.8][b]	-	-	-	-
Sm	0[c]	0[c]	16.6[c]	19.98[c]	6.00[n]	5.84[n]	0.61[n]
=	0[a]	0[a]	16.63[a]	-	-	-	-
=	0[b]	0[b]	[13.95][b]	-	-	-	-
Eu	0[c]	0[c]	19.3[c]	28.97[c]	10.381[#]	0.255[#]	-0.23[#]
=	0[a]	0[a]	18.59[a]	-	-	-	-
=	0[b]	0[b]	[14][b]	-	-	-	-
Gd	0[c]	0[c]	16.3[c]	19.89[c]	9.221[n]	-1.215[n]	0[n]
=	0[a]	0[a]	16.27[a]	-	-	-	-
=	0[b]	0[b]	[14][b]	-	-	-	-
Tb	0[a]	0[a]	17.5[a]	19.29[c]	7.127[n]	-0.744[n]	0[n]
=	0[c]	0[c]	17.5[c]	-	-	-	-
=	0[b]	0[b]	[14.5][b]	-	-	-	-
Dy	0[c]	0[c]	17.9[c]	19.01[c]	6.749[n]	-0.098[n]	0[n]
=	0[a]	0[a]	17.87[a]	-	-	-	-
=	0[b]	0[b]	[14.2][b]	-	-	-	-
Ho	0[c]	0[c]	17.9[c]	18.74[c]	6.853[n]	0.015[n]	0.327[n]
=	0[a]	0[a]	18.0[a]	-	-	-	-
=	0[b]	0[b]	[14.24][b]	-	-	-	-
Er	0[c]	0[c]	17.5[c]	18.574[@]	6.784[n]	-0.478[n]	0.045[n]
=	0[a]	0[a]	17.49[a]	-	-	-	-
=	0[b]	0[b]	[14.3][b]	-	-	-	-
Tm	0[c]	0[c]	17.7[c]	18.126[c]	8.759[n]	-7.401[n]	0.619[n]
=	0[a]	0[a]	17.69[a]	-	-	-	-
=	0[b]	0[b]	[14.4][b]	-	-	-	-
Yb	0[c]	0[c]	14.3[c]	24.83[c]	6.375[n]	1.251[n]	0[n]
=	0[a]	0[a]	14.31[a]	-	-	-	-
=	0[b]	0[b]	[14.45][b]	-	-	-	-
Lu	0[c]	0[c]	12.2[c]	17.77[c]	6.550[n]	-1.285[n]	0.062[n]
=	0[a]	0[a]	12.18[a]	-	-	-	-
=	0[b]	0[b]	[14.5][b]	-	-	-	-
EuO	-133.1[a]	-141.5[a]	15[a]	20.475[c]	19.263[#]	3.285[#]	2.85[#]
CeO2	-219[b]	-233[b]	14.89[b]	23.853[c]	15.0[n]	2.5[n]	0[n]
=	-244.9[a]	-258.8[a]	14.89[a]	-	-	-	-
PrO2	-220[b]	-232.9[n]	19.1[n]	22.043[*]	18.54[n]	5.98[n]	2.57[n]
=	-	-226.9[a]	-	-	-	-	-
=	-	-234[b]	[15.9][b]	-	-	-	-
TbO2	-218.2749[x]	-232.2[a]	19.9[n]	17.693[*]	15.49[n]	4.23[n]	1.815[n]
La2O3	-407.7[a]	-428.7[a]	30.43[a]	49.56[c]	28.86[n]	3.08[n]	3.28[n]
=	-426.9[b]	-458[b]	[29.1][b]	-	-	-	-
=	-428.6[o]	[-408][o]	[-72][o]	-	-	-	-
=	-	-428.59[h]	-	-	-	-	-
=	-	-428.7[c]	-	-	-	-	-
Ce2O3	-407.8[a]	-429.3[a]	36.2[a]	47.75[c]	25.77[n]	9.9[n]	2.2[n]
=	-408.26[f]	-	-	-	-	-	-
Pr2O3	-423.1[b]	-444.5[b]	[21.4][b]	46.53[c]	23.76[n]	12.5[n]	0[n]
=	-	-432.5[a]	-	-	-	-	-
=	-	-436.3[n]	37.9[n]	-	-	-	-
Nd2O3	-411.3[a]	-432.1[a]	37.9[a]	45.92[c]	27.67[n]	7.12[n]	2.84[n]
=	-420.6[b]	-442[b]	[29.3][b]	-	-	-	-
Sm2O3	-414.6[a]	-435.7[a]	36.1[a]	45.04[c]	30.75[n]	4.64[n]	4.30[n]
Eu2O3	-372.1[a]	-394.7[a]	35[a]	44.02[c]	29.60[n]	6.48[n]	2.08[n]
=	-366.70[6]	-	-	-	-	-	-
Gd2O3	[-412][o]	-434[o]	[-76][o]	43.4[c]	27.28[n]	3.54[n]	2.54[n]
=	-	-434[n,a]	36[n]	-	-	-	-
Tb2O3	-424.6[x]	-445.5[n]	37.5[n]	46.48[c]	25.77[n]	9.9[n]	2.2[n]
=	-	-445.8[a]	-	-	-	-	-
Dy2O3	-423.4[a]	-445[a]	35.8[a]	45.683[c]	30.70[n]	4.6[n]	4.0[n]
Ho2O3	-428.1[a]	-449.5[a]	37.8[a]	44.90[c]	30.08[n]	1.66[n]	2.75[n]
Er2O3	-432.3[a]	-453.6[a]	37.2[a]	44.171[c]	27.05[n]	7.0[n]	3.5[n]
Tm2O3	-428.9[a]	-451.4[a]	33.4[a]	43.42[c]	30.75[n]	4.65[n]	3.8[n]
Yb2O3	-412.7[a]	-433.7[a]	31.8[a]	42.76[c]	30.75[n]	4.65[n]	4.1[n]
=	[-410][o]	-433.6[o]	[-76][o]	-	-	-	-
Lu2O3	-427.6[a]	-448[a]	26.28[a]	42.22[c]	26.915[n]	5.5[n]	3.748[n]
La[OH3]	-313.2[b,m]	-345[a]	25[a]	56.217[*]	25.965[#^]	5.09[#^]	3.3[#^]
=	-307.4[f]	-337[a]	-	-	-	-	-

Ree composti cristallini

COMPOSTO	ΔG°	ΔH°	Sj	V	A	B*10-3	C*10-5
Ce[OH3]	-311.63[b,f]	-344.104[+]	28[#]	54.407[*]	24.165[#^]	8.79[#^]	-3.9[#^]
=	-303.20[e]	-	-	-	-	-	-
Pr[OH3]	-309.7[b]	-320.13719[x]	[22.8][b]	53.187[*]	26.362[#^]	1.8105[#^]	2.994[#^]
=	-307.1[a]	-	-	-	-	-	-
Nd[OH3]	-309.3[b]	-341.774[+]	28.4[#]	52.577[*]	35.502[#^]	-11.2[#^]	5.527[#^]
Sm[OH3]	-308.7[b]	-341.174[+]	28[#]	51.697[*]	29.195[#^]	7.3[#^]	4.7[#^]
Eu[OH3]	-308.6[b]	-341.074[+]	30.7[#]	50.677[*]	35.987[#^]	1.355[#^]	2.84[#^]
=	-281.3[f]	-	-	-	-	-	-
=	-285.5[a]	-	-	-	-	-	-
Gd[OH3]	-308.0[b]	-340.473[+]	27.7[#]	50.057[*]	22.924[#^]	1.73[#^]	2.56[#^]
Tb[OH3]	-305.7[b]	-338.174[+]	28.9[#]	53.137[*]	28.615[#^]	-0.623[#^]	4.037[#^]
Dy[OH3]	-305.4[b]	-337.874[+]	29.3[#]	52.340[*]	29.753[#^]	2.524[#^]	3.64[#^]
Ho[OH3]	-304.1[b]	-336.574[+]	29.3[#]	51.557[*]	27.721[#^]	3.95[#^]	3.724[#^]
Er[OH3]	-302.8[b]	-335.274[+]	28.9[#]	50.828[*]	27.583[#^]	1.864[#^]	3.14[#^]
Tm[OH3]	-302.4[b]	-334.874[+]	29.1[#]	50.077[*]	31.523[#^]	10.582[#^]	4.238[#^]
Yb[OH3]	-301.7[b]	-339.574[+]	25.7[#]	49.417[*]	26.975[#^]	7.292[#^]	2.85[#^]
Lu[OH3]	-301[b]	-333.474[+]	23.6[#]	48.877[*]	29.314[#^]	11.621[#^]	3.681[#^]
LaCl2	-184.658[y]	-196.401[+]	27.5[#]	54.821[*]	18.67[#]	0.24[#]	-0.61[#]
CeCl2	-184.32[y]	-196.063[+]	30.5[#]	53.011[*]	18.15[#]	0.46[#]	-1.81[#]
PrCl2	-183.982[y]	-195.725[+]	31.6[#]	51.791[*]	16.905[#]	3.101[#]	-1.222[#]
NdCl2	-183.644[y]	-163[a]	30.9[#]	51.181[*]	16.003[#]	4.594[#]	-1.681[#]
SmCl2	-182.95647[x]	-194.9[n]	30.5[n]	50.301[*]	18.5[n]	4.0[n]	0[n]
EuCl2	-182.63[y]	-197[a]	33.2[#]	49.281[*]	22.881[#]	-1.585[#]	-0.84[#]
GdCl2	-182.292[y]	-194.035[+]	30.2[#]	48.661[*]	21.721[#]	-3.055[#]	-0.61[#]
TbCl2	-181.954[y]	-193.697[+]	31.4[#]	51.741[*]	19.627[#]	-2.584[#]	-0.61[#]
DyCl2	-181.616[y]	-193.359[+]	31.8[#]	50.944[*]	19.249[#]	-1.934[#]	-0.61[#]
HoCl2	-181.278[y]	-193.021[+]	31.8[#]	50.161[*]	19.353[#]	-1.825[#]	-0.283[#]
ErCl2	-180.94[y]	-192.683[+]	31.4[#]	49.432[*]	19.284[#]	-2.318[#]	-0.565[#]
TmCl2	-180.602[y]	-191.743[+]	31.6[#]	48.681[*]	21.259[#]	-9.241[#]	0.009[#]
YbCl2	-180.25092[x]	-191.1[n,a]	31.2[n]	48.021[@]	18.6[n]	4.1[n]	0[n]
LuCl2	-179.926[y]	-191.569[+]	26.5[#]	47.481[*]	19.05[#]	-3.125[#]	-0.548[#]
LaH2	-35.522647[x]	-45.2[n]	12.35[n]	25.649[*]	9.38[n]	3.62[n]	0[n]
=	-	-48.3[n]	-	-	-	-	-
CeH2	-39[a]	-49[a]	13.3[a]	23.839[*]	8.40[n]	4.6[n]	0[n]
PrH2	-36.9[a]	-47.7[a]	13.6[a]	22.619[*]	8.48[n]	4.5[n]	0[n]
NdH2	-35.824734[x]	-46[a]	14.08[n]	22.009[*]	9.14[n]	3.85[n]	0[n]
SmH2	-	-	15.35[#]	21.129[*]	9.21[#]	7.86[#]	0.61[#]
EuH2	-	-	18.05[#]	20.109[*]	13.591[#]	2.275[#]	-0.23[#]
GdH2	-	-45.5[a]	15.05[#]	19.489[*]	12.431[#]	0.805[#]	0[#]
TbH2	-	-	16.25[#]	22.569[*]	10.337[#]	1.276[#]	0[#]
DyH2	-	-	16.65[#]	21.772[*]	9.959[#]	1.922[#]	0[#]
HoH2	-	-51.7[a]	16.65[#]	20.989[*]	10.063[#]	2.035[#]	0.327[#]
ErH2	-	-49[a]	16.25[#]	20.26[@]	9.994[#]	1.542[#]	0.045[#]
TmH2	-	-	16.45[#]	19.509[*]	11.969[#]	-5.381[#]	0.619[#]
YbH2	-	-	13.05[#]	18.849[*]	9.585[#]	3.271[#]	0[#]
LuH2	-	-	10.95[#]	18.309[*]	9.76[#]	3.305[#]	0.062[#]
LaOCl	-230.4992[x]	-243.9[n]	19.8[n]	49.339[*]	16.85[n]	2.93[n]	1.1[n]
CeOCl	-229.73[y]	-243.130[+]	22.8[#]	47.529[*]	16.33[#]	3.63[#]	0.1[#]
PrOCl	-228.467[y]	-241.867[+]	23.9[#]	46.309[*]	15.085[#]	6.271[#]	0.488[#]
NdOCl	-228.12031[x]	-241.7[n]	22.6[n]	45.699[*]	16.4[n]	4.57[n]	0.95[n]
SmOCl	-224.679[y]	-238.078[+]	22.8[#]	44.819[*]	16.68[#]	7.17[#]	1.71[#]
EuOCl	-223.415[y]	-236.815[+]	25.5[#]	43.799[*]	21.061[#]	1.585[#]	0.87[#]
GdOCl	-221.78865[x]	-235.1[n]	22.8[n]	43.179[*]	16.0[n]	3.92[n]	0.74[n]
TbOCl	-220.889[y]	-234.289[+]	23.7[#]	46.259[*]	17.807[#]	0.586[#]	1.1[#]
DyOCl	-219.626[y]	-233.0268[+]	24.1[#]	45.462[*]	17.429[#]	1.232[#]	1.1[#]
HoOCl	-218.363[y]	-231.763[+]	24.1[#]	44.679[*]	17.533[#]	1.345[#]	1.427[#]
ErOCl	-217.1[y]	-230.500[+]	23.7[#]	43.950[*]	17.464[#]	0.852[#]	1.145[#]
TmOCl	-215.837[y]	-229.237[+]	23.9[#]	43.199[*]	19.439[#]	-6.071[#]	1.719[#]
YbOCl	-214.574[y]	-227.974[+]	20.5[#]	42.539[*]	17.055[#]	2.581[#]	1.1[#]
LuOCl	-213.311[y]	-226.711[+]	18.4[#]	41.999[*]	17.23[#]	0.045[#]	1.162[#]
LaCl3	-245.9[b]	-263.6[b]	34.5[b,n]	63.569[@]	23.23[n]	5.13[n]	0[n]
=	-238[o]	-255.9[n,o]	59[o]	-	-	-	-
=	-	-256[a]	-	-	-	-	-
CeCl3	-242.4[b]	-260.3[b]	36[a]	61.759[*]	23.3[n]	3.25[n]	1.2[n]
=	-233.7[a]	-251.8[a]	[34.5][b]	-	-	-	-
PrCl3	-239.9[b]	-257.8[b]	34.5[b,n]	60.539[*]	20.6[n]	11.4[n]	0[n]
=	-	-252.6[a,n]	-	-	-	-	-
NdCl3	-236.4[b]	-254.3[b]	34.4[n]	60.619[@]	18.65[n]	14.6[n]	0[n]
=	-	-248.8[a,n]	[34.6][b]	-	-	-	-
SmCl3	-231.9[b]	-249.8[b]	34.8[b,n]	59.049[*]	19.66[n]	11.4[n]	-0.18[n]
=	-	-245.2[a,n]	-	-	-	-	-
EuCl3	-229.1[b]	-247.1[b]	30[n]	52.826[@]	21.63[n]	6.25[n]	0[n]
=	-	-220.4[n]	[34.8][b]	-	-	-	-
=	-	-223.7[a]	-	-	-	-	-
GdCl3	-227.6[b]	-245.5[b]	34.9[b,n]	58.320[@]	20.67[n]	8.20[n]	-0.34[n]
=	-222[o]	-240.1[n,o]	-61[o]	-	-	-	-
=	-	-241[a]	-	-	-	-	-

Ree composti cristallini

COMPOSTO	ΔG	ΔH	Sj	V	A	B*10-3	C*10-5
TbCl3	-123.7[b]	-241.6[b]	35.3[n]	60.489[*]	22.494[n]	6.155[n]	0.737[n]
=	-	-238.6[a,n]	[34.9][b]	-	-	-	-
DyCl3	-219.5[b]	-237.8[b]	[35][b]	73.256[@]	22.60[n]	4.30[n]	0.34[n]
=	-	-239[a]	-	-	-	-	-
HoCl3	[-215][b]	-232.8[b]	35.1[b,n]	58.909[*]	22.84[n]	3.10[n]	0.23[n]
=	-	-240.3[a,n]	-	-	-	-	-
ErCl3	-214[b]	-231.8[b]	35.1[b,n]	58.18[*]	22.84[n]	4.2[n]	0.25[n]
=	-	-238.7[a]	-	-	-	-	-
=	-	-229.1[n]	-	-	-	-	-
TmCl3	-111.7[b]	-229.5[b]	35.1[n]	57.429[*]	22.85[n]	2.8[n]	0.3[n]
=	-	-235[a]	[35.2][b]	-	-	-	-
=	-	-235.8[n]	-	-	-	-	-
YbCl3	-110.9[b]	-228.7[b]	35.3[b,n]	56.769[*]	22.63[n]	2.23[n]	0.45[n]
=	[-206][o]	-229[a]	[-62][o]	-	-	-	-
=	-	[-224][o]	-	-	-	-	-
=	-	-229.4[n]	-	-	-	-	-
LuCl3	[-110.1][b]	-227.9[b]	35.4	70.685[@]	20.641[#]	-3.316[#]	-0.257[#]
=	-	-226	-	-	-	-	-
LaCl3*6H2O	-528.869[y]	-627.770[+]	96.3[#]	155.781[y]	72.23[#]	-1.36[#]	0[#]
CeCl3*6H2O	-539.953[y]	-638.778[+]	99.3[#]	155.35[y]	71.71[#]	2.54[#]	0[#]
PrCl3*6H2O	-549.869[y]	-648.704[+]	100.4[#]	154.919[y]	70.465[#]	5.181[#]	-0.612[#]
NdCl3*6H2O	-558.1[a]	-687[a]	99.7[a]	154.60[@]	69.563[#]	6.674[#]	-1.071[#]
=	-591.8[b]	-692.3[b]	[93.0][b]	-	-	-	-
SmCl3*6H2O	-578.1[a]	-686[a]	99[a]	153.08[@]	72.06[#]	6.08[#]	0.61[#]
EuCl3*6H2O	-565.5[a]	-665.6[a]	97.3[a]	153.195[y]	76.441[#]	0.495[#]	-0.23[#]
GdCl3*6H2O	-586[a]	-685[a]	97.56[a]	153.341[@]	75.281[#]	-0.975[#]	0[#]
TbCl3*6H2O	-583[a]	-683.4[a]	96.4[a]	85.834[@]	73.187[#]	-0.504[#]	0[#]
DyCl3*6H2O	-586[a]	-686[a]	96[a]	151.902[y]	72.809[#]	0.142[#]	0[#]
HoCl3*6H2O	-588[a]	-687.9[a]	97.08[a]	151.471[y]	72.913[#]	0.255[#]	0.327[#]
ErCl3*6H2O	-586.6[a]	-687[a]	95.3[a]	146.249[@]	72.844[#]	0.718[#]	0.045[#]
TmCl3*6H2O	-584.789[y]	-685.085[+]	95.5[a]	150.609[y]	74.819[#]	-7.161[#]	0.619[#]
YbCl3*6H2O	-580.6[a]	-680.2[a]	94.6[a]	150.48[@]	72.435[#]	1.491[#]	0[#]
LuCl3*6H2O	-576.3[a]	-676.2[a]	89.9[a]	149.747[y]	72.61[#]	-1.045[#]	0.062[#]
LaS	-107.9[a]	-109[a]	17.5[a]	30.141[@]	11.11[n]	1.3[n]	0[n]
CeS	-107.46018[x]	-109.1[b]	18.7[b]	28.874[@]	12.558[n]	3.238[n]	1.408[n]
PrS	-106.0024[x]	-108[b]	18.6[b]	29.127[@]	12.42[n]	1.052[n]	0[n]
NdS	-106.2111[x]	-108[b]	18.6[b]	27.8955[@]	11.04[n]	2.0[n]	0[n]
SmS	-105.726[y]	-106.829[+]	20.05[#]	26.997[y]	10.94[#]	5.54[#]	0.61[#]
EuS	-105.71611[x]	-106.7[b]	23.6[b]	26.42[y]	11.65[n]	1.15[n]	0[n]
GdS	-105.018[y]	-106.121[+]	20.2[#]	25.918[@]	14.161[#]	-1.515[#]	0[#]
TbS	-104.664[y]	-105.767[+]	21.4[#]	25.266[y]	12.067[#]	0.444[#]	0[#]
DyS	-104.31[y]	-105.413[+]	21.8[#]	24.689[y]	11.689[#]	-0.398[#]	0[#]
HoS	-103.956[y]	-105.059[+]	21.8[#]	24.112[y]	11.793[#]	-0.285[#]	0.327[#]
ErS	-103.602[y]	-104.705[+]	21.4[#]	23.535[y]	11.724[#]	-0.778[#]	0.045[#]
TmS	-103.248[y]	-104.351[+]	21.6[#]	22.958[y]	13.699[#]	-7.701[#]	0.619[#]
YbS	-102.894[y]	-103.997[+]	18.2[#]	22.381[y]	11.315[#]	0.951[#]	0[#]
LuS	-102.54[y]	-103.643[+]	16.1[#]	21.804[y]	11.49[#]	-1.585[#]	0.062[#]
LaS2	-154.7[b]	-156.7[b]	18.8[b]	-	16.74[#^]	2.2[#^]	0[#^]
CeS2	-151.5[b]	-153.9[b]	[18.8][b]	-	17.302[#^]	-0.198[#^]	-1.408[#^]
=	-	-146.3[a]	-	-	-	-	-
PrS2	-148.3[y]	-151.281[+]	22.9[#]	-	13.665[#^]	5.789[#^]	-0.612[#^]
NdS2	-145.1[y]	-148.081[+]	22.2[#]	-	17.29[#^]	1.19[#^]	0[#^]
SmS2	-138.7[y]	-141.681[+]	21.8[#]	-	16.74[#^]	2.2[#^]	0[#^]
EuS2	-135.5[y]	-138.481[+]	24.5[#]	-	20.411[#^]	1.005[#^]	-0.23[#^]
GdS2	-132.3[y]	-135.281[+]	21.5[#]	-	16.74[#^]	2.2[#^]	0[#^]
TbS2	-129.1[y]	-132.081[+]	22.7[#]	-	16.74[#^]	2.2[#^]	0[#^]
DyS2	-125.9[y]	-128.881[+]	23.1[#]	-	16.74[#^]	2.2[#^]	0[#^]
HoS2	-122.7[y]	-125.681[+]	23.1[#]	-	16.74[#^]	2.2[#^]	0[#^]
ErS2	-119.5[y]	-122.481[+]	22.7[#]	-	16.74[#^]	2.2[#^]	0[#^]
TmS2	-116.3[y]	-119.281[+]	22.9[#]	-	16.74[#^]	2.2[#^]	0[#^]
YbS2	-113.1[y]	-116.081[+]	19.5[#]	-	16.74[#^]	2.2[#^]	0[#^]
LuS2	-109.9[y]	-112.815[+]	17.4[#]	-	16.74[#^]	2.2[#^]	0[#^]
La2S3	-301.2[b]	-306.8[b]	39.43[n]	75.096[@]	27.85[n]	3.5[n]	0[n]
=	-	-292[n]	[31.5][b]	-	-	-	-
=	-	-289[a]	-	-	-	-	-
Ce2S3	-293[b]	-298.7[b]	43.1[n]	72.583[@]	29.86[n]	3.04[n]	0[n]
=	-	-284[a]	[31.5][b]	-	-	-	-
Pr2S3	-284[y]	-288.373[+]	43.53[#]	71.182[@]	26.085[#]	6.841[#]	-0.162[#]
Nd2S3	-276.2[b]	-281[b]	44.28[n,a]	74.274[@]	28.33[n]	3.19[n]	0[n]
=	-280.2[a]	-284[a]	[31.6][b]	-	-	-	-
=	-	-276[n]	-	-	-	-	-
Sm2S3	-259.55[y]	-263.595[+]	42.43[#]	69.277[@]	27.68[#]	7.74[#]	0.61[#]
Eu2S3	-251.2[y]	-256.050[+]	45.13[#]	69.556[*]	32.061[#]	2.155[#]	-0.23[#]
Gd2S3	-242.85[y]	-246.806[+]	42.13[#]	108.076[@]	30.901[#]	0.685[#]	0[#]
Tb2S3	-243.5[y]	-247.814[+]	43.33[#]	65.2[@]	28.807[#]	1.156[#]	0[#]
Dy2S3	-226.15[y]	-230.583[+]	43.73[#]	64.302[@]	28.429[#]	1.998[#]	0[#]
Ho2S3	-217.8[y]	-222.233[+]	43.73[#]	70.30[@]	28.533[#]	1.915[#]	0.327[#]

Ree composti cristallini

COMPOSTO	ΔG_f	ΔH_f	Sj	V	A	B*10-3	C*10-5
Er2S3	-209.45[y]	-213.823[+]	43.33[#]	69.707[*]	28.464[#]	1.422[#]	0.045[#]
Tm2S3	-201.1[y]	-205.473[+]	43.53[#]	68.46[@]	30.439[#]	-5.501[#]	0.619[#]
Yb2S3	-192.75[y]	-196.110[+]	40.13[#]	62.821	28.055[#]	3.151[#]	0[#]
Lu2S3	-184.4[y]	-187.134[+]	38.03[#]	62.194[@]	28.23[#]	0.615[#]	0.062[#]
LaS4	-	-	58[#]	-	-	-	-
CeS4	-399.1741[x]	-395[n]	61[n]	96.771[@]	40.11[n]	9.48[n]	0[n]
PrS4	-374.90577[x]	-371[n]	61.2[n]	95.551[*]	41.70[n]	3.76[n]	0[n]
NdS4	-	-	61.4[#]	-	-	-	-
SmS4	-	-	61[#]	-	-	-	-
EuS4	-	-	63.7[#]	-	-	-	-
GdS4	-	-	60.7[#]	-	-	-	-
TbS4	-	-	61.9[#]	-	-	-	-
DyS4	-	-	62.3[#]	-	-	-	-
HoS4	-	-	62.3[#]	-	-	-	-
ErS4	-	-	61.9[#]	-	-	-	-
TmS4	-	-	62.1[#]	-	-	-	-
YbS4	-	-	58.7[#]	-	-	-	-
LuS4	-	-	56.6[#]	-	-	-	-
La2[SO4]3	-859,696[y]	-942[a]	65.7[#]	147.111[*]	53.52[#]	46.8[#]	1.2
Ce2[SO4]3	-861,142[y]	-945.020[a]	68.7[n]	145.301[@]	53[n]	47.5[n]	0[n]
=	-	-942[n]	-	-	-	-	-
Pr2[SO4]3	-862,588[y]	-946,675[+]	-	144.081[*]	51.755[#]	50.141[#]	0.588[#]
Nd2[SO4]3	-864,034[b,e]	-948[n]	68.8[n,b]	143.471[*]	51.0[n]	47.5[n]	0[n]
=	-	-948.1[b]	-	-	-	-	-
Sm2[SO4]3	-866,926[y]	-949[+]	68.7[#]	143.471[*]	53.35[#]	51.04[#]	1.81[#]
Eu2[SO4]3	-868,372[y]	-951,609[+]	71.4[#]	142.591[*]	57.731[#]	45.455[#]	0.97[#]
Gd2[SO4]3	-869,848[y]	-953,607[+]	68.4[#]	145.610[@]	56.571[#]	43.985[#]	1.2[#]
Tb2[SO4]3	-871,264[y]	-955,41[+]	69.6[#]	144.031[*]	54.477[#]	44.456[#]	1.2[#]
Dy2[SO4]3	-872,710[y]	-956,976[+]	70[#]	143.234[*]	54.099[#]	45.102[#]	1.2[#]
Ho2[SO4]3	-874,156[y]	-958,422[+]	70[#]	142.451[*]	54.203[#]	45.215[#]	1.527[#]
Er2[SO4]3	-875,602[y]	-959,748[+]	69.6[#]	141.722[*]	54.134[#]	44.722[#]	1.245[#]
Tm2[SO4]3	-877,048[y]	-961,254[+]	69.8[#]	140.971[*]	56.109[#]	37.799[#]	1.819[#]
Yb2[SO4]3	-878,494[y]	-961,686[+]	66.4[#]	167.218[@]	53.725[#]	46.451[#]	1.2[#]
Lu2[SO4]3	-879,940[y]	-962,506[+]	64.3[#]	139.771[*]	53.9[#]	43.915[#]	1.262[#]
===== [REE]2 [SO4]3*5H2O. =====							
La	-1161,563[y]	-1313,584[+]	112.7[#]	209.53[*]	75.55[#]	19.235[#]	4.108[#]
Ce	-1158,989[b]	-1308[b]	[115.7][b]	207.72[@]	75.03[#]	19.935[#]	2.908[#]
Pr	-1156,415[y]	-1309,658[+]	116.8[#]	206.5[*]	73.785[#]	22.576[#]	3.496[#]
Nd	-1156,841[+]	-1318.[b]	116.1[#]	205.89[*]	72.883[#]	24.069[#]	3.037[#]
Sm	-1148,693[y]	-1301,6[+]	115.7[#]	205.01[*]	75.38[#]	23.475[#]	4.718[#]
Eu	-1146,119[y]	-1299,839[+]	118.4[#]	203.99[*]	79.761[#]	17.89[#]	3.878[#]
Gd	-1143,545[y]	-1296,371[+]	115.4[#]	203.37[*]	78.601[#]	16.42[#]	4.108[#]
Tb	-1140,971[y]	-1294,155[+]	116.6[#]	206.45[*]	76.507[#]	16.891[#]	4.108[#]
Dy	-1138,397[y]	-1291,700[+]	117[#]	205.653[*]	76.129[#]	17.537[#]	4.108[#]
Ho	-1135,823[y]	-1291,265[+]	117[#]	204.87[*]	76.233[#]	17.65[#]	4.435[#]
Er	-1133,249[y]	-1286,433[+]	116.6[#]	204.141[*]	76.164[#]	17.157[#]	4.153[#]
Tm	-1130,675[y]	-1283,918[+]	116.8[#]	203.39[*]	78.139[#]	10.234[#]	4.727[#]
Yb	-1128,101[y]	-1280,331[+]	113.4[#]	202.73[*]	75.755[#]	18.886[#]	4.108[#]
Lu	-1255,527[y]	-1277,131[+]	111.3[#]	202.19[*]	75.93[#]	16.35[#]	4.17[#]
===== [REE]2 [SO4]3*8H2O= =====							
La	-1343,908[y]	-1534,966[+]	148.9[#]	258.335[y]	-	-	-
Ce	-1340.2[b]	-1532.153[+]	151.9[#]	256.715[y]	-	-	-
Pr	-1337[b]	-1536[b]	[153][b]	255.095[y]	-	-	-
Nd	-1334.5[b]	-1524.7[b]	158.36[y]	252.908[@]	-	-	-
Sm	-1332.6[b]	-1522[b]	[154.1][b]	250.174[@]	-	-	-
Eu	-331[b]	-153.4[b]	160.6[a]	148.7333[@]	-	-	-
=	-	-	[156][b]	-	-	-	-
Gd	-1329.8[b]	-1518.9[b]	155.8[b]	248.109[@]	-	-	-
Tb	-1328.2[b]	-1517.3[b]	[155.8][b]	245.375[y]	-	-	-
Dy	-1322[b]	-1513.535[x]	155.9[b]	243.755[y]	-	-	-
Ho	-1318[b]	-1509.476[x]	-156.1[b]	242.135[y]	-	-	-
Er	-1313.9[b]	-1505.805[+]	152.8[#]	240.515[y]	-	-	-
Tm	-1313.584[y]	-1505.865[+]	153[#]	238.895[y]	-	-	-
Yb	-1308.8[b]	-1497.803[x]	[-156.6][b]	236.880[@]	-	-	-
Lu	-1308.1[b]	-1496.668[x]	[-156.8][b]	235.655[y]	-	-	-
===== [REE]2 [SO4]3*9H2O= =====							
La	-	-1589[a]	-	258.114[@]	-	-	-
Ce	-1396.8[b]	-	-	258.057[@]	-	-	-
Pr	-	-	-	255.084[*]	-	-	-
Nd	-	-	-	254.474[*]	-	-	-
Sm	-	-	-	253.594[*]	-	-	-

Ree composti cristallini

COMPOSTO	ΔG_f°	ΔH_f°	Sj	V	A	B*10-3	C*10-5
Eu	-	-	-	252.574[*]	-	-	-
Gd	-	-	-	251.954[*]	-	-	-
Tb	-	-	-	255.034[*]	-	-	-
Dy	-	-	-	254.237[*]	-	-	-
Ho	-	-	-	253.454[*]	-	-	-
Er	-	-	-	252.725[*]	-	-	-
Tm	-	-	-	251.974[*]	-	-	-
Yb	-	-	-	251.314[*]	-	-	-
Lu	-	-	-	250.774[*]	-	-	-
La2[CO3]3	-750,940[a]	-675,535[a]	504.748[#]	116.008[?]	62.902[#]	21.158[#]	10.455[#]
Ce2[CO3]3	-753[y]	-673,540[+]	507.748[#]	114.758[?]	62.382[#]	21.858[#]	9.255[#]
Pr2[CO3]3	-750[y]	-675,817[+]	508.848[#]	113.538[?]	61.137[#]	24.499[#]	9.843[#]
Nd2[CO3]3	-744.5[a]	-669,608[+]	508.148[#]	112.928[?]	60.235[#]	25.992[#]	9.384[#]
Sm2[CO3]3	-741[a]	-667,120[+]	507.748[#]	112.048[?]	62.732[#]	25.398[#]	11.065[#]
Eu2[CO3]3	-739[y]	-665,294[+]	510.448[#]	111.028[?]	67.113[#]	19.813[#]	10.225[#]
Gd2[CO3]3	-737[y]	-662,400[+]	507.448[#]	110.408[?]	65.953[#]	18.343[#]	10.455[#]
Tb2[CO3]3	-795.7[a]	-661,757[+]	508.648[#]	113.488[?]	63.859[#]	18.814[#]	10.455[#]
Dy2[CO3]3	-734[y]	-659,877[+]	509.048[#]	112.691[?]	63.481[#]	19.46[#]	10.455[#]
Ho2[CO3]3	-732[y]	-657,877[+]	509.048[#]	111.908[?]	63.585[#]	19.573[#]	10.782[#]
Er2[CO3]3	-731[y]	-656,757[+]	508.648[#]	111.179[?]	63.516[#]	19.08[#]	10.5[#]
Tm2[CO3]3	-729[y]	-654,847[+]	508.748[#]	110.428[?]	65.491[#]	12.157[#]	11.074[#]
Yb2[CO3]3	-729,34[y]	-654,151[+]	505.448[#]	109.768[?]	63.107[#]	20.809[#]	10.455[#]
Lu2[CO3]3	-726[y]	-650,177[+]	503.348[#]	109.228[?]	63.282[#]	18.273[#]	10.517[#]
LaF3	-408.3614[x]	-426[n]	27.1[n]	33.81[*]	18.578[n]	4.769[n]	0[n]
CeF3	-406.6011[x]	-425[n]	27.55[n]	32[@]	19.2[n]	4.0[n]	0[n]
=	-	-	27.5[a]	-	-	-	-
PrF3	-404.56[y]	-422.198[+]	31.2[#]	30.78[*]	15.911[#]	8.11[#]	-0.612[#]
NdF3	-380.4968[x]	-399[n]	27.6[n]	30.17[*]	17.92[n]	8.75[n]	-4.85[n]
=	-	-326[a]	-	-	-	-	-
SmF3	-398.698[y]	-425[a]	30.1[#]	29.29[*]	18.408[#]	9.009[#]	0.61[#]
EuF3	-396.744[y]	-409[a]	32.8[#]	28.27[*]	22.789[#]	3.424[#]	-0.23[#]
GdF3	-394.79[y]	-412.428[+]	29.8[#]	27.65[*]	21.629[#]	1.954[#]	0[#]
TbF3	-392.836[y]	-410.474[+]	31[#]	30.73[*]	19.535[#]	2.425[#]	0[#]
DyF3	-390.882[y]	-408.520[+]	31.4[#]	29.933[*]	19.157[#]	3.267[#]	0[#]
HoF3	-388.9005[x]	-408[a]	26.5[n]	29.15[*]	25.54[n]	0.115[n]	5.04[n]
ErF3	-386.974[y]	-404.612[+]	31[#]	28.421[*]	19.192[#]	2.691[#]	0.045[#]
TmF3	-385.02[y]	-402.658[+]	31.2[#]	27.67[*]	21.167[#]	-4.232[#]	0.619[#]
YbF3	-383.066[y]	-400.704[+]	27.8[#]	27.01[*]	18.783[#]	4.42[#]	0[#]
LuF3	-381.112[y]	-398.720[+]	25.8[#]	26.47[*]	18.958[#]	1.884[#]	0.062[#]
LaPO4	-439.10[f]	-436[g]	10.397451[+]	46.846[*]	13.5[#]	31.94[#]	0[#]
=	-	-471[m]	-	-	-	-	-
CePO4	-434.5[d]	-465.5[f]	103.974[+]	45.036[@]	12.98[#]	32.64[#]	-1.2[#]
PrPO4	-444.66[y]	-470[m]	84.990[+]	43.816[*]	11.735[#]	35.281[#]	-0.612[#]
NdPO4	-443.19[y]	-473.7[g]	102.331[+]	43.206[*]	10.833[#]	36.774[#]	-1.071[#]
SmPO4	-441.60[y]	-472.9[g]	104.980[+]	42.326[*]	13.33[#]	36.18[#]	0.61[#]
EuPO4	-440.82[y]	-452.00[m]	37.497[+]	41.306[*]	17.711[#]	30.595[#]	-0.23[#]
GdPO4	-440.21[y]	-465.51[m]	84.856[+]	40.686[*]	16.551[#]	29.125[#]	0[#]
TbPO4	-437.177[y]	-470[m]	110.088[+]	40.428[@]	14.457[#]	29.596[#]	0[#]
DyPO4	-436.98[y]	-462.21[m]	84.628[+]	43.602[@]	14.079[#]	30.242[#]	0[#]
HoPO4	-435.405[y]	-469[m]	112.678[+]	43.122[@]	14.183[#]	30.355[#]	0.327[#]
ErPO4	-433.30[y]	-452[m]	62.720[+]	42.36[@]	14.114[#]	29.862[#]	0.045[#]
TmPO4	-432.983[y]	-467[y]	114.093[+]	42.02[@]	16.089[#]	22.939[#]	0.619[#]
YbPO4	-431.5[y]	-459[m]	92.235[+]	41.935[@]	13.705[#]	31.591[#]	0[#]
LuPO4	-430.62[y]	-455.8[m]	84.454[+]	41.212[@]	13.88[#]	29.055[#]	0.062[#]
LaN	-63.78238[x]	-71.5[n]	10.6[n]	21.35[y]	11.1[n]	1.65[n]	1.73[n]
=	-	-72.5[a]	-	-	-	-	-
CeN	-69.38793[x]	-78[n]	10.6[n]	20.934[y]	11.1[n]	1.65[n]	1.73[n]
PrN	-75.02[y]	-82.856[+]	14.3[#]	20.553[y]	9.335[#]	4.991[#]	1.118[#]
NdN	-80.626[y]	-88.343[+]	14[#]	20.172[y]	8.433[#]	6.484[#]	0.659[#]
SmN	-91.838[y]	-99.555[+]	13.6[#]	19.343[@]	10.93[#]	5.89[#]	2.34[#]
EuN	-97.444[y]	-105.161[+]	16.3[#]	19.034[@]	15.311[#]	0.305[#]	1.5[#]
GdN	-103.05[y]	-110.767[+]	13.3[#]	18.806[@]	14.151[#]	-1.165[#]	1.73[#]
TbN	-118.656[y]	-116.373[+]	14.5[#]	18.267[y]	12.057[#]	-0.694[#]	1.73[#]
DyN	-114.262[y]	-121.979[+]	14.9[#]	17.886[y]	11.679[#]	-0.048[#]	1.73[#]
HoN	-119.868[y]	-127.585[+]	14.9[#]	17.463[@]	11.783[#]	0.065[#]	2.057[#]
ErN	-125.474[y]	-133.191[+]	14.5[#]	17.124[y]	11.714[#]	0.428[#]	1.775[#]
TmN	-131.08[y]	-138.797[+]	14.7[#]	16.743[y]	13.689[#]	-7.351[#]	2.349[#]
YbN	-136.686[y]	-144.403[+]	11.3[#]	16.362[y]	11.305[#]	1.301[#]	1.73[#]
LuN	-142.292[y]	-150.009[+]	9.2[#]	15.981[y]	11.48[#]	-1.235[#]	1.792[#]
La[NO3]3	-	-299.8[a]	-	-	70.52[#^]	1.39[#^]	15.03[#^]
Ce[NO3]3	-	-293[a]	-	-	65.41[#^]	16.25[#^]	21.39[#^]
Pr[NO3]3	-	-	-	-	64.045[#^]	12.945[#^]	8.25[#^]
Nd[NO3]3	-	-	-	-	80.285[#^]	-10.66[#^]	19.065[#^]
Sm[NO3]3	-	-	-	-	77.04[#^]	29.79[#^]	15.04[#^]
Eu[NO3]3	-	-	-	-	51.685[#^]	18.555[#^]	12.58[#^]
Gd[NO3]3	-	-	-	-	50.525[#^]	16.845[#^]	12.81[#^]
Tb[NO3]3	-	-	-	-	56.465[#^]	33.57[#^]	11.79[#^]

Ree composti cristallini

COMPOSTO	ΔG_f	ΔH_f	Sj	V	A	B*10-3	C*10-5
Dy[NO3]3	-	-	-	-	73.145[#^]	14.44[#^]	17.19[#^]
Ho[NO3]3	-	-	-	-	70.765[#^]	5.055[#^]	11.805[#^]
Er[NO3]3	-	-	-	-	62.02[#^]	26.108[#^]	15.465[#^]
Tm[NO3]3	-	-	-	-	63.245[#^]	51.105[#^]	13.495[#^]
Yb[NO3]3	-	-	-	-	63.66[#^]	7.845[#^]	17.49[#^]
Lu[NO3]3	-	-	-	-	62.785[#^]	23.075[#^]	16.124[#^]
===== [REE] [NO3]3*3H2O =====							
La	-	-520[a]	-	-	-	-	-
Ce	-	-516[a]	-	-	-	-	-
Pr	-	-	-	-	-	-	-
Nd	-	-515[a]	-	-	-	-	-
Sm	-	-	-	-	-	-	-
Eu	-	-	-	-	-	-	-
Gd	-	-	-	-	-	-	-
Tb	-	-	-	-	-	-	-
Dy	-	-	-	-	-	-	-
Ho	-	-	-	-	-	-	-
Er	-	-	-	-	-	-	-
Tm	-	-	-	-	-	-	-
Yb	-	-	-	-	-	-	-
Lu	-	-	-	-	-	-	-
===== [REE] [NO3]3*4H2O =====							
La	-	-592.3[a]	-	-	-	-	-
Ce	-	-588.9[a]	-	-	-	-	-
Pr	-	-	-	-	-	-	-
Nd	-	-588.6[a]	-	-	-	-	-
Sm	-	-	-	-	-	-	-
Eu	-	-	-	-	-	-	-
Gd	-	-	-	-	-	-	-
Tb	-	-	-	-	-	-	-
Dy	-	-	-	-	-	-	-
Ho	-	-	-	-	-	-	-
Er	-	-	-	-	-	-	-
Tm	-	-	-	-	-	-	-
Yb	-	-	-	-	-	-	-
Lu	-	-	-	-	-	-	-
===== [REE] [NO3]3*6H2O =====							
La	-	-732.23[b]	-	191.661[*]	-	-	-
Ce	-	-729.14[b]	-	181.851[*]	-	-	-
Pr	-	-731.05[a]	-	188.631[*]	-	-	-
Nd	-	-728.39[a]	-	189.021[*]	-	-	-
Sm	-	-	-	187.141[@]	-	-	-
Eu	-	-	-	186.121[*]	-	-	-
Gd	-	-	-	193.550[@]	-	-	-
Tb	-	-	-	188.581[*]	-	-	-
Dy	-	-	-	187.784[*]	-	-	-
Ho	-	-	-	187.001[*]	-	-	-
Er	-	-	-	186.272[*]	-	-	-
Tm	-	-	-	185.521[*]	-	-	-
Yb	-	-	-	184.861[*]	-	-	-
Lu	-	-	-	184.321[*]	-	-	-
LaI3	-153.0645[x]	-157[n]	51.3[n]	92.294[@]	23.222[n]	4.735[n]	0.653[n]
=	[-159][o]	-160[o]	[-4][o]	-	-	-	-
=	-	-159.4[a]	-	-	-	-	-
CeI3	-153.2321[x]	-155.3[a,n]	51.3[n]	90.484[*]	19.15[n]	14.52[n]	-0.9[n]
PrI3	154.0042[x]	-156.4[a,n]	51.3[n]	89.264[*]	21.3[n]	9.7[n]	0[n]
NdI3	-149.061[x]	-150.2[n]	51.4[n]	88.654[*]	22.715[n]	8.56[n]	0.148[n]
=	-	-152.8[a]	-	-	-	-	-
SmI3	-144.889[y]	-148.2[a]	47.13035[x]	87.754[*]	23.052[#]	8.975[#]	1.263[#]
EuI3	-142.803[y]	-143.976[+]	54.3[#]	86.754[*]	17.433[#]	3.39[#]	0.423[#]
GdI3	[-140][o]	-142[a,o]	51.8[n]	86.134[*]	24.29[n]	1.80[n]	1.00[n]
=	-	-	[-6][o]	-	-	-	-
TbI3	-138.631[y]	-139.804[+]	55.2[#]	89.214[*]	24.179[#]	2.391[#]	0.653[#]
DyI3	-136.545[y]	-145[a]	55.6[#]	88.417[*]	23.801[#]	3.037[#]	0.653[#]
HoI3	-134.459[y]	-149[a]	55.6[#]	87.634[*]	23.905[#]	3.15[#]	0.98[#]
ErI3	-132.373[y]	-146.5[a]	55.2[#]	86.905[*]	23.836[#]	2.657[#]	0.698[#]
TmI3	-130.287[y]	-143.8[a]	55.4[#]	86.154[*]	25.811[#]	-4.266[#]	01.272[#]
YbI3	[-128][o]	-130[o]	52[#]	85.494[*]	23.427[#]	4.386[#]	0.653[#]
LuI3	-126.115[y]	-131[a]	49.9[#]	84.954[*]	23.602[#]	1.85[#]	0.715[#]
La[IO3]3	-	-334[a]	-	-	72.782[#^]	0.375[#^]	10.493[#^]
Ce[IO3]3	-	-	-	-	62.56[#^]	30.42[#^]	12.9[#^]

Ree composti cristallini

COMPOSTO	ΔG_f	ΔH_f	Sj	V	A	B*10-3	C*10-5
Pr[IO3]3	-	-333.8[a]	-	-	66.15[#^]	17.554[#^]	3.672[#^]
Nd[IO3]3	-	-	-	-	83.707[#^]	25.804[#^]	15.094[#^]
Sm[IO3]3	-	-330[a]	-	-	79.302[#^]	-12.145[#^]	10.503[#^]
Eu[IO3]3	-	-308.4[a]	-	-	43.947[#^]	21.3[#^]	8.043[#^]
Gd[IO3]3	-	-	-	-	50.804[#^]	19.71[#^]	8.62[#^]
Tb[IO3]3	-	-326[a]	-	-	58.727[#^]	36.555[#^]	7.253[#^]
Dy[IO3]3	-	-329[a]	-	-	75.407[#^]	17.425[#^]	12.653[#^]
Ho[IO3]3	-	-	-	-	73.027[#^]	8.04[#^]	7.268[#^]
Er[IO3]3	-	-	-	-	64.282[#^]	26.525[#^]	10.928[#^]
Tm[IO3]3	-	-328[a]	-	-	65.507[#^]	54.09[#^]	8.958[#^]
Yb[IO3]3	-	-	-	-	77.427[#^]	10.83[#^]	12.953[#^]
Lu[IO3]3	-	-320[a]	-	-	65.047[#^]	26.06[#^]	11.587[#^]
===== [REE] [BRO3]3*9H2O =====							
La	-	-	-	-	-	-	-
Ce	-	-	-	-	-	-	-
Pr	-	-	-	-	-	-	-
Nd	-	-	-	-	-	-	-
Sm	-	-	-	-	-	-	-
Eu	-	-823.4[a]	-	-	-	-	-
Gd	-	-842.9[a]	-	-	-	-	-
Tb	-	-	-	-	-	-	-
Dy	-	-	-	-	-	-	-
Ho	-	-	-	-	-	-	-
Er	-	-844.9[a]	-	-	-	-	-
Tm	-	-	-	-	-	-	-
Yb	-	-	-	-	-	-	-
Lu	-	-833.8[a]	-	-	-	-	-
LaSe	-80.64999[x]	-86[n]	19.4[n]	33.24[@]	11.34[n]	1.40[n]	0[n]
CeSe	-80.202[y]	-81.497[+]	22.4[#]	31.43[*]	10.82[#]	2.1[#]	-1.2[#]
PrSe	-79.745[y]	-81.040[+]	23.5[#]	30.21[*]	9.575[#]	4.741[#]	-0.612[#]
NdSe	-79.27850[x]	-86[n]	21.6[n]	29.6[*]	11.35[n]	1.50[n]	0[n]
SmSe	-78.374[y]	-79.669[+]	22.4[#]	28.72[*]	11.17[#]	5.64[#]	0.61[#]
EuSe	-77.917[y]	-79.212[+]	25.1[#]	27.7[*]	15.551[#]	0.055[#]	-0.23[#]
GdSe	-77.46[y]	-78.755[+]	22.1[#]	29.086[@]	14.391[#]	-1.415[#]	0[#]
TbSe	-77.003[y]	-78.298[+]	23.3[#]	30.16[*]	12.297[#]	-0.944[#]	0[#]
DySe	-76.546[y]	-77.841[+]	23.7[#]	29.363[*]	11.919[#]	-0.298[#]	0[#]
HoSe	-76.089[y]	-77.384[+]	23.7[#]	28.58[*]	12.023[#]	-0.185[#]	0.327[#]
ErSe	-75.632[y]	-76.927[+]	23.3[#]	27.327[@]	11.954[#]	-0.678[#]	0.045[#]
TmSe	-75.175[y]	-76.470[+]	23.5[#]	27.1[*]	13.929[#]	-7.601[#]	0.619[#]
YbSe	-74.718[y]	-76.013[+]	20.1[#]	31.425[@]	11.545[#]	1.051[#]	0[#]
LuSe	-74.261[y]	-75.556[+]	18[#]	25.9[*]	11.72[#]	-1.485[#]	0.062[#]
La2Se3	-220.2266[x]	-233[n]	48.33[n]	83.839[@]	28.85[n]	3.9[n]	0[n]
Ce2Se3	-278.821[y]	-284.943[n]	43.1[n]	81.55[@]	28.86[n]	3.04[n]	0[n]
Pr2Se3	-219.382[y]	-223.377[+]	52.43[#]	79.588[@]	27.085[#]	7.241[#]	-0.612[#]
Nd2Se3	-218.9916[x]	-225[n]	44.28[n]	78.493[@]	28.33[n]	3.19[n]	0[n]
Sm2Se3	-218.146[y]	-221.813[+]	51.33[#]	79.329[*]	28.68[#]	8.14[#]	0.61[#]
Eu2Se3	-217.734[y]	-222.206[+]	54.03	78.299[*]	33.061[#]	2.555[#]	-0.23[#]
Gd2Se3	-217.322[y]	-220.900[+]	51.03[#]	87.799[@]	31.901[#]	1.085[#]	0[#]
Tb2Se3	-216.91[y]	-220.846[+]	52.23[#]	80.750[*]	29.807[#]	1.556[#]	0[#]
Dy2Se3	-216.498[y]	-220.553[+]	52.63[#]	79.962[*]	29.429[#]	2.203[#]	0[#]
Ho2Se3	-216.086[y]	-220.141[+]	52.63[#]	72.1869[@]	29.533[#]	2.315[#]	0.327[#]
Er2Se3	-215.674[y]	-219.610[+]	52.23[#]	83.856[@]	29.464[#]	1.822[#]	0.045[#]
Tm2Se3	-215.252[y]	-219.257[+]	52.43[#]	77.699[*]	31.439[#]	-5.101[#]	0.619[#]
Yb2Se3	-214.85[y]	-217.832[+]	49.03[#]	77.039[*]	29.055[#]	3.551[#]	0[#]
Lu2Se3	-214.438[y]	-216.796[+]	46.92[#]	76.499[*]	29.23[#]	1.015[#]	0.062[#]
LaTe	-65.68[y]	-67.194[+]	20.4[#]	39.87[@]	9.452[#]	-0.694[#]	-0.929[#]
CeTe	-65.53610[x]	-72[n]	23.4[n]	38.19[@]	8.932[n]	0.006[n]	0.271[n]
PrTe	-65.412[y]	-66.926[+]	24.5[#]	37.769[@]	7.687[#]	2.647[#]	-1.541[n]
NdTe	-65.26777[x]	-72[n]	23.3[n]	36.899[@]	11.56[n]	1.46[n]	0[n]
SmTe	-65.01[y]	-66.524[+]	23.4[#]	35.932[y]	9.282[#]	3.546[#]	-0.319[#]
EuTe	-64.876[y]	-66.390[+]	26.1[#]	35.303[y]	13.667[#]	-2.039[#]	-1.159[#]
GdTe	-64.742[y]	-66.256[+]	23.1[#]	34.831[@]	12.503[#]	-3.509[#]	-0.929[#]
TbTe	-64.608[y]	-66.122[+]	24.3[#]	34.045[y]	10.409[#]	-3.038[#]	-0.929[#]
DyTe	-64.474[y]	-65.988[+]	24.7[#]	33.416[y]	10.031[#]	-2.392[#]	-0.929[#]
HoTe	-64.34[y]	-65.854[+]	24.7[#]	32.787[y]	10.135[#]	-2.279[#]	-0.602[#]
ErTe	-64.206[y]	-65.720[+]	24.3[#]	32.158[y]	10.066[#]	-2.772[#]	-0.884[#]
TmTe	-64.072[y]	-65.586[+]	24.5[#]	31.529[y]	12.041[#]	-9.695[#]	-0.31[#]
YbTe	-63.938[y]	-65.452[+]	21.1[#]	30.9[y]	9.657[#]	-1.043[#]	-0.929[#]
LuTe	-63.804[y]	-65.318[+]	19[#]	30.271[y]	9.832[#]	-3.579[#]	-0.867[#]
LaTe3	-185.2698[x]	-187.5[n]	55.36[n]	76.51[*]	30.63[n]	3.2[n]	0[n]
CeTe3	-185.926[y]	189.050[+]	58.36[#]	74.70[@]	30.11[#]	3.9[#]	-1.2[#]
PrTe3	-186.6[y]	-190.052[+]	59.46[#]	89.388[@]	28.865[#]	6.541[#]	-0.612[#]
NdTe3	-187.2928[x]	-190[n]	60.56[n]	73.506[@]	30.73[n]	3.34[n]	0[n]
SmTe3	-188.622[y]	-191.746[+]	58.36[#]	71.99[*]	30.46[#]	7.44[#]	0.61[#]
EuTe3	-189.296[y]	-193.225[+]	61.06[#]	70.97[*]	34.841[#]	1.855[#]	-0.23[#]

Ree composti cristallini

COMPOSTO	ΔG_f	ΔH_f	Sj	V	A	B*10-3	C*10-5
GdTe3	-189.97[y]	-193.005[+]	58.06[#]	91.0313[@]	33.681[#]	0.385[#]	0[#]
TbTe3	-190.644[y]	-194.036[+]	59.26[#]	73.43[*]	31.587[#]	0.856[#]	0[#]
DyTe3	-191.318[y]	-194.830[+]	59.66[#]	72.633[*]	31.209[#]	1.502[#]	0[#]
HoTe3	-191.992[y]	-195.434[+]	59.66[#]	71.85[*]	31.313[#]	1.615[#]	0.327[#]
ErTe3	-192.666[y]	-196.058[+]	59.26[#]	68.38[@]	31.244[#]	1.122[#]	0.045[#]
TmTe3	-193.34[y]	-196.792[+]	59.46[#]	70.37[*]	33.219[#]	-5.801[#]	0.619[#]
YbTe3	-194.014[y]	-196.452[+]	56.06[#]	69.71[*]	30.835[#]	2.851[#]	0[#]
LuTe3	-194.688[y]	-196.500[+]	53.96[#]	69.17[*]	31.01[#]	0.315[#]	0.062[#]
LaAl2	-34.94454[x]	-36.0[n]	23.6[n]	-	16.6[n]	3.4[n]	0[n]
LaMg	-0.455044[x]	-4.3[n]	22.25[n]	37.433[*]	12.12[n]	4.76[n]	0[n]
LaBr3	-200.6450[x]	-208[n]	43.5[n]	-	22.64[n]	6.0[n]	0[n]
CeAl2	-41.09362[x]	-42[n]	27.1[n]	39.399[*]	20.44[n]	1.37[n]	2.75[n]
CeAl4	-40.51521[x]	-42[n]	38.7[n]	-	30.35[n]	7.3[n]	2.75[n]
CeAlO3	-401.127[x]	-422.2[n]	26.2[n]	-	25.63[n]	6.8[n]	4.5[n]
CeB6	-81.82350[x]	-84[n]	17.7[n]	-	33.48[n]	7.12[n]	9.70[n]
CeSi2	-44.55396[x]	-45[n]	24.1[n]	35.990[*]	17.236[n]	2.692[n]	-1.254[n]
CeC2	-23.84281[x]	-23.2[n]	21.5[n]	29.384[*]	16.4[n]	2.2[n]	2.2[n]
CeC3	-48.39675[x]	-42.2[n]	41.5[n]	45.381[*]	29.25[n]	2.85[n]	4.8[n]
CeBr3	-203.7506[x]	-212[n]	43.5[n]	-	22.64[n]	5.86[n]	0.07[n]
CeO1.72	-225.4048[x]	-238[n]	16.5[n]	-	13.95[n]	4.75[n]	1.8[n]
CeO1.83	-233.5118[x]	-247[n]	16.2[n]	25.82[*]	14.52[n]	4.52[n]	1.52[n]
PrAl2	-38.86106[x]	-40[n]	27.42[n]	-	16.65[n]	3.4[n]	0[n]
PrO1.72	-212.4819[x]	-224.6[n]	19.2[n]	-	14.55[n]	3.55[n]	1.04[n]
PrO1.83	-215.0485[x]	-228[n]	19.1[n]	24.6[@]	15.88[n]	4.36[n]	1.55[n]
Nd2O3*2ZrO2	-918.8927[x]	-967.24[n]	62[n]	-	61.0[n]	10.7[n]	9.6[n]
SmOF	-261.8324[x]	-274.6[n]	22.5[n]	-	18.355[n]	2.32[n]	2.15[n]
SmC2	-23.178[x]	-23.4[n]	18.6[n]	27.109[*]	16.4[n]	2.7[n]	1.9[n]
Sm2O3*2ZrO2	-929.3038[x]	-973[n]	60.2[n]	-	64.0[n]	8.2[n]	11.0[n]
TbO1.72	-215.7713[x]	-227.8[n]	19.3[n]	-	13.95[n]	4.75[n]	1.8[n]
TbO1.83	-217.3975[x]	-230.2[n]	19.4[n]	24.59[*]	14.52[n]	4.52[n]	1.52[n]

Ree silicati

* SiO4	$\Delta G_f [X]$	$-\Delta H_f$	S	V	A	B*10+3	C*10-5
Eu2	-505.5565	536	45	58.37	35.5581248	7.66216001	3.53980858
La4/3#2/3	-455.76419	481	36	67.02	32.2170127	6.60933469	5.74153227
Ce4/3#2/3	-450.76419	476	40	64.5	33.8511253	7.59915951	6.06880905
Pr4/3#2/3	-452.62505	478	41	62.63	32.1583896	8.66043979	-8.3422557
Nd4/3#2/3	-450.90332	476	41	61.08	31.4741248	9.10815998	5.24580855
Sm4/3#2/3	-449.46604	475	39	58.55	33.493126	7.63615883	6.35180968
Eu4/3#2/3	-423.09455	450	38	57.64	36.4581255	4.36315937	7.78880919
Gd4/3#2/3	-448.853	474	39	56.55	30.9961996	6.87104737	4.49048082
Tb4/3#2/3	-448.81011	475	38	55.45	32.2574925	7.82233487	4.80380914
Dy4/3#2/3	-452.35294	479	37	54.38	33.6659326	5.46882457	5.89298766
Ho4/3#2/3	-452.65109	479	38	53.41	33.3231911	5.21081303	6.32136804
Er4/3#2/3	-451.81011	478	38	52.54	31.1720157	6.99980118	0.3557815
Tm4/3#2/3	-448.83615	476	35	51.76	33.8461255	4.81215933	5.98580913
Yb4/3#2/3	-437.88961	464	34	51.06	34.7241253	4.04115958	6.52780897
Lu4/3#2/3	-442.53183	469	30	50.44	32.6051522	5.64262323	7.50832516
LiLa	-373.43943	[z]403	23	53.88	34.9895006	9.30043997	7.4482992
LiCe	-359.96402	[z]388	30	52.96	36.2152627	10.0435658	7.69396501
LiPr	-361.53658	[z]389	32	52.27	34.9451646	10.8395421	6.51084154
LiNd	-358.39805	[z]386	32	51.69	34.4322629	11.1745657	7.07606522
LiSm	-349.01201	[z]377	29	50.71	35.9462619	10.0715666	7.90596427
LiEu	-334.82272	[z]365	27	50.28	38.1702635	7.61646507	8.98376575
LiGd	-348.7675	[z]376	32	49.92	34.0735463	9.49778873	6.50977732
LiTb	-337.18585	[z]366	29	49.47	35.0192669	10.2097035	6.74507448
LiDy	-348.7999	[z]378	28	49.04	36.0768446	8.44582297	7.51170619
LiHo	-344.08121	[z]373	30	48.64	35.8190393	8.25206356	7.8832922
LiEr	-337.01106	[z]365	30	48.27	34.2054067	9.59380561	5.83900141
LiTm	-332.14154	[z]362	24	47.94	36.2112622	7.95256631	7.6312446
LiYb	-323.8329	[z]352	26	47.64	36.870264	7.37536458	8.03755628
LiLu	-319.49723	[z]349	21	47.37	35.2807937	8.57610029	8.77351764
NaLa	-304.17381	[z]330	34	65.12	36.4025654	8.95101795	6.98346116
NaCe	-288.21089	[z]313	36	54.54	37.6286714	9.69406013	7.22914967
NaPr	-289.36996	[z]314	37	62.96	36.3584753	10.4896345	6.11304793
NaNd	-286.01138	[z]311	37	62.18	35.8447723	10.8250292	6.6113205
NaSm	-276.05348	[z]301	36	60.86	37.3597722	9.72153945	7.44115037
NaEu	-263.54096	[z]289	36	60.28	39.5836711	7.26636037	8.51894947
NaGd	-274.80985	[z]300	37	59.78	35.4874365	9.14772857	5.58742936
NaTb	-262.47028	[z]288	37	59.18	36.433054	9.86054744	6.28024946
NaDy	-275.82021	[z]301	36	58.58	37.4901411	8.09631961	7.09720863
NaHo	-270.00553	[z]295	37	58.03	37.2322494	7.90235656	7.41848813
NaEr	-261.79981	[z]287	37	57.53	35.6188169	9.24388852	5.37417745
NaTm	-257.97877	[z]284	35	57.07	37.6250717	7.60324988	7.16640985
NaYb	-248.21493	[z]274	34	56.65	38.2835558	7.02526973	7.57292007
NaLu	-243.06514	[z]269	32	56.28	36.6937578	8.22596903	8.30869898
2/3Ce4/3Na	-11.945795	42	26	57.23	30.7234922	8.75728732	6.55793741
2/3Ce4/3Li	-116.78527	147	19	25	28.8394474	9.2242314	7.17771457
=====							
* SiO3							
Eu	-359.84596	382	23	45.4	26.0561787	3.96285218	-8.5996128
La2/3#1/3	-363.59873	383	22	58.14	24.388167	3.43642541	-7.4982677
Ce2/3#1/3	-362.30058	382	23	55.95	25.2061777	3.93185311	-7.3346137
Pr2/3#1/3	-363.38009	383	24	53.48	24.3588101	4.46149302	-8.1231458
Nd2/3#1/3	-362.62478	383	21	51.85	24.0111898	4.6875071	-7.74485425
Sm2/3#1/3	-362.70428	383	21	49.17	25.0211899	3.95150697	-7.1908541
Eu2/3#1/3	-350.36021	370	25	48.02	26.509178	2.31285283	-6.47461348
Gd2/3#1/3	-362.95651	382	25	47.05	23.7787155	3.5667964	-8.12377722
Tb2/3#1/3	-364.71799	384	25	45.88	24.408618	4.04294027	-7.9671131
Dy2/3#1/3	-366.93667	386	26	44.75	25.1135821	2.86668495	-7.4225237
Ho2/3#1/3	-366.93664	386	26	43.73	24.94171089	2.73717964	-7.2083340
Er2/3#1/3	-366.41984	386	24	42.8	23.8656232	3.63167367	-8.5706272
Tm2/3#1/3	-364.48564	385	21	41.98	25.2031783	2.53785254	-7.3766132
Yb2/3#1/3	-358.8633	379	20	41.24	25.64217766	2.15185318	-7.1056137
Lu2/3#1/3	-362.98256	383	19	40.58	24.5822142	2.9527711	-6.6143632
Ce1/2#1/2	-344.93301	365	19	37.64	23.2637171	3.3710816	-7.4204865
La1/2Na1/2	-260.5384	279	29	42.41	24.5488709	5.6216186	4.75353553
Ce1/2Na1/2	-252.68747	271	31	41.81	25.1618945	5.99310186	4.87638504
Pr1/2Na1/2	-252.82165	271	32	41.12	24.5268233	6.39088312	4.28480895
Nd1/2Na1/2	-250.926	269	32	40.65	24.2704058	6.55859062	4.56747629
Sm1/2Na1/2	-246.68748	265	31	39.86	25.0274554	6.006841	4.98238593
Eu1/2Na1/2	-239.98683	259	30	39.51	26.1394261	4.77925538	5.52128649
Gd1/2Na1/2	-245.7322	264	31	39.21	24.0912706	5.71993116	4.28428613
Tb1/2Na1/2	-240.59293	260	23	38.85	24.5640822	6.07634817	4.40193414
Dy1/2Na1/2	-245.0052	265	22	38.49	25.092646	5.194226	4.81041384
Ho1/2Na1/2	-242.13568	262	23	38.16	24.9637091	5.09725148	4.97104453
Er1/2Na1/2	-238.00861	257	23	37.86	24.1570145	5.76801907	3.94889343
Tm1/2Na1/2	-236.06391	255	22	37.59	25.160106	4.94770043	4.84501642
Yb1/2Na1/2	-231.16196	251	21	37.34	25.489337	4.6587104	5.04817644
Lu1/2Na1/2	-228.5781	249	20	37.11	24.6944775	5.25905421	5.41615871

Ree silicati

* SiO ₃	ΔGf [x].	-ΔHf	S	V	A	B*10+3	C*10-5
La1/2Li1/2	-297.02737	315	28	44.2	24.9178165	5.62694332	5.66377695
Ce1/2Li1/2	-290.47459	308	31	43.4	25.5308422	5.99842466	5.78662828
Pr1/2Li1/2	-290.31061	308	31	42.49	24.8957676	6.39620442	5.19504267
Nd1/2Li1/2	-289.41496	307	31	41.87	24.6393521	6.56390568	5.47770831
Sm1/2Li1/2	-284.17644	302	30	40.87	25.3964023	6.01216458	5.89262844
Eu1/2Li1/2	-277.77394	296	30	40.39	26.5083805	4.78457438	6.43151861
Gd1/2Li1/2	-284.22117	302	30	40	24.4602233	5.72525273	5.19452895
Tb1/2Li1/2	-278.04228	296	30	39.53	24.9330266	90.9366159	5.31216447
Dy1/2Li1/2	-283.6845	302	29	39.07	25.4615918	62.9279594	5.72064539
Ho1/2Li1/2	-281.98265	300	30	38.65	25.3326546	5.10256852	5.8812876
Er1/2Li1/2	-278.04228	296	30	38.26	24.5259801	5.77332584	4.85912053
Tm1/2Li1/2	-275.41616	294	28	37.91	25.5290521	4.95301278	5.75525821
Yb1/2Li1/2	-270.62487	289	27	37.59	25.8582825	4.66402435	5.95840859
Lu1/2Li1/2	-268.34162	287	25	37.3	25.0634332	5.26436637	6.32639132
Ce1/3Na2/3	-114.817	135	24	37.69	21.7093199	5.5247585	4.5407827
Ce1/3Li2/3	-165.97277	186	21	23.835	21.8427861	5.58842211	5.52848178

altri composti

COMPOSTI	ΔH_f	ΔG_f	Sj
Ag	0[a]	0[a]	10.17[a]
=	0[n]	0[n]	10.20[n]
Al	0[a]	0[a]	6.77[a]
Au	0[a]	0[a]	11.33[a]
Ba	0[a]	0[a]	15.0[a]
Be	0[a]	0[a]	2.27[a]
Bi	0[a]	0[a]	13.6[a]
Cd	0[a]	0[a]	12.37[a]
Co	0[a]	0[a]	7.18[a]
Cr	0[a]	0[a]	5.68[a]
Cs	0[a]	0[a]	20.37[a]
Cu	0[a]	0[a]	7.923[a]
Fe	0[a]	0[a]	6.52[a]
Ga	0[a]	0[a]	9.77[a]
Hf	0[a]	0[a]	10.41[a]
Hg	0[a]	0[a]	18.47[c]
In	0[a]	0[a]	13.82[a]
Li	0[a]	0[a]	6.96[a]
Mn	0[a]	0[a]	7.65[a]
Ni	0[a]	0[a]	7.14[a]
Pb	0[a]	0[a]	15.49[a]
Pb	0[a]	0[a]	18.35[a]
Sc	0[a]	0[a]	8.28[a]
Sn	0[a]	0[a]	12.32[a]
Sr	0[a]	0[a]	12.5[a]
Th	0[a]	0[a]	12.76[a]
Ti	0[a]	0[a]	7.32[a]
Tl	0[a]	0[a]	15.45[a]
U	0[a]	0[a]	12.00[a]
Y	0[a]	0[a]	10.62[a]
Zn	0[a]	0[a]	9.95[a]
Zr	0[a]	0[a]	9.32[a]
Ag+2	-	64.10[b,d]	-
=	-	64.30[e,f]	-
Ba+2	-128[a]	-134.02[a]	2.3[a]
=	-	-134[c,b,d]	-
=	-	-130.86[f]	-
Be+2	-91.5[a]	-90.75[a]	-31[a]
=	-	-85.20[b,d]	-
Cd+2	-	18.54[e]	-
=	-	18.58[b,d]	-
=	-	18.61[f]	-
Co+2	-13.9[a]	-13[a]	-27[a]
=	-	-12.30[c]	-
=	-	-12.80[b,d]	-
=	-	13.41[e]	-
Cr+2	-34.3[a]	42.10[b,d]	-
Cu+2	15.48[a]	15.66[a]	-23.8[a]
=	-	15.53[b,c,e]	-
Fe+2	-21.3[a]	-18.85[a]	-32.9[a]
=	-	20.30[b,c]	-
=	-	21.54[m]	-
=	-	22.05[f]	-
Ga+2	-	-21[a]	-
Hg+2	40.9[a]	39.9[a]	7.7[a]
=	-	39.38[b,c]	-
=	-	39.30[g]	-
In+2	-	-12.1[a]	-
Mn+2	-52.76[a]	-54.5[a]	-17.6[a]
=	-	-54.40[b,d]	-
=	-	-54.30[f]	-
=	-	54.96[e]	-
=	-	53.40[c]	-
Ni+2	-12.9[a]	-10.9[a]	-30.8[a]
=	-	10.78[f]	-
=	-	11.10[c]	-
=	-	11.53[b,d]	-
=	-	10.90[i]	-
Pb+2	-0.40[a]	-5.83[a,c]	2.5
=	-	5.81[b,d]	-
Sn+2	-2.1[a]	-6.5[a]	-4[a]
=	-	-6.48[f]	-
=	-	-6.27[b,d]	-
Sr+2	-130.45[a]	-133.71[a]	-7.8[a]
Zn+2	-36.78[a]	-35.14[a,i]	-26.8[a]
=	-	-35.18[b,c,d]	-
Al+3	-127[a]	-116[a,c]	-76.9[a]

		altri composti	
COMPOSTI	ΔH_f	ΔG_f	Sj
=	-	117.59[f,]	-
=	-	-115[b]	-
=	-	-119.30[d]	-
Au+3	-	103.6[b,d]	-
Bi+3	19.8[a]	14.83[m]	-
=	-	19.8[c]	-
=	-	21.95[f]	-
Co+3	22[a]	32[a]	-73[a]
=	-	28.9[b,d]	-
=	-	18.69[f]	-
Cr+3	-	-51.5[b,d]	-
=	-	-48.74[f]	-
Fe+3	11.6[a]	-1.1[a]	-75.5[a]
=	-	-2.53[b]	-
=	-	-2.52[c]	-
=	-	-3.76[m]	-
=	-	-4.27[f]	-
Ga+3	-50[a]	-38[a]	-79[a]
=	-	-36.6[b]	-
=	-	-38.74[f]	-
In+3	-25[a]	-23.4[a]	-36
=	-	23.70[m]	-
=	-	23.40[f]	-
=	-	32.00[b]	-
Mn+3	-	19.60[b,d]	-
=	-	20.40[f]	-
Sc+3	-146.8[a]	-140.2[a]	-61
Ti+3	-	-83.60[b,d]	-
Tl+3	47[a]	51.3[a,f]	-46[a]
=	-	50.00[m,b]	-
Y+3	-172.9[a]	-165.8[a]	-60[a]
=	-	-164.10[b,d]	-
=	-	-140.20[i]	-
=	-	143.70[f]	-
AlO-2	-219.6[a]	-196.7[a]	-5[a]
AgO2	-5.8[a]	6.6[a]	28[a]
BaO2	-151.6[a]	-	22.25[n]
CrO2	-139[n]	-	12.2[n]
CsO2	-68.4[a]	-	35[n]
=	-76	-	-
HfO2	-273.6[a,c]	-260.1[a]	14.18[a]
=	-226[c]	-260[h]	-
=	-	-252.20[m]	-
LiO2	-151.6[a]	-	13.50[n]
=	-151.2[n]	-	-
MnO2	-124[a]	-111.18[a]	12.68[a]
=	-124.45[c]	-	-
=	124.29[c]	-	-
PbO2	-66.3[a,i]	-51.95[a]	16.4[a]
=	-65.6[c]	-52.34[b,d]	-
=	-	-52.00[f]	-
RbO2	-66.6[a]	-	-
SnO2	-138.8[a,c]	-124.2[a,b]	12.5[a]
=	-138.81[c]	-123.2[d]	-
SrO2	-151.4[a]	-	13[n]
=	-156.4[n]	-	-
ThO2	-293.12[a]	-279.35[a]	15.59[a]
=	-	-278.40[b]	-
=	-	-279.60[f]	-
TiO2[rutilo]	-224.6[a]	-211.4[a]	11.93[a]
=	-225.76[c]	-	12.03[n]
=	-225.8[c,n]	-	-
TiO2[anatasio]	-223[n]	-	11.93[n]
UO2	-259.3[a,c]	-246.67[f]	18.41[a]
=	-259.2[c]	-246.6[a,m]	-
=	-	-246.57[c]	-
=	-	-257[b]	-
ZrO2	-262.3[n]	-260.4[a]	12.036[n]
=	-262.91[c]	-244.40[b]	-
=	-	-249.27[f]	-
AgO3	8.1[a]	29[a]	24[a]
AlO3	-400.5[a,c]	-378.2[a]	12.17[a]
=	-399.9[o]	-378.8[c]	12.2[o]
=	-400.39[c]	-376.70[b]	-
=	-400.43[f]	-376.8[o]	-
=	-397.14[m]	-378.10[m]	-
AuO3	-0.82[n]	39[b,d]	31.5[n]

altri composti

COMPOSTI	ΔH_f	ΔG_f	Sj
=		18.46[h]	-
BiO3	-137.16[a,c]	-118[a]	36.2[a]
=	-	-118.7[b]	-
=	-	-117.95[c]	-
Cr2O3	-272.4[a,h]	-252.9[a]	-19.4[a,n]
=	-270[n]	-250.2[b]	-
=	-272.7[c]	-253.20[c]	-
=	-271.19[c]	-	-
CrO3	-138.2[n]	-	17.2[n]
CsO3	-135[n]	-	56[n]
FeO3	-197[a,e,h]	-176.77[m]	20.89[a]
=	-197.29[c]	-177.4[a]	-
=	-197.09[c]	-177.1[b]	-
=	-197.71[m]	-177.73[c]	-
GaO3	-260.3[a,c]	-242.04[f]	20.31[a]
=	-263.71	-238.6[a,e]	-
=	-	-237.20[b]	-
InO3	-221.27[a]	-198.55[a]	24.9[a]
=	-221.26[c]	-200.5[b]	-
=	-221.269[f]	-196.40[m]	-
MnO3	-229.19[e]	-210.6[a]	26.4[a]
=	-229.20[a]	-212.30[b]	-
=	-228.9[f]	-210.10[c]	-
=	-228.6[c]	-	-
=	-229.2[c]	-	-
NiO3	-117[a]	-	-
PbO3	-	-	36.3[a]
ScO3	-456.22[a]	-434.84[f]	18.4[a]
=	-447.28[c]	-434.85[a]	-
=	-456.25[c]	-390[m]	-
=	-456.21[e]	-452.92[c]	-
TiO3	-363.5[a,c]	-342.8[a]	18.83[a]
=	-363.4[f]	-346[b]	-
=	-363.49[e]	-342.31[m]	-
TiO3	-93.3[n]	76.80[f]	32.8[n]
=	-	-74.5[a,e]	-
=	-	63.00[m]	-
UO3	-292.5[a]	-273.9[a]	22.97[a]
=	-292.49[c]	-	-
=	-294.84[e]	-	-
YO3	-455.38[a]	-434.19[a]	23.68[a]
=	-455.38[c]	-[434][o]	[-72][o]
=	-455.44[f]	-402[d]	-
=	-455.4[o]	-434.26[f]	-
ZrO3	-	-241[a]	-
BaO2*H2O	-222.3[a]	-	-
AlO3*H2O	-472.0[a]	-436.3[a]	23.15[a]
FeO3*H2O	-267.2[n]	-	28.4[n]
UO3*H2O	-367.5[n]	-	32.1[n]
AlO3*3H2O	-612.5[a]	-546.7[a]	33.51[a]
BaO2*8H2O	-718.6[a]	-	-
SrO2*8H2O	-722.6[a]	-	-
BaH2	-42.7[a,n]	-	13.5[n]
BeH2	-4.6[a]	-	-
SrH2	-43.1[a]	-	11.9[n]
=	-43[n]	-	-
ThH2	-33.4[a]	-23.9[a]	12.12[a]
TiH2	-28.6[a]	-19.2[a]	7.1[a]
UH2	-30.4[n]	-	15.2[n]
YH2	-54[a]	-44.3[a]	-9.18[a]
ZrH2	-40.4[a]	-30.8[a]	8.37[a]
AlH3	-11[a]	-	7[n]
=	-2.75[n]	-	-
UH3	-30.4[n]	-	15.2[n]
YH3	-64[a]	-49.9[a]	10.02[a]
Ba[OH]2	-225.8[a]	-204.7[b,e]	24.1[n]
=	-225.5[n]	-	-
Be[OH]2	-215.7[a]	-194.8[a]	12.4[a]
=	-	-196.20[b,d]	-
=	-	-197.34[m]	-
=	-	-195.40[e]	-
Cd[OH]2	-128.08[a]	-93.73[a]	-22.6
=	-	-112.46[b]	-
=	-	-113.20[e]	-
=	-	-113.40[f]	-
Co[OH]2	-129[a]	-108.6[a]	19[a]
=	-	-109.5[e]	-

altri composti

COMPOSTI	ΔH_f	ΔG_f	Sj
=	-	-109.0[b,d]	-
Cr[OH]2	-	-140.5[b,e]	-
Cu[OH]2	-107.5[a]	-85.30[b,e]	25.9[n]
=	-107.64[n]	-	-
Fe[OH]2	-136[a]	-114.3[a]	21[a]
=	-	115.57[b]	-
=	-	-116.30[e]	-
=	-	-117.34[m]	-
Hg[OH]2	-84.9[a]	-65.7[a]	34[a]
=	-	-70.6[f]	-
Mn[OH]2	-166.2[a]	-147[a]	23.7[a]
=	-	-146.9[b]	-
=	-	-147.34[e]	-
Ni[OH]2	-122.8[a]	-86.1[a]	-35.9[a]
=	-	-108.30[b,e]	-
Pb[OH]2	-	-100.6[b,d]	-
=	-	-108.1[a,e]	-
Sn[OH]2	-134.1[a]	-117.5[a]	37[a]
=	-	-117.6[b,d,m]	-
Sr[OH]2	-229.2[a]	-	-
Zn[OH]2	-146.72[a]	-110.33[a]	-31.9[a]
=	-	-132.6[b]	-
=	-	-132.68[e]	-
=	-	-133.63[d]	-
Al[OH]3	-305[a]	-273.95[b]	17[n]
=	-307[n]	-273.49[c]	-
=	-	-273.30[d]	-
=	-	-273.35[e]	-
=	-	-277[m]	-
Au[OH]3	-	-69.30[b,d]	-
=	-	-83.40[f]	-
Bi[OH]3	-170[a]	-137[b,d,f]	-
=	-	-139.3[e]	-
Co[OH]3	-171.3[a]	-142.6[b,e]	-
Cr[OH]3	-254.3[a]	-215.30[b,d]	-
=	-	-202.40[f]	-
Fe[OH]3	-196.7[a]	-166.5[a]	25.5[a]
=	-	-166[d]	-
=	-	-171.75[m]	-
Ga[OH]3	-230[a]	-198.7[a]	24[a]
=	-	-199[b]	-
=	-	-198.7[e]	-
In[OH]3	-	-182[b,d]	-
=	-	-186.5[f]	-
Mn[OH]3	-	-181.00[b,d]	-
Ni[OH]3	-160[a]	-	-
Sc[OH]3	-325.9[a]	-294.8[a]	24[a]
=	-	-293.50[b,d]	-
=	-	-297[f]	-
Ti[OH]3	-	-250.90[d,m]	-
Ti[OH]3	-	•121.1[f]	-
=	-	-121.2[a,e]	-
=	-	-123[b]	-
Y[OH]3	-	-307.10[b]	-
=	-	-308.60[e]	-
=	-	-310.3[f]	-
Ba[OH]2*H2O	-298.4	-	-
Al[OH]3+2.aq	-	-165.9[a]	-
Ba[OH]2*3H2O	-442[a]	-	-
Ba[OH]2*8H2O	-798.8[a]	-667.6[a]	102[a]
BaF2	-288.5[a]	-276.5[a]	23.03[a]
BeF2	-245.4[a]	-234.1[a]	12.75[a]
CdF2	-167.4[a]	-154.8[a]	18.5[a]
CoF2	-164.4[n]	-	19.59[n]
CrF2	-186[a]	-	20[n]
=	-186.3[n]	-	-
CuF2	-129.7[a]	-	16.4[n]
=	-131.2[n]	-	-
FeF2	-168.7[n]	-	20.79[n,a]
HgF2	-101[n]	-104.1[a]	27.8[n]
MnF2	-192[n]	-	22.05[a,n]
NiF2	-155.7[n]	-	17.6[n]
PbF2	-158.7[a]	-147.5[a]	26.4[a]
SrF2	-290.7[a]	-278.4[a]	19.63[a]
ZnF2	-182.7[a]	-170.5[a]	17.61[a]
ZrF2	-230[n]	-	21[n]
AgF2.aq	-86[a]	-	-

COMPOSTI	ΔH_f	ΔG_f	Sj
BaF2.aq	-287.5[a]	-267.30[a]	-4.3[a]
CdF2.aq	-177.14[a]	-151.82[a]	-24.1[a]
MnF2.aq	-169.365[n]	-	52.163[n]
SrF2.aq	-179.076[n]	-	75.277[n]
ZrF2.aq	-258.959[n]	-	58.030[n]
AlF3	-359.5[a]	-340.6[a]	15.88[a]
AuF3	-86.9[a]	-	27.3[n]
=	-83.3[n]	-	-
BiF3	-216[n]	-	29.3[n]
CoF3	-193[a]	-	22.8[n]
=	-193.8[n]	-	-
CrF3	-277[a]	-260[a]	22.44[a]
FeF3	-242.9[a]	-	23.5[n]
=	-249[n]	-	-
MnF3	-240[n]	-	25[n]
ScF3	-389.4[a]	-371.8[a]	22[a]
TiF3	-343.1[n]	-	21.0[n]
UF3	-357.1[n]	-	28.0[n]
YF3	-410.8[a]	-393.1[a]	24[a]
=	-410.7[n]	-	26.2[n]
AlF3.aq	-363[a]	-338[a]	-6[a]
MnF3.aq	-169.395[n]	-	52.163[n]
ZrF3.aq	-335[n]	-	21[n]
BaCl2	-205.2[a]	-193.7[a]	29.56[a]
BeCl2	-117.2[a]	-106.5[a]	19.76[a]
CdCl2	-93.57[a]	-82.21[a]	27.55[a]
CoCl2	-74.7[a]	-64.5[a]	26.09[a]
CrCl2	-94.5[a]	-85.1[a]	27.56[a]
CuCl2	-52.6[a]	-42[a]	25.83[a]
FeCl2	-81.69[a]	-72.26[a]	28.19[a]
HfCl2	-130[n]	-	31[n]
HgCl2	-53.6[a]	-42.7[a]	34.9[a]
=	-55[n]	-	34.535[n]
Hg2Cl2	-63.3[n]	-	46[n]
InCl2	-86.7[n]	-	29.2[n]
MnCl2	-115.3[a]	-105.29[a]	28.26[a]
NiCl2	-72.976[a]	-61.918[a]	23.34[a]
PbCl2	-80.3[a]	-68.57[a]	29.5[a]
SnCl2	-77.7[a,n]	-	31[n]
SrCl2	-198.1[a]	-186.7[a]	27.45[a]
ThCl2	-171.7[n]	-	29.96[n]
TiCl2	-122.8[a]	-111[a]	20.9[a]
ZnCl2	-99.2[a]	-88.296[a]	26.64[a]
ZrCl2	-120[a]	-	27[n]
=	-132[n]	-	-
BaCl2.aq	-208.4[a]	-196.76[a]	29.3[a]
CdCl2.aq	-98.04[a]	-81.286[a]	9.5[a]
CoCl2.aq	-93.8[a]	-75.7[a]	0[a]
CuCl2.aq	-57.4[a]	-	-
FeCl2.aq	-101.2[a]	-81.59[a]	-5.9[a]
MnCl2.aq	-132.66[a]	-117.3[a]	9.3[a]
NiCl2.aq	-92.8[a]	-	-
SnCl2.aq	-78.8[a]	-71.6[a]	41[a]
ZnCl2.aq	-116.68[a]	-97.88[a]	0.2[a]
AlCl3	-168.3[a]	-150.3[a]	26.45[a]
=	-166.2[o]	152.2[o]	-40[o]
AuCl3	-28.1[a]	-	35.4[o]
=	-27.5[o]	-	-
BiCl3	-90.6[a]	-75.3[a]	42.3[a]
CrCl3	-133[a]	-116.2[a]	29.4[a]
FeCl3	-95.48[a]	-79.84[a]	34[a]
GaCl3	-125.4[a]	-108.7[a]	34[a]
HfCl3	-185[n]	-	36.1[n]
InCl3	-128.4[a,n]	-	33.7[n]
ScCl3	-221.1[a]	-	29[n]
=	-215[n]	-	-
ThCl3	-230[n]	-	36[n]
TiCl3	-172.3[a]	-156.2[a]	33.4[a]
TiCl3	-75.3[a,n]	-	36.4[n]
UCl3	-213.5[n]	-	38[n]
YCl3	-232.7[n]	-215[o]	-59[o]
=	-239[a]	-	32.7[n]
=	-232.7[o]	-	-
ZrCl3	-179[a]	-	31.30[n]
=	-206[n]	-	-
AlCl3.aq	-247[a]	-210[a]	-36.4[a]
FeCl3.aq	-131.5[a]	-95.2[a]	-35[a]

altri composti

COMPOSTI	ΔH_f	ΔG_f	Sj
TiCl ₃ .aq	-72.9[a]	-42.8[a]	-5.5[a]
BaCl ₂ *H ₂ O	-277.4[a]	-253.32[a]	39.9[a]
CdCl ₂ *H ₂ O	-164.54[a]	-140.310[a]	40.1[a]
CoCl ₂ *H ₂ O	-147.4[a]	-	-
MnCl ₂ *H ₂ O	-188.8[a]	-166.4[a]	41.6[a]
SrCl ₂ *H ₂ O	-271.7[a]	-247.7[a]	41[a]
BaCl ₂ *2H ₂ O	-348.98[a]	-309.86[a]	48.5[a]
CoCl ₂ *2H ₂ O	-220.6[a]	-182.8[a]	45[a]
CrCl ₂ *2H ₂ O	-237.1[a]	-	-
CuCl ₂ *2H ₂ O	-196.3[a]	-156.8[a]	40[a]
FeCl ₂ *2H ₂ O	-227.8[a]	-	-
MnCl ₂ *2H ₂ O	-261[a]	-225.2[a]	52.3[a]
NiCl ₂ *2H ₂ O	-220.4[a]	-181.7[a]	42[a]
SnCl ₂ *2H ₂ O	-220.2[a]	-	-
SrCl ₂ *2H ₂ O	-343.7[a]	-306.4[a]	52[a]
AlCl ₃ *6H ₂ O	-643.3[a]	-	-
FeCl ₃ *6H ₂ O	-531.5[a]	-	-
ScCl ₃ *6H ₂ O	-666.6[a]	-	-
SrCl ₃ *6H ₂ O	-627.1[a]	-535.67[a]	93.4[a]
YCl ₃ *6H ₂ O	-691.3[a]	-592.1[a]	92[a]
Ba[ClO ₂] ₂	-127[a]	-	47[a]
Sr[ClO ₂] ₂	-182.31[a]	-	-
Ba[ClO ₃] ₂	-184[a]	-	-
Ba[ClO ₄] ₂	-191.2[a]	-	-
Cd[ClO ₄] ₂ .aq	-79.96[a]	-22.666[a]	69.5[a]
Co[ClO ₄] ₂	-75.7[a]	-17.1[a]	60[a]
Fe[ClO ₄] ₂ .aq	-83.1[a]	-22.97[a]	54.1[a]
Ba[ClO ₄] ₂ * *3H ₂ O	-404.3[a]	-303.7[a]	94[a]
BaBr ₂	-181.0[a]	-176.1[a]	35[a]
BeBr ₂	-84.5[a]	-	25.4[n]
=	-88.4[n]	-	-
CdBr ₂	-75.57[a]	-70.82[a]	32.8[a]
CoBr ₂	-52.8[a,n]	-	32[n]
CrBr ₂	-72.2[a,n]	-	32.2[n]
CuBr ₂	-33.9[a]	-	30.8[n]
=	-33.4[n]	-	-
FeBr ₂	-59.7[a]	-	33.62[n]
=	-59.5[n]	-	-
HgBr ₂	-40.8[a]	-36.6[a]	41[a]
MnBr ₂	-92.0[a,n]	-	33.0[n]
NiBr ₂	-50.7[a,n]	-	32.5[n]
PbBr ₂	-66.6[a]	-62.60[a]	38.6[a]
SnBr ₂	-58.2[a]	-	35.8[n]
=	-62.14[n]	-	-
SrBr ₂	-171.5[a]	-166.6[a]	32.29[a]
TiBr ₂	-96[a]	-	25.9[n]
=	-95.9[n]	-	-
ZnBr ₂	-78.55[a]	-74.60[a]	33.1[a]
ZrBr ₂	-100[n]	-	31.5[n]
BaBr ₂ .aq	-186.6[a]	-183.72[a]	41.7[a]
FeBr ₂ .aq	-79.4[a]	-68.55[a]	6.5[a]
MnBr ₂ .aq	-110.9[a]	-	-
NiBr ₂ .aq	-71[a]	-60.6[a]	8.6[a]
PbBr ₂ .aq	-58.5[a]	-55.53[a]	41.9[a]
SnBr ₂ .aq	-56.8[a]	-	-
SrBr ₂ .aq	-188.55[a]	-183.41[a]	31.6[a]
ZnBr ₂ .aq	-94.88[a]	-84.84[a]	12.6[a]
AlBr ₃	-126[a,n]	-	43.08[n]
AuBr ₃	-12.73[a]	-	-
FeBr ₃	-64.1[a]	-	41.5[n]
=	-63.9[n]	-	-
GaBr ₃	-92.4[a]	-86.0[a]	43[a]
InBr ₃	-98.2[n]	-	42.7[n]
RbBr ₃	-100[a]	-	-
ScBr ₃	-177.6[a]	-	40[n]
=	-170[n]	-	-
TiBr ₃	-131.5[n]	-	42.2[n]
UBr ₃	-172.3[n]	-	45[n]
ZrBr ₃	-152[n]	-	41.12[n]
AlBr ₃ .aq	-214[a]	-191[a]	-17.8[a]
FeBr ₃ .aq	-98.8[a]	-75.7[a]	-16.4[a]
InBr ₃ .aq	-102.5[a]	-	-
TiBr ₃ .aq	-40.2[a]	-23.2[a]	13[a]
AlI ₃	-75[a]	-71.9[a]	38[a]
=	-75.2[o]	-75.0[o]	-
BiI ₃	-36[n]	-41.9[a]	53.7[n]

altri composti

COMPOSTI	$\Delta^{\circ}\text{Hf}$	$\Delta^{\circ}\text{Gf}$	S_j
CrI3	-49[a]	-	47.7[n]
Fel3	17[a]	-	-
Gal3	-57.1[a]	-	48.7[n]
=	-57.2[n]	-	-
InI3	-57[a]	-	48.6[n]
=	-56.1[n]	-	-
TiI3	-81.4[n]	-	46[n]
UI3	-110.1[a]	-109.9[a]	53[a]
YI3	-147.4[a]	[-136][o]	[-4][o]
=	-137[o]	-	49.5[n]
ZrI3	-95[n]	-	48.9[n]
AlI3.aq	-165.8[a]	-	-
Fel3.aq	-51.2[a]	-38.1[a]	4.3[a]
AlS3	-173[a]	-	29.5[n]
=	-172.9[n]	-	-
BiS3	-34.2[a]	-33.6[a]	47.9[a]
GaS3	-122.8[n]	-	33.4[n]
InS3	-102[a]	-98.6[a]	39.1[a]
SnS3	-63[n]	-	39.3[n]
ThS3	-259[a]	-257.4[a]	43[a]
US3	-196[n]	-	45[n]
Al[SO4]3	-822.38[a]	-740.95[a,e]	57.2[a]
=	-	-738.99[b]	-
Bi[SO4]3	-608.1[a]	-	74.7[n]
=	-608[n]	-	-
Cr[SO4]3	-145.7[n]	-	64.5[n]
Fe[SO4]3	-617.35[n]	-537[f]	73.5[n]
In[SO4]3	-666[a]	-583[a,e]	65[a]
=	-	-613.40[b]	-
Mn[SO4]3	-	-580.90[b]	-
=	-	-589.6[o]	-
Pb[SO4]3	-	-183.89[b,d]	-
=	-	-194.36[c]	-
=	-	194.20[f]	-
Y[SO4]3	-	-866.8[a,e]	-
Al[SO4]3.aq	-906[a]	-766[a]	-139.4[a]
Al[SO4]3* *6H2O	-1269.53[a]	-1104.82[a]	112.1[a]
AlSe3	-135[a]	-	37[n]
=	-135.5[n]	-	-
BiSe3	-33.45[n]	-	57.3[n]
CoSe3	-14.6[a]	-	-
GaSe3	-97[n]	-	46.7[n]
AlTe3	-78[a]	-	46.8[n]
=	-76.2[n]	-	-
BiTe3	-18.5[a]	-18.4[a]	62.36[a]
GaTe3	-65[n]	-	53.2[n]
InTe3	-45.8[n]	-	57[n]
AgN	47[a]	-	-
AlN	-76.00[a]	-68.6[a]	4.82[a]
CoN	2[n]	-	23.6[n]
CrN	-29.8[a]	-	7.85[n]
=	-29.4[n]	-	-
Fe2N	-0.9[n]	-	24.2[n]
Fe4N	-2.6[n]	-	37.3[n]
GaN	-26.4[a]	-	7.1[n]
=	-26.2[n]	-	-
HfN	-88.3[a]	-	12.1[n]
=	-88.2[n]	-	-
InN	-4.2[a]	-	10.4
=	-33[n]	-	-
LiN	-47.2[n]	-	9[n]
MnN	-30.5[n]	-	35.9[n]
ScN	-75[n]	-	7.1[n]
ThN	-93.5[a]	-86.9[a]	13.4[a]
TiN	-80.8[a]	-74[a]	7.23[a]
UN	-70.4[n]	-	14.9[n]
YN	-71.5[n]	-	9[n]
ZrN	-87.2[a]	-80.4[a]	9.29[a]
Al[NO3]3.aq	-276[a]	-196[a]	28.1[a]
Fe[NO3]3.aq	-160.3[a]	-80.9[a]	29.5[a]
AlCl3*NH3	-212.6[a]	-	-
AlCl3*3NH3	-283[a]	-	-
AlCl3*6NH3	-363.4[a]	-	-
AlBr3*NH3	-177[a]	-	-
AlBr3*3NH3	-252[a]	-	-
AlBr3*6NH3	-343[a]	-	-

COMPOSTI	altri composti		
	ΔH_f	ΔG_f	Sj
AlI3*NH3	-119[a]	-	-
AlI3*3NH3	-205.9[a]	-	-
AlI3*6NH3	-312.9[a]	-	-
AlP	-39[a]	-	11.3[n]
=	-39.3[n]	-	-
CoP	-30[n]	-	12[n]
Co2P	-45[a]	-	18.5[n]
=	-44.8[n]	-	-
Cu3P	-29.223[n]	-	28.5[n]
FeP	-30[a]	-	-
GaP	-21[a]	-	12.5[n]
=	-29.2[n]	-	-
InP	-21.2[a]	-18.4[a]	14.3[a]
MnP	-27[a]	-	12.5[n]
=	-23[n]	-	-
Ni3P	-52.57[n]	-	25.4[n]
Ni2P	-44.17[n]	-	18.5[n]
ThP	-83.2[a]	-81.54[a]	17[a]
TiP	-67.6[a]	-	-
UP	-64[a]	-63[a]	18.7[a]
AgPO4	-240.2[m]	-210[a]	-
AlPO4	-414.4[a]	-386.7[a]	21.7[c]
=	-	-382.7[e]	-
=	-	-388.1[c]	-
BiPO4	-280.4[h]	-	-
CsPO4	-490.5[a]	-452.9[a]	42[a]
FePO4	-310.1[a]	-272[b,m]	-
=	-299.60[b]	-283.2[f]	-
GaPO4	-337.7[f]	-310.1[a]	-
RbPO4	-485.4[a]	-447.1[a]	34[a]
ScPO4	-451[h]	-424[h]	-
YPO4	-468[m]	-	-
AlAs	-27[a]	-	14.4[n]
=	-29.30[n]	-	-
CoAs	-9.7[a]	-	-
CuAs	-25.6[n]	-	32.8[n]
GaAs	-17[a]	-16.2[a]	15.34[a]
=	-19.5[n]	-	15.35[n]
InAs	-14[a]	-12.8[a]	18.1[a]
=	-13.8[n]	-	17.85[n]
MnAs	-13.7[n]	-	16[n]
NiAs	-17.2[n]	-	12.4[n]
AgO	-7.42[a,e]	-2.68[a]	29[a]
=	-	-2.60[b,d]	-
=	-	-3.30[e]	-
BaO	-132.3[n]	-126.30[b,d]	16.8[n]
=	-139.06[c]	-131.99[c]	-
=	-130.1[c]	-125.50[m]	-
=	-132.29[e]	-	-
=	-128.59[f]	-	-
BeO	-145.65[c]	-138.7[a,f]	3.38
=	-145.7[a]	-138.17[m]	-
=	-145.15[f]	-139[b]	-
=	-143.01[c]	-139.12[c]	-
=	-143.7[e]	-	-
CdO	61.19[c]	-53.79[b,d]	13.1[c]
=	61.71[c]	-54.58[m]	-
=	61.7[e]	-54.11[c]	-
=	61.1[n]	-	-
CoO	-56.86[e,c]	-51.43[c]	13.1[a]
=	-61.7[a]	-54.6[a]	12.65[n]
=	-57.1[n]	-49.00[b,e]	-
=	-	-51.30[m]	-
CsO	-82.64[a,e]	-73.65[a]	35.10[a]
=	75.9[f]	-	-
=	82.69[c]	-	-
CrO	-37.6[a,e,c]	-31[a]	10.19[a]
=	-37.139[c]	-30.40[b]	-
=	-	-30.59[m]	-
=	-	-30.50[c]	-
Cu2O	-40.7[n]	-	22.21[n]
=	-40.39[c]	-	-
=	-40.30[e]	-	-
=	-40.29[c]	-	-
FeO	-65[a,e]	-60.10[c]	14.52[n]
=	-65.01[c]	-60[c]	-
=	-65.02[n]	-58.4[d]	-

COMPOSTI	altri composti		
	ΔH_f	ΔG_f	Sj
GaO	-85[a]	-	-
HfO	-21.71[a]	-13.995[a]	16.80[a]
HgO	-21.7[n]	-13.99[b,c]	16.8[n]
InO	-	-13.66[m]	-
LiO	-142.91[a,e]	-134.13[a]	8.98[a]
=	143[c]	-134.32[c]	9.056[n]
=	-143.04[c]	-	-
MnO	-92.07[a,c]	-86.74[a]	14.27[a]
=	-92.06[e]	-86.72[c]	-
=	-92.05[c]	-86.80[b,d]	-
NiO	-57.3[a,c,e]	-50.57[c]	9.08[a]
=	-57.29[c]	-50.6[a]	-
=	-	-51.70[b]	-
=	-	-51.30[d]	-
PbO	-51.466[a]	-44.91[a]	16.42[a]
=	-52.44[c]	-45.25[b]	-
=	-52.33[e]	-45.12[c]	-
=	-	-45.16[m]	-
PbO	-81[a,e]	-	27.4[n]
=	-78.9[n]	-	-
SnO	-68.3[a,e]	-61.4[a,d]	13.5[a]
=	-	-61.50[b,d]	-
SrO	-141.5[a]	-134.3[a]	13.0[a]
TiO	124.19[e,n]	-	12.2[n]
=	129.7[c]	-	-
=	124.14[f]	-	-
TiO	-42.7[a]	-35.2[a]	30[a]
ZnO	-83.24[a]	-76.09[c]	10.43
=	-83.25[e,c]	-76.08[a]	-
=	-83.76[c]	-76.66[m]	-
=	-83.81[f]	-76.88[d]	-
=	-	-76.05[b]	-
Ag+	25.234[a]	18.43[c,b,d]	17.37[a]
=	-	18.433[a]	-
Cu+	17.13[a]	11.95[a]	9.7[a]
=	-	11.93[e]	-
=	-	11.94[f]	-
=	-	12.00[b,d]	-
In+	-	-2.9[a]	-
Li+	-	70.22[b,c,d]	-
=	-	69.94[f]	-
Rb+	-	67.45[b,d,m]	-
=	-	67.84[f]	-
Tl+	1.28[a]	-7.74[a,m]	30[a]
=	-	-7.75[f,b]	-
AgSO3	-117.3[a]	-98.3[a]	37.8[a]
BaSO3	-281.9[a]	-	-
CsSO3	-271.2[a]	-	-
PbSO3	-160.1[a]	-	-
RbSO3	-272.0[a]	-252[a]	51[a]
SrSO3	-281.3[a]	-	-
AgS	-7.79[a]	-9.72[a]	34.42[a]
=	-7.6[n]	-	34.3[n]
BaS	-110[a]	-109[a]	18.7[a]
BeS	-56[a]	-	8.0[n]
=	-55.8[n]	-	-
CdS	-38.7[a]	-37.4[a]	15.5[a]
CoS	-19.8[a]	-	-
CrS	-37.2[n]	-	15.3[n]
CsS	-86[a]	-	-
CuS	-12.7[a]	-12.8[a]	15.9[a,n]
=	-11.6	-	-
Cu2S	-19[n]	-	28.9[n]
FeS	-23.9[a]	-24[a]	14.41[a]
GaS	-50[n]	-	13.8[n]
HgS	-13.9[a]	-12.1[a]	19.7[a]
InS	-33[a]	-31.5[a]	16[a]
LiS	-106.7[n]	-	14.5[n]
MnS	-51.2[a]	-52.2[a]	18.7[a]
NiS	-19.6[a]	-19[a]	12.66[a]
PbS	-24[a]	-23.6	21.8[a]
RbS	-86.2[a]	-	-
SnS	-24[a]	-23.5[a]	18.4[a]
SrS	-112.9[a]	-111.8[a]	16.3[a]
ThS	-94.5[a]	-93.4[a]	16.68[a]
TiS	-57[a]	-	13.5[n]
=	-65[n]	-	-

altri composti

COMPOSTI	ΔH_f	ΔG_f	ΔS_f
TIS	-23.2[a]	-22.4[a]	36[a]
US	-73.2[n]	-	18.6[n]
ZnS[Sphalerite]	-46.04[a]	-	13.78[n]
=	-49.04[n]	-	-
ZnS[Wurtzite]	-45.85[n]	-	16.25[n]
AgSO4	-171.1[n]	-147.82[e]	47.9[n]
=	-	-147.17[b,d]	-
=	-	-147.67[f]	-
AgSO4.aq	-166.5[a]	-141.1[a]	39.6[a]
BaSO4	-352.1[a]	-325.6[a]	31.6[a]
=	-	-325.30[c]	-
=	-	-323.40[b,d]	-
BeSO4	-288.5[a]	-261.44[a,e]	18.62[a]
=	-	-260.22[b,d]	-
CdSO4	-223.6[a]	-196.65[a]	29.407[a]
=	-	-196.57[f]	-
=	-	-195.99[b,d]	-
CoSO4	-207.4[n]	-187[e]	27.08[n]
=	-	-187.31[f]	-
=	-	-180.10[b,d]	-
CoSO4.aq	-231.2[a]	-191[a]	-22[a]
CsSO4	-344.89[a]	-316.36[a]	50.65[a]
=	-	-310.70[b]	-
=	-	-316.40[f]	-
CuSO4	-184.03[n]	-158.20[b,d,f]	26.11[n]
CuSO4.aq	-201.84[a]	-162.31[a]	-19[a]
Cu2SO4	-179.2[n]	-	43.6[n]
FeSO4	-222[n]	-198.30[b,d]	28.91[n]
FeSO4.aq	-238.6	-196.82[a]	28.1[a]
Hg2SO4	-177.61[n]	-149.12[b,d]	48[n]
HgSO4	-168.3[n]	-141.00[b,d]	33.5[n]
LiSO4	-343.33[a]	-315.91[a]	27.5[a]
=	-	-316.6[b]	-
=	-	-315.67[f]	-
MnSO4	-254.6[n]	-228.48[b]	26.8[n]
=	-	-228.83[h]	-
MnSO4.aq	-270.1[a]	-232.5[a]	-12.8[a]
NiSO4	-212.5[n]	-184.90[b,d]	23.2[n]
=	-	-181.60[e]	-
NiSO4.aq	-230.2[a]	-188.9[a]	-26[a]
PbSO4	-219.87[a]	-194.36[a]	35.51[a]
=	-	-183.89[b,d]	-
RbSO4	-343.12[a]	-314.76[a]	47.19[a]
=	-	-312.80[b]	-
=	-	-314.81[f]	-
SnSO4	-242.5[n]	-	33.12[n]
SrSO4	-347.77[a]	-311.68[a]	-3.0[a]
TiSO4	-223.15[n]	-196.80[b]	48[n]
=	-	-198.40[e]	-
=	-	-198.49[f]	-
ZnSO4	-233.9[n]	-208.31[b]	30.6[n]
=	-	-209[e]	-
=	-	-207.02[c]	-
AgI	-14.8[n]	-	27.6[n]
AgI.aq	12.04[a]	6.10[a]	44[a]
AuI	0.2[n]	-	28.5[n]
BiI	-13.33[n]	-	29.5[n]
CsI	-82.84[a]	-81.40[a]	29.41[a]
CuI	-16.2[a]	-16.6[a]	23.1[a]
InI	-27.8[a,n]	-28.8[a]	31.1[n]
LiI	-64.55[n]	-	20.5[n]
RbI	-78.5[n]	-	28.20[n]
TiI	-29.6[n]	-	30.5[n]
BaI2	-144.4[n]	-	40.0[n]
BaI2.aq	-154.88[a]	-158.68[a]	55.5[a]
BeI2	-46[a]	-	-
CdI2	-48.8[a]	-43.20[a]	37.84[n]
=	-44.52[n]	-	35.7[a]
CoI2	-21.2[n]	-	36.6[n]
CoI2.aq	-40.3[a]	-37.7[a]	26[a]
CrI2	-37.8[n]	-	40.4[n]
FeI2	-47.7[a]	-43.51[a]	20.3[a]
=	-25[n]	-	40[n]
HgI2	-25.2[a,n]	-24.3[a]	43[a]
=	-	-	40.8[n]
Hg2I2	-28.462[n]	-	57.67[n]
MnI2	-79.1[a]	-	36[n]

altri composti

COMPOSTI	ΔH_f	ΔG_f	Sj
=	-58[n]	-	-
NiI2	-18.7[n]	-	36.8[n]
NiI2.aq	-39.3[a]	-35.6[a]	22.4[a]
PbI2	-41.86[n]	-	41.869[n]
SnI2	-34.7[n]	-	40.1[n]
SrI2	-134[n]	-	39.2[n]
TiI2	-63[a]	-	35.3[n]
TiI2	-64.5[n]	-	-
ZnI2	-63.16[a]	-59.8[a]	25.2[a]
=	-50[n]	-	38.5[n]
ZrI2	-62[n]	-	35.9[n]
CoO4	-213[a]	-185[a]	24.5[a,n]
=	-216.3[n]	-	-
FeO4	-267.3[a]	-242.7[a]	35[a]
MnO4	-331.7[a]	-306.7[a]	37.2[a]
PbO4	-171.7[a]	-143.7[a]	50.5[a]
Sn[OH]4	-	-227.50[c]	-
Th[OH]4	-	-379.00[c]	-
=	-	-382.20[c]	-
U[OH]4	-	-331.60[c]	-
Zr[OH]4	-	-370[c]	-
=	-	-355.61[c]	-
Co[IO3]2.aq	-119.7[a]	-74.2[a]	30[a]
Cu[IO3]2.aq	-90.30[a]	-45.5[a]	32.8[a]
Sr[IO3]2	-243.6[a]	-204.4[a]	56[a]
Y[IO3]2	-	-271.2[a]	-
Zr[IO3]2	-	-103.68[a]	-
CsH	-12.950[a]	-	-
CuH	5.1[a]	-	-
LiH	-21.64[a]	-16.34[a]	4.782[a]
RbH	-12.5[a]	-	-
AgCl	-30.37[a]	-26.244[a]	23.0[a]
AuCl	-8.3[a,n]	-	22.2[n]
CsCl	-105.89[a]	-99.08[a]	24.18[a]
CuCl	-32.8[a]	-28.65[a]	20.6[a]
InCl	-44.5[n]	-	22.7[n]
LiCl	-97.66[a]	-91.87[a]	14.18[a]
RbCl	-102.9[n]	-	21.9[n]
TlCl	-48.8[n]	-	26.6[n]
ZrCl	-63[a]	-	-
AgOH	-	21.38[d]	-
=	-	21.98[m]	-
CsOH	-99.72[a]	-	-
LiOH	-115.90[a]	-104.92[a]	10.23[a]
=	-	-105[b]	-
=	-	-106.10[d]	-
RbOH	-99.95[a]	-87.10[b,d]	-
TiOH	-	-45.50[b,d]	-
=	-	-46.80[f,e]	-
Ba[PO4]2	-998[b,l]	-944.4[b,d]	-
=	-	-946.5[l]	-
Cd[PO4]2	-587.1[a]	-587.1[e]	-
Co[PO4]2	-573.3[a]	-573.30[e]	-
Cu[PO4]2	-490.3[a]	-490.3[e]	-
=	-571.25[i]	-	-
Mn[PO4]2	-744.9[a,e]	-683[b,d,l]	-
=	-771[b,d]	-	-
Ni[PO4]2	-617[m]	-562[e]	-
Pb[PO4]2	-620.3[b,d]	-581.4[b,d,e]	-
=	-620[l]	-	-
Sr[PO4]2	-985.4[a]	-	-
Zn[PO4]2	-693[f]	-	-
=	-691[e]	-	-
Ga[SO4]3*	-1513[a]	-1322[a]	155.8[a]
*8H2O	-	-	-
Cu[SO4]3*	-544.1[n]	-	72.0[n]
*5H2O	-	-	-
Al[NO3]3*	-681.28[a]	-526.74[a]	111.8[a]
*6H2O	-	-	-
Ga[NO3]3*	-	-	133.2[a]
*6H2O	-	-	-
Hf+4	-	-136.8[f,d]	-
Pb+4	-	72.30[b,d]	-
Sn+4	-	0.65[b,d]	-
Th+4	-	-175.20[b,d]	-
=	-	-173[f]	-
U+4	-141.3[a]	-126.9[a]	-98[a]

altri composti

COMPOSTI	ΔH_f	ΔG_f	Sj
=	-	-138.40[b,d]	-
=	-	-131.50[f]	-
Zr+4	-	-141[b]	-
=	-	-142[m]	-
=	-	-123.65[f]	-
CoS2	-36.6[n]	-	16.5[n]
FeS2	-42.6[a]	-39.9[a]	12.65[a,n]
=	-42.4[n]	-	-
MnS2	-53.5[n]	-	23.88[n]
NiS2	-48.5[a]	-47.1[a]	32.0[a]
RbS2	-112.9[a]	-116.7[a]	64.9[a]
SnS2	-40[n]	-	20.9[a,n]
ThS2	-147[a]	-148.2[a]	23.0[a]
TiS2	-80[n]	-	18.73[a,n]
US2	-126[a]	-125.8[a]	26.39[a]
ZrS2	-135[a]	-	18.7[n]
=	-138[n]	-	-
Sn[SO4]2	-389.4[n]	-346.8[b]	35.8[n]
=	-	-344.6[l]	-
Th[SO4]2	-607.4[n]	-	35.4[n]
U[SO4]2	-542[n]	-515.60[b]	38.5[n]
=	-	-510.30[l]	-
Zr[SO4]2	-	-538.9[b]	-
=	-	-544.4[l]	-
BiI4	-	-49.9[a]	-
TiI4	-89.8[a]	-88.8[a]	59.6[a]
UI4	-122.4[a]	-121.1[a]	63[a]
ZnI4	-115.9[n]	-	61.41[n]
AgNO3	-28.8[n]	8.00[f]	33.7[n]
=	-	-7.69[b,d]	-
CsNO3	-120.93[a]	-97.18[a]	37.1[a]
=	-	-94.00[b]	-
LiNO3	-115.47[a]	-91.1[a]	21.5[a]
=	-	-93.10[b,d]	-
RbNO3	-	-93.30[b]	-
TiNO3	-58.30[a]	-36.44[a]	38.4[a]
Ag[NO3]2.aq	-24.33[a]	-8.18[a]	52.4[a]
Ba[NO3]2.aq	-227.62[a]	-187.24[a]	72.3[a]
=	-	-190.42[e]	-
=	-	-187.31[f]	-
=	-	-190[b]	-
=	-	-190.07[c]	-
Be[NO3]2.aq	-191[a]	-	-
Cd[NO3]2.aq	-117.26[a]	-71.76[a]	52.1[a]
=	-	-61.00[b]	-
Co[NO3]2.aq	-113[a]	-66.2[a]	43[a]
=	-	-55.10[b,d]	-
Cu[NO3]2.aq	-83.64[a]	-37.56[a]	46.2[a]
=	-	-27.30[b]	-
Mn[NO3]2.aq	-137.73[a]	-	-
Ni[NO3]2	-	-56.40[b]	-
=	-	-57.40[l]	-
Pb[NO3]2	-	-60.30[b]	-
Sr[NO3]2.aq	-229.57[a]	-186.93[a]	62.2[a]
Zn[NO3]2.aq	-135.90[a]	-88.36[a]	43.2[a]
=	-	-71.42[b]	-
BaSiO3	-388.4[e]	-338.70[b,d]	26.8[n]
=	-384.34[f]	-364.6[f]	-
=	-386.39[c]	-368.13[e]	-
=	-387.3[n]	-	-
BeSiO3	-	-458.8[e]	-
=	-	-485.3[f]	-
BiSiO3	-367.98[l]	-	-
CdSiO3	-284.5[n]	-264[a]	23.3[a,n]
=	-284.20[a]	-264.2[e]	-
=	-	-264.17[f]	-
CuSiO3	-250.7[f]	-	-
FeSiO3	-281[l]	-269.20[l]	20.9[n]
=	-285[l]	-285.89[m]	-
=	-285.8[f]	-	-
=	-286.12[c]	-	-
=	-276[n]	-	-
=	285.62[m]	-	-
LiSiO3	-393.9[a]	-372.2[a]	19.08[a]
=	-394[m]	-372.53[l]	19.19[n]
=	-396.4[n]	-	-
=	-384.6[l]	-	-

altri composti

COMPOSTI	ΔH_f	ΔG_f	Sj
MnSiO ₃	-315.7[a]	-296.5[a]	21.3[a]
=	-315.61[c]	-297.39[c]	-
=	-315.64[f]	-283.3[b,d]	-
=	-315.56[l]	-	-
=	-315.33[m]	-	-
NiSiO ₃	-	-269.6[l]	-
PbSiO ₃	-273.83[a]	-253.86[a]	26.2[a]
=	-273.82[e,f]	-239[b]	26.52[n]
=	-273.85[c]	-253[e]	-
=	-271.04[m]	-	-
=	-274.17[n]	-	-
RbSiO ₃	-365.1[n]	-	38.5[n]
SrSiO ₃	-390.5[a]	-370.4[a]	23.1[a]
=	-390.4[n]	-	23[n]
ZnSiO ₃	-294.6[n]	-274.8[b,d]	21.4[n]
=	-301.2[a,c]	-	-
=	-306.89[l]	-	-
BaSiO ₄	-546.1[n]	-	43.5[n]
=	-543.84[c]	-	-
=	-560.25[l]	-	-
=	-539.4[f]	-	-
=	-546.8[e]	-	-
BeSiO ₄	-513.7[a]	-485.8[a]	15.37[a]
=	-512.6[f]	-	15.342[n]
=	-515[l]	-	-
=	-506[n]	-	-
=	-513.69[e]	-	-
CoSiO ₄	-353[a,e]	-	37.9[n]
=	-336.2[n]	-	-
FeSiO ₄	-353.7[a]	-329.6[a]	34.5[a]
LiSiO ₄	-556.9[n]	-	29[n]
MnSiO ₄	-412.8[n]	-	39[n]
NiSiO ₄	-341.7[m]	-	26.3[n]
=	-335.85[n]	-	-
PbSiO ₄	-325.8[a,e]	-299.4[a]	44.6[a]
=	-326.54[n]	-285.7[b,c]	45.4[n]
SrSiO ₄	-550.8[a]	-523.7[a]	35.8[n]
=	-550.7[n]	-	36.6[a]
ZnSiO ₄	-391.19[a,e]	-364.06[a]	31.4[a]
=	-391.14[c]	-364.01[c]	-
=	-392.34[f]	-365.22[f]	-
ZrSiO ₄	-486[a,e]	-458.7[a]	20.1[a]
=	-475.7[f]	-	-
=	-484[l]	-	-
AgCO ₃	-19.4[n]	-104.48[b]	40[n]
=	-	-104.43[f]	-
BaCO ₃ .aq	-290.34[a]	-260.19[a]	-11.3[a]
BaCO ₃	-290.7[n]	-268.4[f]	26.8[n]
=	-	-271.9[e]	-
=	-	-272.20[b]	-
=	-	-278.36[c]	-
BeCO ₃	-245[a]	-226.6[f]	-
CdCO ₃	-179.4[a]	-160[a,e]	22.1[a]
=	-	-160.20[b]	-
=	-	-159.96[c]	-
CoCO ₃	-170.4[a]	-155.57[b,d]	21.2[n]
=	-170[n]	-153[f]	-
=	-	-154.89[l]	-
CsCO ₃	-274.2[n]	-243.60[b]	48.87[n]
=	-	-248.30[l]	-
CuCO ₃	-142.5[n]	-123.80[b,d]	21[n]
FeCO ₃	-177[a,n]	-161.06[b,f]	22.2[a,n]
=	-	-161.03[c]	-
=	-	-159.35[a]	-
HgCO ₃	-132.3[a]	-111.9[a]	43[a]
=	-	-105.8[b,d]	-
LiCO ₃	-290.6[a]	-270.58[a]	21.6[a]
=	-	-270.66[b,d]	-
=	-	-269.75[f]	-
MnCO ₃	-213.7[a]	-195.2[a,e]	20.5[a]
=	-	-195.4[b]	-
=	-	-195.05[c]	-
NiCO ₃	-162.5[n]	-146.4[a]	20.4[n]
=	-	-147[b,d]	-
=	-	-146.3[f]	-
PbCO ₃	-167.1[a]	-149.5[a]	31.3[a]
=	-	-149.7[b]	-

COMPOSTI	altri composti		
	ΔH_f	ΔG_f	Sj
=	-	-150.34[f]	-
RbCO3	-271.5[a]	-251.2[a]	43.34[a]
=	-	-249.30[b,d]	-
SrCO3.aq	-292.29[a]	-259.88[a]	-21.4[a]
YCO3	-	-752.4[e]	-
ZnCO3	-194.26[a]	-174.85[a]	19.7[a]
=	-	-174.8[b]	-
=	-	-174.79[c]	-
=	-	-175.4[f]	-
Y[CO3]3	-	-752.4[a]	-
AgO+	-	-2.59[b,d]	-
=	-	-2.68[e,f]	-
CuO+	-	-34.98[b,d]	-
=	-	-35.02[c]	-
=	-	-34.90[e]	-
=	-	-35.36[f]	-
LiO+	-	-133.90[b]	-
=	-	-134.33[c]	-
=	-	-134.30[e]	-
=	-	-134.35[m]	-
RbO+	-	-69.50[b,d]	-
TiO+	-	-35.20[f]	-
=	-	-32.50[b]	-
=	-	-33.10[m]	-
AgBr	-24[n]	-	25.6[n]
AuBr	-4.4[n]	-	27[n]
CsBr	-94.3[n]	-	27.1[n]
CuBr	-25.1[n]	-	23.0[n]
InBr	-41.9[n]	-	27.3[n]
LiBr	-83.7[n]	-	17.7[n]
RbBr	-93[n]	-	26[n]
TlBr	-41.4[n]	-	28.8[n]
AgSe	-10.4[n]	-	35.9[n]
AuSe-a	-7.9[n]	-	19.3[n]
AuSe-b	-0.9[n]	-	20.7[n]
CdSe	-34.6[n]	-	19.9[n]
Cu2Se	-15.8[n]	-	31.7[n]
CuSe	-10[n]	-	18.7[n]
GaSe	-38[n]	-	16.8[n]
HgSe	-10.4[n]	-	24.1[n]
InSe	-28.2[n]	-	19.5[n]
LiSe	-96[n]	-	17[n]
MnSe	-37.7[n]	-	21.7[n]
SnSe	-22.6[n]	-	23.45[n]
Tl2Se	-22.12[n]	-	43.05[n]
TlSe	-14.57[n]	-	24.6[n]
USe	-65.9[n]	-	23.07[n]
ZnSe	-38[n]	-	16.8[n]
AgTe	-7[n]	-	35.5[n]
BaTe	-64.4[n]	-	23.8[n]
CdTe	-24.33[n]	-	22.2[n]
CuTe	-6[n]	-	20.7[n]
Cu2Te	-10[n]	-	32.2[n]
GaTe	-28.6[n]	-	20.4[n]
HgTe	-7.6[n]	-	27[n]
InTe	-17.2[n]	-	25.26[n]
In2Te	-19.1[n]	-	37.5[n]
LiTe	-85[n]	-	18.5[n]
MnTe	-26.602[n]	-	22.4[n]
NiTe	-8.52[n]	-	19.13[n]
PbTe	-16.4[n]	-	26.3[n]
SnTe	-14.5[n]	-	23.6[n]
TlTe	-19.2[n]	-	41.6[n]
ZnTe	-28.5[n]	-	18.6[n]
AlOCl	-189.60[n]	-	13[n]
BiOCl	-88.7[n]	-	24.5[n]
FeOCl	-97.3[n]	-	19.3[n]
UOCl	-226.4[n]	-	24.6[n]
AgSb	-5.5[n]	-	41[n]
AlSb	-12.034[n]	-	15.53[n]
CdSb	-3.6[n]	-	22[n]
CuSb	-2.75[n]	-	30.4[n]
GaSb	-10[n]	-	18.48[n]
InSb	-7.44[n]	-	20.95[n]
MnSb	-6.5[n]	-	22.1[n]
Mn2Sb	-7.8[n]	-	32.7[n]
NiSb	-20[n]	-	18.7[n]

altri composti

COMPOSTI	ΔH_f	ΔG_f	S_j
ZnSb	-4.552[n]	-	19.756[n]
AgF	-48.5[n]	-	20[n]
CsF	-132.57[n]	-	21.1[n]
LiF	-146.5[n]	-	8.52[n]
RbF	-131.3[n]	-	18[n]
SnF	-88.5[n]	-	58.2[n]
TiF	-77.6[n]	-	19.9[n]
AgP2	-10.7[n]	-	21[n]
CoP2	-24.323[n]	-	19.5[n]
NiP2	-34.115[n]	-	17.5[n]
Ni5P2	-104.24[n]	-	44.2[n]
ZnP2	-24.3[n]	-	14.4[n]
Zn3P2	-38[n]	-	36[n]
AgP3	-16.5[n]	-	25.2[n]
AuP3	-23.3[n]	-	36[n]
CoP3	-48.9[n]	-	23.5[n]
MnP3	-41.6[n]	-	23.1[n]
NiP3	-39.318[n]	-	23.5[n]
BaN2	-81.5[n]	-	36.4[n]
BeN2	-140.6[n]	-	8.157[n]
MnN2	-48.8[n]	-	44.8[n]
SrN2	-93.5[n]	-	32.2[n]
ZnN2	-5.3[n]	-	33.5[n]
CrSi	-13.1[n]	-	10.46[n]
Cr3Si	-25.2[n]	-	20.96[n]
FeSi	-18.8[n]	-	14.9[n]
MnSi	-14.48[n]	-	11.096[n]
Mn3	-19.02[n]	-	24.771[n]
NiSi	-21.41[n]	-	10.634[n]
ThSi	-30.6[n]	-	13.9[n]
TiSi	-31[n]	-	11.7[n]
USi	-20.2[n]	-	15.9[n]
U3Si	-22[n]	-	40[n]
ZrSi	-37[n]	-	13.9[n]
Zr2Si	-49.8[n]	-	24[n]
AuTe2	-4.45[n]	-	33.85[n]
FeTe2	-17.3[n]	-	23.94[n]
MnTe2	-30[n]	-	34.66[n]
CoB	-22.5[n]	-	7.3[n]
Co2B	-30[n]	-	14.3[n]
CrB	-18[n]	-	5.75[n]
FeB	-17[n]	-	6.62[n]
Fe2B	-17[n]	-	13.54[n]
MnB	-18[n]	-	7.75[n]
NiB	-24[n]	-	7.2[n]
TiB	-38.3[n]	-	8.3[n]
CrB2	-22.5[n]	-	6.25[n]
HfB2	-80.3[n]	-	10.2[n]
MnB2	-22.5[n]	-	8.25[n]
TiB2	-66.8[n]	-	6.808[n]
UB2	-39.3[n]	-	13.17[n]
ZrB2	-77.1[n]	-	8.59[n]
CrSi2	-19.14[n]	-	13.96[n]
ThSi2	-41.6[n]	-	19.6[n]
Th3Si2	-68.1[n]	-	39[n]
TiSi2	-32.1[n]	-	14.6[n]
USi2	-31[n]	-	19.6[n]
U3Si2	-40.8[n]	-	47.2[n]
ZrSi2	-38.1[n]	-	17.1[n]
CdSeO3	-34.6[n]	-	19.9[n]
CoSeO3	-139.1[n]	-	27.2[n]
CuSeO3	-102.6[n]	-	24.7[n]
HgSeO3	-87.3[n]	-	38.8[n]
NiSeO3	-135.6[n]	-	24.7[n]
PbSeO3	-127.3[n]	-	30.7[n]
ZnSeO3	-155.9[n]	-	23.5[n]
CuO*Fe2O3	-231.35[n]	-	35.076[n]
Cu2O*Fe2O3	-245.2[n]	-	42.48[n]
LiO*Fe2O3	-348.9[n]	-	36[n]
MnO*Fe2O3	-293.1[n]	-	35[n]
NiO*Fe2O3	-259.2[n]	-	30.1[n]
ZnO*Fe2O3	-280.7[n]	-	32.2[n]
BaO*Al2O3	-556.3[n]	-	35.5[n]
BeO*Al2O3	-547.6[n]	-	14.05[n]
CdO*Al2O3	-458.8[n]	-	29.9[n]
FeO*Al2O3	-474.42[n]	-	25.4[n]
MnO*Al2O3	-503[n]	-	25.2[n]

altri composti

COMPOSTI	ΔH_f	ΔG_f	S_j
NiO*Al ₂ O ₃	-459.25[n]	-	23.5[n]
SrO*Al ₂ O ₃	-370.3[n]	-	30.8[n]
BaO*TiO ₂	-394.8[n]	-	25.8[n]
CdO*TiO ₂	-294.42[n]	-	25.1[n]
CoO*TiO ₂	-291.5[n]	-	23.15[n]
FeO*TiO ₂	-297.9[n]	-	25.3[n]
LiO*TiO ₂	-399.3[n]	-	21.93[n]
MnO*TiO ₂	-324[n]	-	25.3[n]
NiO*TiO ₂	-287.35[n]	-	23.733[n]
PbO*TiO ₂	-281.4[n]	-	28.0[n]
SrO*TiO ₂	-401.7[n]	-	25.9[n]
FeO*Cr ₂ O ₃	-336.32[n]	-	34.9[n]
NiO*Cr ₂ O ₃	-328.416[n]	-	31.01[n]
2BaO*TiO ₂	-536.1[n]	-	47[n]
2MnO*TiO ₂	-419[n]	-	40.5[n]
2SrO*TiO ₂	-551.9[n]	-	39.13[n]
2ZnO*TiO ₂	-393.1[n]	-	32.8[n]
=====	=====	=====	=====

Calcolo della speciazione

Come già accennato in precedenza, intendiamo per speciazione la ripartizione caratteristica delle varie specie ioniche e/o neutre presenti in una soluzione acquosa. Il calcolo della speciazione, che consente in pratica di determinare le proprietà chimiche di una soluzione acquosa, quali reattività verso determinati solidi, grado di saturazione, acidità, condizioni ossido riduttive etc., è condotto su base termodinamica a partire dalla composizione chimica della soluzione in esame e dei valori sperimentali di costanti di reazione del tipo (1). Quando effettuiamo l'analisi chimica di una soluzione otteniamo un set di valori corrispondenti

alla concentrazione totale dei sali disciolti, ma non riusciamo a discriminare le varie specie in cui l'ammontare totale di un determinato ione è suddiviso. Possiamo ad esempio misurare il tenore in calcio ($m_{Ca^{++}}^T$) o fluoro ($m_{F^-}^T$); tale valore corrisponde però alla sommatoria delle molalità di tutte le specie ioniche e neutre in cui calcio e fluoro sono presenti; ad esempio:

$$m_{Ca^{++}}^T = m_{Ca^{++}} + m_{CaOH^+} + m_{CaCO_3} + m_{CaHCO_3^+} + m_{CaHPO_4} + \dots (\text{£})$$

oppure

$$m_{F^-}^T = m_{F^-} + m_{HF} + 2m_{H_2F_2} + m_{HF_2^-} + m_{AlF_3} + \dots (\text{#})$$

Saremo generalmente in grado di definire, per via analitica, il chimismo di una soluzione acquosa contenente E_T elementi chimici. Esisteranno quindi almeno E_T equazioni del tipo (£), (#) che metteranno in relazione la concentrazione totale di un determinato ione m_i^T alle specie realmente presenti in soluzione (le equazioni possono essere in numero maggiore se l'elemento è presente in diversi stati ionici).

Alle equazioni di bilancio di massa, tipo (£), (#) è associata una equazione di bilancio di carica che esprime il fatto che la soluzione, nella sua totalità, ha carica neutra.

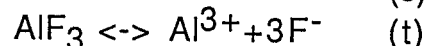
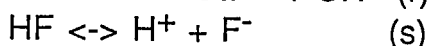
$$\sum_i Z_i M_i = 0 \quad (\text{c})$$

dove i = specie presente in soluzione acquosa

Z_i = carica della specie i

M_i = molalità della specie i

Oltre alle equazioni sopra citate, esisteranno, per tutti gli ioni complessi equazioni di reazione in soluzione del tipo:



Le costanti termodinamiche delle reazioni sopra indicate sono note e/o facilmente calcolabili dai dati termodinamici.

Potremo quindi scrivere:

$$\text{Log } K_r = \text{Log } a_{Ca^{++}} + \text{Log } a_{OH^-} - \text{Log } a_{CaOH^+} =$$

$$= \text{Log } m_{Ca^{++}} + \text{Log } \mu_{Ca^{++}} + \text{Log } m_{OH^-} + \text{Log } \mu_{OH^-} - \text{Log } m_{CaOH^+} - \text{Log } \mu_{CaOH^+}$$

$$\text{Log } K_s = \text{Log } a_{H^+} + \text{Log } a_{F^-} - \text{Log } a_{HF} =$$

$$= \text{Log } m_{H^+} + \text{Log } \mu_{H^+} + \text{Log } m_{F^-} + \text{Log } \mu_{F^-} - \text{Log } m_{HF} - \text{Log } \mu_{HF}$$

$$\text{Log } K_t = \text{Log } a_{Al^{3+}} + 3\text{Log } a_{F^-} - \text{Log } a_{AlF_3} =$$

$$= \text{Log } m_{Al^{3+}} + \text{Log } \mu_{Al^{3+}} + 3\text{Log } m_{F^-} + 3\text{Log } \mu_{F^-} - \text{Log } m_{AlF_3} - \text{Log } \mu_{AlF_3}$$

Poichè le K ed i coefficienti in μ nelle equazioni r,s,t sono noti, le incognite di tali equazioni sono rappresentate solamente dalle molalità parziali. Combinando queste con le equazioni (£),(#) con la condizione (ç) il sistema è determinato e risolvibile.

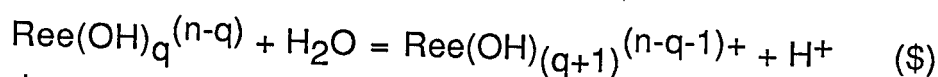
Solvatazione delle terre rare

Lo studio della speciazione delle terre rare è stato affrontato essenzialmente da due autori. Turner (1981), il quale utilizzando i pochi dati sperimentali noti dalla letteratura e le relazioni proposte da Baes e Mesmer (1981) ha calcolato le costanti di equilibrio per circa 500 complessi, e Kumar (1987) che rielaborando i dati di Turner, ha analizzato in particolar modo lo stato di speciazione del neodimio.

Il calcolo qui sviluppato, ha previsto la determinazione di entalpia, energia libera, calore specifico, volume molare a 25°C ed 1 bar e lungo la curva univariante acqua-vapore per intervalli di 50°C nel range 0 - 350°C.

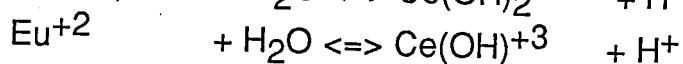
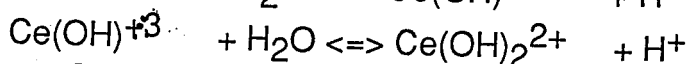
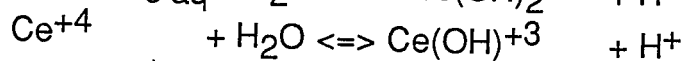
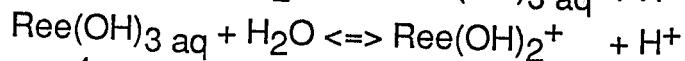
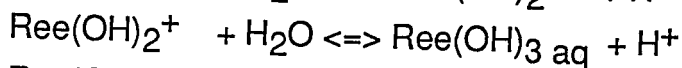
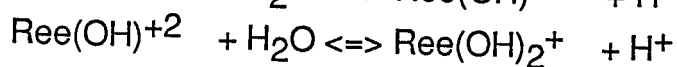
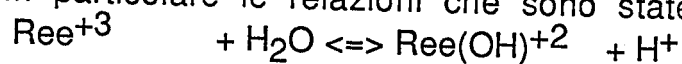
Metodologia di calcolo

La formula generale per la formazione di idrossidi si presenta come:



dove $0 < q < 4$ ed $n = 3$.

In particolare le relazioni che sono state utilizzate sono:



Conseguentemente la costante di equilibrio per questa reazione essendo l'attività dell'acqua unitaria risulta:

$$\beta = \frac{[\text{Ree}(\text{OH})_{(q+1)}^{(n-q-1)+}] [\text{H}^+]}{[\text{Ree}(\text{OH})_q^{(n-q)}]} \quad (\bullet)$$

I valori delle costanti di equilibrio a 25°C così ottenute sono risultate in accordo con i valori ottenuti da Turner.

	-[K" (OH)+2"]	-[K-"(OH)2+"]	- [K-"(OH)3"]	-[K-"(OH)4-"]
La	8.50	17.40	27.30	38.80
Ce	8.30	17.10	26.80	37.60
Pr	8.10	17.00	26.60	37.20

	-[K" (OH)+2"]	-[K'"(OH)2+]" -	[K'"(OH)3"]	-[K'"(OH)4-"]
Nd	8.00	16.90	26.50	37.10
Sm	7.90	16.60	25.80	35.70
Eu	7.80	16.60	25.60	35.30
Gd	8.00	16.40	25.20	34.40
Tb	7.90	16.30	25.10	34.30
Dy	8.00	16.20	24.70	33.50
Ho	8.00	16.10	24.60	33.40
Er	7.90	15.90	24.20	32.60
Tm	7.70	15.90	24.10	32.70
Yb	7.70	15.80	24.10	32.70
Lu	7.60	15.70	23.70	31.80

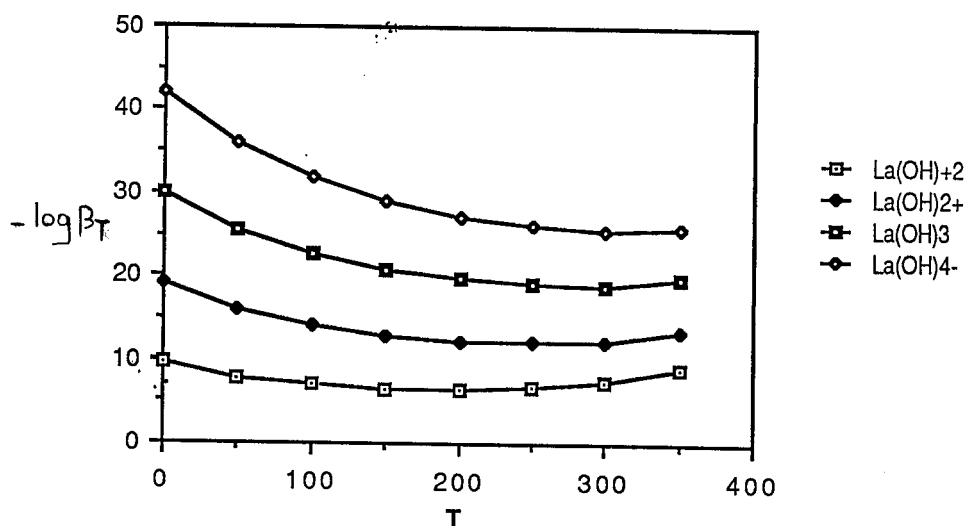
Da cui, intendendo calcolare la costante di equilibrio alle diverse temperature, dall' equazione $\text{Log } \beta_T = (\Delta H_T - T\Delta S_T) / 2.303$ si ottiene dalla (*)

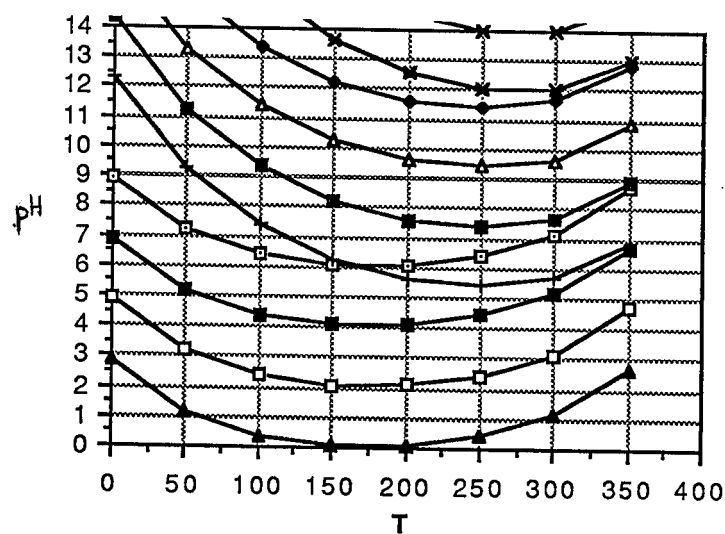
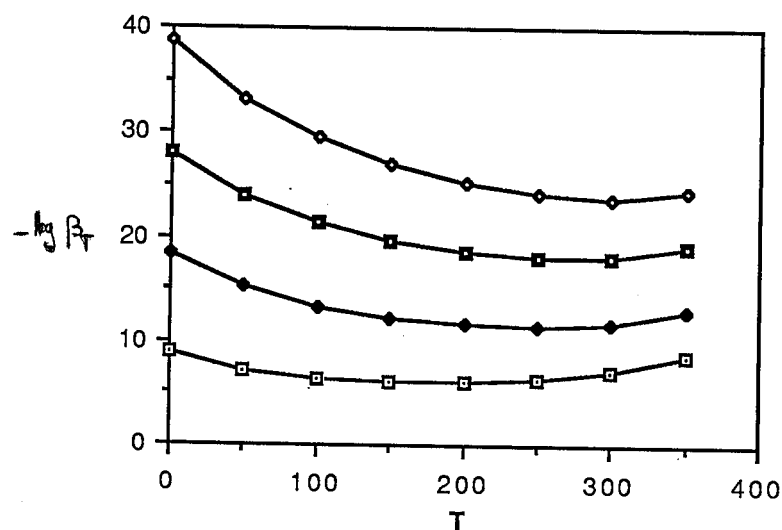
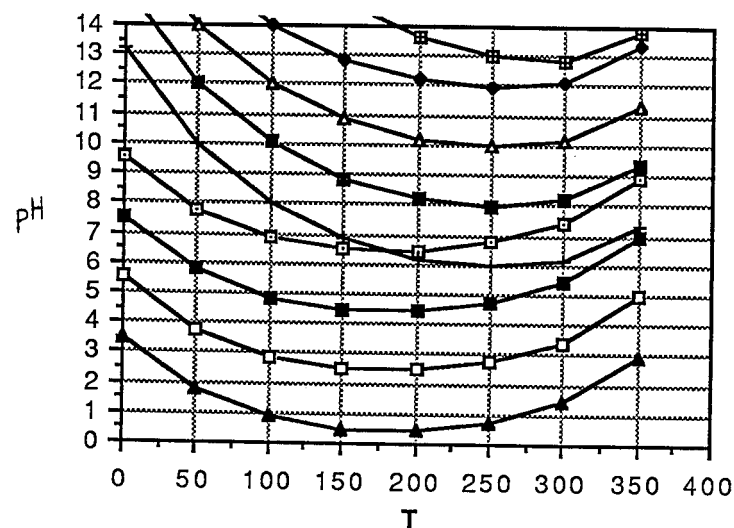
$$[H^+]_T = \frac{\beta_T [Ree(OH)_q]^{(n-q)}}{[Ree(OH)(q+1)(n-q-1)^+]}$$

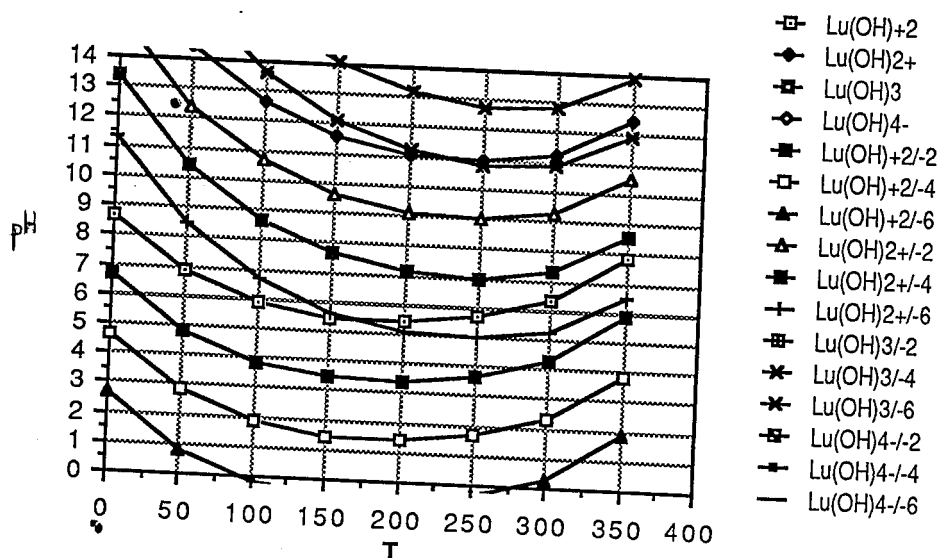
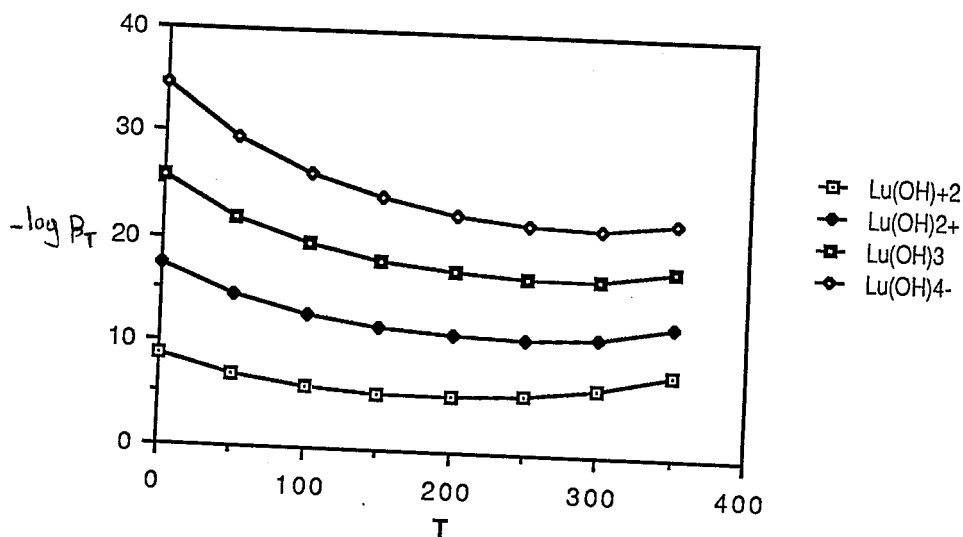
assumendo, poi che le specie reattanti e quelle prodotti nel processo di idrolisi abbiano uguale concentrazione alla temperatura T si ottiene:

$$\text{pH} = -\text{Log } [H^+]_T = -\text{Log } \beta_T$$

e quindi è possibile estendere le estrapolazioni sulla curva univariante acqua - vapore.

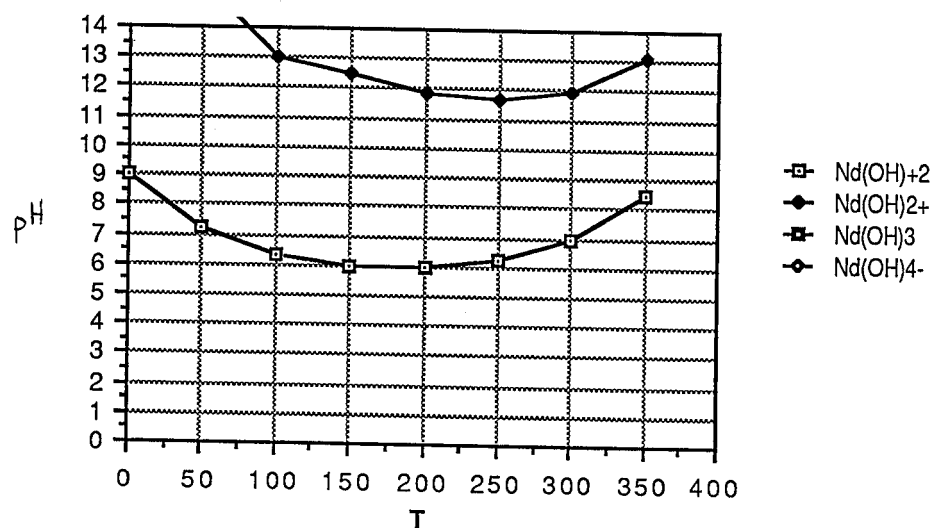
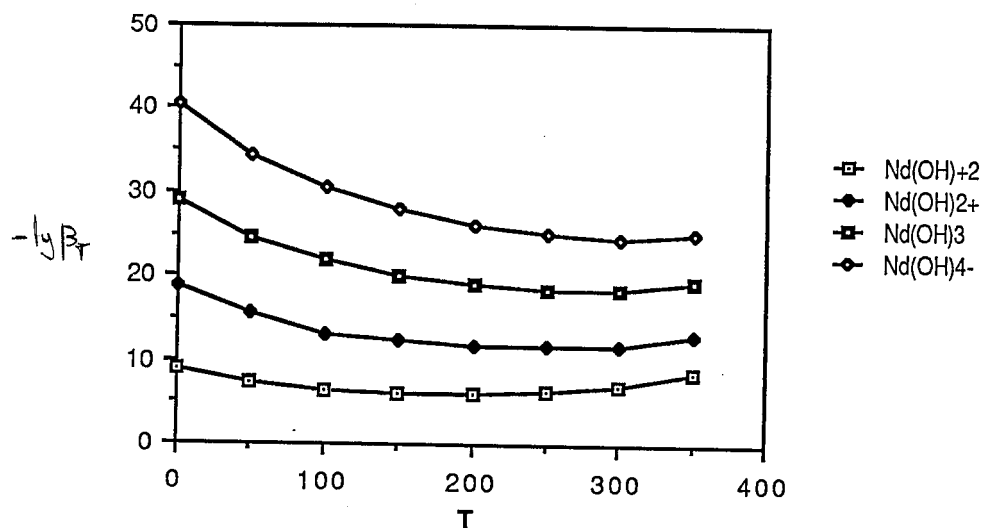




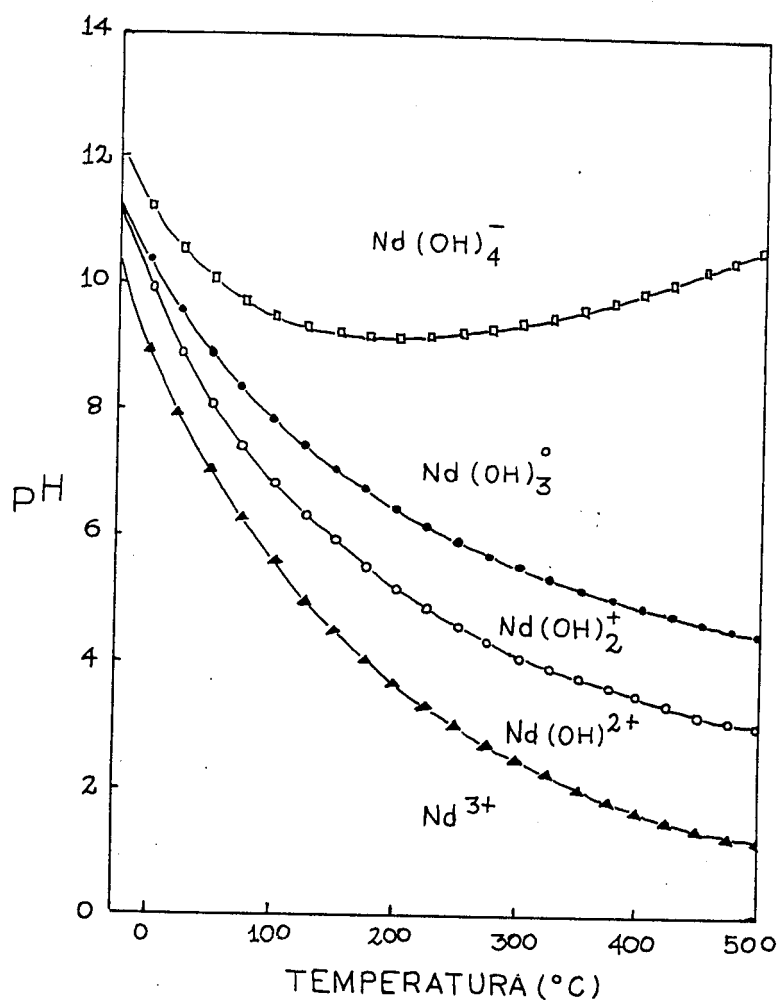


Considerazioni

Si osserva per tutti i Lantanidi nel diagramma T - pH un andamento simile delle curve in accordo con le caratteristiche chimico - fisiche di tali elementi e la possibilità di formazione di complessi Ree(OH)^{+2} e Ree(OH)_2^{+} . In particolare, in ambiente marino (pH 8.2) ad una temperatura di $\sim 25^\circ\text{C}$, è possibile la formazione di Ree(OH)^{+2} .



I dati ottenuti sono solo parzialmente in accordo con quelli ottenuti per il Nd da Kumar.



Le principali differenze riscontrate risultano:

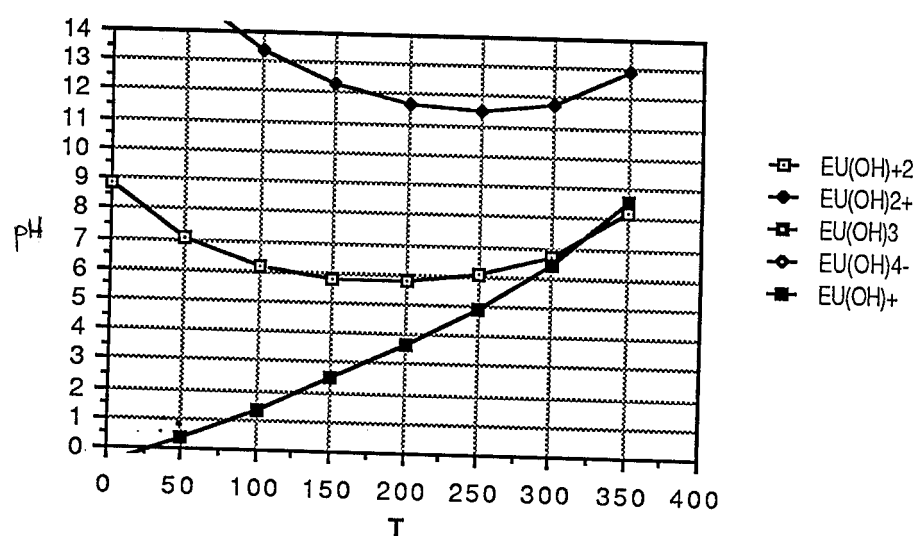
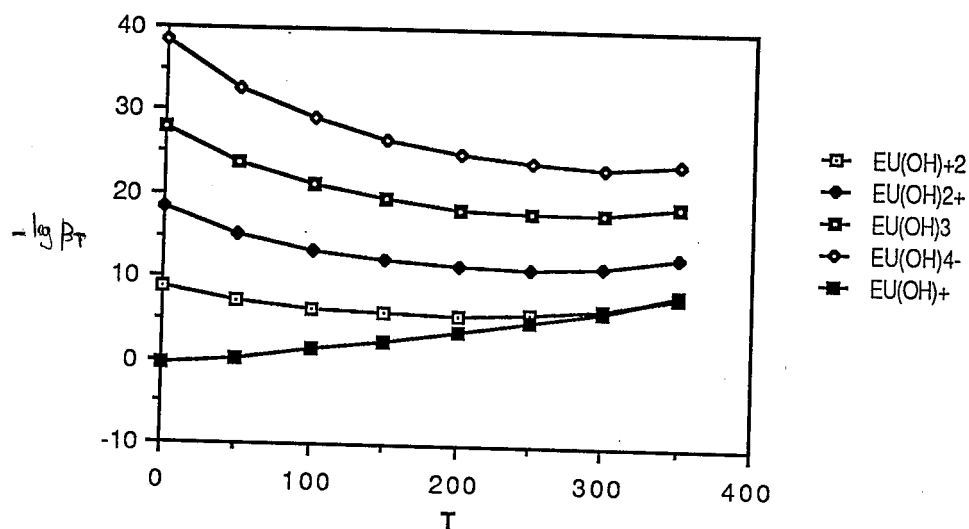
1) Formazione di complessi $\text{Nd}(\text{OH})_3$ e $\text{Nd}(\text{OH})_4^-$ anche in condizioni di pH 8.2

2) Le curve nel diagramma $T(0^\circ\text{-}500^\circ\text{C})$ - pH si presentano generalmente decrescenti all'aumentare della temperatura, con la sola eccezione di $\text{Nd}(\text{OH})_4^-$ mentre, quelle ottenute in questo lavoro, presentano dei minimi ben definiti: $\sim 200^\circ\text{C}$ per $\text{Nd}(\text{OH})^{2+}$ $\sim 250^\circ\text{C}$ per $\text{Nd}(\text{OH})_2^+$

3) Una generale convergenza delle curve a temperature prossime a 0°C in opposizione ad i dati calcolati per i quali la si osserva solo per alte temperature.

Europio

Particolarmente interessanti sono risultati i grafici relativi all'eupio nella duplice forma di Eu^{+2} ed Eu^{+3} .



I dati ottenuti sono risultati in accordo con quelli di Sverjensky (1983) e di Helgeson. Secondo il modello di questi autori, a temperature superiori a 250 °C la specie dominante risulterebbe Eu^{+2} . Secondo i diagrammi sopra riportati, ciò si verificherebbe a 300°C. La diversa soglia di temperatura è da attribuire ai differenti valori ricavati in base alle equazioni di Helgeson. In tabella sono riportati valori a confronto .

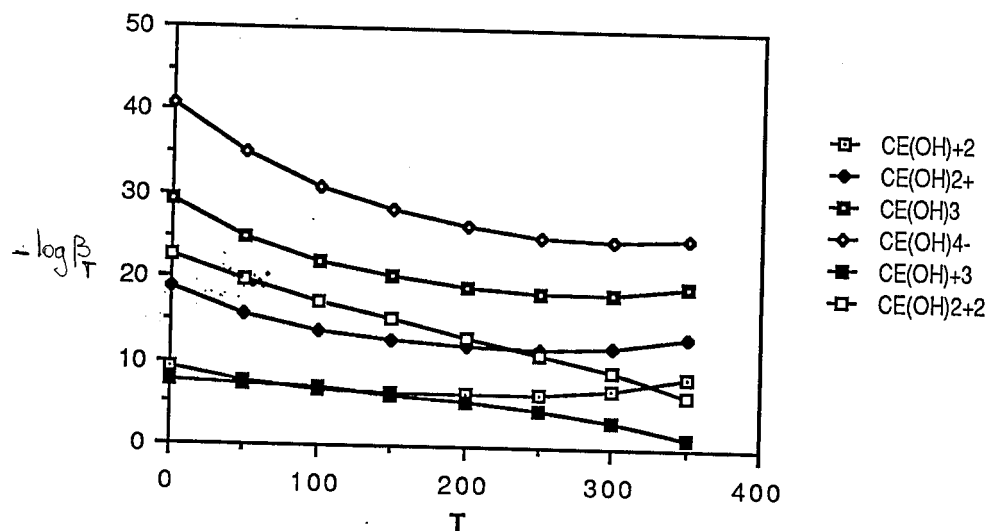
valori	Eu+2	Eu+2	Eu+2	Eu+3	Eu+3	Eu+3	Eu+3
G	-129.100	-129.100	-133.100	-137.200	-137.300	-137.200	-166.5
H	134.908	-126.100	-141.500	-158.670	-144.700	-144.600	-169.3
S	-0.2	-2.4	-15	-52.7	-53.0	-53	-42.3
Qp	-10.3	6.0	-37.5	-5.4	-36.6	-10.9	-10.9
V	-15.8	-2.2	-17.63	-41.3	-41.3	-37.285	-37.287
C1	32.7	19.7516	-16.42	49.8	6.0548	5.3786	-3.1789
C2	-3.36	-1.8124	-4.23	-3.6	-10.49	-11.55	-9.3476
A1	-0.31	1.8333	-0.386	-0.80	-3.1037	-0.916	-0.8067
A2*10	10	-3.3050	0.643	5.5	-15.3599	-0.3924	1.75173
A3*10+2	0.0	7.0490	0.699	-0.55	11.7871	-0.5997	-4.3969
A4*10+5	0.2	-2.6424	0.604	0.54	-2.1440	0.37519	2.8008
O	267.4		258.6	265.0		207.68	220.514
Wj	1.100	1.0929	1.1586	2.422	2.3161	2.316	2.316
	sverjensky	Helgeson	presente-lav.	sverjensky	Helgeson	presente-lav.	presente-lav.

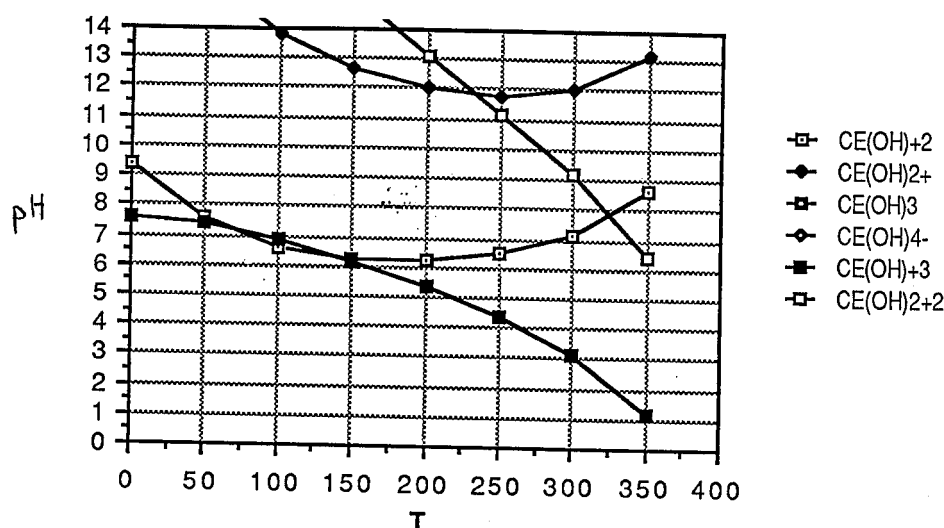
Ciò permetterebbe di capire il particolare comportamento di questo elemento e come ciò influisca sulla sua abbondanza nei sedimenti. Infatti la concentrazione nei sedimenti presenta una anomalia positiva in prossimità dei ridge oceanici ed una anomalia negativa nelle pianure abissali distali.

E' bene osservare che i dati termodinamici utilizzati da Sverjensky non sono congruenti con quelli delle altre terre rare questo perchè la bibliografia propone per l'europio valori fra loro molto discordanti. Per questo motivo, il calcolo della speciazione, è stato svolto utilizzando valori sperimentali ottenuti da altri Autori, più prossimi a quelli delle altre terre rare.

Cerio

Analogamente all'Europio, il Cerio si presenta in due stati di valenza : Ce^{+4} e Ce^{+3} .

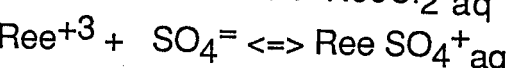
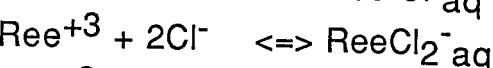
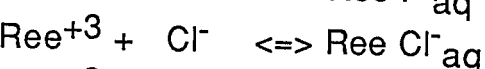
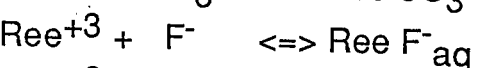
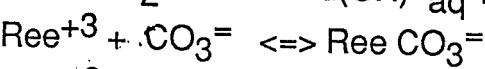
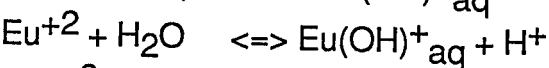
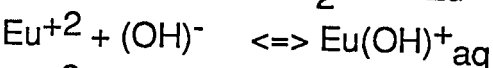
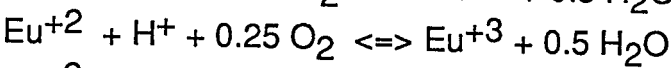
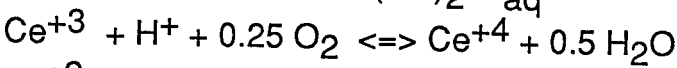
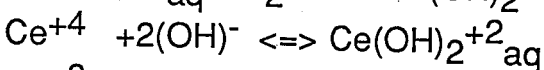
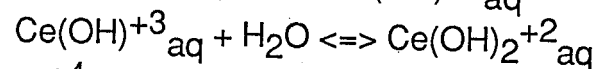
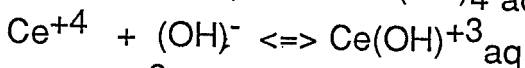
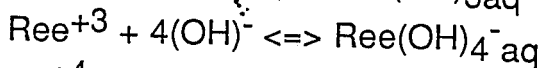
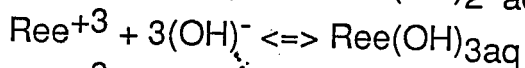
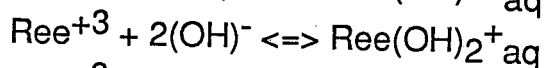
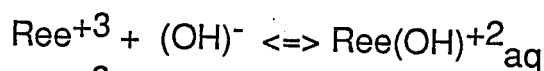


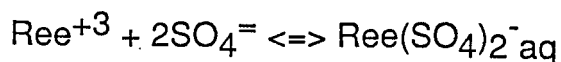


E' possibile osservare che l'anomalia positiva che in genere si individua nei sedimenti lontani dalle dorsali e negativa in prossimità dei ridge, dipende proprio dalla simultanea formazione degli idrossidi nei due stati di valenza

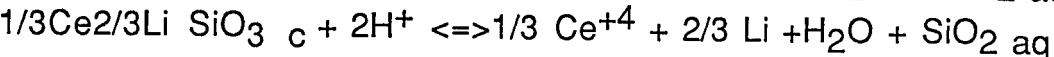
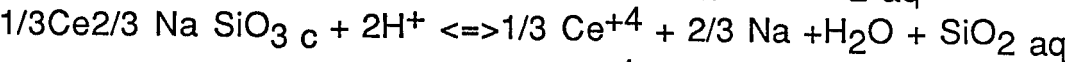
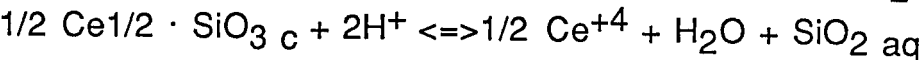
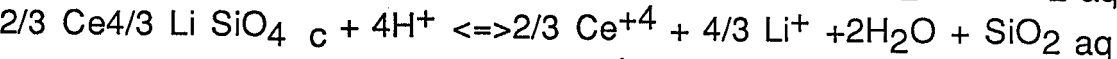
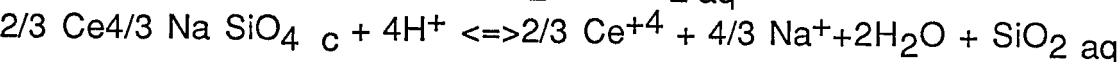
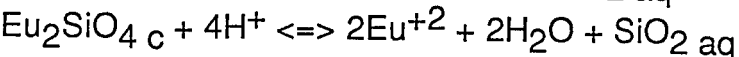
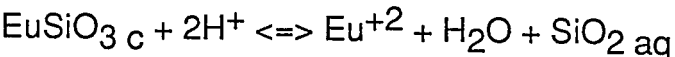
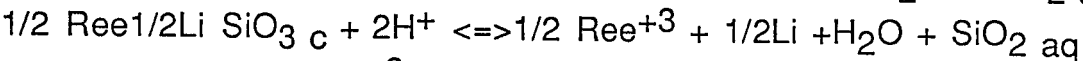
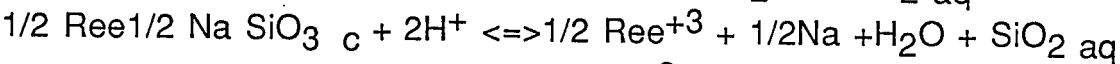
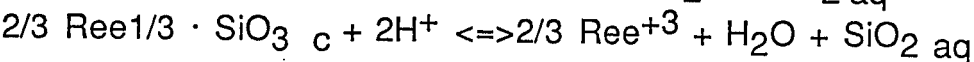
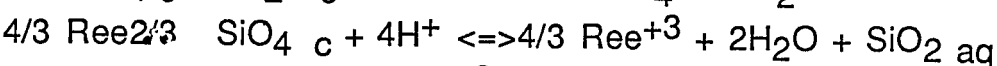
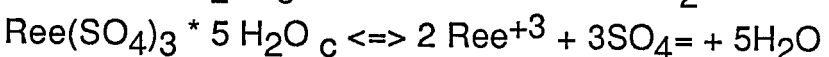
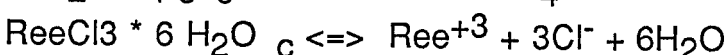
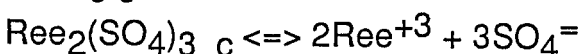
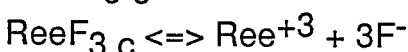
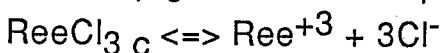
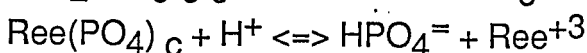
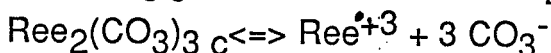
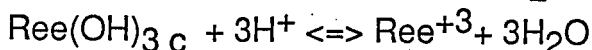
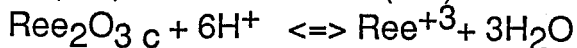
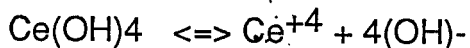
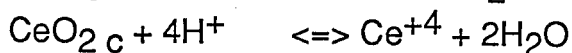
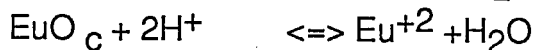
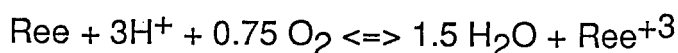
Oltre le relazioni sopra descritte, sono state considerate le seguenti relazioni sempre sulla curva univariante acqua-vapore:

Complessi acquosi





Complessi cristallini



Utilizzando le informazioni ricavate per le reazioni sopra elencate quali la predizione delle costanti di idrolisi dei minerali, le costanti di dissociazione delle specie acquose ed i coefficienti di attività delle specie solute, è possibile utilizzando l'algoritmo di Newton-Raphson risolvere gruppi di equazioni di azione di massa, di bilancio di massa e di bilancio di carica per predire la speciazione acquosa e la solubilità dei minerali alle diverse pressioni e temperature.

Parametri considerati influenti nel calcolo di speciazione

I fattori ambientali che sono stati presi in considerazione al fine di stabilire le condizioni di precipitazione delle terre rare alle diverse condizioni di temperatura, Ph, Eh sono essenzialmente tre:

- a) composizione dei sedimenti marini esaminando in particolar modo quelli pelagici, appartenendovi il campione in esame.
- b) composizione delle acque degli oceani
- c) composizione dei fluidi idrotermali costituenti le "brines"

Composizione dei sedimenti marini

Già nella prima parte abbiamo avuto occasione di trattare in linee generali la composizione dei diversi litotipi metalliferi. Una trattazione mineralogica completa risulterebbe estremamente complessa, pertanto considereremo, nelle linee essenziali solo i sedimenti metalliferi marini pelagici. Essi sono costituiti in massima parte da ossidi ed idrossidi di ferro e manganese; vediamo brevemente la loro mineralogia:

Manganese

Sebbene nei depositi continentali siano noti più di 20 ossidi di manganese, soltanto alcuni di questi sono presenti in ambiente marino.

In genere si tratta di fasi metastabili caratterizzate da numerosi difetti strutturali concresciute con altri materiali e così poco cristalline da essere difficilmente individuabili anche con la diffrazione a raggi x. Informazioni più precise sono state ottenute soltanto con l'uso del microscopio a scansione.

I più comuni ossidi identificati nei depositi marini sono:

Todorokite $(Ca,Na,K)(Mg,Mn^{2+})Mn_5O_{12} \cdot xH_2O$

Si tratta essenzialmente una mistura di busenite, birnessite, manganite e si presenta sempre allo stato amorfo

Busenite $NaMn$

E' il risultato dell'ossidazione di $Mn(OH)_2$ e di NaOH in acque fredde

10 A Manganite $NaMn$

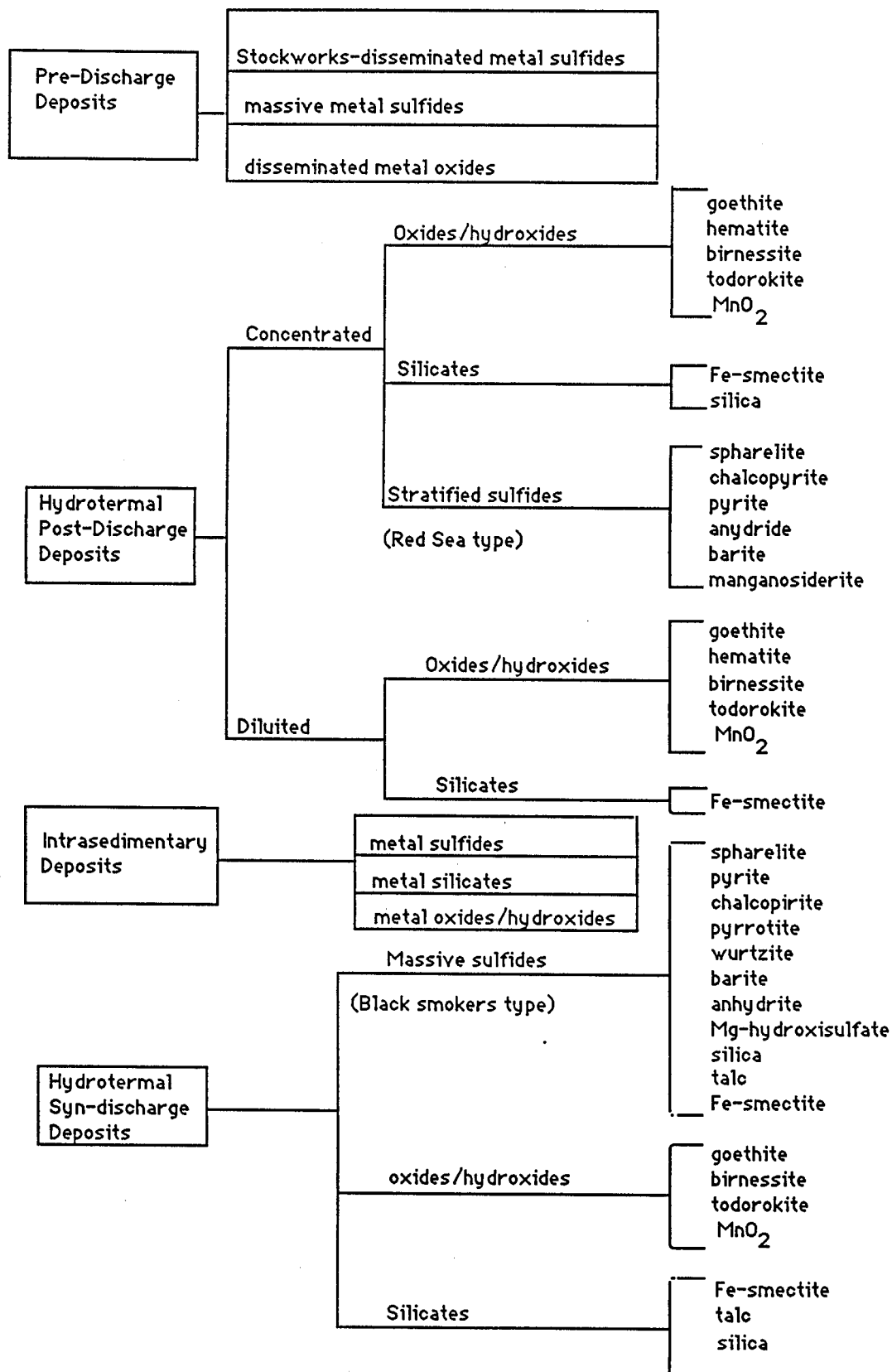
Secondo alcuni autori vista la possibilità di vicarianza di Na con Ca, Ni, Cu, Mg può essere considerata di fatto un polimorfo della todorokite almeno nella fase anidra

Birnessite (*) $(Ca,Na,K)(Mg,Mn)Mn_6O_{14} \cdot 5H_2O$

E' uno dei minerali più diffusi sul fondo oceanico. Prodotto di diagenesi dei sedimenti deriva direttamente dalla manganite in seguito ad un ulteriore processo di idratazione.

Vernardite $MnO_2 \cdot nH_2O \cdot m(R_2O, RO, R_2O_3)$ $R=Na,Ca,Co,FeMn$

La sua struttura è estremamente variabile e spesso è intesa non come



LI+	2.59403D-05	TOT CONC, MOLAL
NA+	4.68378D-01	TOT CONC, MOLAL
NI++	1.70329D-08	TOT CONC, MOLAL
K+	1.02077D-02	TOT CONC, MOLAL
CA++	1.02869D-02	TOT CONC, MOLAL
MG++	5.31496D-02	TOT CONC, MOLAL
AL+++	7.41235D-08	TOT CONC, MOLAL
SI02(AQ)	4.99301D-05	TOT CONC, MOLAL
ZN++	7.49465D-08	TOT CONC, MOLAL
BA++	1.45635D-07	TOT CONC, MOLAL
HC03-	2.32200D-03	TIT ALK, EQ/KG H2O
CL-	5.45878D-01	TOT CONC, MOLAL
SO4--	2.82329D-02	TOT CONC, MOLAL
F-	6.84283D-05	TOT CONC, MOLAL
MN++	3.64047D-09	TOT CONC, MOLAL
FE++	3.58121D-08	TOT CONC, MOLAL
CU+	7.86832D-09	TOT CONC, MOLAL
HP04--	1.87541D-06	TOT CONC, MOLAL
LA+++	8.20675D-14	TOT CONC, MOLAL
CE+++	3.49700D-14	TOT CONC, MOLAL
PR+++	9.93542D-15	TOT CONC, MOLAL
SM+++	7.97872D-15	TOT CONC, MOLAL
EU+++	1.97420D-15	TOT CONC, MOLAL
GD+++	7.63116D-15	TOT CONC, MOLAL
LU+++	1.71458D-15	TOT CONC, MOLAL
ND+++	4.02108D-14	TOT CONC, MOLAL
TB+++	1.88774D-15	TOT CONC, MOLAL
DY+++	6.76923D-15	TOT CONC, MOLAL
HO+++	1.21264D-15	TOT CONC, MOLAL
ER+++	1.19574D-15	TOT CONC, MOLAL
TM+++	1.77588D-15	TOT CONC, MOLAL
YB+++	6.35691D-15	TOT CONC, MOLAL

Sopra: composizione acqua di mare

Sotto: composizione fluido idrotermale

considerati nel calcolo di speciazione .

HC03-	2.32200D-03	TIT ALK, EQ/KG H2O
CL-	1.93530D+04	TOT CONC, MG/KG
SO4--	2.71200D+03	TOT CONC, MG/KG
SI02(AQ)	7.75000D-01	TOT CONC, MG/KG
FE++	3.12700D+00	TOT CONC, MG/KG
AL+++	2.40000D-02	TOT CONC, MG/KG
BA++	1.64800D+00	TOT CONC, MG/KG
ZN++	2.40000D-02	TOT CONC, MG/KG
MN++	7.63600D+00	TOT CONC, MG/KG
CE+++	1.92000D-03	TOT CONC, MG/KG
ND+++	1.12000D-03	TOT CONC, MG/KG
SM+++	3.58000D-04	TOT CONC, MG/KG
EU+++	8.00000D-04	TOT CONC, MG/KG
GD+++	2.60000D-04	TOT CONC, MG/KG
DY+++	1.58000D-04	TOT CONC, MG/KG
ER+++	6.90000D-05	TOT CONC, MG/KG
YB+++	4.60000D-05	TOT CONC, MG/KG

minerale singolo ma come famiglia di minerali, frequentemente cristallizza intimamente associata ad ossidi ed idrossidi di ferro

Romanechite $(\text{Ba,K,Mn}^{2+},\text{Co})_2 \cdot \text{Mn}_5\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Detta anche psilomelano si tratta di un minerale caratterizzato da una struttura ottaedrica cava ; da qui la possibilità di ospitare cationi di altre fasi cristalline.

Manganite (*) MnOOH

Minerale molto diffuso ; è difficilmente distinguibile ai raggi X

(*) minerali introdotti nel calcolo della speciazione

Ferro

Così come il manganese, anche il ferro si presenta in ambiente marino essenzialmente come ossido. Particolare importanza assumono gli ossidi idrati essendo proprio questi i principali costituenti i giacimenti.

Goethite(*) $\alpha\text{-FeO(OH)}$

Si tratta di un ossido particolarmente diffuso, spesso risultato di processi di diagenesi .Frequente è associata ad ossidi di manganese.

Lepidocrocite (*) $\gamma\text{-FeO(OH)}$

Pur avendo la stessa mineralogia della goethite presenta una struttura basata su un impacchettamento cubico compatto anziché esagonale ad alte temperature si trasforma in ematite

Akaganeite (*) $\beta\text{-FeO(OH)}$

Si tratta di un ossido di ferro completamente diverso da qualsiasi altro ossido in quanto la sua struttura è caratterizzata da tunnel in cui possono trovare collocazione molecole di acqua o ioni anche di grosse dimensioni

Feroxyhyte $\delta\text{-FeO(OH)}$

Deriva direttamente dalla ossidazione di Fe(OH)_2 presenta un impacchettamento esagonale compatto ed in condizioni sub aeree si trasforma in goethite

Ferrihydrite $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Si tratta di un minerale che frequentemente è stato considerato il risultato della crescita simultanea di più ossidi. Alcuni studiosi considerano ancora discutibile la sua esistenza come fase a se stante .

(*) minerali introdotti nel calcolo della speciazione

Composizione delle acque degli Oceani

Non è possibile definire in modo univoco la composizione dell'acqua di mare: le analisi effettuate in zone diverse danno spesso risultati discordanti. E' importante osservare che i dati a disposizione non permettono un inquadramento generale del problema essendo scarsi e

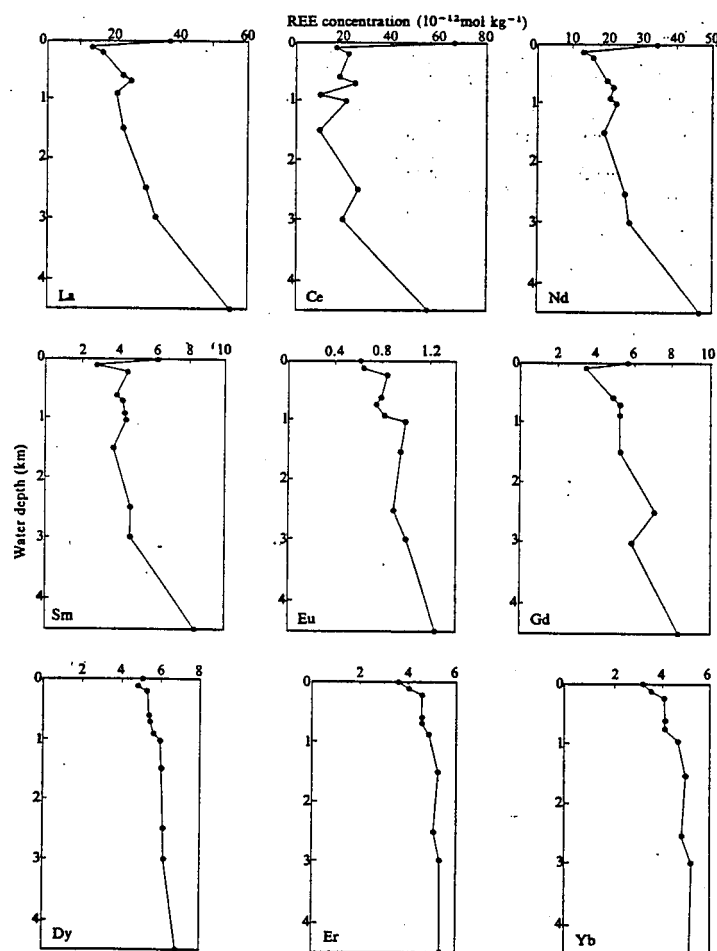
frammentari.

Schematicamente i fattori che influiscono localmente sulla composizione delle acque sono:

- a) apporto acque dai continenti
- b) presenza di sorgenti idrotermali
- c) attività biologica nella zona considerata
- d) latitudine e fattori climatici

Non è possibile, comunque, discriminare in modo univoco ciascuno dagli altri essendo strettamente interdipendenti.

Così come per gli elementi maggiori e minori, è stata riscontrata una disomogeneità di dati anche riguardo l'abbondanza di terre rare. Tuttavia è stato rilevato come, ovunque, la loro concentrazione sia proporzionale alla profondità. Essa è generalmente elevata fino a dieci metri dalla superficie, quindi si ha una improvvisa diminuzione e successivamente un lento aumento dai mille metri fino a circa quattromila di profondità. Qui la concentrazione di terre rare risulta eguale a quella della superficie. Fanno eccezione cerio ed europio per i quali tale andamento risulta rispettivamente più e meno accentuato come è possibile vedere in figura.



Composizione dei fluidi idrotermali costituenti le "brines"

Non esiste ancora una esauriente cartografia finalizzata all'individuazione nei diversi Oceani delle sorgenti idrotermali ne analisi accurate dei fluidi trattandosi di zone difficilmente localizzabili e raggiungibili ed le condizioni per i campionamenti, estremamente precarie.

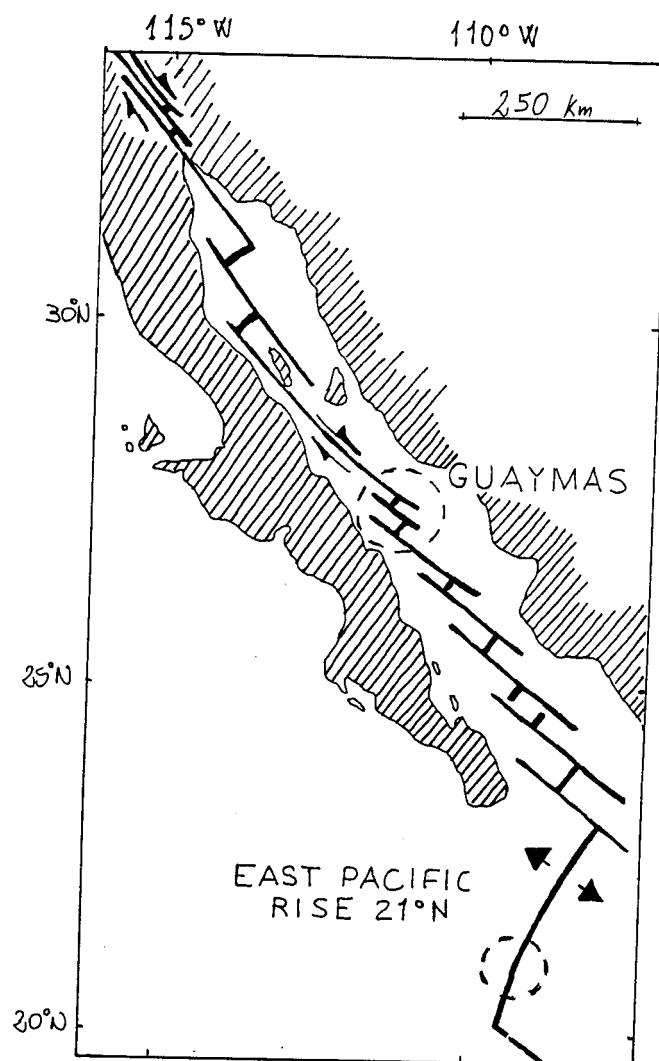
Gli studi compiuti in merito ai fluidi idrotermali sono stati effettuati soprattutto da autori statunitensi ed i siti considerati sono essenzialmente due: il Guaymas Basin situato nel Golfo della California a 33°N e 111° W ed il "East Pacific Rise" 21° N 108 W situato nell'oceano Pacifico.

I due campi geotermici pur essendo relativamente vicini e composizionalmente molto simili, sono il risultato di due situazioni tettoniche completamente diverse. Infatti, mentre il primo è imposto su due margini trascorrenti, il secondo è situato sopra un margine propriamente divergente. Nella figura e nella tabella sotto riportate compaiono i dati e la collocazione geografica relativi ai due siti.

	1	2	3	Guaymas	Areas	6	7	9	21° N ¹	GSC ²	SEAWATER
				4	5						
The Alkalies											
Li μ	1054	954	720	873	933	896	1076	630	891→1322	689→1142	28
Na ⁴ m	489	478	513	485	488	475	490	480	432→510	+	463
K m	48.5	46.3	37.1	40.1	43.1	45.1	49.2	32.5	23.2→25.8	18.7→18.8	9.79
Rb μ	85	77	57	66	74	74	86	57	27→33	13.4→21.2	1.3
NH ₄ m	15.6	15.3	10.3	12.9	14.5	14.5	15.2	10.7	<0.01	n.a.	<0.01
The Alkaline Earths											
Be n	12	18	42	29	29	60	17	91	10→37	11→37	0.02
Mg m	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	52.6
Ca m	29.0	28.7	41.5	34.0	30.9	26.6	29.5	30.2	11.7→20.8	24.6→40.2	10.2
Sr μ	202	184	253	226	211	172	212	160	65→87	87	87
Ba μ	>12	>15	>7	>42	>13	>16	>24		>7→>15	17.2→42.6	0.14
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr		>20	>15	>54					>8→>16		
			.705192	.705178		.705894		.705384	0.703	n.a.	0.7091
			±92	±42		±100		±37			
pH	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	3.3→3.8		7.8
Alk _t meq	10.6	9.6	6.5	8.1	9.7	7.3	10.5	2.8	-0.19→-0.50	0	2.3
Cl m	601	589	637	599	599	582	606	581	489→579	+	540
SiO ₂ m	12.9	12.5	13.5	13.8	12.4	10.8	12.8	9.3	15.6→19.5	21.9	0.18
Al μ	0.9	1.2	0.7	3.7	3.0	3.9	1.0	7.9	4.0→5.2	n.a.	0.005
Trace Metals											
Mn μ	139	222	236	139	128	148	139	132	699→1002	360→1140	<0.001 ⁸
Fe μ	56	49	180	77	33	17	37	83	750→2429	+	<0.001
Fe/Mn	0.4	0.2	0.8	0.6	0.3	0.1	0.3	0.6	0.9→2.9		
Co n	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	22→227	n.a.	0.03
Cu μ	<0.02	<0.02	<0.02	1.1	0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02→44	0	0.007
Zn μ	4.2	1.8	40	19	2.2	0.1	2.2	21	40→106	n.a.	0.01
Ag n	230	<1	24	2	<1	<1	<1	<1	<1→38	n.a.	0.02
Cd n	<10	<10	<10	46	27	<10	<10	<10	17→160	0	1
Pb n	265	304	632	230	<20	<20	<20	<20	183→359	n.a.	0.01

EAST PACIFIC RISE					
	NGS	21° OBS	NORTH SW	HG	GSC ¹
The Alkalies					
Li μ	1033	891	899	1322	689→1142
Na ³ m	510	432	439	443	+
K m	25.8	23.2	23.2	23.9	18.7→18.8
Rb μ	31	28	27	33	13.4→21.2
NH ₄ m	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	n.a.
The Alkaline Earths					
Be n	37	15	10	13	11→37
Mg m	0	0	0	0	0
Ca m	20.8	15.6	16.6	11.7	24.6→40.2
Sr μ	97	81	83	85	87
Ba μ	>15	>7	>9	>10	17.2→42.6
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	>16	>8	>10	>11	
	.703019	.703171	.703346	.703026	n.a.
	±68	±32	±103	±120	
pH	3.8	3.4	3.6	3.3	
Alk meq	-0.19	-0.40	-0.30	-0.50	0
Cl m	579	489	496	498	+
SiO ₂ m	19.5	17.5	17.3	15.6	21.9
Al μ	4.0	5.2	4.7	4.6	n.a.
Trace Metals					
Mn μ	1002	960	699	878	360→1140
Fe μ	871	1884	750	2429	+
Fe/Mn	0.9	1.8	1.0	2.9	
Co n	22	213	88	227	n.a.
Cu μ	<0.02	35	9.7	44	0
Zn μ	40	106	89	104	n.a.
Ag n	<1	38	26	37	n.a.
Cd n	17	155	144	180	0
Pb n	183	308	194	359	n.a.

¹Units: m = millimoles/kilogram, μ = micromoles/kilogram, n = nanomoles/kilogram, meq = milliequivalents/kilogram.



In prossimità di questi siti sono stati rinvenuti numerosi sedimenti metallici (Lalou 1976) di caratteristiche del tutto analoghe a quelli dragati nell'Oceano Indiano cui questo lavoro è riferito. Risulta pertanto lecito utilizzare i dati relativi a questi campi geotermici al fine di studiare i campioni precedentemente analizzati.

Speciazione dell'acqua di mare

Per quanto riguarda la speciazione dell'acqua di mare visti i problemi incontrati nella valutazione delle concentrazioni dei singoli ioni si è preferito utilizzare una generica composizione che mediasse i valori dei diversi Oceani. Il calcolo ha considerato le seguenti condizioni :

T=0;Ph=-8,2;Eh=-0,2	T=0;Ph=-8,2;Eh=0,5
T=0;Ph=-8,2;Eh=0,0	T=25;Ph=-8,2;Eh=0,5
T=0;Ph=-8,2;Eh=0,2	T=100;Ph=-8,2;Eh=0,5
T=0;Ph=-8,2;Eh=0,4	T=200;Ph=-8,2;Eh=0,5
T=0;Ph=-8,2;Eh=0,6	

t=O-ph=-8.2-eh=0.6

elementi	libero	CH	F	Cl	SO4	CO3
Na	94.78			3.98	1.23	
K	98.56				1.44	
Ca	88.53				10.79	
Mg	91.54				7.82	
Al		100				
SiO2	96.56					
Zn	77.80			13.48	8.29	
Ba	100					
Mn	15.51					83.20
Fe		100				
Cu	51.81	45.97		2.15		
La	52.50	1.33		18.39	18.99	8.34
Ce		100				
Pr	38.76	2.50		12.63	10.77	34.64
Nd	34.05	2.76		10.89	9.88	41.62
Sm	28.39	3.10		9.74	9.44	48.74
Eu	32.16	4.08		9.75	7.75	45.28
Gd	16.48	1.25		4.93	4.72	72.18
Tb	28.84	2.71		10.85	7.52	49.63
Dy	21.20	1.53		6.08	5.19	65.86
Ho	13.62	0.98		3.96	3.07	78.37
Er	16.66	1.50		4.64	3.66	73.31
Tm	24.92	3.63		6.80	5.37	58.93
Yb	9.69	1.40		3.66	2.02	83.07
Lu	10.62	1.95		1.33	1.87	84.00

t=25-ph=-8.2-eh=0.5

elementi	libero	CH	F	Cl	SO4	CO3
Li	98.82				1.18	
Na	96.11			2.65	1.24	
Ni	44.24			28.66	5.33	21.13
K	98.31				1.69	
Ca	88.00				11.14	
Mg	87.01				12.17	
Al		100				
SiO2	93.98					
Zn	59.54			24.88	8.57	
Ba	85.73			6.65	7.53	
Mn	12.23			6.90	1.34	79.51
Fe		100				
Cu						99.98
La	18.94	4.96	0.83	17.37	23.49	34.21
Ce		100				
Pr	13.25	8.74	1.18	12.01	14.09	49.90
Nd	11.30	9.37	1.21	10.21	13.49	54.31
Sm	6.05	9.56	1.05	8.27	10.89	60.21
Eu	9.46	12.42	1.26	8.48	10.8	57.58
Gd	4.56	3.74	0.99	4.08	5.28	80.84
Tb	8.37	8.64	1.90	7.32	9.17	63.93
Dy	5.76	4.70	1.43	5.12	6.00	76.73
Ho	5.38	4.38	1.54	4.77	5.22	78.43
Er	4.33	4.44	1.29	3.83	4.18	81.56
Tm	6.40	10.45	2.00	5.65	6.17	68.76
Yb	2.45	3.99	0.80	1.99	2.31	88.21
Lu	2.61	5.35	0.91	1.14	2.12	87.54

t=0-ph=-8.2-eh=0.4

elementi	libero	CH	F	Cl	SO4	CO3
Na	94.78			3.98	1.23	
K	98.56				1.44	
Ca	88.53				10.79	
Mg	91.54				7.82	
Al		100				
SiO2	96.56					
Zn	77.80			12.52	8.29	
Ba	100					
Mn	15.5					83.20
Fe		100				
Cu	49.12	43.58		7.23		
La	52.50	1.33		18.39	18.99	8.34
Ce		100				
Pr	38.76	2.5		12.63	10.77	34.694
Nd	34.05	2.76		10.89	9.88	41.62
Sm	28.39	3.10		9.74	9.44	48.74
Eu	32.16	4.08		9.75	7.75	45.28
Gd	16.48	1.25		4.93	4.72	72.18
Tb	28.84	2.71		10.85	7.52	49.63
Dy	21.20	1.53		6.08	5.19	65.86
Ho	13.62	0.98		3.86	3.07	78.37
Er	16.66	1.50		4.64	3.66	73.31
Tm	24.92	3.63		6.80	5.37	58.93
Yb	9.69	1.40		3.66	2.02	83.07
Lu	10.62	1.95		1.33	1.87	84.00

t=0-ph=-8.2-eh=0.5

elementi	libero	CH	F	Cl	SO4	CO3
Na	94.78			3.98	1.23	
K	98.56				1.44	
Ca	88.53				10.79	
Mg	91.54				7.82	
Al		100				
SiO2	96.56					
Zn	77.80			9.68	12.09	
Ba	100					
Mn	15.51				1.28	83.20
Fe				100		
Cu	51.77	45.93		2.14		
La	52.50	1.33		18.39	16.48	8.34
Ce		100				
Pr	38.76	2.50		12.63	10.77	34.64
Nd	34.05	2.76		10.89	9.88	41.62
Sm	28.39	3.10		9.74	9.44	48.74
Eu	32.16	4.08		9.75	7.75	45.28
Gd	16.48	4.25		4.93	4.72	72.18
Tb	28.84	2.71		10.85	7.52	49.63
Dy	21.20	1.53		6.08	5.19	65.86
Ho	13.62	0.98		3.86	3.07	78.37
Er	16.66	1.50		4.64	3.66	73.31
Tm	24.92	3.63		6.80	5.37	58.93
Yb	9.69	1.40		3.66	2.02	83.07
Lu	10.62	1.95		1.33	1.87	84.00

t=0-ph=-8.2-eh=-0.2

elementi	libero	CH	F	Cl	SO4	CO3
Na	94.78			3.98	1.23	
K	98.56				1.44	
Ca	88.53				10.79	
Mg	91.54				7.82	
Al		100				
SiO2	96.56					
Zn	77.80			9.68	12.09	
Ba	100					
Mn	15.51				1.28	83.20
Fe	87.73	5.01			7.26	
Cu				100		
La	52.50	1.33		18.39	18.99	8.34
Ce		100				
Pr	38.76	2.50		12.63	10.77	34.65
Nd	34.05	2.76		10.89	9.88	41.62
Sm	28.39	3.10		9.74	9.44	48.74
Eu	32.16	4.08		9.75	7.75	45.29
Gd	16.48	1.25		4.93	4.72	72.18
Tb	28.84	2.71		10.85	7.52	49.63
Dy	21.20	1.53		6.08	5.19	65.86
Ho	13.62	0.98		3.86	3.07	78.37
Er	16.66	1.50		4.64	3.66	73.31
Tm	24.92	3.63		6.80	5.37	58.93
Yb	9.69	1.40		3.66	2.02	83.07
Lu	10.62	1.95		1.33	1.87	84.00

t=0-ph=-8.2-eh=0.2

elementi	libero	CH	F	Cl	SO4	CO3
Na	94.78			3.98	1.23	
K	98.56				1.44	
Ca	88.53				10.79	
Mg	91.54				7.82	
Al		100				
SiO2	96.56					
Zn	77.80			13.48	8.29	
Ba	100					
Mn	15.51				1.28	83.20
Fe	86.91	4.96			7.19	
Cu				100		
La	52.50	1.33		18.39	18.99	8.34
Ce		100				
Pr	38.76	2.50		12.63	10.77	34.65
Nd	34.05	2.76		10.89	9.88	41.62
Sm	28.39	3.10		9.74	9.44	48.74
Eu	32.16	4.08		9.75	7.75	45.29
Gd	16.48	1.25		4.93	4.72	72.18
Tb	28.84	2.71		10.85	7.52	49.63
Dy	21.20	1.53		6.08	5.19	65.86
Ho	13.62	0.98		3.86	3.07	78.37
Er	16.66	1.50		4.64	3.66	73.31
Tm	24.92	3.63		6.80	5.37	58.93
Yb	9.69	1.40		3.66	2.02	83.07
Lu	10.62	1.95		1.33	1.87	84.00

t=200-ph=-8.2-eh=0.5

elementi	libero	CH	F	Cl	SO4	CO3
Na	94.92			3.84	1.24	
K	98.54				1.46	
Ni	100					
Ca	88.46				10.85	
Mg	91.22				8.14	
Al		100				
SiO2	96.40					
Zn	76.63			14.5	8.40	
Ba	100					
Mn	15.13				1.28	83.59
Fe				100		
Cu	46.44	51.29		2.11		
La	49.48	1.55		18.82	19.92	9.80
Ce		100				
Pr	35.84	2.86		12.75	11.22	36.63
Nd	31.32	3.15		10.95	10.25	43.54
Sm	25.94	3.49		9.68	9.68	50.59
Eu	29.32	4.60		9.75	9.03	47.30
Gd	14.77	1.40		4.85	4.79	73.75
Tb	26.27	3.08		10.50	7.77	51.91
Dy	19.05	1.72		6.02	5.30	67.77
Hb	12.77	1.14		3.99	3.27	78.70
Er	14.87	1.67		4.57	3.72	74.93
Tm	22.39	4.06		6.75	5.50	60.92
Yb	8.59	1.55		3.45	2.05	84.20
Lu	9.39	2.15		1.31	1.90	85.02

t=100-ph=-8.2-eh=0.5

elementi	libero	CH	F	Cl	SO4	CO3
Na	97.12			2.03		
K	98.09				1.91	
Ca	89.90				9.09	0.46
Mg	68.77	1.54			29.16	
Al		100				
SiO2	79.76					
Zn				100		
Ba	100					
Mn	29.10	2.97			5.23	62.69
Fe		100				
Cu		99.62				
La	0.98	10.45		7.54	20.03	60.39
Ce		100				
Pr	1.49	38.76		14.62	13.83	30.98
Nd	1.32	43.11		13.52	12.97	28.65
Sm	1.26	40.30		10.21	11.32	36.47
Eu	0.93	44.40		15.58	8.52	30.13
Gd	0.66	25.35		7.35	7.84	57.90
Tb	0.63	31.55		27.96	8.05	30.92
Dy	0.68	28.99		8.32	8.46	52.71
Hb		3.68		1.07	1.02	94.04
Er		28.67		6.86	6.64	57.07
Tm		44.63		7.97	7.12	39.48
Yb		27.40		4.04	4.29	63.39
Lu		32.84		2.48	3.92	59.85

$$t=0-ph=-8.2-eh=0.0$$

elementi	libero	CH	F	Cl	SO4	CO3
Na	94.78			3.98	1.23	
K	98.56				1.44	
Ca	88.53				10.79	
Mg	91.54				7.82	
Al		100				
SiO2	96.56					
Zn	77.80			13.48	8.29	
Ba	100					
Mn	15.51				1.28	83.20
Fe	87.73	5.01			7.26	
Cu				100		
La	52.50	1.33		18.39	18.99	8.34
Ce		100				
Pr	38.76	2.50		12.63	10.77	34.65
Nd	34.05	2.76		10.89	9.88	41.62
Sm	28.39	3.10		9.74	9.44	48.74
Eu	32.16	4.08		9.75	7.75	45.29
Gd	16.48	1.25		4.93	4.72	72.18
Tb	28.84	2.71		10.85	7.52	49.63
Dy	21.20	1.53		6.08	5.19	65.86
Hb	13.62	0.98		3.86	3.07	78.37
Er	16.66	1.50		4.64	3.66	73.31
Tm	24.92	3.63		6.80	5.37	58.93
Yb	9.69	1.40		3.66	2.02	83.07
Lu	10.62	1.95		1.33	1.87	84.00

E' importante osservare che è stato possibile un calcolo di speciazione completo solo alla temperatura di 25°C integrando i complessi acquosi mancanti con i dati proposti da Turner .Il calcolo per i complessi mancanti, d'altronde, avrebbe richiesto lo stesso iter seguito per la determinazione dei coefficienti per i lantanidi scopo che comunque mi prefiggo in un eventuale proseguo della tesi.

Sono riportati di seguito i risultati relativi al calcolo di speciazione per l'acqua di mare.

Speciazione di una "Brine"

Dopo aver osservato che non esistono grosse differenze composizionali per le diverse "brine" ne è stata considerata una di composizione intermedia per la quale sono state ipotizzate le seguenti condizioni:

T=25;Ph=-8,2;Eh=0,1 T=100;Ph=-3,7;Eh=0,5
T=25;Ph=-8,2;Eh=0,3 T=200;Ph=-3,7;Eh=0,5
T=25;Ph=-8,2;Eh=0,5 T=300;Ph=-3,7;Eh=0,5
T=25;Ph=-5,8;Eh=0,5 T=300;Ph=-3,7;Eh=0,3
T=25;Ph=-3,7;Eh=0,5 T=300;Ph=-3,7;Eh=0,1

Sono riportati di seguito i risultati relativi al calcolo di speciazione.

Ht=200-ph=-3.7-eh=0.5

elementi	libero	CH	F	Cl	SO4	CO3
Na	93.74	99.94		5.22	1.04	
K	94.53			1.49	3.98	
Ca	79.72				18.61	
Mg	36.94				62.43	
Al						
SiO2	100			100		
Zn						
Ba	100					
Mn	65.68				34.31	
Fe	62.01	5.00			32.40	
Ce		100				
Nd	2.93			81.17	15.86	
Sm	3.71			79.98	16.26	
Eu	1.49			86.63	9.85	
Gd	2.22			81.8	15.49	
Dy	1.83			81.66	16.47	
Er	1.54			82.85	15.56	
Yb	1.26			84.59	14.09	

Ht=300-ph=-3.7-eh=0.5

elementi	libero	CH	F	Cl	SO4	CO3
Na	83.19	1.34 100		16.75		
K	83.24			16.00		
Ca	87.95				5.32	
Mg	39.90				56.89	
Al						
SiO2	100			100		
Zn						
Ba	100					
Mn	81.60				18.35	
Fe		99.60 100				
Ce						
Nd	6.88			93.1		
Sm	9.94			90.04		
Eu	4.65			95.33		
Gd	4.82			95.16		
Dy	3.87			96.1		
Er	3.35			96.63		
Yb	1.75			98.23		

Ht=25-ph=-3.7-eh=0.5

elementi	libero	CH	F	Cl	SO4	CO3
Na	95.97	2.28		2.65	1.38	
K	98.12				1.88	
Ca	86.89				12.34	
Mg	85.85				13.44	
Al	70.38				24.51	
SiO2	100					
Zn	58.80			31.71	9.50	
Ba	84.86			6.64	9.16	
Mn	59.15			33.58	7.96	
Fe	72.24			18.75	8.86	
Ce	29.93			32.13	37.45	
Nd	30.63			27.65	41.37	
Sm	29.41			26.86	43.47	
Eu	31.25			28.01	40.72	
Gd	30.02			26.81	42.81	
Dy	32.12			28.55	39.15	
Er	32.51			28.79	38.39	
Yb	33.35			27.12	39.3	

Ht=25-ph=-5.8-eh=0.5

elementi	libero	CH	F	Cl	SO4	CO3
Na	95.96			2.65	1.38	
K	98.12				1.88	
Ca	86.86				12.38	
Mg	85.82				13.48	
Al	11.91	66.28			4.5	17.31
SiO2	99.98					
Zn	58.79			31.68	9.53	
Ba	84.84			6.63	8.53	
Mn	58.00			32.93		1.92
Fe	54.59	24.14		14.17	6.72	
Ce	2.12	92.85		1.92	2.38	
Nd	30.33			27.38	43.08	0.74
Sm	29.05			26.53	43.08	0.99
Eu	30.86			27.66	40.35	0.96
Gd	29.16			26.05	41.74	2.64
Dy	31.37			27.88	38.36	2.13
Er	31.46			27.85	37.27	3.03
Yb	31.34			25.49	37.05	5.77

Ht=25-ph=-8.2-eh=0.1

elementi	libero	CH	F	Cl	SO4	CO3
Na	95.96			2.65	1.38	
K	98.12				1.88	
Ca	86.74				12.37	
Mg	85.74				13.48	
Al		100				
SiO2	94.25					
Zn	58.78			31.7	9.53	
Ba	84.75			6.63	8.53	
Mn	11.98			6.81	1.48	79.12
Fe	51.49			13.37	6.34	5.77
Ce	10.18	8.89		10.93	12.53	57.07
Nd	11.13	8.80		10.05	15.2	54.80
Sm	8.91	8.96		8.13	13.22	60.70
Eu	9.35	11.70		8.38	12.24	58.32
Gd	4.49	3.51		4.01	5.86	81.51
Dy	5.70	4.43		5.07	6.70	77.79
Er	4.28	4.19		3.79	4.66	82.63
Yb	2.41	3.75			2.56	89.01

Ht=25-ph=-8.2-eh=0.3

elementi	libero	CH	F	Cl	SO4	CO3
Na	95.96			2.65	1.38	
K	98.12				1.88	
Ca	86.81				12.38	
Mg	85.8				13.48	
Al		100				
SiO2	94.25					
Zn	58.78			31.7	9.53	
Ba	84.76			6.63	8.53	
Mn	12.90			7.32		78.17
Fe				99.5		
Ce		99.24				
Nd	11.70	9.25		10.56	15.87	52.49
Sm	9.41	9.47		8.60	13.97	58.47
Eu	9.86	12.34		8.84	12.91	56.05
Gd	4.84	3.79		4.32	6.32	80.07
Dy	6.12	4.76		5.44	7.20	76.15
Er	4.62	4.52		4.09	5.03	81.26
Yb	2.62	4.07		2.13	2.78	88.07

Ht=25-ph=-5.8-eh=0.1

elementi	libero	CH	F	Cl	SO4	CO3
Na	96.98	66.17		2.65	1.38	
K	98.12				1.88	
Ca	86.86				12.37	
Mg	85.82				13.48	
Al	11.89			31.68	4.49	1.94
SiO2	99.98				9.52	
Zn	58.79				6.33	
Ba	84.84				32.93	
Mn	57.99				7.14	
Fe	72.24				18.75	
Ce	29.66				31.26	
Nd	30.33				27.38	
Sm	29.05				26.52	
Eu	30.86				27.65	
Gd	29.15				26.04	
Dy	31.36				27.87	
Er	31.45				27.84	
Yb	31.32				25.47	
					37.03	5.82

Ht=100-ph=-3.7-eh=0.5

elementi	libero	CH	F	Cl	SO4	CO3	
Na	96.58	84.31		2.02	1.40		
K	96.85				3.15		
Ca	84.60				14.29		
Mg	58.12				41.19		
Al	9.83			5.75			
SiO2	100						
Zn	6.89			90.26	2.86		
Ba	90.19			5.57	3.72		
Mn	56.80			26.13			
Fe	65.75			13.83	19.75		
Ce		100					
Nd	3.50				35.85		60.63
Sm	4.01				32.34		63.58
Eu	2.58				48.43		48.98
Gd	2.95				35.2		61.84
Dy	2.79				37.03		60.16
Er	2.72				35.79		61.42
Yb	2.57				32.54		61.91

Ht=25-ph=-5.8-eh=0.3

elementi	libero	CH	F	Cl	SO4	CO3
Na	95.96	66.17		2.65	1.38	17.45
K	98.12				1.88	
Ca	86.86				12.37	
Mg	85.82				13.48	
Al	11.89			31.68	4.49	1.94
SiO2	99.98				9.52	
Zn	58.79				6.63	
Ba	84.84				32.93	
Mn	57.99				7.14	
Fe	72.23				18.75	
Ce	29.50				31.67	
Nd	30.33				27.38	
Sm	29.05				26.52	
Eu	30.86				27.65	
Gd	29.15				26.04	
Dy	31.36				27.87	
Er	31.45				27.84	
Yb	31.32				25.47	
					37.03	5.82

Ht=300-ph=-3.7-eh=0.1

elementi	libero	CH	F	Cl	SO4	CO3
Na	83.19			16.75		
K	83.24			16.00		
Ca	87.50				5.30	
Mg	39.84	1.34			56.81	
Al		100				
SiO2	100					
Zn				100		
Ba	100					
Mn	81.60				18.36	
Fe	74.42	24.00				
Ce	99.91					
Nd	6.88			93.1		
Sm	9.94			90.04		
Eu	4.65			95.34		
Gd	4.82			95.16		
Dy	3.87			96.1		
Er	3.35			96.62		
Yb	1.75			98.23		

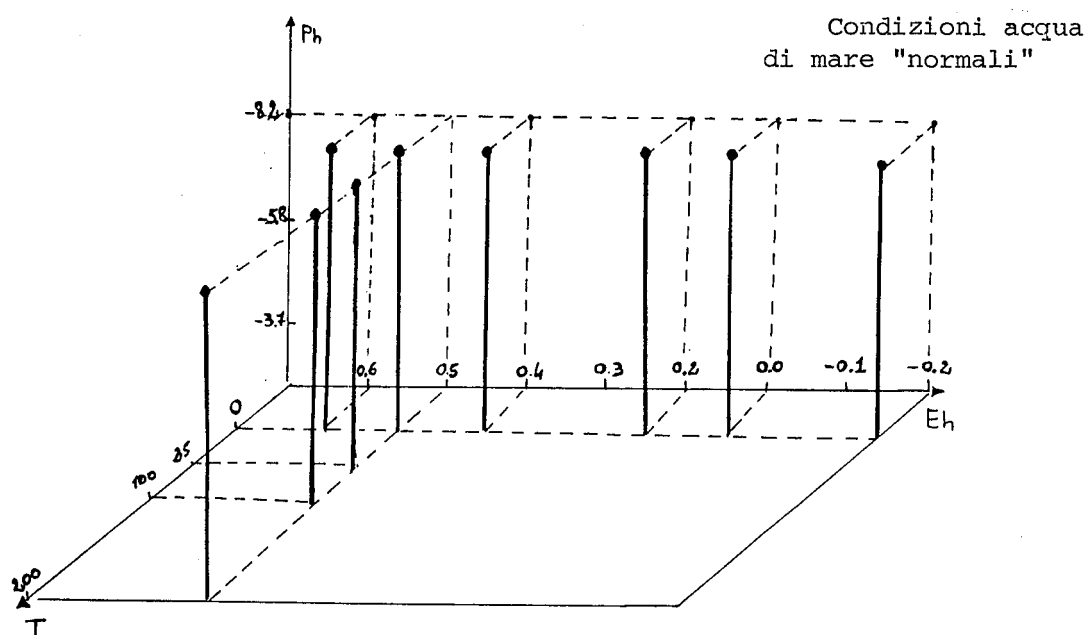
Ht=25-ph=-8.2-eh=0.5

elementi	libero	CH	F	Cl	SO4	CO3
Na	95.96			2.65		
K	98.12					
Ca	86.81					
Mg	85.80					
Al		100				
SiO2	94.25					
Zn	58.78			31.7	9.53	
Ba	84.76			6.63	8.53	
Mn	12.90			7.33	1.59	78.16
Fe		100				
Ce		100				
Eu	9.87	12.34		8.84	10.92	56.03
Gd	4.84	3.79		4.32	6.32	80.06
Dy	6.13	4.76		5.45	7.20	76.14
Er	4.62	4.52		4.09	5.03	81.25
Yb	2.62	4.07		2.13	2.78	88.06

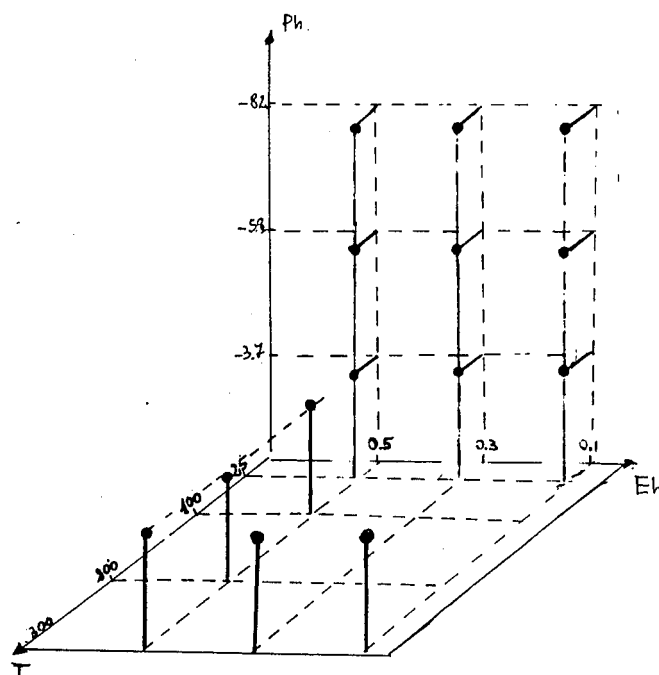
Ht=300-ph=-3.7-eh=0.3

elementi	libero	CH	F	Cl	SO4	CO3
Na	83.19			16.65		
K	83.24			16.00		
Ca	87.87				5.32	
Mg	39.89	1.34			56.87	
Al		100				
SiO2	100					
Zn				100		
Ba	100					
Mn	81.60				18.35	
Fe	12.92	84.05				
Ce		100				
Nd	6.88			93.1		
Sm	9.94			90.04		
Eu	4.65			95.33		
Gd	4.82			95.16		
Dy	3.87			96.1		
Er	3.35			96.63		
Yb	1.75			98.23		

Schema riassuntivo relativo alle condizioni Eh, pH, T considerate



Composizione acqua di mare tipo "brine"



Abbondanza dei diversi gruppi cristallini (Ree schema 1, ossidi Fe,Mn schema 2)
in condizioni "normali" ed in condizioni "idrotermali" (X al limite di saturazione, S saturi o sovassaturi.)

schema 1

NORMALE	CH	F	SiO2	PO4	(SO4)3	(CO3)3
0/ 8,2/-0,2	X	S	S	S		
0/ 8,2/0,0	X	S	S	S		
0/ 8,2/0,2	X	S	S	S		
0/ 8,2/0,4	X	S	S	S		
0/ 8,2/0,5	X	S	S	S		
0/ 8,2/0,6	X	S	S	S		
25/ 8,2/0,5	X		S			
100/ 8,2/0,5	X		S			S
200/ 8,2/0,5	X		S			
T /pH/Eh						
IDROTERMALE						
25/ 8,2/0,1	X	S			X	X
25/ 8,2/0,3	X	S			X	X
25/ 8,2/0,5	X	S			X	X
25/ 5,8/0,5	Ce	S			X	S
100/ 3,7/0,5		X			X	S
200/ 3,7/0,5		X			XX	S
300/ 3,7/0,1			S		S	S
300/ 3,7/0,3			S		S	S
300/ 3,7/0,5	X	S	X		X	S

COMMENTO

Fattore
Influente

Fattore
Influente

Fattore
Influente

Fattore
Influente

Fattore
Influente

Fattore
Influente

Ph
diminuzione
acidità

T
diminuzione
temperatura

Ph
diminuzione
acidità

T
diminuzione
temperatura

T,Ph,Eh
alta
temperatura
notevole
acidità
Eh basso

T
alta
temperatura
(fino a 100°C)

schema 2

Idrotermale

T/pH/Eh	Fe (OH) 2	Fe (OH) 3	Mn (OH) 2	MnCO3	Goethite	Akagarite Lepidocrocite	Bixbiyte
0/9/0.5	X	S	X	X	S	S	S
25/3.7/0.5		X		X	S	S	S
25/5.8/0.5	X	S		X	S	S	S
25/8.2/0.1	X	S		X	S	S	S
100/3.7/0.5		X		X	S	S	S
25/5.8/0.3	X	X		X	S	S	S
25/8.2/0.3	X	S		X	S	S	S
200/3.7/0.5		X		X	S	S	X
25/5.8/0.1	X	X	X	X	X	S	S
25/8.2/0.5	X	S		X	S	S	S
300/3.7/0.3		X		X	S	S	
300/3.7/0.5				X	X	S	
100/5.8/0.5	X	S	X	X	S	S	S

Conclusioni

Lo studio condotto ed illustrato nel presente lavoro ha permesso:

- a) Lo sviluppo di una metodologia per la determinazione delle costanti di reazione e dei valori termodinamici di numerosissimi complessi sia cristallini che acquosi riguardanti soprattutto le terre rare.
- b) L'individuazione e la caratterizzazione della natura del deposito

(a)

Lo studio dei valori termodinamici ha compreso:

- 1) La valutazione critica della raccolta di dati esistente sulle terre rare e su altri elementi in tracce operando una selezione dei valori ottimali.
- 2) Il calcolo delle costanti termodinamiche per accoppiamenti ionici e complessazione e loro tabulazione a diverse temperature.
- 3) Calcolo delle energie per i composti solidi e loro tabulazione
- 4) Modifica ed ampliamento della routine di calcolo di speciazione con l'acquisizione dei dati specificati ai punti 2) e 3)

Ciò consente :

- a) La possibilità immediata di calcolare la speciazione delle tracce nelle varie soluzioni (con il solo limite della forza ionica che non può eccedere i valori limite della teoria Debye-Huckel
- b) Il calcolo delle condizioni di sovra e sottosaturazione delle varie fasi minerali per gli elementi considerati.
- c) Possibilità di estendere il calcolo ai processi di interazione acqua - roccia e bilancio per le acque marine nelle zone litosferiche delle zone di ridge.
- d) Comprensione quantitativa dei processi metallogenici associati al

magmatismo di ridge.

In questo ambito si collocano le evidenze rilevate nello studio degli elementi in traccia.

I fattori di controllo in oceano delle terre rare come ^{fasi} acquose e come fasi minerali possono essere così individuati:

Idrossidi

Cristallini

Il termine fondamentale che controlla la loro precipitazione è il Ph: passando da termini acidi (3,7) propri delle "Brines" verso il valore medio del mare (8,2) si osserva dapprima la presenza di Ce (Ph=5,8) e successivamente quella di tutte le altre terre rare. Ciò in accordo con quanto visto precedentemente nel calcolo delle costanti di equilibrio.

Acquosi

La loro presenza è fortemente influenzata dal Ph del sistema infatti per valori superiori a 8,2, a qualsiasi temperatura, si osserva la loro scomparsa eccezion fatta per il cerio il quale

si presenta in fase acquosa quasi esclusivamente come idrossido e generalmente nello stato di valenza Ce^{+4}

Fluoruri

Cristallini

La loro presenza è individuabile soltanto a partire dai 25°C e la diminuzione di temperatura induce la loro formazione

Acquosi

Anche in questa forma sono presenti a partire da temperature inferiori ai 25°C e generalmente con concentrazioni inferiori al 5%

Silicati

Cristallini

Si tratta essenzialmente di fasi silicatiche ipotetiche pertanto la loro esistenza è possibile ma non accertata almeno quantitativamente. Si presentano generalmente come minerali sovrassaturi almeno per Ph più basici di 3,7 ed $Eh > 0,3$.

Fosfati

Cristallini

La loro precipitazione è improvvisa a partire da temperature $< 25^\circ C$ la loro formazione dipende probabilmente dalla temperatura del sistema

Solfati

Cristallini

Si tratta di un gruppo la cui precipitazione dipende sia dalla temperatura, sia dal Ph sia da Eh. Alte temperature, ambiente acido (Ph=3,7) ed $Eh < 0,3$ inducono la loro formazione.

Acquosi

Presenti in qualsiasi condizione di Ph ed Eh, ma sempre al di sotto dei 300°C. Vengono a costituire dal 10 al 40 % delle specie acquose presenti e la loro concentrazione aumenta a Ph particolarmente acidi

Carbonati

Cristallini

Il fattore che controlla la formazione dei carbonati è essenzialmente la temperatura; infatti la loro precipitazione si verifica per $T > 100^\circ\text{C}$

Acquosi

Il fattore che influisce in modo essenziale sulla loro formazione è il Ph : in genere sono individuabili per valori più basici di 5,7 mentre la temperatura non costituisce un carattere discriminante.

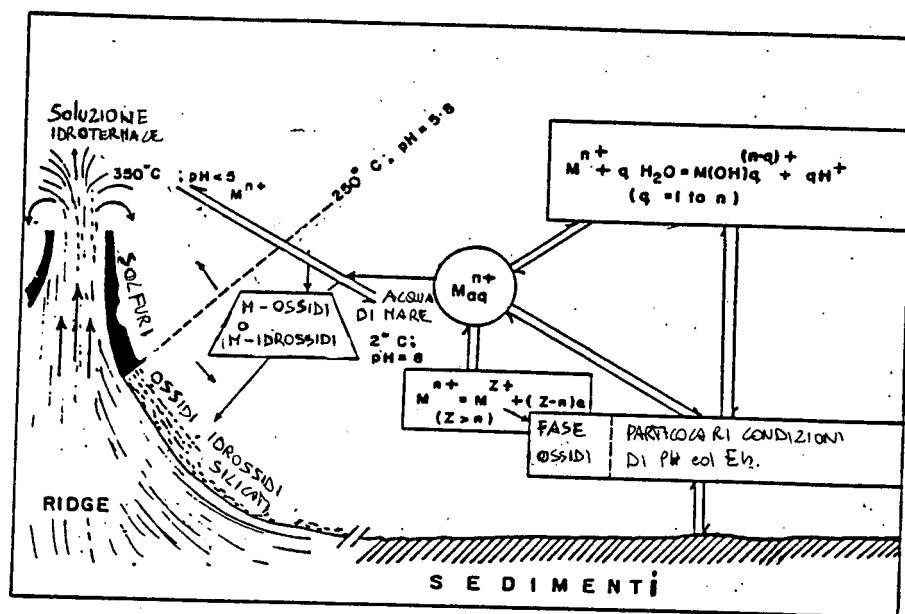
Cloruri

Acquosi

Anche se se sono sempre individuabili in qualsiasi condizione la loro importanza diventa notevole (90%) ad alte temperature o comunque a Ph particolarmente acidi (3,7)

Ioni liberi

Presenti con qualsiasi condizione di temperatura, Ph, Eh costituiscono parte predominante come d'altronde prevedibile ad alte temperature per valori di Eh particolarmente bassi e Ph acidi.



(b)

1) elementi maggiori

Lo studio analitico dei campioni ha permesso la cernita attraverso un riesame critico dei dati termodinamici appropriati. Particolare attenzione è stata rivolta al ferro e manganese. Il successivo calcolo di speciazione ha rivelato un perfetto accordo con i dati sperimentali.

Il confronto fra i fluidi idrotermali e l'acqua di mare rivela che fra gli elementi maggiori, quello che presenta una maggiore variazione è il manganese la cui concentrazione passa da valori molto alti ($7 \times 10^{-2} \text{ mg/l}$) a molto bassi ($2 \times 10^{-4} \text{ mg/l}$). Il manganese tende a precipitare, ma le condizioni che inducono tale processo sono particolari.

Questo elemento, al di sopra del limite di compensazione dei carbonati, precipita come $MnCO_3$ con estrema regolarità e precipita anche come idrossido ma solamente ad alta temperatura ($100^\circ C$) a pH più basici di 5,8. Il processo, anche se coinvolge molta parte del manganese presente nel fluido idrotermale, è limitato alla sola zona limitrofa alla sorgente. Il restante manganese viene a far parte della cosiddetta "plume" e rimane in soluzione nella massa acquosa fino a quando particolari condizioni ambientali già considerate da Hem (1983) non inducono un improvviso quanto massiccio processo di ossidazione e disproporzionamento che determina l'ulteriore precipitazione e il deposito di $Mn(OH)$ e $MnOOH$ nella forma di Fetknectite (un particolare tipo di manganite). Affinchè si verifichi ciò è necessario che si abbia o un ambiente particolarmente basico (pH=9) od a pH marino medio (8,2) un Eh molto basso (0,3-0,1). La precipitazione del manganese è contemporanea a quella del ferro bivalente. Sia manganese che ferro coinvolgono, nel loro processo di deposizione, gli altri idrossidi fra cui le terre rare. Questo giustifica l'abbondante presenza di terre rare nel sedimento.

Successivamente al processo di deposizione si verifica la diagenizzazione che comporta la formazione di goethite e Birnessite ed il riequilibrio con l'acqua di mare delle terre rare.

Poichè è stato possibile realizzare un perfetto accordo con i dati sperimentali si deduce che il calcolo di speciazione è una simulazione sufficientemente realistica del processo. Il sedimento in esame può essere generato da un processo di miscelazione tra una "brine" e acqua di mare in proporzioni indeterminate. La condizione ossido=riduttiva è quella della brine (riducente), ma, il pH acquista rapidamente il valore di acqua di mare. Ciò induce, come visto, la precipitazione di idrossidi di manganese. Il fenomeno si arresta per esaurimento progressivo di manganese nella miscela acquosa e per l'innalzamento di pH conseguente alla precipitazione degli idrossidi. Si instaura a questo punto una precipitazione massiccia di idrossidi di ferro che non sono condizionati sensibilmente dai fattori pH Eh. Il sedimento risultante è quindi già inizialmente zonato. Lo strato ridotto sottostante riflette la condizione riducente della precipitazione iniziale. Lo strato ossidato superficiale può anche riflettere condizioni di riequilibrio successiva con l'ambiente di fondo marino.

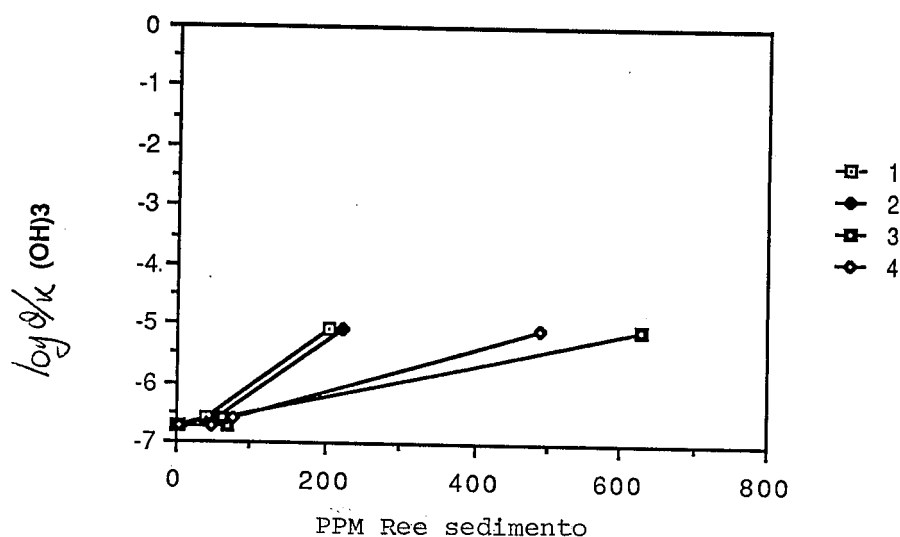
2) elementi in traccia

Sono state considerate le fasi cristalline delle terre rare alle diverse temperature soffermando l'attenzione soprattutto su idrossidi e silicati, vista la composizione del sedimento. Dalla tabella risulta che i silicati appaiono in continua condizione di saturazione già in acqua di mare. Va sottolineato che i valori energetici stimati per questi composti sono totalmente empirici. Non ci sentiamo quindi di accettare l'indicazione emersa dal calcolo di speciazione che va pertanto intesa come un indizio che i valori assegnati di energia libera di formazione per questi composti

sono sottostimati. L'informazione più interessante del calcolo di speciazione è la vicinanza degli idrossidi di terre rare alla condizione di saturazione. Trattandosi di miscele isomorfe con componenti maggiori quali idrossidi di manganese e ferro l'indicazione va in pratica intesa come condizione di saturazione effettiva (non si ha condizione di attività unitaria per il composto in tracce nella fase bensì una attività corrispondente alla concentrazione molare moltiplicata per il coefficiente di attività. Ciò corrisponde in pratica ad un effettivo abbassamento del K ed un avvicinamento alla condizione $\log Q/K = 0$).

Si è osservato che la speciazione che più approssima la composizione media del sedimento, è quella di una acqua di mare a 25°C con pH= 8,2 ed Eh=0,5.

Se accettiamo l'indicazione emersa dal calcolo di speciazione dobbiamo ammettere che il tenore in terre rare nel sedimento rispecchia una situazione di scambio diagenetico posteriore alla precipitazione effettiva dominata da idrossidi di ferro e manganese. Ciò confermerebbe in parte l'ipotesi che lo strato più ossidato del sedimento rappresenti una condizione acquisita in seguito.



Il motivo per cui la temperatura individuata sia prossima a 25°C anziché 0°C (temperatura più probabile) farebbe invece propendere per una genesi completamente Hydrogenous del sedimento stesso. La precipitazione dovrebbe in questo caso avvenire negli strati più superficiali dell'oceano dove la temperatura è più elevata e la concentrazione delle terre rare è ugualmente elevata. Rimarrebbe però difficile spiegare la natura di ossidazione variabile dei vari strati. Si propende pertanto per la prima ipotesi.

BIBLIOGRAFIA

- ADDY S.K. (1973)
Rare earth element patterns in manganese nodules and micronodules from northwest Atlantic
Geochimica et Cosmochimica Acta vol 43 pp 1105-1115
- G.ARRHENIUS, J.MERO and J.KORKISCH (1964)
Origin of oceanic manganese minerals
Science n°144(3615):170-173
- ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN ACQUEOUS SOLUTIONS (1966)
pp.89-105;183-197
Pergamon Press
- C.F.BAES JR. and R.E.MESMER (1981)
The thermodynamics of cation Hydrolisis
American Journal of Science vol.281 pp.935-962
- BARIN, O.KNACKE (1981)
Thermochemical properties of inorganic substances
Springer Verlag ISBN 3-540-0653/7 0-387-0653/7 3-514-00125-1
- N.BJERRUM (1926)
Untersuchungen uber Ionenassoziation. Der Einfluss der Ionenaktivitat der Ionen bei mittleren Assoziationsgraden
Kgl.Danske Vidensk., v.7, p1-48.
- E.BONATTI (1967)
Mechanisms of deep sea volcanism in the South Pacific in: *Researches in Geochemistry* P.H.Abelson Ed. John Willey and Sons. 2 pp.453-491
- E.BONATTI, T.KRAEMER and H.S.RYDELL (1972)
Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits
Ferromanganese deposits on the ocean floor. I.D.O.E., Columbia Univ. N.Y. pp.149-166
- E.BONATTI, P.R.HAMLYN (1978)
Mantle uplifted block in the western Indian Ocean
Scienze vol.201 pp.249-251
- E.BONATTI, MELBA, HOWNOREZ (1976)
Copper, iron sulfide mineralization from Equatorial Mid-Atlantic Ridge
Economic Geology vol 71 pp.1515-1525
- E.BONATTI, ZERBI, KAY, RYDELL (1976)
Metalliferous deposits from the Apennine ophiolites: Mesozoic equivalent of modern deposits from oceanic spreading centers.
Geological Society of America Bulletin vol. 87 pp.83-94
- E.BONATTI, T.KRAEMER, H.RYDELL (1972)
Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits; in Horn D and ferromanganese deposits in the ocean floor
International Decade on Ocean Exploration pp.149-161
- E.BONATTI (1975)
Metallogenesis at oceanic spreading centers.
Annual review of Earth and Planetary Scienze vol 3 pp.401-431

- E.BONATTI (1965)
 Il manganese nei fondi oceanici
 Atti della Società Toscana Scienze Naturali serie A vol LXXII
- E.BONATTI, V.KOLLA, W.S.MOORE, C.STERN (1979)
 Metallogenesis in marginal basins; Fe-rich basal deposits from the
 Philippine sea
 Marine Geology 32 pp.21-37
- E.BONATTI, Y.RAMMOHANROY NAYUDU (1965)
 The origin of manganese nodules on the ocean floor
 American Journal of Science vol 263 pp.17-39
- K.BOSTROM and M.N.A.PETERSON (1969)
 Origin of aluminium poor ferromanganoan sediments on in areas of high
 heat flow on the East Pacific Rise ; Marine Geol. 7 pp.427-447
- Von M.BORN (1920)
 Volumen und Hydratationswärme der Ionen: Zeitschr. Physik, v.1
 pp.45-48
- E.BUTTA (1960)
 Guida ai calcoli di chimica fisica
 Libreria goliardica Pisa
- G.R.CHOPPIN (1965)
 Lanthanide and actinide complexes in solution
 Pure and Applied Chemistry n°27 pp.23-41
- S.T.CROUGH (1975)
 Thermal model of oceanic lithosphere
 Nature vol 256 pp.388-390
- H.J.W.DE BAAR, M.P.BACON, P.G. BREWER (1983)
 Rare-earth distribution with a positive Ce anomaly in the Western
 North Atlantic Ocean
 Nature vol 301 pp.324-327
- H.J.W.DE BAAR, P.G.BREWER, M.P.BACON (1985)
 Anomalies in rare-earth distribution in seawater: Gd and Tb
 Geochimica et Cosmochimica Acta vol 49 pp.1961-1969
- H.J.W.DE BAAR, M.P.BACON, P.G.BREWER (1985)
 Rare-earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans
 Geochimica et Cosmochimica Acta vol 49 pp.1943-1959
- CRYSTAL DATA - DETERMINATIVE TABLES (1981)
 Third edition vol.4 : inorganic compounds
 N.S.R.D.S. U.S.Department of commerce
 National Bureau of Standards and J.C.P.D.S.International centre for
 diffraction data.
- P.DRUNDE e W. NERST (1894)
 Über electrostriction durch freie ionen : Zeitschr .Phys.
 Chemie, v.15, p.79-85
- H.ELDERFIELD, MERVYN J-GREAVES (1982)

- The rare earth elements in seawater
Nature vol 296 pp.214-219
- H.ELDERFIELD,C.J.HAWKESWORTH and M.J.GREAVES (1981)
Rare earth element zonation in Pacific ferromanganese nodules
Geochimica et Cosmochimica Acta Vol 45 pp.1231 - 1234
- R.M.GARRELS e M.E THOMPSON (1962)
A chemical model for sea water at 25°C and 1 atm total pressure.
Amer.J.Sc. 260 pp.57,66
- E.D.GOLDBERG and G.ARRHENIUS (1958)
Chemistry of Pacific pelagic sediments;
Geochim.Cosmochim. Acta,13 153-212
- HAROLD C.HELGESON (1969)
Thermodynamics of complex dissociation in aqueous solution at
elevated temperatures
Jour.Phys.Chemistry, v.71, p.3121-3126
- HAROLD C.HELGESON, DAVID H.KIRKHAM,GEORGE C.FLOWERS (1981)
Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous
electrolytes at high pressure and temperatures IV. Calculation of
activity coefficients,osmotic coefficients, and apparent molal and
standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 KB
American Journal of Science vol 281 pp.1249-1516
- HAROLD C.HELGESON, DAVID H.KIRKHAM,GEORGE C.FLOWERS (1974)
theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous
electrolytes at high pressure and temperatures:1. summary of the
thermodynamic/electrostatic properties of the solvent
American Journal of Science vol.274 pp.1089-1198.
- HAROLD C.HELGESON, DAVID H.KIRKHAM,GEORGE C.FLOWERS (1974)
Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous
electrolytes at high pressure and temperatures:II. Debye-Huckel
parameters for activity coefficients and relative partial molal
properties.
American Journal of Science vol.274 pp.1199-1261.
- HAROLD C.HELGESON, DAVID H.KIRKHAM,GEORGE C.FLOWERS (1974)
Theoretical prediction of the thermodynamic properties of aqueous
electrolytes at high pressure and temperatures.III.Equation of state for
aqueous species at infinite dilution
American Journal of Science vol.276 pp.97-240.
- HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS 66TH EDITION 1985-86
CRC press
- J.D.HEM, G.J.LIND (1983)
Nonequilibrium models for predicting forms of precipitated manganese
oxides
Geochimica et Cosmochimica Acta Vol.47 pp. 2037-2046
- G.KLINKHAMMER, H.ELDERFIELD, A.HUDSON (1983)

- Rare earth elements in seawater hydrothermal vents
Nature vol 305 15 pp.185-188
- P.H.KUENEN (1950)
Marine Geology Wiley, New York, NY 568 pp.
- M.DILEEP KUMAR (1987)
Cation hydrolysis and the regulation of trace metal composition
seawater.
Geochimica et Cosmochimica Acta vol 51 pp.2137-2145
- G.M.KOLESOV, V.V.ANIKIYEV, V.S.SARENKO (1975)
On the geochemistry of rare earth elements in the water of the Black
Sea
Geochem.Int. pp.82-88
- C.LAOU, E.BRICHET and BONTE (1981)
Some new data on the genesis of manganese nodules
Geology and geochemistry of manganese; Hungarian Acad. of SC. Publ. 31.90
- C.LAOU, E.BRICHET and BONTE (1976)
Some new data on the genesis of manganese nodules
25TH International Geol. Congr. 3 pp.779-780
- LATIMER (1952)
The oxidation states of elements and their potential in aqueous
solution
N.Y. Prentice Hall
- D.C.LYNN, E.BONATTI (1965)
Mobility of manganese in diagenesis of deep sea sediments
Marine Geology 3 pp.457-474
- J.N.LUDDEN (1979)
An evaluation of behavior of the rare earth elements during the
weathering of sea floor basalts
Earth and Planetary Science Letters 43 pp.85-92
- A.MICHARD, F.ALBAREDE (1986)
The rare content of some hydrothermal fluids
Chemical Geology 55 pp.51-60
- A.MICHARD, F.ALBAREDE, G.MICHARD, F.MINSTER (1983)
Rare-earth elements and uranium in high-temperature solution from
East Pacific Rise hydrothermal vent field (13°N)
Nature vol 303 30 pp.795-797
- T.MOELLER (1966)
La chimica dei lantanidi
Progresso Tecnico Editoriale - Milano
- M.J.MOTTI, H.D.HOLLAND (1979)
Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalts by seawater
2° Experimental results for Fe, Mn and sulfur species
Geochimica et Cosmochimica Acta vol 43 pp.869-884
- M.J.MOTTI, H.D.HOLLAND (1978)

- Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalts by seawater
1° Experimental results of major and minor components of seawater.
Geochimica et Cosmochimica Acta vol 42 pp.1103-1115
- L.MORTEN, F.LANDINI, G.BOCCHI, A.MOTTANA, A.O.BRUMFELT (1980)
Fe-Mn crusts from the southern Tyrrhenian Sea
Chemical Geology 28 pp.261-278
- J.MURRAY and A.F.RENARD (1891)
Deep sea deposits. in H.M.S.Challenger Expedition, Reports Neill and
Co.Edinburgh pp.525
- NAUMOV et al. (1971)
Handbook of Thermodynamic Data.
Atomizdat, Moscow, 301 p.
- OCEAN DRILLING PROGRAM (1986)
A microcosm of ocean basin; evolution in the Mediterranean
Nature vol 321 pp.383-384
- G.OTTONELLO (1987)
Energies and interactions in binary (Pb₂Si) orthosilicates . A Born
parametrization.
Geochimica et Cosmochimica Acta vol.51 n°12 pp.3119-3135
- G.OTTONELLO, G.TADDEUCCI (1987)
Mobilità dei componenti in traccia dei silicati in ambiente idrato
1) energia dei composti solidi e formulazione delle reazioni di
dissoluzione
Atti Società Toscana Scienze Naturali (in stampa)
- JR PARTINGTON (1966)
An advanced treatise on physical chemistry. Vol.III
Longmans ed.
- D.F.PEPPARD, G.W.MASON, I.HUCHER (1962)
Stability constants of certain lanthanide and actinide, chloride and
nitrate complexes.
J.Inorg.Nucl.Chem. vol.24 pp.881-888
- H.PETTERSON (1945)
Iron and manganese on the ocean floor;
Medd.Oceanog.Inst .Goteborg, Ser.B, 7:1-37
- D.Z.PIPER (1974)
Rare earth elements in ferromanganese nodules and other phases
Geochimica et Cosmochimica Acta Vol 38 pp.1007 - 1022
- K.S.PITZER (1973)
Thermodynamics of electrolytes 1.Theoretical basis and general
equations: Jour.Solution Chemistry, v.77 pp.268-277
- ROBIE and WALDBAUM (1968)
Thermodynamic properties of minerals and related substances at
298.15°K
Geolog.Surv.Bull.

- H.S.RYDELL, E. BONATTI (1973)
Uranium in submarine metalliferous deposits
Geochimica et Cosmochimica Acta vol.37 pp.2557-2565
- L.G.SILLEN and A.E.MARTELL (1964)
Stability constants of metal-ion complexes
Special publication n°17 London
- D.A.SVERJENSKY (1984)
Europium redox equilibria in aqueous solution
Earth and Planetary Science Letter 67, 70 - 78
- Y.TARDY, P.VIEILLARD (1977)
Relations among Gibbs free energies and Enthalpies of formation of phosphates, oxides and aqueous ions pp.75-88
Petrology Springer Verlag
- Y.TARDY, R.GARRELS (1977)
Relationship among Gibbs energies of formation of sulfates, nitrates, carbonates, oxides and aqueous ions
Petrology Springer Verlag
- Y.TARDY, R. GARRELS (1974)
A method of estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates
Geochimica et Cosmochimica Acta vol 38 pp.1101-1116
- Y.TARDY, R.GARRELS (1977)
Prediction of Gibbs energies of formation of compounds from the elements 2°: Monovalents and divalents silicates
Geochimica et Cosmochimica Acta vol 41 pp.87-92
- Y.TARDY, R.GARRELS (1976)
Prediction of Gibbs energies of formation 1°: relationship among Gibbs energies of formation of hydroxides, oxides and aqueous ions
Geochimica et Cosmochimica Acta vol 40 pp.1051-1056
- D.R.TURNER, M.WHITFIELD, A.G. DICKSON (1981)
The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure
Geochimica et Cosmochimica Acta vol 45 pp.855-881
- P.VIEILLARD (1982)
Modele de calcul des energies de formation des mineraux, bati sur la connaissance affinée des structures cristallines
Memorie "Sciences Geologiques" n°69 pp.83-84;99-102
- F.J.VINE (1966)
Spreading of Ocean floor- new evidence
Science vol 154 december pp.1405-1415
- K.L.VON DAMM, J.M.EDMOND, B.GRANT, C.I. MEASURES (1985)
Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21° N, East Pacific rise
Geochimica et Cosmochimica Acta vol.49 pp.2197-2220
- K.L.VON DAMM, J.M.EDMOND, B.GRANT, C.I. MEASURES (1985)

Chemistry of submarine hydrothermal solutions at Guaymas Basin, Gulf of California.

Geochimica et Cosmochimica Acta vol.49 pp.2221-2237

D.D.WAGMAN et al. (1965 - 1973)

Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties.

N.B.S. Technical Notes 270-1, 823 p.

M.WHITFIELD (1975)

The extension of chemical models for sea water to include trace components at 25°C and 1 atm pressure

Geochimica et Cosmochimica Acta vol 39 pp.1545-1557

=====

Riferimenti per le tabelle

a: Handbook CRC	e: Wagman	i: Novikov	o: Moeller
b: Latimer	f: Naumov	l: Karpov	p: Butta
c: Robie	g: Afasainer	m: Martell	q: Turner
d: Garrels	h: Yaghov	n: Barin	

+: valori calcolati da $G = H - T S$ utilizzando valori y

#: calcolo di S, a, b, c utilizzando reazioni all'equilibrio

k: utilizzando le formule proposte da Baes e Mesmer 1976

@: dati ricavati da "Crystal Data"

#^: calcolo di a, b, c utilizzando reazioni all'equilibrio specifiche per ogni singolo elemento

*: calcolo dei volumi basato su "An advanced treatise on physical chemistry" di JR Partington utilizzando sostituzioni successive.

z: metaorto: valori corretti dalle precedenti pubblicazioni

x: i valori sono stati calcolati utilizzando direttamente la formula $G = H - T S$ noti due dei valori

y: i valori sono stati ottenuti interpolando con una retta od una quadratica i valori già presenti

?: i valori sono stati ottenuti indirettamente utilizzando dati di dubbia attendibilità

Dimensionamento delle costanti

$G_f - \text{Kcal.mole}^{-1}$	$S_j - \text{cal.mole}^{-1}(\text{°K}^{-1})$	$a_1 - \text{cal.mole}^{-1}\text{bar}^{-1}$
$H_f - \text{Kcal.mole}^{-1}$	$C_p - \text{cal.mole}^{-1}(\text{°K}^{-1})$	$a_2 - \text{cal.mole}^{-1}\text{bar}^{-1}$
$w_j - \text{cal.mole}^{-1}$	$c_1 - \text{cal.mole}^{-1}(\text{°K}^{-1})$	$a_3 - \text{cal.mole}^{-1}\text{bar}^{-1}$
$V_j - \text{cm}^3.\text{mole}^{-1}$	$c_2 - \text{cal.mole}^{-1}(\text{°K}^{-1})$	$a_4 - \text{cal.mole}^{-1}\text{bar}^{-1}$
$O_j - \text{°K}$		
$a - \text{cal.mole}^{-1}(\text{°K})^{-1}$		
$b - \text{cal.mole}^{-1}(\text{°K})^{-2}$		
$c - \text{cal.mole}^{-1}(\text{°K})$		