

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 544.35

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ ХЛОРИД  
КАЛЬЦИЯ–НИТРАТ КАЛЬЦИЯ–ВОДА

© 2022 г. А. В. Горбачев<sup>а,\*</sup>, А. Е. Моисеев<sup>а</sup>, И. А. Успенская<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: toto\_neutrino@list.ru

Поступила в редакцию 20.08.2021 г.

После доработки 20.08.2021 г.

Принята к публикации 30.08.2021 г.

Получены новые экспериментальные данные по давлению насыщенного пара воды в системе  $\text{CaCl}_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  при 15–35°C (288.15–308.15 К) для девяти составов с различным соотношением солей, и на их основе рассчитаны активности воды в изучаемой системе. Показано, что для всех исследованных составов в данном температурном диапазоне активность воды от температуры не зависит. Проведен расчет активности воды с помощью бинарных параметров модели Питцера–Симмонсона–Клефта и определена область составов, для которой можно не учитывать параметры взаимодействия более высокого порядка. Для растворов хлорида и нитрата кальция оценена граница применимости правила Здановского.

*Ключевые слова:* давление пара, активность воды, правило Здановского

DOI: 10.31857/S0044453722020091

В последние десятилетия термодинамические расчеты все более активно используются химиками для оптимизации условий получения фаз с заданными физико-химическими свойствами, прогноза их устойчивости, расчета фазовых равновесий, материальных и тепловых балансов при разработке новых технологий и т.д. [1, 2]. Прогнозирующая способность разрабатываемых моделей зависит от наличия надежных данных о термодинамических свойствах фаз и условиях их сосуществования. Целью настоящей работы является получение новых экспериментальных данных по парциальным свойствам растворов в системе  $\text{CaCl}_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  в достаточно широком концентрационном и температурном диапазонах, которые совместно с данными о растворимости могут быть использованы для последующего определения параметров межчастичных взаимодействий и моделирования фазовых равновесий в системах, содержащих хлорид и нитрат кальция.

Практический интерес к системе  $\text{CaCl}_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  обусловлен тем, что она является частью более сложной многокомпонентной системы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ – $\text{H}_2\text{O}$ , сведения о фазовых равновесиях в которой необходимы, например, для оптимизации условий производства калийных удобрений или выбора составов жидкостей глушения в нефтегазовой промышленности. При этом подсистемы, содержащие со-

ли щелочных металлов, изучены, как правило, достаточно хорошо.

В литературе представлены данные по растворимости в системе  $\text{CaCl}_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  при температурах –50–40°C [3–5]. Термодинамические свойства растворов определены в работах [6–8]: в работах [6, 7] изопиестическим методом был определен осмотический коэффициент при 25 и 140°C, соответственно, а в работе [8] авторы измеряли электродвижущую силу электрохимических ячеек при температуре 25°C и максимальной ионной силе раствора 5 моль/кг. Столь высокие значения ионной силы выходят за пределы рабочего диапазона работы ион-селективного электрода, в связи с чем вопрос о корректности полученных в работе [8] свойств остается открытым. Кроме того, имеющиеся в литературе данные получены только при комнатной (25°C) и довольно высокой температуре (140°C), выходящей за обычно необходимый на практике температурный диапазон, что обуславливает необходимость постановки дополнительных исследований этих растворов. В настоящей работе в качестве экспериментального метода выбран статический вариант метода давления пара, так как летучий компонент в системе один (вода), и данный метод позволяет непосредственно рассчитывать активность воды (т.е. является прямым методом определения парциального мольного свойства), тем самым

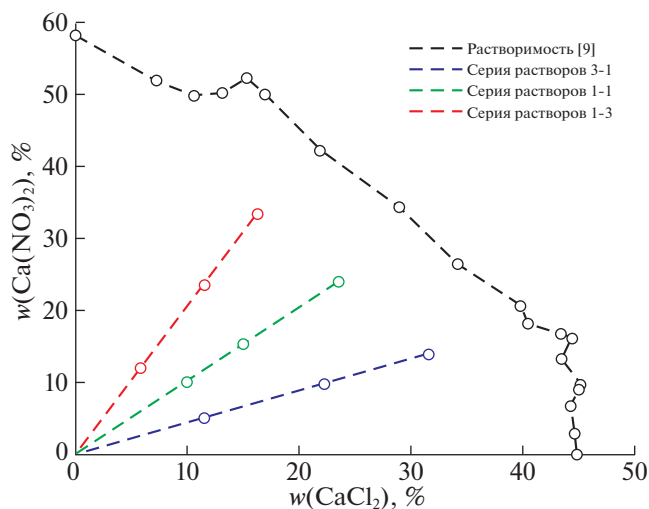


Рис. 1. Составы растворов (мас. %), изученных методом давления насыщенного пара. Ломаной пунктирной линией отмечена растворимость при 25°C [9].

уменьшая ошибку оценки термодинамических свойств жидкой фазы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения эксперимента использовали хлорид кальция  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Европейская фармокопея (EP), Массо Organiques, >97%), нитрат кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ACS, PanReac Appli-Chem ITW Reagents, >99%) и дистиллированную воду, взвешивание проводили с точностью  $\pm 0.001$  г на весах Sartorius handy. Сначала готовили бинарные растворы хлорида и нитрата кальция в воде, после чего смешением этих растворов в определенных пропорциях приготовили три серии трехкомпонентных растворов (обозначены далее как 3\_1, 1\_1, 1\_3) с разным соотношением хлорида и нитрата кальция. Каждый раствор серии, содержащий хлорид и нитрат кальция, был использован для приготовления еще двух растворов при разбавлении исходного водой. Таким образом, всего было приготовлено три серии растворов (по три состава в каждой) с одинаковым массовым соотношением солей  $\text{CaCl}_2 : \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (всего девять растворов). Состав исследуемых растворов, а также граница растворимости при комнатной температуре из работы [9], схематично изображены на рис. 1. Концентрацию бинарных растворов определяли с помощью комплексонометрического титрования 0.1 н. раствором трилона Б (в качестве индикатора использовали мурексид) по методике, описанной в [10]. Состав трехкомпонентных растворов рассчитывали с учетом объемов смешиваемых двухкомпонентных растворов известного состава и последующего разбавления.

Измерение давления насыщенного пара проводили статическим методом с помощью установки и по методике, подробно описанных в работах [11, 12]. Датчик давления калибровали, измеряя давление насыщенного пара дистиллированной воды в диапазоне температур 15–40°C, и строя калибровочную зависимость давления пара от показаний датчика (напряжения). Давление насыщенного пара воды при различных температурах рассчитывали с использованием уравнения IAPWS-IF97 [13]. В ходе опытов выяснилось, что специфика изучаемых объектов требует внесения некоторых изменений в стандартные условия измерений.

Традиционно исходный раствор помещают в блок дегазации, из которого с помощью турбомолекулярного насоса удаляют растворенные газы. После дегазации исследуемый раствор помещают в блок измерений, где проводят регистрацию давления пара. В настоящей работе схема дегазации была видоизменена. Проблема заключалась в том, что концентрированные растворы  $\text{CaCl}_2 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  обладают высокой вязкостью, например, для растворов хлорида кальция в воде с молярностью  $m = 7.88$  моль/кг при 25°C динамическая вязкость ( $\eta$ ) достигает почти 20 мПа с [14], что более чем на порядок превышает вязкость воды. Поэтому отработанная ранее методика дегазации в случае растворов хлорида и нитрата кальция не была успешной. Для одного из растворов после 14 ч дегазации по обычной методике система не пришла к равновесию: давление пара непрерывно увеличивалось в течение всего измерения и не достигало предельного равновесного значения. В связи с этим была опробована и реализована новая методика дегазации растворов: в течение одного цикла раствор сначала нагревали до температуры кипения в течение 15 мин, затем охлаждали льдом для конденсации образовавшихся паров воды (15–25 мин), после чего проводили откачку газов над раствором; всего было проведено 8–12 таких циклов дегазации. Основная идея новой методики дегазации заключалась в том, что при нагревании вязкость раствора существенно падает, растворенные газы начинают активно испаряться; затем при охлаждении не все газы успевают раствориться к моменту конденсации воды, поэтому их удается удалить при откачке системы. Количество необходимых циклов дегазации подбирали эмпирически для нескольких самых вязких (концентрированных) растворов исследуемой системы: для одной и той же смеси сначала было проведено 8 циклов дегазации, затем — 12 циклов; после каждого этапа измеряли давление насыщенного пара, при этом полученные значения давления совпали с учетом погрешности датчика, из чего был сделан вывод о том, что проведение 8–12 циклов дегазации является достаточным. При таком способе дегазации возможно испарение части растворителя (воды) из

системы, из-за чего изменяется состав раствора. Однако, оценки на примере чистой воды показали, что количество “потерянной” воды очень мало и соответствующая поправка на давление на несколько порядков меньше минимального значения, которое способна зафиксировать измерительная система. Таким образом, предложенный вариант дегазации высоковязких систем оказался успешным и может быть рекомендован для последующего использования.

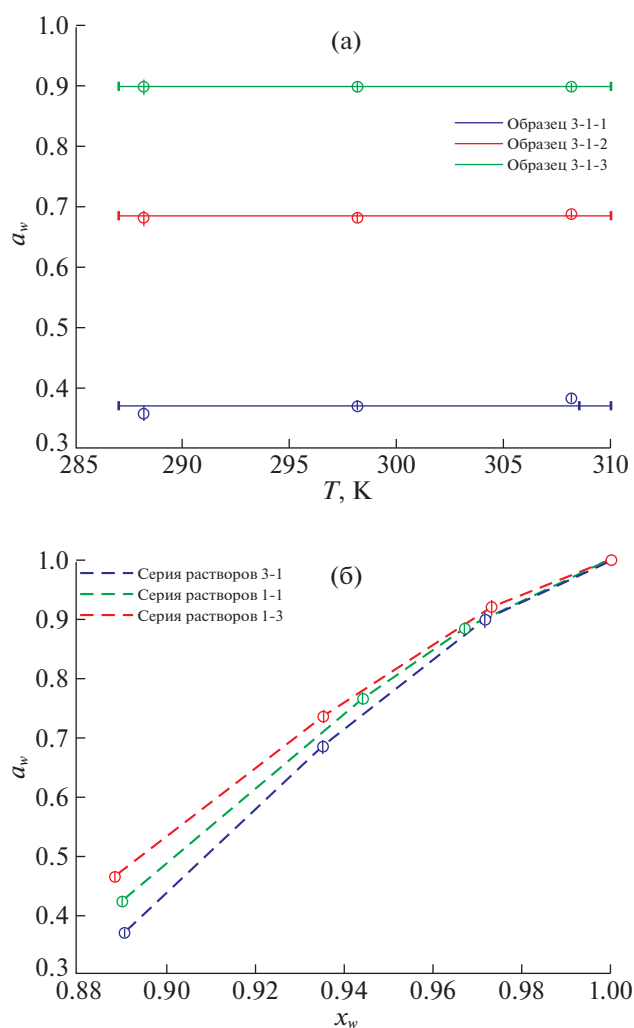
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Составы исследованных растворов, значения давления насыщенного пара воды в системе  $\text{CaCl}_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ , а также рассчитанные значения активности воды представлены в таблице 1. Давление насыщенного пара чистой воды, как и при калибровке датчика давления, рассчитывали по уравнению IAPWS-IF97 [13].

Согласно полученным данным (с учетом погрешностей измерений), активность воды  $a_w$  в температурном интервале  $15\text{--}35^\circ\text{C}$  не зависит от температуры для всех девяти исследованных составов (рис. 2а): рассчитанные значения  $a_w$  для каждого состава в пределах погрешностей совпадают со средними значениями. В целом, это согласуется с данными для бинарных растворов: в системах  $\text{CaCl}_2\text{--H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  активность воды от температуры зависит слабо. Так, при  $T = 283.15\text{--}333.15\text{ K}$  ( $10\text{--}60^\circ\text{C}$ ) разница между значениями  $a_w$  на границах температурного интервала в смесях фиксированного состава не превышает  $\sim 0.05$ , а в интервале  $288.15\text{--}308.15\text{ K}$  ( $15\text{--}35^\circ\text{C}$ ) составляет не более 0.02 для каждой из систем. Зависимость активности воды ( $a_w$ ) от ее мольной доли ( $x_w$ ) для растворов, изученных в настоящей работе, представлена на рис. 2б (температура на рисунке не указана ввиду отсутствия зависимости  $a_w(T)$  в исследованном диапазоне).

Ранее осмотический коэффициент воды при комнатной температуре был определен в работе Platford [6]. Для удобства сравнения, эти данные были пересчитаны к активности  $a_w$  (см. рис. 3). Поверхность, изображающая активность воды при разных составах растворов, построена по результатам настоящей работы и рассчитанных с помощью представленных в литературе параметров модели Питцера–Симонсона–Клегга (ПСК) активности растворителя в бинарных подсистемах вода–хлорид кальция [15] и вода–нитрат кальция [16]. Как видно из рис. 3, данные [6], в целом, согласуются с полученными нами результатами.

Бинарные параметры взаимодействия модели ПСК для подсистем тройной системы:  $\text{CaCl}_2\text{--H}_2\text{O}$  [15] и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  [16] были использованы нами не только для расчета значений активности в водных растворах хлорида и нитрата каль-



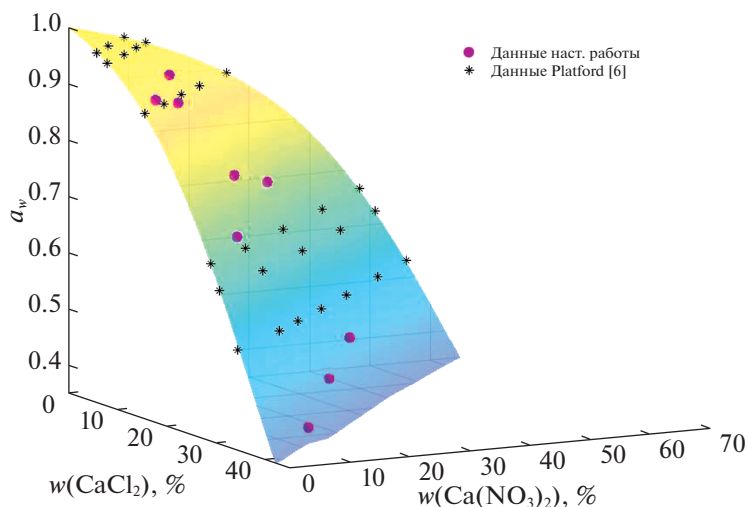
**Рис. 2.** Активность воды в растворах системы  $\text{CaCl}_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ : (а) зависимость  $a_w$  от температуры для серии образцов 3-1 (символы – экспериментальные данные, линии – средние значения активности); (б) зависимость  $a_w$  от ее мольной доли ( $x_w$ ) для исследованных серий образцов.

ция. С помощью этих параметров в настоящей работе оценены активности воды в трехкомпонентных растворах в предположении нулевых значений параметров взаимодействия более высокого порядка. На рис. 4 представлена разностная диаграмма рассчитанных и измеренных значений  $a_w$  при комнатной температуре; при построении использована шкала относительных отклонений  $(a^{\text{cal}} - a^{\text{exp}})/a^{\text{exp}}$ ; индексы “cal” и “exp” соответствуют рассчитанным и измеренным величинам. Каждая серия образцов обозначена разным цветом: синим (1) – образцы серии 3-1, оранжевым (2) – серии 1-1, красным (3) – серии 1-3. Последний образец каждой серии содержит максимальное количество воды, т.е. является наиболее разбавленным. Как видно из рис. 4, ис-

**Таблица 1.** Давление насыщенного пара воды в системе  $\text{CaCl}_2$  (1)– $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (2)– $\text{H}_2\text{O}$  (3) в интервале температур 288.15–308.15 К (15–35°C) при различных соотношениях компонентов

$t, ^\circ\text{C}/T, \text{K}$	$p_w, \text{Па}$	$a_w$	$\gamma_w$
$w_1/w_2/w_3 = (31.56 \pm 0.06)/(14.00 \pm 0.04)/(54.44 \pm 0.10)$ , образец 3_1_1 (№ 1)			
35.00/308.15	2152 ± 31	0.370 ± 0.008	0.415 ± 0.009
25.00/298.15	1172 ± 23		
15.00/288.15	609 ± 19		
$w_1/w_2/w_3 = (22.22 \pm 0.04)/(9.86 \pm 0.03)/(67.92 \pm 0.07)$ , образец 3_1_2 (№ 2)			
35.01/308.26	3871 ± 44	0.68 ± 0.01	0.73 ± 0.01
25.00/298.15	2166 ± 31		
15.00/288.15	1162 ± 23		
$w_1/w_2/w_3 = (11.52 \pm 0.02)/(5.11 \pm 0.02)/(83.37 \pm 0.04)$ , образец 3_1_3 (№ 3)			
35.00/308.25	5057 ± 53	0.90 ± 0.01	0.92 ± 0.01
25.01/298.16	2852 ± 36		
15.00/288.15	1532 ± 26		
$w_1/w_2/w_3 = (23.49 \pm 0.04)/(24.03 \pm 0.07)/(52.48 \pm 0.11)$ , образец 1_1_1 (№ 4)			
35.00/308.15	2432 ± 33	0.423 ± 0.009	0.47 ± 0.01
25.00/298.15	1345 ± 25		
15.00/288.15	701 ± 20		
$w_1/w_2/w_3 = (14.98 \pm 0.03)/(15.32 \pm 0.04)/(69.70 \pm 0.07)$ , образец 1_1_2 (№ 5)			
35.00/308.15	4305 ± 47	0.77 ± 0.01	0.81 ± 0.01
25.00/298.15	2426 ± 33		
15.00/288.15	1308 ± 24		
$w_1/w_2/w_3 = (9.91 \pm 0.02)/(10.14 \pm 0.03)/(79.95 \pm 0.05)$ , образец 1_1_3 (№ 6)			
35.00/308.15	4973 ± 52	0.88 ± 0.01	0.91 ± 0.01
25.00/298.15	2810 ± 36		
15.00/288.15	1504 ± 26		
$w_1/w_2/w_3 = (16.30 \pm 0.03)/(33.32 \pm 0.09)/(50.38 \pm 0.12)$ , образец 1_3_1 (№ 7)			
35.00/308.15	2651 ± 35	0.465 ± 0.009	0.52 ± 0.01
25.00/298.15	1476 ± 26		
15.00/288.15	784 ± 20		
$w_1/w_2/w_3 = (11.55 \pm 0.02)/(23.61 \pm 0.07)/(64.84 \pm 0.09)$ , образец 1_3_2 (№ 8)			
35.00/308.15	4136 ± 46	0.74 ± 0.01	0.79 ± 0.01
25.00/298.15	2331 ± 32		
14.90/288.05	1256 ± 24		
$w_1/w_2/w_3 = (5.86 \pm 0.01)/(11.99 \pm 0.04)/(82.15 \pm 0.05)$ , образец 1_3_3 (№ 9)			
35.00/308.15	5152 ± 53	0.92 ± 0.01	0.95 ± 0.01
25.01/298.16	2924 ± 37		
15.00/288.15	1574 ± 26		

Примечания.  $w_1$  – содержание  $\text{CaCl}_2$ ,  $w_2$  – содержание  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $w_3$  – содержание  $\text{H}_2\text{O}$  мас. %. Активность воды рассчитана по формуле:  $a_w = p_w/p_{\text{sat}}$ , где  $p_{\text{sat}}$  – давление насыщенного пара воды при  $T = \text{const}$ . Погрешность определения температуры составляет ± 0.01 К.



**Рис. 3.** Сравнение значений активностей воды при 25°C (298.15 К) из работы [6] и данных, полученных в настоящей работе.

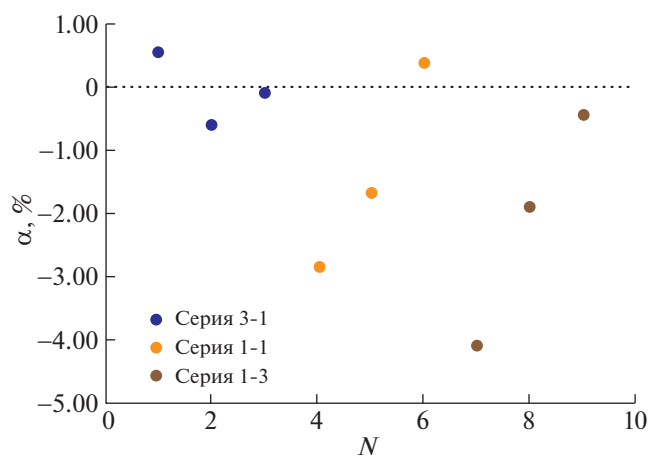
пользование только бинарных параметров модели ПСК позволяет описать активность воды в системе  $\text{CaCl}_2\text{--Ca(NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  с точностью не хуже 1% для всех разбавленных растворов и для растворов серии 3-1. С увеличением содержания нитрата кальция модель с бинарными параметрами взаимодействия [15, 16] дает все более заниженные значения активности растворителя.

Таким образом, для более точного описания термодинамических свойств системы  $\text{CaCl}_2\text{--Ca(NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  (особенно, концентрированных растворов) при построении модели необходимо будет учитывать параметры тройного взаимодействия.

Для оценки термодинамических свойств растворов электролитов часто используют правило Здановского, согласно которому при смешении изоэстических растворов активность растворителя (в данном случае, воды) в полученном растворе будет совпадать с активностями растворителя в исходных растворах. В настоящей работе проверили возможность применения этого правила к смешанным растворам хлорида и нитрата кальция. Используя результаты работ [15, 16], были определены составы бинарных растворов в системах  $\text{CaCl}_2\text{--H}_2\text{O}$  ( $w_1$ ) и  $\text{Ca(NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$  ( $w_2$ ), для которых активности воды совпадают с активностями воды в тройной системе  $\text{CaCl}_2\text{--Ca(NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ , полученными в настоящей работе. На основании этих оценок построены изоактиваты и определено отклонение фигуративных точек, соответствующих составам исследованных растворов, от этих изоактиват. Как оказалось, отклонения можно считать значимым (т.е. превышающими погрешность определения положения точки)

только для самых концентрированных растворов каждой серии.

Таким образом в результате настоящей работы получены новые экспериментальные данные по активности растворителя в системе  $\text{CaCl}_2\text{--Ca(NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ , которые заметно расширяют диапазон исследованных термодинамических переменных по сравнению с представленными в литературе. Это позволит получать более достоверные оценки при параметризации термодинамических моделей многокомпонентных растворов, содержащих в качестве компонентов хлорид и нитрат кальция.



**Рис. 4.** Относительные отклонения ( $\alpha$ , %) рассчитанных по модели ПСК и измеренных значений активности воды для трех серий растворов (составы растворов представлены в табл. 1 и на рис. 1),  $N$  – номер образца.

Показано, что для оценки термодинамических свойств растворов, содержащих менее 20 мас. % каждой соли, можно использовать правило Здановского и модель Питцера–Симонсона–Клегла только с бинарными параметрами взаимодействия; при описании более концентрированных растворов следует учитывать параметры взаимодействия более высокого порядка.

Представленные в настоящей работе парциальные свойства растворов совместно с литературными данными в дальнейшем могут быть использованы для построения термодинамической модели системы  $\text{CaCl}_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ .

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 19-33-90088, а также частично в рамках темы “Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение” (№ 121031300039-1). Авторы выражают благодарность А.С. Малютину за помощь в проведении химического анализа образцов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen C.-C., Mathias P.M.* // *AIChE J.* 2002. V. 48. № 2. P. 194.  
<https://doi.org/10.1002/AIC.690480202>
2. *Cool T., Bartol A., Kasenga M. et al.* // *Calphad.* 2010. V. 34. P. 393.  
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2010.07.005>
3. *Ehret Wm. F.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. № 8. P. 3126.  
<https://doi.org/10.1021/ja01347a014>
4. *Pacák, P., Sláma, I.* // *J. Solution Chem.* 1979. V. 8. № 7. P. 529.  
<https://doi.org/10.1007/BF00655209>
5. *Barbaudy J.* // *Rec. trav. Chim.* 1923. V. 42. № 7. P. 638.  
<https://doi.org/10.1002/recl.19230420719>
6. *Platford R.F.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1971. V. 3. № 3. P. 319.  
[https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(71\)80048-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(71)80048-4)
7. *Gruszkiewicz M.S., Palmer D.A., Springer R.D. et al.* // *J. Solution Chem.* 2007. V. 36. P. 723.  
<https://doi.org/10.1007/s10953-007-9145-2>
8. *Rahimzadeh A., Bagherinia M.A.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2015. V. 88. P. 78.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.04.001>
9. *Верецагина В.И., Деркачёва В.Н.* // *Журн. прикл. химии.* Т. 47. № 4. 1974. С. 767.
10. *Schwarzenbach G., Flaschka H.* *Complexometric titrations*, 2<sup>nd</sup> English ed. New York: Barnes and Noble, 1969.
11. *Kovalenko N.A., Pustovgar E.A., Uspenskaya I.A.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2013. V. 58. № 1. P. 159.  
<https://doi.org/10.1021/je301087w>
12. *Kosova D.A., Voskov A.L., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A.* // *Fluid Phase Equilib.* 2016. V. 425. P. 312.  
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.06.021>
13. IAPWS, Revised Release on the IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam (2012). <http://www.iapws.org/relguide/IF97-Rev.pdf>.
14. *Zhang H.-L. et al.* // *J. Chem. Eng. Data.* 1997. V. 42. № 3. P. 526.  
<https://doi.org/10.1021/je9602733>
15. *Li D., Zeng D., Yin X., Han H., Guo L., Yao Y.* // *Calphad.* 2016. V. 53. P. 78.  
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.03.007>
16. *Novikov A.A., Dzuban A.V., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2021. V. 66. № 5. P. 1839.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00102>