

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{H}_2\text{O}-\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$

© 2023 г. А. В. Дзубан<sup>а</sup>, А. А. Новиков<sup>а, б</sup>, А. В. Нестеров<sup>а, б</sup>, Ш. Цяньчэнь<sup>б</sup>,  
Н. А. Коваленко<sup>а, \*</sup>, И. А. Успенская<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэне, Факультет наук о материалах,  
ул. Гоцзидасюеюань, 1, Даюньсиньчэн, район Лунган, Шэньчжэнь, 518172 Китай

\*e-mail: kovalenko@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 13.09.2022 г.

Принята к публикации 20.09.2022 г.

Методом изотермического насыщения определены координаты ликвидуса льда и растворимость нитрата гадолиния в воде в интервале температур от  $-20$  до  $70^\circ\text{C}$ . С использованием модели Питцера–Симонсона–Клегга определена температурная зависимость константы растворимости  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , рассчитана растворимость соли и построена фазовая диаграмма системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  от температуры эвтектики до плавления гексагидрата. Дополнительно проведено описание термодинамических свойств растворов нитрата гадолиния – энтальпий разбавления и теплоемкостей. Построенная модель показала свою надежность и может быть рекомендована для расчетов фазовых равновесий в диапазоне от  $-35$  до  $90^\circ\text{C}$  и от 0 до  $\sim 15$  мол. % соли, а также термодинамических свойств растворов нитрата гадолиния вблизи и несколько выше комнатной температуры.

**Ключевые слова:** растворимость, растворы электролитов, нитрат гадолиния, термодинамическое моделирование, модель Питцера–Симонсона–Клегга

DOI: 10.31857/S0044457X22601419, EDN: LPCEXU

### ВВЕДЕНИЕ

Гадолиний – элемент семейства лантаноидов и первый представитель группы так называемых тяжелых редкоземельных элементов (РЗЭ). Он востребован в производстве магнитных, сверхпроводниковых и лазерных материалов, контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии, а также в ядерной энергетике. Однако в силу близости физико-химических свойств получение отдельных высокочистых РЗЭ представляет собой сложный многостадийный процесс. Несмотря на длительные исследования, вопросы разработки и совершенствования технологий производства РЗЭ и их соединений до сих пор остаются открытыми и актуальными [1–3]. Современные способы получения чистых соединений РЗЭ основаны на экстракционном разделении, суть которого заключается в различном распределении солей редкоземельных элементов между несмешивающимися водным кислым раствором и органической фазой, содержащей комплексообразователь [4–7]. Сейчас условия процессов разделения обычно подбирают эмпирически, и для их оптимизации рациональным

представляется привлечение термодинамического моделирования [8–11]. В то же время построение термодинамической модели многокомпонентной (от 4 и более) системы является весьма нетривиальной задачей, переход к которой логично осуществить после детального изучения систем меньшей размерности. Такой подход позволяет получать модели реальных объектов, обладающие высокой прогнозирующей способностью.

Цель работы – построить термодинамическую модель для комплексного описания свойств бинарной системы вода–нитрат гадолиния в широком интервале температур и концентраций.

Экспериментальные данные для системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  немногочисленны. Наиболее тщательный и всесторонний критический анализ имеющейся литературы по фазовым равновесиям проведен в обзоре [12]. Сообщается, что в системе существует два кристаллогидрата:  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , при этом определена растворимость лишь первого из них (в температурном диапазоне  $0-50^\circ\text{C}$ ) [13]. Других исследований равновесий твердое–жидкость в рассматриваемой системе не проводили.

Высокоточные измерения осмотических коэффициентов водных растворов нитратов РЗЭ, включая гадолиний, были выполнены изопиестическим методом в широком диапазоне концентраций – от разбавленных до пересыщенных растворов [14]. Аналогично проводили исследования авторы [15], однако они не предоставляют исходные экспериментальные данные, а приводят лишь сглаженные функциональные зависимости. В обоих случаях активность растворителя определена только при 25°C.

В работах [16, 17] были измерены теплоты разбавления и теплоемкости растворов нитратов РЗЭ вплоть до насыщенных составов при 25°C. Авторы также предложили полиномы для вычисления кажущихся молярных энтальпий ( ${}^{\circ}L_2$ ) в зависимости от концентрации. Кроме того, данные о теплоемкости растворов при различных температурах для системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  с добавлением малых количеств азотной кислоты присутствуют в исследовании [18].

Первые попытки термодинамического моделирования свойств водных растворов нитратов РЗЭ были сделаны авторами [19] и [14] – они использовали популярную модель Питцера. Наибольшие успехи были достигнуты авторами [10], которые применили более совершенную пятипараметрическую модель Питцера. В работе [8] авторы для сравнения обратились к расширенному варианту полуэмпирической модели Бромли, а в [9] авторы воспользовались новой, разработанной в лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова электролитной обобщенной моделью локального состава (eGLCM), которая с хорошей точностью описывает бинарные и многокомпонентные системы в широком интервале температур и концентраций. В работе [20] показано, что использование параметров только бинарных взаимодействий в модели eGLCM позволяет расширить круг ее применимости на системы, содержащие три и более РЗЭ.

Следует отметить, что во всех указанных работах авторы ограничивались описанием термодинамических свойств (осмотических коэффициентов) и игнорировали калориметрические данные (энтальпии разбавления, теплоемкость) и данные о фазовых равновесиях при температурах, отличных от 25°C. Добавим также, что модель Питцера в силу особенностей ее построения (в базе моляльностей) не может быть использована для описания свойств растворов высоких концентраций [21]. Преодолеть этот недостаток удалось только значительным усовершенствованием модели с одновременным переходом в шкалу мольных долей [22–24]. Наиболее гибкий и работоспособный ее вариант именуется сейчас моделью Питцера–Симонсона–Клегга (ПСК).

Таким образом, можно заключить, что для надежного термодинамического моделирования системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  в широком интервале температур и концентраций разумнее всего использовать модель ПСК, дополнив имеющиеся экспериментальные данные дополнительными исследованиями как минимум гетерогенных равновесий в области кристаллизации льда.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение координат гетерогенных равновесий в интервале температур проводили методом изотермического насыщения.

Для приготовления исследуемых растворов использовали дистиллированную воду, концентрированную азотную кислоту (65–68%, Dongyang Reagent) и кристаллогидрат  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9%, Macklin).

Содержание воды в кристаллогидрате предварительно определяли термогравиметрически с использованием Thermal Analysis System TGA 2 (Mettler Toledo, Швейцария) в интервале температур 30–900°C.

Поскольку нитраты РЗЭ в водной среде склонны к гидролизу [25, 26], исследуемые образцы готовили растворением известных количеств кристаллогидрата нитрата гадолиния в воде с небольшой добавкой азотной кислоты для создания рН 2 [27]. Содержание кислоты при этом было пренебрежимо мало – она вносит погрешность в определение состава растворов ~0.01 мол. %.

Сосуды с растворами, находящимися в контакте с осадком, помещали в термостаты LAUDA Alpha RA 12 (Германия, –20–10°C,  $\Delta T = \pm 0.05^\circ\text{C}$ ) либо LAUDA Viscosocool 6 (Германия, 25–70°C,  $\Delta T = \pm 0.01^\circ\text{C}$ ) и выдерживали при определенной температуре в диапазоне от –20 до 70°C. Спустя 4 и 8 сут из сосудов отбирали пробы жидкой фазы для определения концентрации Gd с помощью оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) PerkinElmer Avio 200. Калибровочные растворы готовили разбавлением многоэлементного стандарта Perkin Elmer N9300232. Среднеквадратическое отклонение результатов анализа составило 2%. Исследуемые растворы перед измерением разбавляли, чтобы попасть в область концентраций металла 0.4–10 мг/л. Для создания примерно одинакового фона во все растворы добавляли азотную кислоту до содержания 2 мас. %. Если концентрация Gd в пробах на 4-й и 8-й день совпадала, считали, что в системе установилось равновесие и полученные данные можно использовать для построения фазовой диаграммы и термодинамического моделирования.

## РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

**Модель жидкой фазы.** Выражение для избыточной энергии Гиббса ( $G^{ex}$ ) водного раствора одного электролита ( $H_2O-M_v X_{v_a}$ ) в предположении полной диссоциации соли в модели ПСК имеет вид [22, 23]:

$$G^{ex} = G^{DH} + G^S, \quad (1)$$

$$\frac{G^{DH}}{RT} = -\frac{4A_x I_x}{\rho} \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + B_{ca} g(\alpha I_x^{1/2}) + B_{ca}^1 g(\alpha_1 I_x^{1/2}), \quad (2)$$

$$\frac{G^S}{RT} = \frac{1}{F} x_1 \frac{z_c + z_a}{z_c z_a} W_{1ca} + x_1 x_a x_c \frac{(z_c + z_a)^2}{z_c z_a} U_{1ca} + 4x_1^2 x_a x_c V_{1ca}, \quad (3)$$

где индексы 1, c, a отвечают растворителю (воде), катиону  $M^{z_c+}$  и аниону  $X^{z_a-}$  соответственно;

$$F = \left[ \frac{1}{2} (x_c z_c + x_a z_a) \right]^{-1}; \quad g(x) = \frac{2(1 - (1+x)e^{-x})}{x^2};$$

$I_x = \left[ \frac{1}{2} (x_c z_c^2 + x_a z_a^2) \right]$  – ионная сила в шкале мольных долей;

$A_x = \frac{1}{3} \left( \frac{2000\pi N_0 d}{M_1} \right)^{1/2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T} \right)^{3/2}$  – параметр Дебая–Хюккеля в базе мольных долей,  $N_0$  – число Авогадро,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $d$  – плотность растворителя,  $M_1$  – молярная масса растворителя,  $e$  – заряд электрона,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума и  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость растворителя, выраженные в единицах СИ;  $\rho$  – параметр, связанный с расстоянием максимального сближения ионов в растворе (средним размером ионов);  $x_i$  – мольная доля  $i$ -ого компонента,  $z_i$  – зарядовое число  $i$ -ого иона;  $B_{ca}$ ,  $B_{ca}^1$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha_1$  – параметры, связанные с электростатическими взаимодействиями, описываемыми расширенной теорией Дебая–Хюккеля в модели Питцера;  $W_{1ca}$ ,  $V_{1ca}$ ,  $U_{1ca}$  – параметры короткодействующих тройных взаимодействий между ионами соли и водой.

Выражения для коэффициентов активности компонентов, кажущихся энтальпии и теплоемкости слишком громоздки, поэтому здесь не приведены. Они могут быть получены из уравнений (1)–(3) дифференцированием избыточной энергии Гиббса ( $G^{ex}$ ) по концентрации и температуре; соответствующие выражения также опубликованы в [22, 23].

Сведения об активности воды в растворах нитрата гадолиния представлены в литературе в форме осмотических коэффициентов ( $\phi$ ). Для термодинамических расчетов при помощи модели ПСК более удобной формой является активность воды ( $a_1$ ), которая вычисляется из осмотического коэффициента следующим образом:

$$\ln a_1 = -\frac{\phi M_1}{1000} \sum_i v_i m_i, \quad (4)$$

где  $v_i$  – число ионов, на которые полностью диссоциирует соль,  $m$  – моляльность соли (моль/кг),  $M_1$  – молярная масса воды (18.0154 г/моль).

Термохимические свойства растворов электролитов принято представлять через кажущиеся молярные свойства растворенных компонентов, а именно: кажущуюся молярную энтальпию ( ${}^\phi L_2$ ) и кажущуюся молярную теплоемкость ( ${}^\phi C_{p,2}$ ):

$${}^\phi L_2 = (H - H^\circ)/n_2, \quad (5)$$

где  $n_2$  – количество растворенного вещества (моль),  $H$  – полная энтальпия раствора (Дж),  $H^\circ$  – стандартная общая энтальпия (Дж), равная сумме всех энтальпий компонентов раствора в их стандартных состояниях (бесконечно разбавленный раствор);

$${}^\phi C_{p,2} = \left( C_{p,soln} - n_1 C_{p,1}^\circ \right) / n_2, \quad (6)$$

где  $n_1$  – количество воды (моль),  $C_{p,soln}$  – общая теплоемкость раствора (Дж/К),  $C_{p,1}^\circ$  – молярная теплоемкость чистой воды Дж/(моль К), которую в настоящей работе рассчитывали по уравнению состояния IAPWS-IF97 [28].

Термохимические свойства, измеренные экспериментально (энтальпия разбавления  $\Delta_{dil}H$  и теплоемкость раствора  $C_{p,soln}$ ) связаны с кажущимися молярными функциями следующим образом:

$$\Delta_{dil}H(x_{ini} \rightarrow x_{fin}) = {}^\phi L_2(x_{fin}) - {}^\phi L_2(x_{ini}), \quad (7)$$

$$C_{p,soln}(x) = n_2 {}^\phi C_{p,2}(x) + n_1 C_{p,1}^\circ. \quad (8)$$

При этом кажущиеся молярные энтальпию ( ${}^\phi L_2$ ) и теплоемкость ( ${}^\phi C_{p,2}$ ) можно получить из избыточной энергии Гиббса ( $G^{ex}$ ) дифференцированием по температуре:

$${}^\phi L_2 = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G_m^{ex}}{RT} \right), \quad (9)$$

$${}^\phi C_{p,2} = \bar{C}_{p,2}^\circ + \frac{\partial {}^\phi L_2}{\partial T} = \bar{C}_{p,2}^\circ - RT^2 \left[ \frac{2}{T} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G_m^{ex}}{RT} \right) + \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left( \frac{G_m^{ex}}{RT} \right) \right], \quad (10)$$

где  $G_m^{ex}$  – избыточная энергия Гиббса раствора в расчете на 1 моль растворенного вещества, а  $\bar{C}_{p,2}^\circ$  – стандартная парциальная молярная теплоемкость растворенного вещества, равная сумме стандартных молярных теплоемкостей всех растворенных частиц.

Таким образом, для описания бинарной системы  $H_2O-M_{Vc}X_{Va}$  модель ПСК требует 8 параметров:  $\rho, \alpha, \alpha_1, B_{ca}, B_{ca}^1, W_{1ca}, V_{1ca}, U_{1ca}$ . Первые три ( $\rho, \alpha, \alpha_1$ ) обычно оставляют фиксированными. Для сильно несимметричных электролитов, как правило, используют следующие:  $\rho = 13, \alpha = 2, \alpha_1 = 13$ . В настоящей работе применяли эти значения.

Для корректного описания термодинамических, в том числе термохимических, свойств и фазовых равновесий в широком интервале температур необходимо учитывать зависимость от нее избыточной энергии, которая не предусмотрена в исходной модели ПСК. С целью преодоления этой трудности для параметров вводят различные эмпирические температурные зависимости. В настоящей работе использовали следующий вариант:

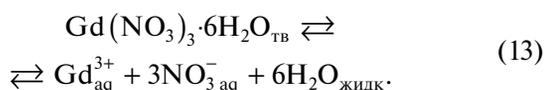
$$Y_i = y_{i,0} + y_{i,1}(T - T_r) + y_{i,2}(T \ln T - T_r \ln T_r) + y_{i,3}(T^{-2} - T_r^{-2}), \quad (11)$$

где  $T$  – абсолютная температура (К),  $T_r$  – референтная температура, равная здесь 298.15 К,  $Y_i$  – параметр модели ПСК ( $B_{ca}, B_{ca}^1, W_{1ca}, V_{1ca}, U_{1ca}$ ) и  $y_{i,j}$  ( $j = 0, 1, 2, 3$ ) – оптимизируемые параметры.

Таковую же зависимость использовали и для стандартной парциальной теплоемкости нитрата гадолиния ( $\bar{C}_{p,2}^\circ$ ). В качестве начального приближения при оптимизации опирались на значение  $\bar{C}_{p,2}^\circ$  при 25°C из работы [29].

Температурная зависимость для параметра Дебая–Хюккеля ( $A_x$ ) была заимствована из работы [30].

**Описание фазовых равновесий жидкость–твердое.** Плавление льда и растворение кристаллогидрата нитрата гадолиния можно представить в виде квазихимических реакций:



Предполагая активности чистых льда и твердого кристаллогидрата равными единице, можно определить константы этих реакций (константы растворения  $K_s$ ) как произведения растворимости (ПР) соответствующих соединений:

$$K_s(\text{лед}) = a_1, \quad (14)$$

$$K_s(Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O) = a_{Gd^{3+}} a_{NO_3^-}^3 a_1^6. \quad (15)$$

Константы равновесия, рассчитанные как ПР с использованием модели ПСК, далее обозначены как  $K_s^{(a)}$ .

С другой стороны, константу растворимости можно определить, зная температурную зависимость параметра стабильности ( $G_s$ ) фазы. Ее в настоящей работе обозначили как  $K_s^{(T)}$ :

$$\ln K_s^{(T)} = -G_s(T)/RT. \quad (16)$$

При оптимизации параметров модели данные о растворимости соли не учитывали напрямую. Вместо этого для каждой экспериментальной точки двумя указанными способами рассчитывали константу растворимости, а затем сравнивали полученные значения.

В случае льда параметром стабильности является энергия Гиббса плавления ( $\Delta_{\text{пл}}G$ ), которая может быть рассчитана по известным значениям термодинамических характеристик процесса, а именно: температуры плавления  $T_{\text{пл}}$ , энтальпии плавления  $H_{\text{пл}}(T_{\text{пл}})$  и скачка теплоемкости в точке плавления  $\Delta_{\text{пл}}C_p(T_{\text{пл}})$  [31]. Предполагая, что изменение теплоемкости в процессе плавления ( $\Delta_{\text{пл}}C_p$ ) не зависит от температуры, можно записать следующее выражение:

$$\begin{aligned} \Delta_m G(T) &= \Delta_m H(T) - T \Delta_m S(T) = \\ &= [\Delta_m H(T_{\text{пл}}) + \Delta_m C_p (T - T_{\text{пл}})] - \\ &- T \left[ \frac{\Delta_m H(T_{\text{пл}})}{T_{\text{пл}}} + \Delta_m C_p \ln \frac{T}{T_{\text{пл}}} \right], \end{aligned} \quad (17)$$

тогда

$$\begin{aligned} \ln K_s^{(T)} &= \left[ \frac{\Delta_m H(T_{\text{пл}})}{RT_{\text{пл}}} - \frac{\Delta_m C_p}{R} (1 + \ln T_{\text{пл}}) \right] + \\ &+ \frac{-\Delta_m H(T_{\text{пл}}) + T_{\text{пл}} \Delta_m C_p}{RT} + \frac{\Delta_m C_p}{R} \ln T. \end{aligned} \quad (18)$$

Параметры плавления кристаллогидратов нитрата гадолиния в литературе не представлены. Только в [32] была измерена температура плавления  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , причем полученное значение (87.05°C) отличается от оценки, проведенной в [12] (73.35°C).

В связи с этим для константы растворимости  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  было предложено использовать эмпирическую температурную зависимость вида, аналогичного уравнению (18). Для удобства термодинамические характеристики растворения были сгруппированы в новые параметры  $A, B, C$ , что позволило получить компактное выражение:

$$\ln K_s^{(T)} = A + B/T [K] + C \ln T [K]. \quad (19)$$

Параметры  $A$ ,  $B$  и  $C$  рассматривали как варьируемые. Несмотря на то, что они напрямую связаны с термодинамическими характеристиками растворения, при расчетах свойств электролитов принято считать их чисто эмпирическими коэффициентами и не придавать физического смысла получаемым значениям.

**Оптимизация параметров моделей** была проведена путем минимизации целевой функции ( $OF$ ) методом наименьших квадратов с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта, реализованного в программном пакете MATLAB® R2017a.

$$\begin{aligned}
 OF = & \omega_a^2 \sum_i \left( \frac{a_i^{(\text{calc})} - a_i^{(\text{exp})}}{a_i^{(\text{exp})}} \right)^2 + \\
 & + \omega_L^2 \sum_j \left( \frac{\phi L_{2,j}^{(\text{calc})} - \phi L_{2,j}^{(\text{exp})}}{\phi L_{2,j}^{(\text{exp})}} \right)^2 + \\
 & + \omega_C^2 \sum_l \left( \frac{\phi C_{p,2,l}^{(\text{calc})} - \phi C_{p,2,l}^{(\text{exp})}}{\phi C_{p,2,l}^{(\text{exp})}} \right)^2 + \\
 & + \omega_K^2 \sum_r \left[ \ln K_s^{(a)}(m_r^{(\text{exp})}, T_r^{(\text{exp})}) - \ln K_s^{(T)}(T_r^{(\text{exp})}) \right]^2,
 \end{aligned} \quad (20)$$

где  $\omega_i$  – статистические веса различных типов данных, верхние индексы calc и exp соответствуют расчетным и экспериментальным значениям.

Каждому типу данных были присвоены различные статистические веса в силу отличий в их точности и надежности: для активности растворителя – 15, для термодинамических свойств – 10, для констант растворимости – 1.

**Таблица 1.** Результаты определения растворимости и температур замерзания растворов нитрата гадолиния

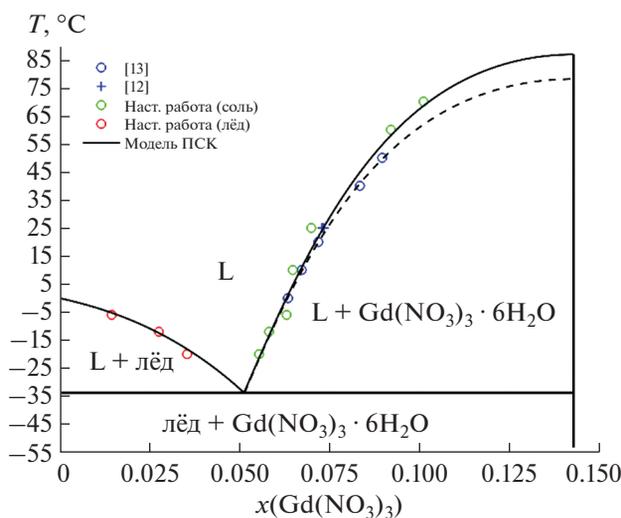
$T, ^\circ\text{C}$	Состав насыщенного раствора, $\omega(\text{Gd}(\text{NO}_3)_3)$ , мас. %	Равновесная твердая фаза
–6	21.9	Лед
–12	35.1	»
–20	41.2	»
–20	52.8	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
–12	54.1	»
–6	56.2	»
10	56.9	»
25	58.9	»
60	65.9	»
70	68.2	»

Примечание. Погрешность определения состава жидкой фазы 2%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений фазовых равновесий в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  приведены в табл. 1 и на рис. 1. Область кристаллизации льда была изучена впервые, как и растворимость соли выше  $50^\circ\text{C}$ . Для сравнения: разница между полученными экспериментальными и литературными значениями при 10 и  $25^\circ\text{C}$  составляет ~1 мас. % (1.8 отн. %), что укладывается в рамки погрешности использованного для определения концентрации проб метода ИСП-ОЭС.

В табл. 2 и 3 приведены рассчитанные параметры температурно-зависимой модели ПСК,



**Рис. 1.** Фрагмент фазовой диаграммы системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ . Символы – экспериментальные данные, сплошная линия – расчет по модели ПСК, пунктирная линия – расчет по модели ПСК без включения в оптимизацию экспериментальных данных, полученных в настоящей работе.

**Таблица 2.** Значения параметров температурно-зависимой модели ПСК и стандартной парциальной молярной теплоемкости  $\bar{C}_{p,2}^\circ$  для системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  (уравнение (11))

$Y_i$	$y_{i,0}$	$y_{i,1}$	$y_{i,2}$	$y_{i,3}$
$W_{1ca}$	-7.9	-0.057628	0.008139	-41470
$U_{1ca}$	-4.794	-1.2553	0.18603	495000
$V_{1ca}$	-1.05	-0.032	0.0066	-2423000
$B_{ca}$	213	1.46	-0.052	-3000000
$B_{1ca}$	38.14	-0.069	-0.134	-5020000
$\bar{C}_{p,2}^\circ$	-270.753	-775.23	108.01	-0.72884

**Таблица 3.** Значения параметров температурной зависимости логарифма константы растворимости ( $\ln K_s$ ) кристаллогидрата  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (уравнение (19))

$A$	$B/300$	$C$
512.56	-80.38	-77.75

стандартной парциальной молярной теплоемкости  $\bar{C}_{p,2}^\circ$  и логарифма константы растворимости  $\ln K_s$  кристаллогидрата  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Отметим, что экспериментальные данные по координатам ликвидуса льда в процедуру оптимизации не включали. Их использовали для валидации построенной модели ПСК. Видно, что результаты

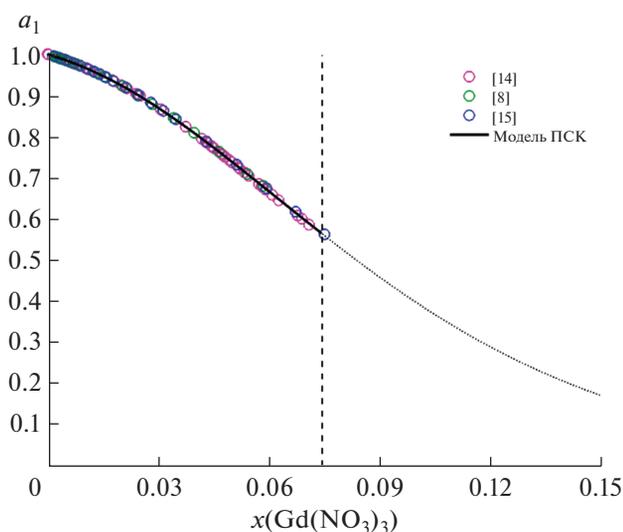
расчета отлично согласуются с экспериментом. Координаты эвтектической точки: 5.13 мол. %  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  и  $-33.75^\circ\text{C}$ . Температура плавления кристаллогидрата  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  –  $86.85^\circ\text{C}$ , что гораздо ближе к измерениям [32] ( $87.05^\circ\text{C}$ ), чем к оценке, проведенной в [12] с использованием сглаживающих функций ( $73.35^\circ\text{C}$ ).

Если из процесса оптимизации помимо ликвидуса льда исключить еще и полученные нами данные по растворимости нитрата гадолиния, то рассчитанная кривая ликвидуса соли (пунктир на рис. 1) проходит несколько ниже кривой, построенной на основе всего набора экспериментальных данных. Это практически не влияет на координаты точки эвтектики, однако сильно сдвигает температуру плавления кристаллогидрата  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – до  $78.05^\circ\text{C}$ . Такое значение, конечно, ближе к оценке из [12], однако менее достоверно.

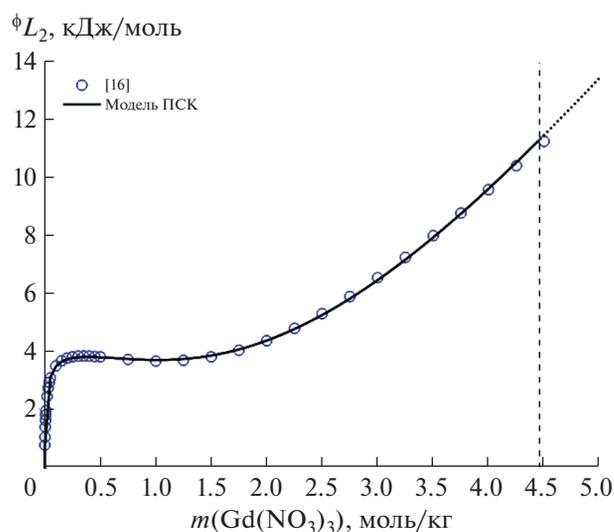
Построенная нами модель ПСК воспроизводит значения активности воды ( $a_1$ ) при  $25^\circ\text{C}$  с точностью, не уступающей экспериментальной (рис. 2). Среднеквадратическое отклонение составляет  $7 \times 10^{-4}$ .

Экспериментальные значения кажущихся энтальпий растворов нитрата гадолиния также описываются весьма точно (рис. 3).

Результаты моделирования теплоемкости приведены на рис. 4. Видно, что прогнозируемые значения  $\phi_{Cp,2}$  выше экспериментальных значений в области высокого разбавления. Причем это отличие становится более заметным при пониже-

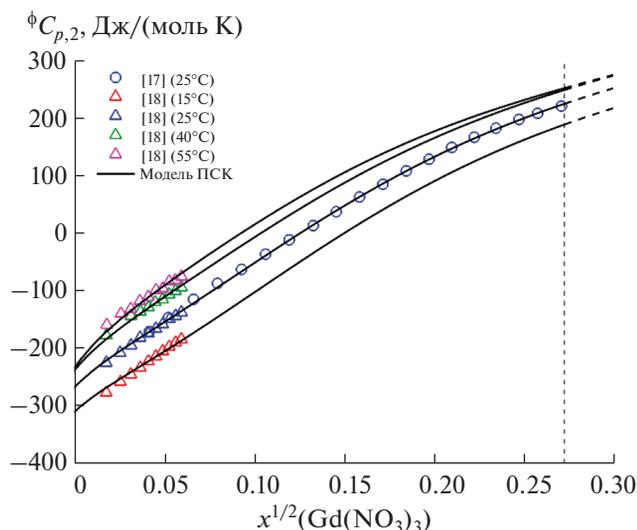


**Рис. 2.** Активность воды ( $a_1$ ) в растворах  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  при  $25^\circ\text{C}$ . Вертикальная пунктирная линия отмечает границу растворимости соли. Символы – литературные экспериментальные данные, линия – расчет по модели ПСК с экстраполяцией в область пересыщенных растворов.



**Рис. 3.** Кажущаяся молярная энтальпия водных растворов  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  при  $25^\circ\text{C}$ . Вертикальная пунктирная линия отмечает границу растворимости соли. Символы – литературные экспериментальные данные, линия – расчет по модели ПСК с экстраполяцией в область пересыщенных растворов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ



**Рис. 4.** Кажущаяся молярная теплоемкость  $Gd(NO_3)_3$  в водных растворах при различных температурах. Вертикальная пунктирная линия отмечает границу растворимости соли при 25°C. Символы – литературные экспериментальные данные, сплошные линии – расчет по модели ПСК.

нии температуры. Мы связываем эту особенность с недостатком и качеством имеющихся экспериментальных данных.

Таким образом, построенную модель системы  $H_2O-Gd(NO_3)_3$  можно рекомендовать для предсказания фазовых равновесий в диапазоне от  $-35$  до  $90^\circ C$  и от 0 до  $\sim 15$  мол. % соли. Она достаточно точно воспроизводит термодинамические и термохимические свойства растворов нитрата гадолиния вблизи и несколько выше комнатной температуры.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания “Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение” (№ 121031300039-1).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

А.В. Дзубан и А.В. Нестеров разработали методику эксперимента. Ш. Цяньчэнь и А.В. Нестеров получили экспериментальные результаты. А.А. Новиков и А.В. Дзубан проводили теоретические расчеты. А.В. Дзубан подготовил первоначальный текст статьи. Н.А. Коваленко и И.А. Успенская подготовили концепцию исследования, осуществляли общее руководство и редактировали текст статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

1. Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. *Металлургия редкоземельных металлов: учебное пособие для вузов*. 2-е изд., стер. М.: Изд-во Юрайт, 2021. 501 с.
2. Крюков В.А., Толстов А.В., Самсонов Н.Ю. // ЭКО. 2016. № 11. С. 5.
3. Zhang J., Zhao B., Schreiner B. *Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements*, Springer Cham, 2016. 259 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-28235-0>
4. Turanov A.N., Karandashev V.K., Burmii Z.P. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. № 3. P. 418. <https://doi.org/10.1134/S1070363222030082>
5. Arkhipin A.S., Nesterov A.V., Kovalenko N.A. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2021. V. 66. № 4. P. 1694. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c01006>
6. Radhika S., Kumar B.N., Kantam M.L. et al. // Sep. Purif. Technol. 2010. V. 75. № 3. P. 295. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.08.018>
7. Kurdakova S.V., Kovalenko N.A., Petrov V.G. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2017. V. 62. № 12. P. 4337. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00696>
8. Chatterjee S., Campbell E.L., Neiner D. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2015. V. 60. № 10. P. 2974. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00392>
9. Maksimov A.I., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A. // Calphad. 2019. V. 67. P. 101683. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101683>
10. Guignot S., Lassin A., Christov C. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2019. V. 64. № 1. P. 345. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00859>
11. Moiseev A.E., Dzuban A.V., Gordeeva A.S. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. № 9. P. 3295. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00357>
12. Scandium, Yttrium, Lanthanum and Lanthanide Nitrates // IUPAC. Solubility Data Ser / Eds. Siekierski S., Mioduski T., Salomon M. N.Y.: Pergamon Press Inc., 1983. P. 15.
13. Moret R. // Thèse doctorat, l'Université Lausanne, 1963.
14. Rard J.A., Shiers L.E., Heiser D.J. et al. // J. Chem. Eng. Data. 1977. V. 22. № 3. P. 337. <https://doi.org/10.1021/jc60074a015>
15. Libuś Z., Sadowska T., Trzaskowski J. // J. Chem. Thermodyn. 1979. V. 11. № 12. P. 1151. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(79\)90107-1](https://doi.org/10.1016/0021-9614(79)90107-1)
16. Spedding F.H., Derer J.L., Mohs M.A. et al. // J. Chem. Eng. Data. 1976. V. 21. № 4. P. 474. <https://doi.org/10.1021/jc60071a028>
17. Spedding F.H., Baker J.L., Walters J.P. // J. Chem. Eng. Data. 1979. V. 24. № 4. P. 298. <https://doi.org/10.1021/jc60083a033>
18. Hakin A.W., Liu J.L., Erickson K. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2005. V. 37. № 2. P. 153. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2004.08.010>
19. Pitzer K.S., Peterson J.R., Silvester L.F. // J. Solut. Chem. 1978. V. 7. № 1. P. 45. <https://doi.org/10.1007/BF00654217>

20. *Dzuban A.V., Galstyan A.A., Kovalenko N.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 12. P. 2394. <https://doi.org/10.1134/S0036024421120074>
21. *May P.M., Rowland D.* // J. Chem. Eng. Data. 2017. P. Acs. Jced.6b01055 <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b01055>
22. *Clegg S.L., Pitzer K.S.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 8. P. 3513. <https://doi.org/10.1021/j100187a061>
23. *Clegg S.L., Pitzer K.S., Brimblecombe P.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 23. P. 9470. <https://doi.org/10.1021/j100202a074>
24. *Pitzer K.S., Simonson J.M.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 13. P. 3005. <https://doi.org/10.1021/j100404a042>
25. *Baes C.F., Mesmer R.E.* The hydrolysis of cations. N.Y.: Wiley, 1976. 489 p.
26. *Rizkalla E.N., Choppin G.R.* Hydration and hydrolysis of lanthanides // Handb. Phys. Chem. Rare Earths. V. 15. North Holland, 1991.
27. *Spedding F.H., Pikal M.J., Ayers B.O.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 8. P. 2440. <https://doi.org/10.1021/j100880a003>
28. Revised Release on the IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam (The revision only relates to the extension of region 5 to 50 MPa), The International Association for the Properties of Water and Steam, Lucerne, Switzerland, 2007.
29. *Criss C.M., Millero F.J.* // J. Solut. Chem. 1999. V. 28. № 7. P. 849. <https://doi.org/10.1023/A:1021732214671>
30. *Kosova D.A., Voskov A.L., Kovalenko N.A. et al.* // Fluid Phase Equilib. 2016. V. 425. P. 312. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.06.021>
31. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Eds. Rumble J.R., Bruno T.J., Doa M.J. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2021.
32. *Quill L.L., Robey R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1937. V. 59. № 6. P. 1071. <https://doi.org/10.1021/ja01285a031>