Термодинамические свойства азотнокислых растворов нитрата кальция

Дзубан Александр

$H_2O - Ca(NO_3)_2$

- Растворимость от -28 до 50°C
- Фазовая диаграмма (тд моделировнаие) до 300°C
- Описание среднеионных коэффициентов активности при 25°C моделями Питцера, Wilson-NRF, eUNIQUAC-NRF, eNRTL-NRF
- Осмотические коэффициенты и теплоты растворения при различных T
- Давления паров над растворами от 10 до 40°C
- Плотности растворов от 0 до 60°C
- Параметры стабильности кристаллогидратов (2x, 3x и 4x)
- Электропроводность растворов при 18°C

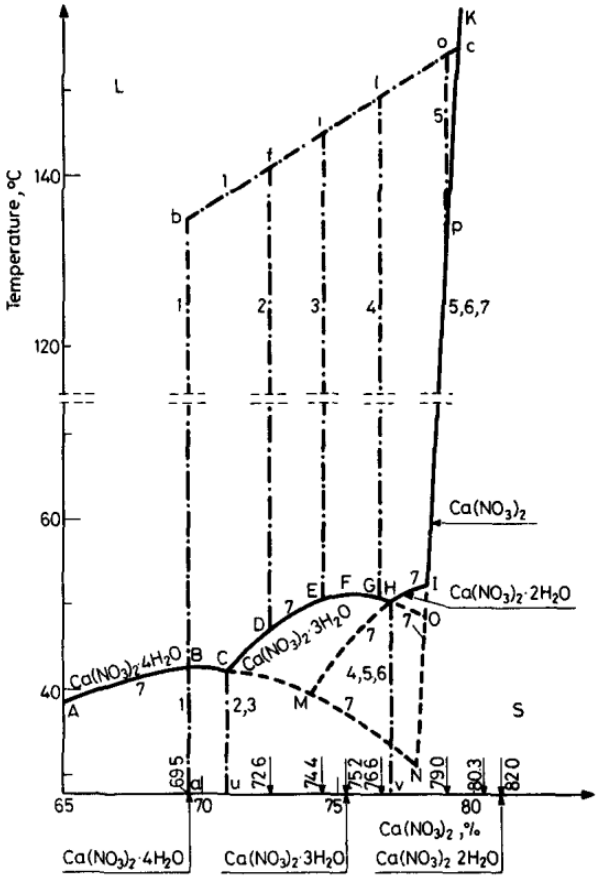


Fig. 3 Phase diagram of $Ca(NO_3)_2$–H_2O system according to Ewig et al. (curve 7); curves 1–6 constructed on the basis of curves 1–6 in Fig. 1

Paulik F., Paulik J., Arnold M. Examination of phase equilibrium of the $Ca(NO_3)_2$-H_2O system with quasi-isothermal-quasi-isobaric thermogravimetry and DTA // J. Therm. Anal., 1983, **27**, 419–426.

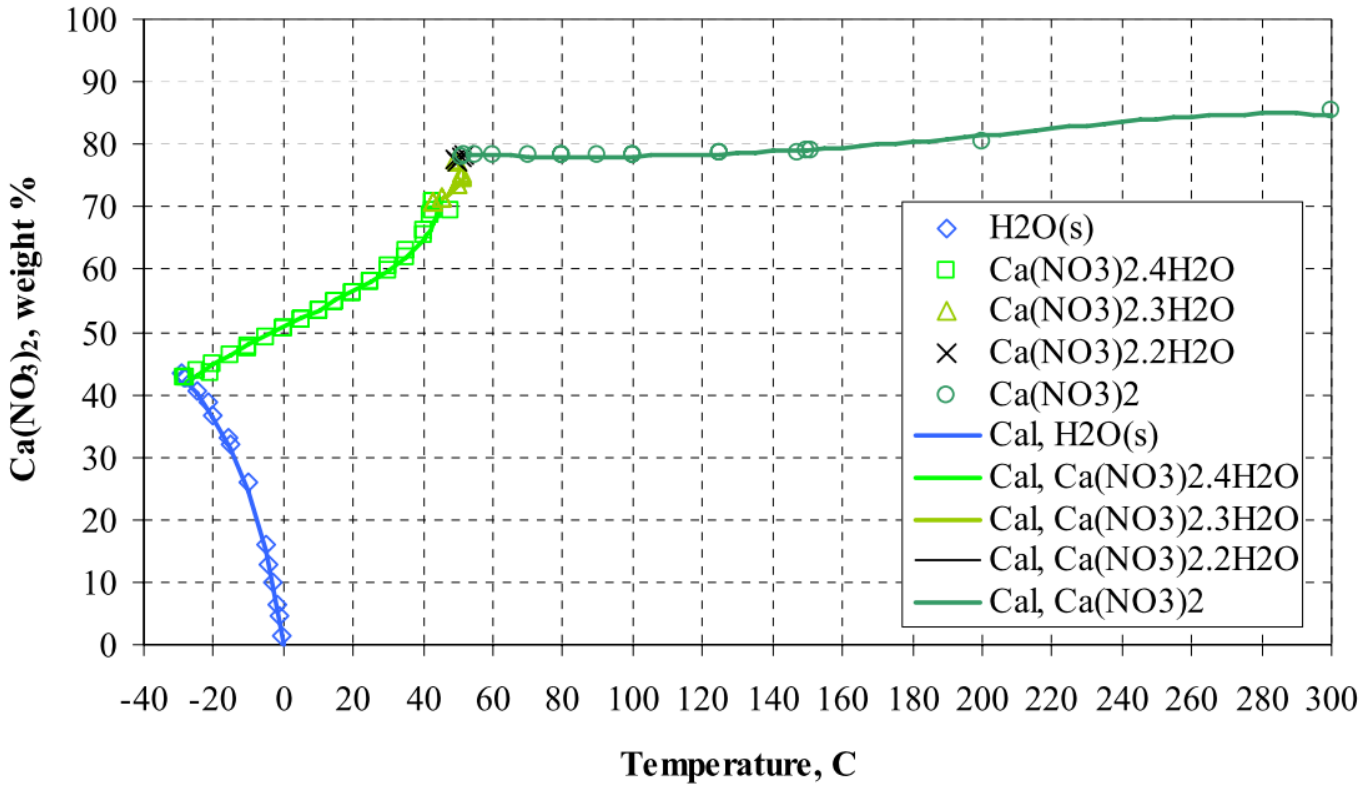


Fig. 3 Calculated and experimental solid–liquid equilibria in the system $Ca(NO_3)_2$–H_2O

Gruszkiewicz M.S. и др. Phase Behavior of Aqueous Na–K–Mg–Ca–Cl–NO_3 Mixtures: Isopiestic Measurements and Thermodynamic Modeling // J. Solution Chem., 2007, **36**, (6), 723–765.

Модель раствора

$$G^{ex}_{eGLCM} = G^{ex}_{GLCM} + G^{ex}_{DH} + G^{ex}_{MR}$$

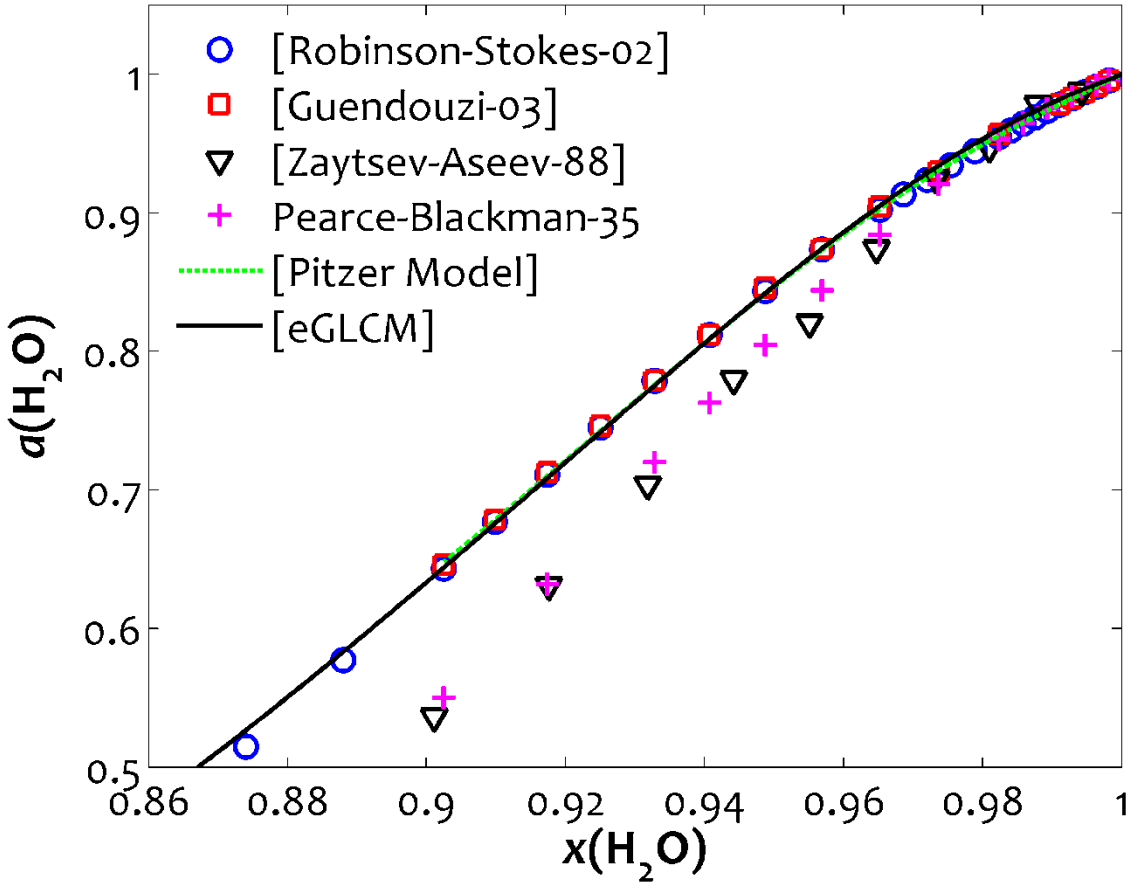
$$\frac{G^{ex}_{GLCM}}{RT\sum_i n_i} = \sum_i x_i \ln\frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2}\sum_i q_i x_i \ln\frac{\theta_i}{\phi_i} - \sum_i q_i x_i \ln\left(\sum_j \theta_j \tau_{ji}\right) + \sum_i x_i \ln\left(\sum_j x_j \rho_{ji}\right)$$

$$\frac{G^{ex}_{DH}}{RT\sum_i n_i} = -\frac{4A_x I_x}{\rho} \times \ln\left(\frac{1+\rho I_x^{1/2}}{\sum_i\left(x_i \times \left[1+\rho\left(I^0_{x,i}\right)^{1/2}\right]\right)}\right)$$

$$\frac{G_{MR}}{RT\sum_i n_i} = \sum_i\sum_j B_{ij} \times x_i \times x_j\,,$$

где $B_{i,j}(I_x) = b_{i,j} + c_{i,j} \times exp\left(a_1 \times \sqrt{I_x} + a_2 \times I_x\right)$

$$a_1(sol-ion) = -1.2, a_1(ion-ion) = -1, a_{2,i,j} = \frac{0.25}{|z_i - z_j|}$$



Активность воды в растворах нитрата кальция при 25 °C

- *Robinson R.A., Stokes R.H.* Electrolyte Solutions: Second Revised Edition. : Dover Publications, 2002.
- *Guendouzi M. El, Marouani M.* Water Activities and Osmotic and Activity Coefficients of Aqueous Solutions of Nitrates at 25°C by the Hygrometric Method // J. Solution Chem., 2003, **32**, (6), 535–546.
- *Зайцев И.Д., Асеев Г.Г.* Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. М.: Химия, 1988. 416 с.

$H_2O - HNO_3 - Ca(NO_3)_2$

- Давления паров при различных температурах и концентрациях соли
- Вязкость, плотность, электропроводность при 20-210°C
- Растворимость в системе при 0, 20, 25, 50 и 60°C
- Моделью eUNIQUAC описаны *P-T-x* равновесия

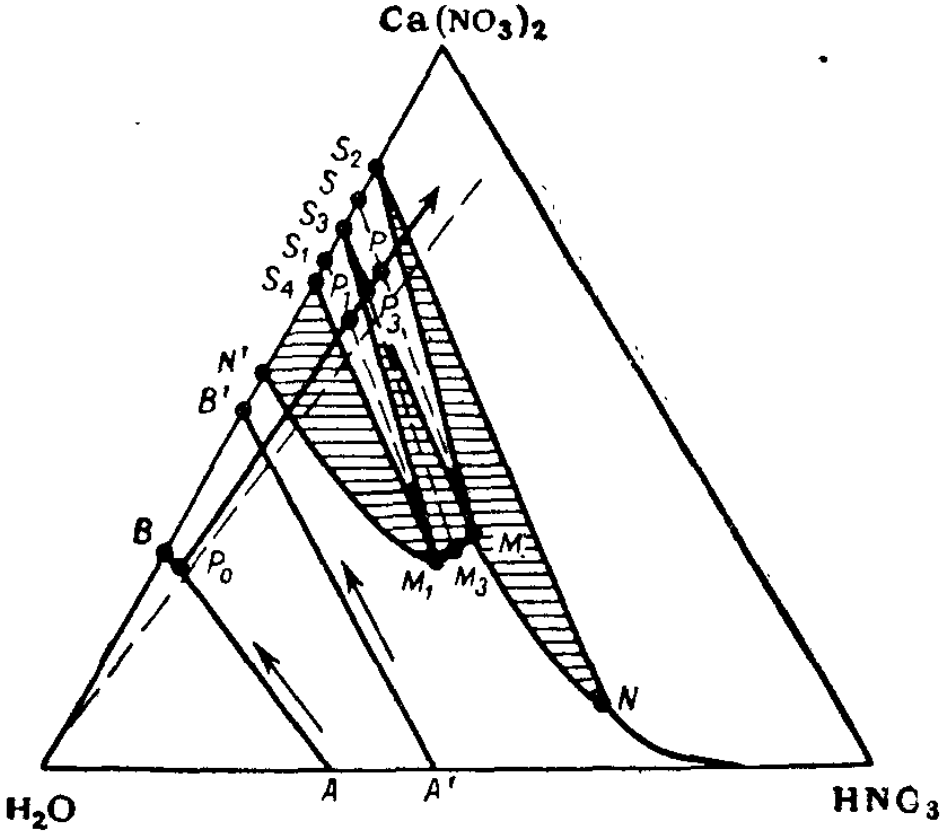
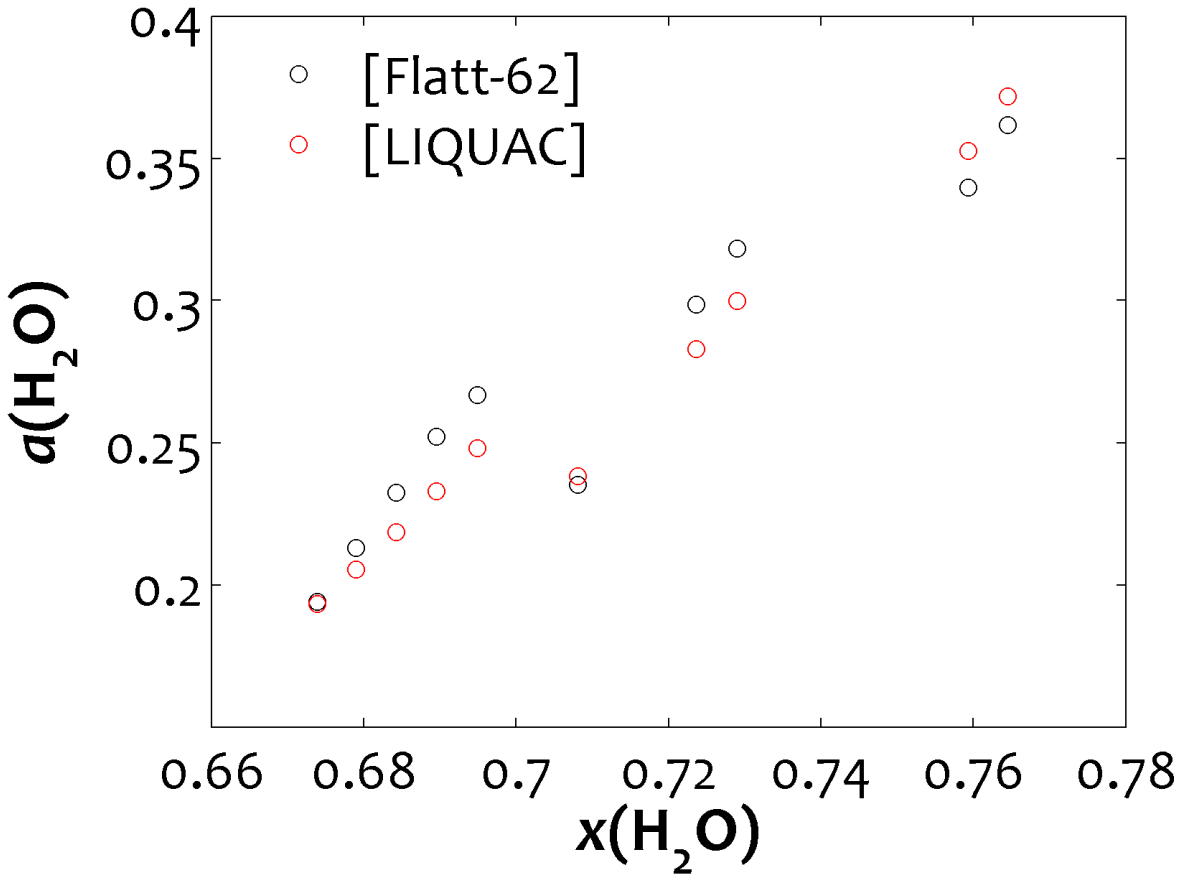


Рис. 352. Равновесие в системе $Ca(NO_3)_2$—HNO_3—H_2O при 25°.

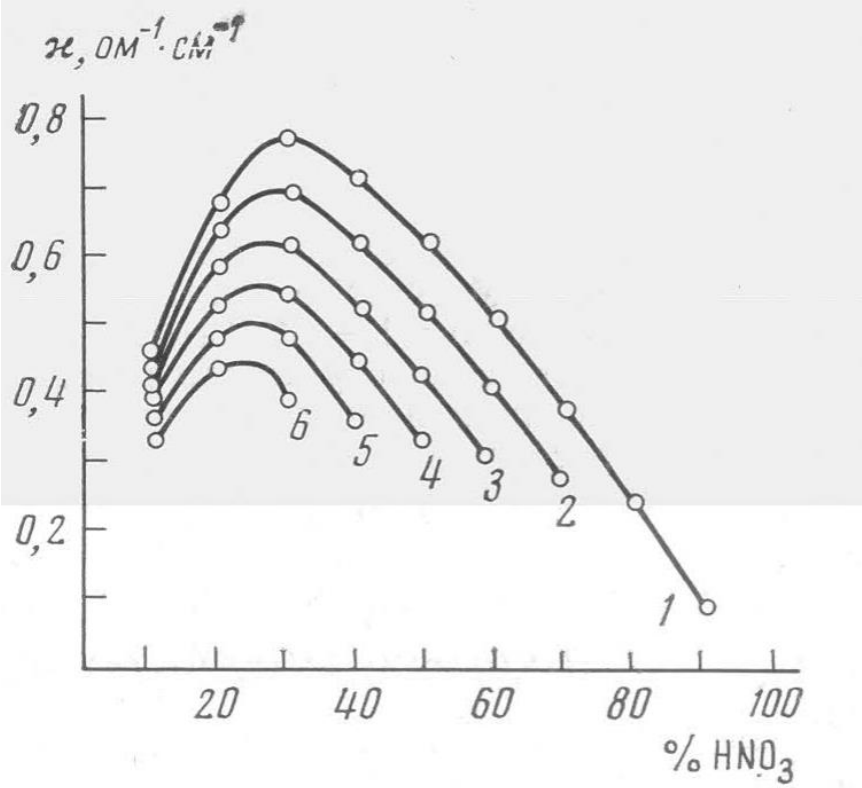
Позин М.Е. Технология минеральных солей. Часть II. Л.: Изд-во «Химия», 1974



Активность воды в азотнокислых растворах нитрата кальция при 25 °C

- *Ципарис И.Н.* Сборник данных по влиянию солей на фазовое равновесие между жидкостью и паром. Каунас: Литовская сельскохозяйственная академия, 1966. 193 с.
- *Flatt R., Benguerel F.* The liquid-vapor equilibriums at 25° of ternary systems composed of a nitrate, nitric acid, and water (Sur l'equilibre liquide-vapeur a 25° de systemes ternaires composes d'un nitrate, d'acide nitrique et d'eau) // Helv. Chim. Acta, 1962, **45**, (6), 1772–1776.

Благодарю за внимание



Зависимость удельной электропроводности от концентрации азотной кислоты: *1* – чистая HNO_3; *2–6* – кислота, содержащая $Ca(NO_3)_2$, %: (*2* – 5, *3* – 10, *4* – 15, *5* – 20, *6* – 25)

Старосуд А.Н. и др. Удельная электропроводность системы HNO_3 - $Ca(NO_3)_2$ - H_2O // ЖФХ, 1976, **50**, (9), 2409–10