

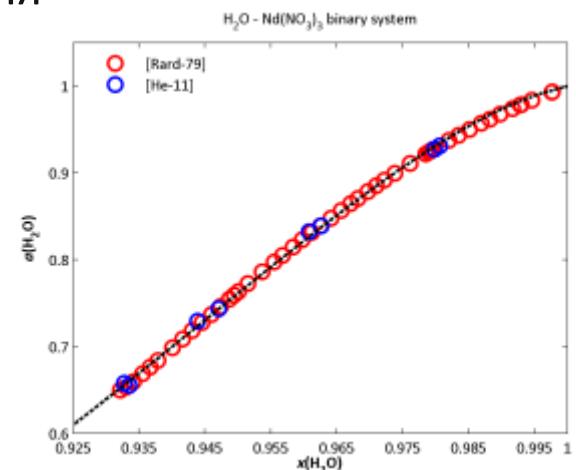


*Vapor Pressures over Ternary Solutions in the  
Water – Nitric Acid – Rare Earth Nitrate  
(Pr, Nd, Sm) Systems*

Alexander V. Dzuban, Alexander E. Moiseev, Alisa S. Gordeeva,  
Anatoly S. Arkhipin, Nikita A. Kovalenko

# Обзор литературы

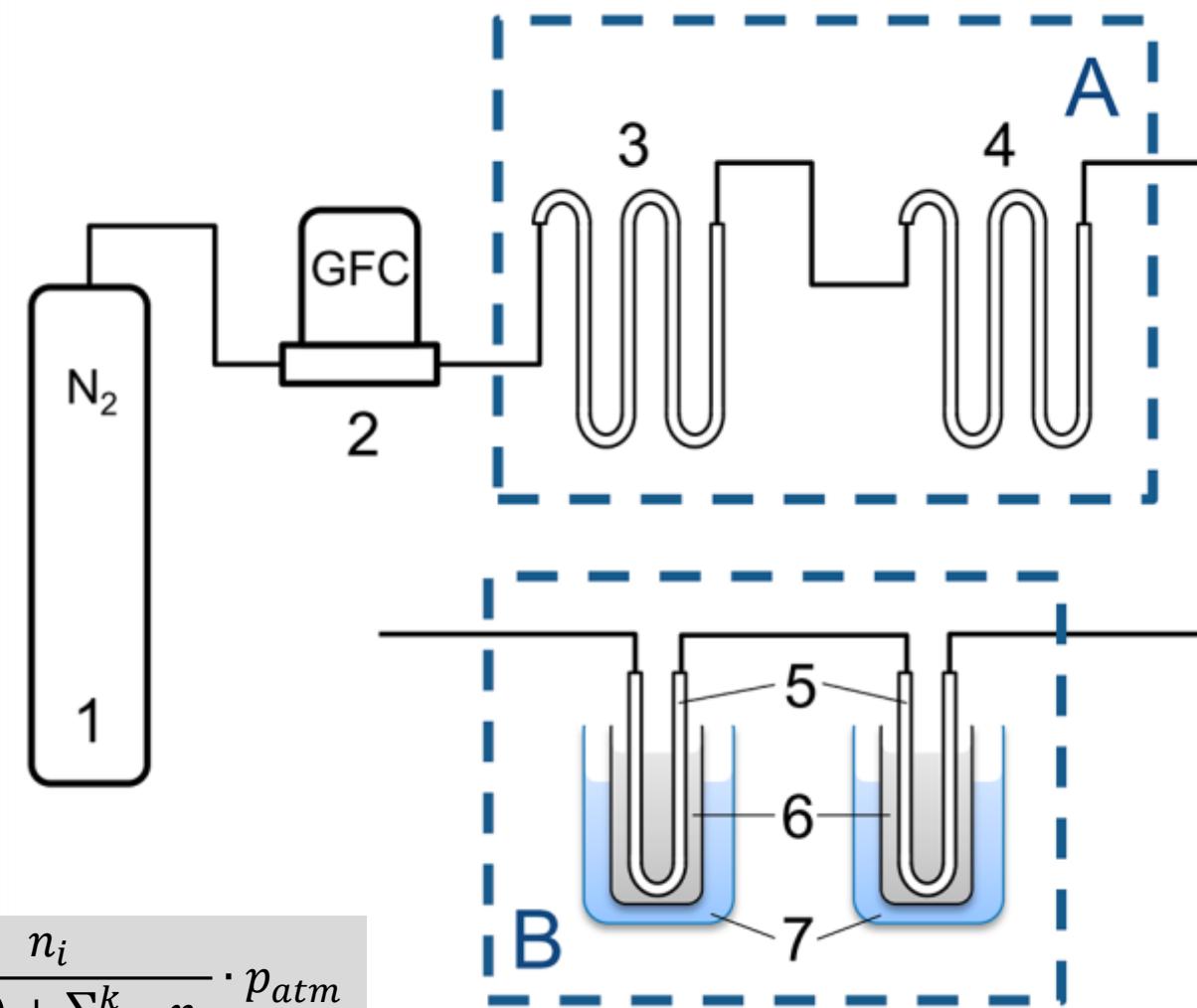
- $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ 
  - Общие и парциальные давления паров
  - Криоскопия
  - Термохимические свойства
  - Объёмные свойства
  - Неоднократные попытки ТД моделирования
- $\text{H}_2\text{O}-\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 
  - Растворимость
  - Осмотические коэффициенты
  - Плотности
  - Теплоты растворения



Тройные системы: только растворимость!

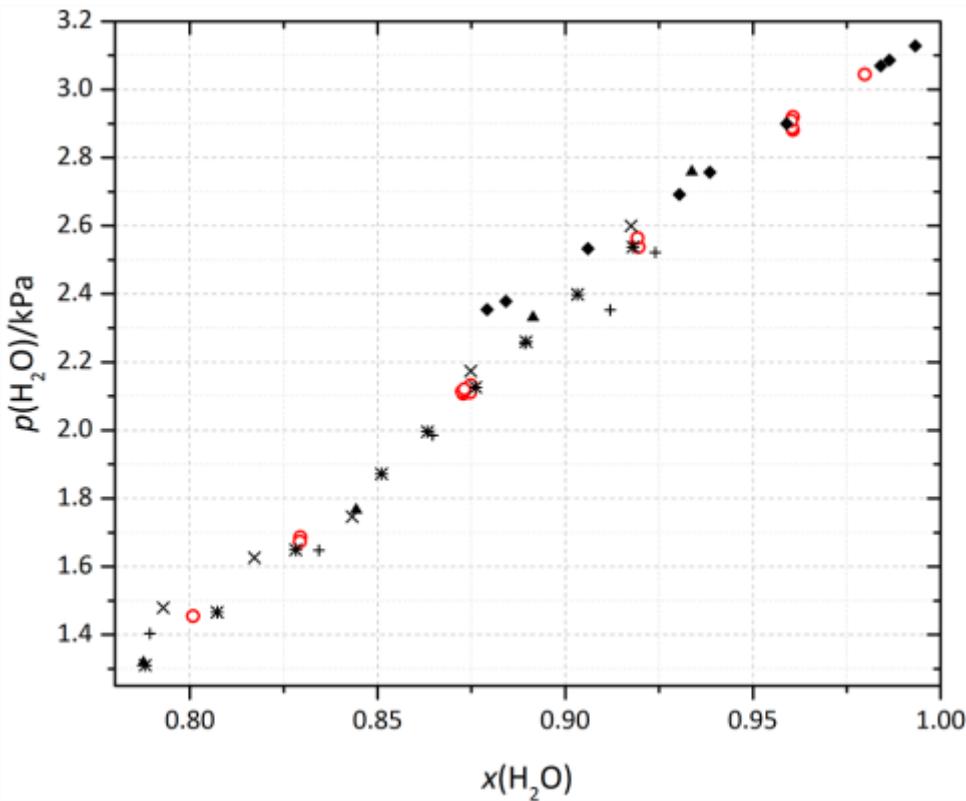
Rard, J. A.; Miller, D. G.; Spedding, F. H. Isopiestic Determination of the Activity Coefficients of Some Aqueous Rare Earth Electrolyte Solutions at 25 °C. 4. Lanthanumnitrate, Praseodymium Nitrate, and Neodymium Nitrate. *J. Chem. Eng. Data* 1979, 24, 348–354.  
 He, M.; Zha, Q.; Li, B.; Wang, Z.-C. Isopiestic Determination of Unsaturated and  $\text{NaNO}_3$ -Saturated  $\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{La}(\text{NO}_3)_3$  Systems and Representation with the Pitzer Model, Zdanovskii–Stokes–Robinson Rule, and Ideal–Like Solution Model. *J. Chem. Eng. Data* 2011, 56, 3800–3806.

# Измерение давления пара



$$p_i = \frac{n_i}{n(N_2) + \sum_{j=1}^k n_j} \cdot p_{atm}$$

# $H_2O-HNO_3$ (298.15K)



Burdick, C. L.; Freed, E. S. The Equilibrium between Nitric Oxide, Nitrogen Peroxide, and Aqueous Solutions of Nitric Acid. *J. Am. Chem. Soc.* 1921, 43, 518–530.

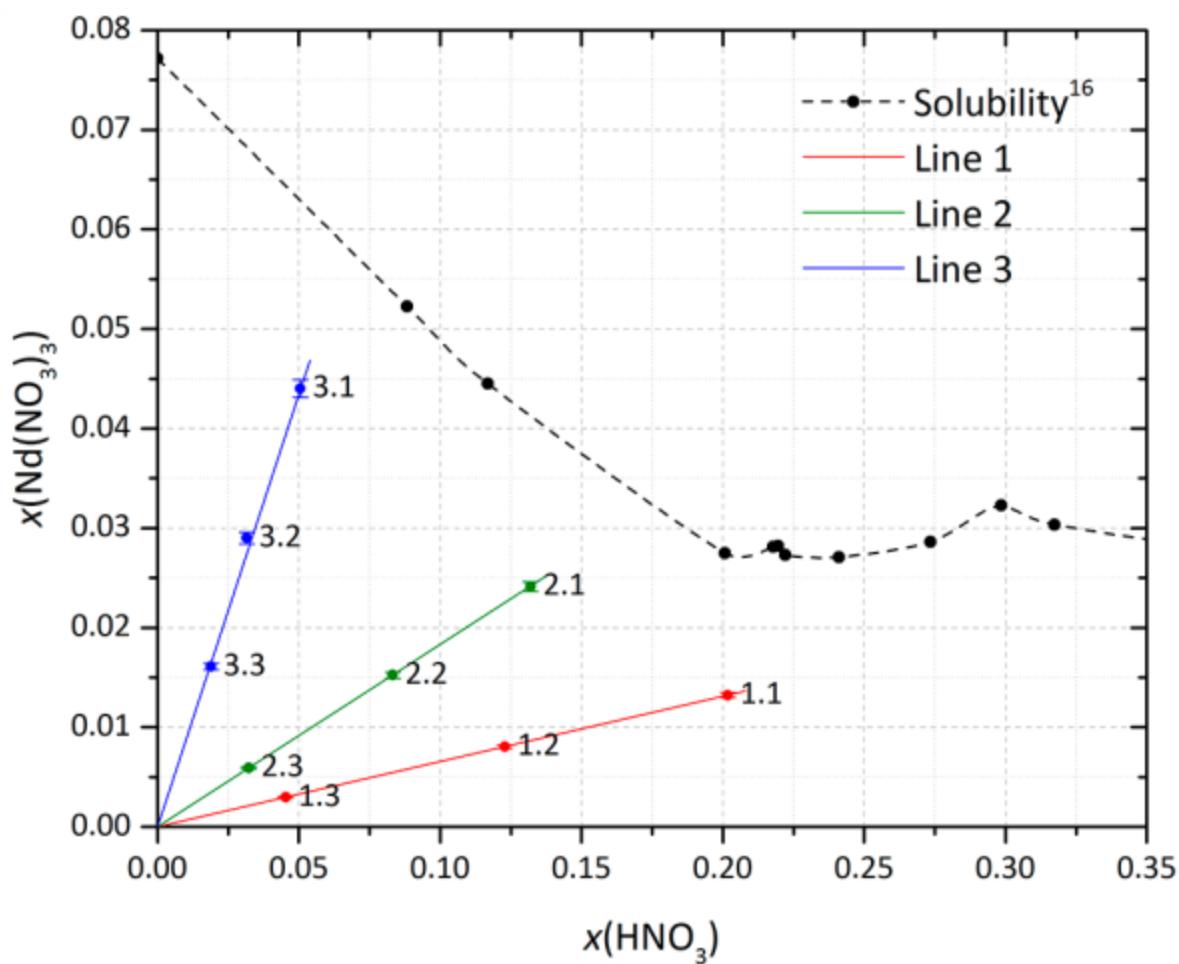
Flatt, R.; Benguerel, F. Sur L'équilibre Liquide-Vapeur Du Système Binaire HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O à 25°. *Helv. Chim. Acta* 1962, 45, 1765–1772.

Якимов, М. А.; Мишин, В. Я. Исследование гетерогенных равновесий в тройной системе UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. *Радиохимия* 1964, 6, 543–548.

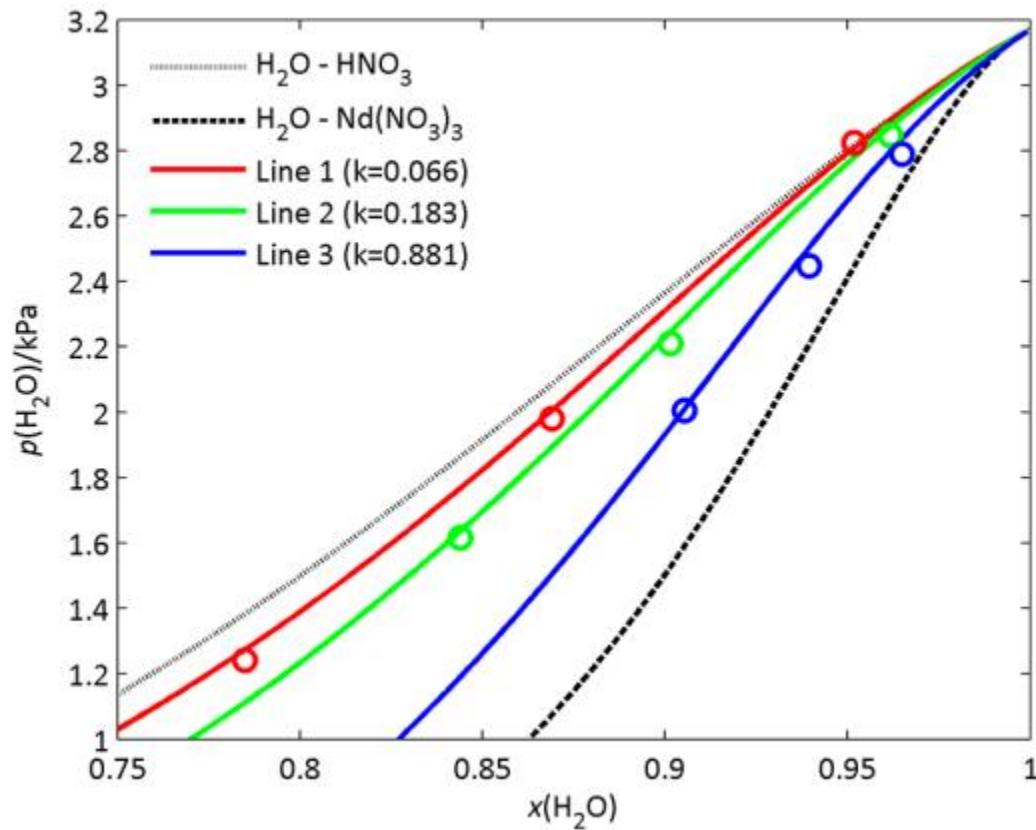
Haase, R.; Duecker, K. H.; Kueppers, H. A. Activity Coefficients and Dissociation Constants of Aqueous Nitric Acid and Perchloric Acid Solutions. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* 1965, 69, 97–109.

Tang, I. N.; Munkelwitz, H. R.; Lee, J. H. Vapor-Liquid Equilibrium Measurements for Dilute Nitric Acid Solutions. *Atmos. Environ.* 1988, 22, 2579–2585.

# $H_2O - HNO_3 - Nd(NO_3)_3$ (298.15K)



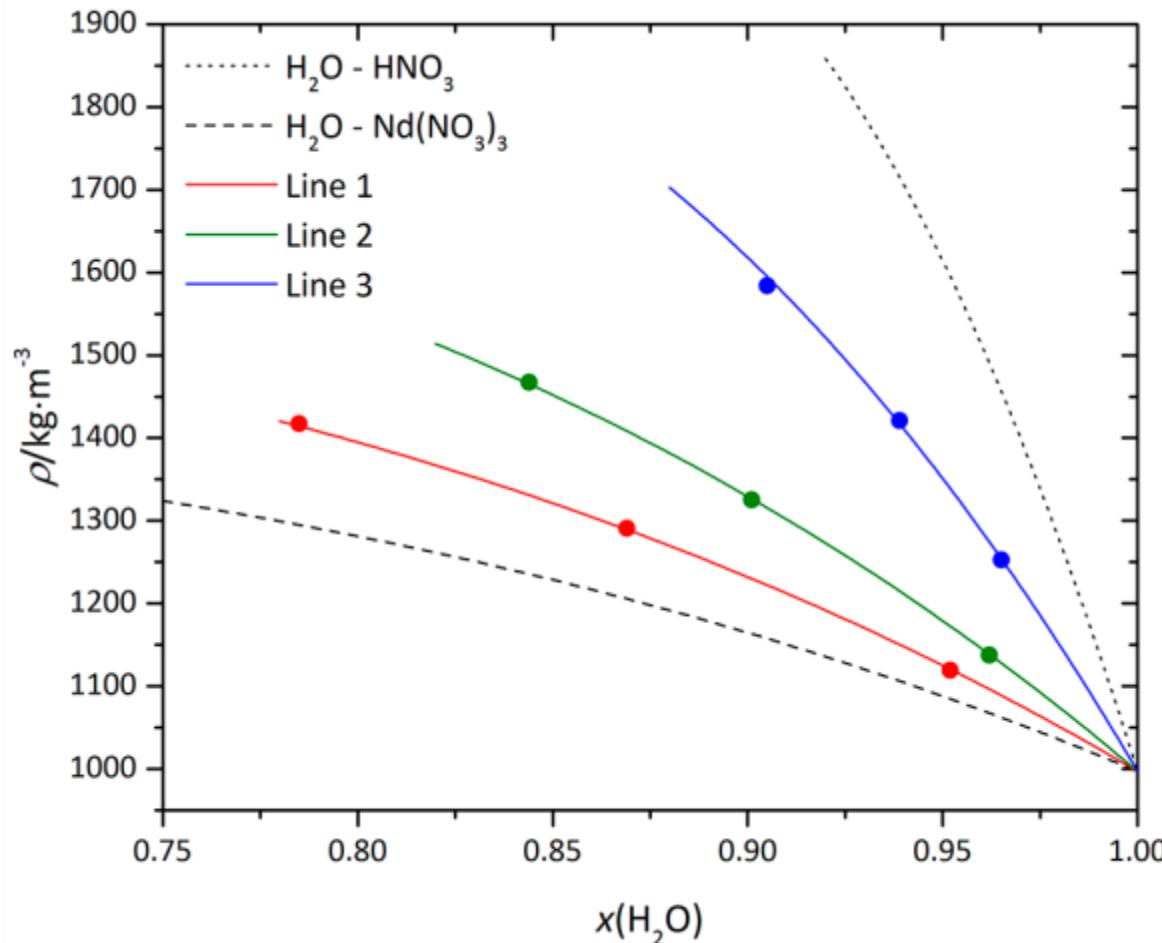
# Давление пара воды при 298.15К



Clegg, S. L.; Brimblecombe, P. Equilibrium Partial Pressures and Mean Activity and Osmotic Coefficients of 0-100% Nitric Acid as a Function of Temperature. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 5369–5380.

Rard, J. A.; Miller, D. G.; Spedding, F. H. Isopiestic Determination of the Activity Coefficients of Some Aqueous Rare Earth Electrolyte Solutions at 25 °C. 4. Lanthanumnitrate, Praseodymium Nitrate, and Neodymium Nitrate. *J. Chem. Eng. Data* 1979, 24, 348–354.

# Плотности растворов при 298.15K



$$Z = \sum_i \frac{m_i}{m_{tot}} Z_i,$$

Young, T. F.; Smith, M. B. Thermodynamic Properties of Mixtures of Electrolytes in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem.* **1954**, *58*, 716–724.

Spedding, F. H.; Shiers, L. E.; Brown, M. A.; Baker, J. L.; Guitierrez, L.; McDowell, L. S.; Habenschuss, A. Densities and Apparent Molal Volumes of Some Aqueous Rare Earth Solutions at 25°. III. Rare Earth Nitrates. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 1087–1096.

Clegg, S. L.; Wexler, A. S. Densities and Apparent Molar Volumes of Atmospherically Important Electrolyte Solutions. 1. The Solutes  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , and  $\text{NH}_4\text{Cl}$  from 0 to 50 °C, Including Extrapolations to Very Low Temperature and to the Pure L. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 3393–460.

# Итоги



- Собрана и протестирована установка по измерению давления пара над агрессивными средами с точностью 1%
- Впервые определены давления паров воды в тройных системах  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{RE}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ )
- Показано слабое отклонение от идеальности (смешение бинарных растворов)
- Предложены методы оценки свойств тройных растворов на основе бинарных



ЛАБОРАТОРИЯ  
ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕРМОДИНАМИКИ

МОСКОВСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА



*Спасибо за внимание!*