

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

на правах рукописи

РГБ ОД

29 ДЕК 2000

БАЛАБАН Антон Анатольевич

УДК541.123

**Термодинамические свойства водно-спиртовых
растворов солей кальция и магния**

Специальность 02.00.04 - физическая химия

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2000

Работа выполнена на кафедре физической химии
Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель:

доктор химических наук,
чл.-корр. РАН, профессор

Смирнова Наталия Александровна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Полторацкий Геннадий Матвеевич,

кандидат химических наук

Черных Людмила Васильевна,

Ведущая организация: АО Всероссийский научно-исследовательский и
проектный институт галургии, г. Санкт Петербург


Защита состоится 14 декабря 2000г. в 15 час. на заседании диссертационного
совета Д.063.57.06 по защитах диссертаций на соискание ученой степени
доктора химических наук в Санкт-Петербургском государственном
университете по адресу:

199004, Санкт-Петербург, Средний пр., 41/43, БХА.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке
им. А.М.Горького Санкт-Петербургского университета

Автореферат разослан «10» ноября 2000г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Белостин А.А.

Актуальность работы. Исследование термодинамических свойств водно - органических солевых систем представляет одну из важных задач физической химии растворов. Добавки неорганических солей активно применяются в химической технологии для разделения и очистки химических веществ (солевая экстракция, солевая ректификация). В системах соль - вода - органический растворитель реализуются весьма разнообразные диаграммы фазовых равновесий, имеют место сложные гидратационно - сольватационные процессы. К настоящему времени солевые растворы, содержащие органический компонент, изучены недостаточно и несравнимо меньше, чем водные растворы солей. Для водно - солевых систем в литературе приводятся подробные данные о растворимости, активностях компонентов в широком интервале температур и концентраций. Среди водно - органических солевых систем лучше всего изучены водно - спиртовые растворы солей (метанол, этанол, соли щелочных и щелочноземельных металлов). Системы, включающие пропиловые спирты, мало исследованы: диаграмма растворимости изучена фрагментарно, экспериментальные данные о равновесии жидкость - пар получены в основном при изобарных условиях (при атмосферном давлении). Приобретает все большую актуальность разработка полуэмпирических моделей для описания термодинамических свойств водно - органических солевых систем.

Работа является продолжением исследований, проводимых на кафедре физической химии химического факультета СПбГУ; она поддержана грантами Российского Фонда Фундаментальных Исследований: 99-63-32385а, 00-15-97353, персональным грантом из фонда мэрии Санкт - Петербурга.

Цель работы заключается в экспериментальном исследовании и моделировании термодинамических свойств систем, содержащих воду, изопропанол, хлориды кальция и магния. Экспериментальная часть работы направлена на получение данных о растворимости в трехкомпонентных системах вода - изопропанол - хлорид кальция, вода - изопропанол - хлорид магния при температурах 40 и 60°C, данных о равновесии жидкость - пар в тройных системах вода - изопропанол - хлорид кальция, вода - изопропанол - хлорид магния (при температурах 40, 60, 80°C и давлении 760 мм.рт.ст) и в четырехкомпонентной системе вода - изопропанол - хлорид магния - хлорид кальция (при температурах 40, 60°C и давлении 760 мм.рт.ст). Теоретическую часть составляет разработка модели для описания термодинамических свойств водно / - органических солевых систем в широком интервале концентраций.

Научная новизна работы состоит в том, что получены экспериментальные данные о растворимости и равновесии жидкость - пар в системах, содержащих воду, изопропанол, хлориды кальция и магния. Подобное систематическое изучение термодинамических свойств в этих системах ранее не проводилось. Обе соли проявляют высаливающий эффект, причем хлорид кальция в большей степени по сравнению с хлоридом магния. Обнаружено, что хлорид магния образует с изопропанолом соединение, содержащее предположительно одну молекулу хлорида магния на девять молекул изопропанола. Найдено, что совместное присутствие солей кальция и магния в смешанном водно - изопропанольном растворителе приводит к синергетическим эффектам. Разработана полуэмпирическая модель для корреляции и предсказания фазовых равновесий в системах соль - водно - органический растворитель. В ней учитываются вандерваальсовы (короткодействующие) и электростатические (дальнодействующие) взаимодействия, ионная гидратация и сольватация. Совместное рассмотрение указанных выше эффектов проведено впервые. Результаты расчетов фазовых равновесий по модели хорошо согласуются с экспериментом.

Практическая ценность работы определяется тем, что данные о растворимости и равновесии жидкость - пар требуются для оптимизации технологического процесса разделения водно - органических смесей. Предложенная модель расширяет возможности методов прогнозирования термодинамических свойств водно - органических солевых систем в широком интервале концентраций.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты экспериментального изучения диаграммы растворимости в трехкомпонентных системах вода - изопропанол - хлорид кальция и вода - изопропанол - хлорид магния, равновесия жидкость - пар в тройных системах вода - изопропанол - хлорид кальция и вода - изопропанол - хлорид магния, равновесия жидкость - пар в четырехкомпонентной системе вода - изопропанол - хлорид кальция - хлорид магния.
- результаты расчета фазовых равновесий в указанных выше системах с помощью разработанной модели.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на II Научной сессии УНЦХ (НИИ Химии СПбГУ, 1998), Международном семинаре по термодинамике и структурным свойствам сложных флюидов (СПбГУ, Химический факультет, 1998).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 научных работы.

Объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, приложения и списка литературы. Она изложена на 138 страницах, содержит 26 таблиц, 47 рисунков, 89 наименований цитируемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 представлены и систематизированы имеющиеся в литературе экспериментальные данные о фазовых равновесиях в бинарных (вода - хлорид кальция, вода - хлорид магния, вода - изопропанол), тройных (вода - хлорид кальция - хлорид магния, вода - спирт - соль) и четырехкомпонентных (вода - спирт - две соли) системах.

Фазовые равновесия в системах изопропанол - хлорид магния, изопропанол - хлорид кальция, изопропанол - хлорид кальция - хлорид магния не изучены. Водные растворы хлорида магния, хлорида кальция и тройная система вода - хлорид кальция - хлорид магния хорошо исследованы (имеется много работ с экспериментальными данными о термодинамическом поведении водных растворов хлорида кальция и хлорида магния, активности компонентов в основном получены изопиестическим методом). Для растворов хлоридов кальция и магния в воде в изучаемом температурном интервале соблюдается правило Здановского. В системах вода - изопропанол - хлорид кальция, вода - изопропанол - хлорид магния диаграмма растворимости при температурах 40 и 60°C ранее не исследовалась, равновесие жидкость - пар в основном изучено при атмосферном давлении в разбавленной по соли области составов. Из всех четырехкомпонентных систем вода - спирт - две соли в основном исследованы только те, которые содержат соли с одинаковым анионом. Фазовые равновесия в этих системах изучены лишь в отдельных областях составов. Диаграмма растворимости и равновесие жидкость - пар в системе вода - изопропанол - хлорид кальция - хлорид магния в температурном интервале 40-80°C не изучались.

Рассмотрены всевозможные типы диаграмм растворимости соли в водно - спиртовом смешанном растворителе (с чистой солью в твердой фазе, с образованием кристаллогидратов и/или кристаллосольватов, кристаллогидратосольватов, осложненные наличием равновесия жидкость - жидкость). Даны способы представления данных о фазовых равновесиях в трехкомпонентных системах вода - спирт - соль и четырехкомпонентных системах с двумя солями.

В главе 2 описаны экспериментальные методы, использованные в работе, и представлены полученные данные о растворимости и равновесии жидкость - пар в системах вода - изопропанол - хлорид кальция, вода - изопропанол - хлорид магния, вода - изопропанол - хлорид кальция - хлорид магния. Значительная часть экспериментальных результатов представлены в таблицах приложения. Для изучения растворимости использовались методы изотермического титрования водой и изотермического перемешивания с анализом насыщенного раствора.

Метод изотермического титрования водой заключается в постепенном добавлении воды к бинарной смеси соль - спирт (в нашем случае кристаллогидрат соли - спирт) при постоянной температуре до полного растворения соли (контроль визуальный). В случае появления в системе двух жидких фаз вода добавлялась до полной гомогенизации. Состав насыщенного трехкомпонентного раствора определялся весовым методом. Недостаток метода изотермического титрования заключается в невозможности определения состава сосуществующей с насыщенным раствором твердой фазы. Ошибка определения состава насыщенного раствора методом изотермического титрования составила $\pm 0,2$ мольного процента.

Метод изотермического перемешивания с анализом насыщенного раствора заключается в перемешивании смеси кристаллогидрата соли, спирта и воды до установления равновесия, отстаивании и анализе насыщенного раствора. Для анализа жидкой фазы использовался комплексный метод: состав смешанного растворителя определялся газохроматографически (метод внутреннего стандарта), а концентрация катионов кальция и магния (а следовательно соли) определялась с помощью комплексонометрии. Точность определения состава насыщенного раствора составила $\pm 0,3$ мольного процента. Недостаток метода изотермического перемешивания заключается в трудности отделения твердой фазы от раствора. Освещены способы косвенного определения состава твердой фазы, сосуществующей с насыщенным раствором (методы Банкрофта, Шрейнемакера, Камерона). В работе состав твердой фазы определялся по методу Шрейнемакера.

Диаграмма растворимости получена для трехкомпонентных систем вода - изопропанол - хлорид кальция, вода - изопропанол - хлорид магния при 40 и 60°C. Результаты представлены на рисунках 1-4 (в весовых процентах). Кривая растворимости в системе с хлоридом магния состоит из трех ветвей (на рисунках 1 и 3 они обозначены цифрами 1, 2 и 3). Вдоль ветви 1 сосуществующая с насыщенными

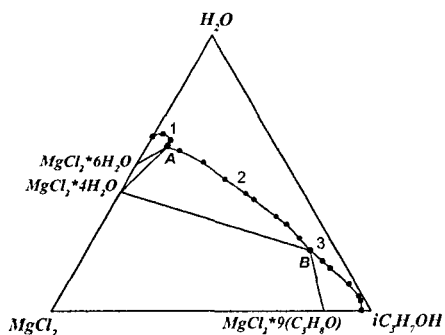


Рис.1. Диаграмма растворимости в системе вода - изопропанол - хлорид магния при температуре 40⁰С (весовые проценты).

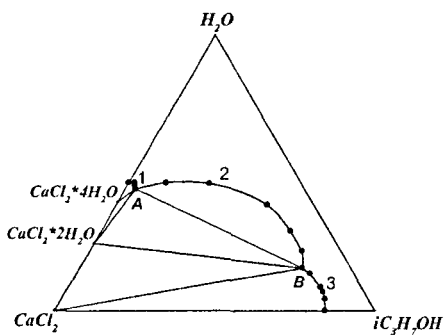


Рис.2. Диаграмма растворимости в системе вода - изопропанол - хлорид кальция при температуре 40⁰С (весовые проценты).

растворами твердая фаза - гексагидрат хлорида магния (как и в водном растворе). Вдоль ветви 2 твердая фаза - тетрагидрат хлорида магния. Ветвь 3 заканчивается на бинарной стороне хлорид магния - изопропанол; растворы находятся в равновесии с твердой фазой, представляющей соединение хлорида магния с изопропанолом (оцененный состав которого 1 молекула хлорида магния на 9 молекул изопропанола).

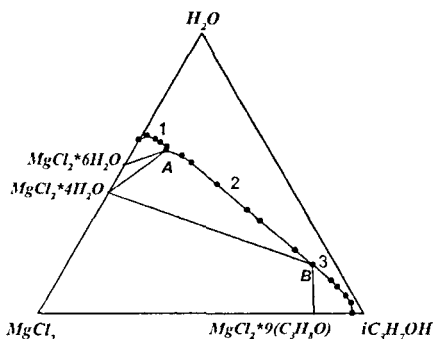


Рис.3. Диаграмма растворимости в системе вода - изопропанол - хлорид магния при температуре 60⁰С (весовые проценты).

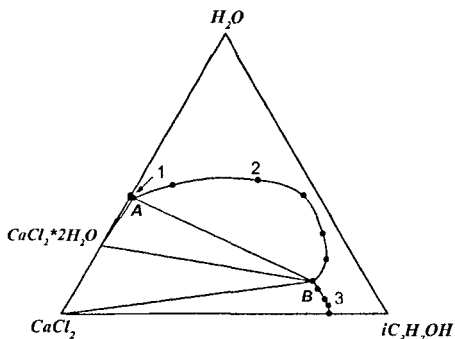


Рис.4. Диаграмма растворимости в системе вода - изопропанол - хлорид кальция при температуре 60⁰С (весовые проценты).

Данное соединение обнаружено впервые и ранее не описывалось. В точках А и В наблюдается излом, жидкая фаза существует с двумя твердыми фазами. С ростом температуры растворимость соли в водно - изопропанольном растворителе практически не изменяется. На диаграмме растворимости в системе вода -

изопропанол - хлорид кальция (рисунки 2 и 4) также наблюдаются три ветви. Вдоль ветви 1 сосуществующая с насыщенными растворами твердая фаза - тетрагидрат хлорида кальция при 40°C и дигидрат при 60°C (как и в водных растворах). Ветвь 2 представляет равновесие жидкость - жидкость. Область расслаивания увеличивается с ростом температуры, расширяясь в сторону бинарного растворителя и спирта. В системе обнаружено трехфазное равновесие жидкость - жидкость - твердая фаза (дигидрат хлорида кальция). В точках А и В наблюдается излом, жидкая фаза сосуществует с двумя твердыми фазами. Вдоль ветви 3 твердая фаза сосуществует с насыщенным раствором в виде безводного хлорида кальция. С ростом температуры растворимость хлорида кальция в бинарном растворителе существенно увеличивается (в отличие от системы с хлоридом магния).

Для изучения равновесия жидкость - пар применялась циркуляционная методика. При исследовании системы с хлоридом кальция использовался прибор Бушмакина, объем загружаемой жидкости которого около 60 мл, а парового конденсата - около 15 мл. Состав жидкой фазы во время проведения опыта смещался, вследствие чего экспериментальные точки на треугольнике составов располагались нерегулярным образом, что затрудняло обработку и интерпретацию полученных экспериментальных данных. Поэтому для изучения равновесия жидкость - пар в системе с хлоридом магния, а также в четырехкомпонентных смесях был использован модифицированный прибор Бушмакина с объемом загружаемой жидкости 150 мл и парового конденсата 1 мл. Экспериментальным путем было показано, что при проведении опыта состав жидкой фазы практически не смещался, поэтому анализировалась только паровая фаза. Анализ парового конденсата проводился пикнометрическим методом. Точность определения состава парового конденсата составила $\pm 0,1$ мольного процента. Недостаток циркуляционной методики заключается в том, что невозможно изучать равновесие жидкость - пар в вязких растворах (концентрированная по соли и богатая водой области составов) ввиду их неравномерного кипения.

Данные о равновесии жидкость - пар в трехкомпонентной системе вода - изопропанол - хлорид кальция (хлорид магния) получены при 40, 60, 80°C и давлении 760 мм.рт.ст (результаты представлены в приложении к диссертации). В богатой водой и средней области составов смешанного растворителя обе соли проявляют высаливающий по отношению к изопропанолу эффект, увеличивающийся с ростом

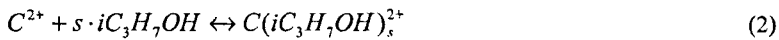
концентрации соли в растворе. В богатой изопропанолом области составов высаливающий эффект проявляется только у хлорида кальция. Равновесие жидкость - пар в четырехкомпонентной системе вода - изопропанол - хлорид кальция - хлорид магния изучалось при 40, 60°C и давлении 760 мм.рт.ст (результаты представлены в приложении к диссертации). Отсутствие диаграммы растворимости осложнило выбор исследуемых концентрационных точек. Для планирования эксперимента использовалась информация о диаграммах растворимости в трехкомпонентных системах, выбирались растворы, находящиеся в гомогенной области как в системе вода - изопропанол - хлорид магния, так и в системе вода - изопропанол - хлорид кальция при 40°C. Суммарное содержание солей в исследуемых растворах составило 10, 20, 30 мольных процента, а соотношение между хлоридом кальция и хлоридом магния (по мольным долям) было соответственно 1:3, 1:1, 3:1. Всего было исследовано 12 концентрационных точек при соотношении хлорида кальция к хлориду магния 1:3, 14 - при соотношении хлорида кальция к хлориду магния 3:1 и 1:1. В присутствии обонх катионов в растворе их влияние на равновесие жидкость - пар оказалось неаддитивно, причем активность воды и изопропанола оказалась больше, чем в тройных системах вода - изопропанол хлорид кальция, вода - изопропанол - хлорид магния с тем же содержанием соли.

В главе 3 проведен обзор имеющихся в литературе полуэмпирических моделей для описания фазовых равновесий в водно - органических солевых системах. Отмечено, что наиболее распространен подход, сочетающий какую - либо модель для растворов неэлектролитов с вкладом, учитывающим электростатические взаимодействия между заряженными частицами. Отмечены недостатки, присущие ранее предложенным моделям. Показано, что только совместный учет гидратации и сольватации ионов в растворе позволяет хорошо описывать фазовые равновесия в водно-органических растворах солей в широком интервале концентрации.

Рассмотрены структурные особенности водно - органических солевых систем, явления гидратации и сольватации в этих системах. Обсуждаются различные подходы к оценке чисел гидратации и сольватации. Освещены эффекты высаливания и высаливания в водно-органических растворах солей.

В главе 4 представлена разработанная в диссертации модификация модели UNIQUAC с учетом электростатических взаимодействий и сольватации. В основе

модели лежит предположение о том, что при добавлении соли в водно - органический смешанный растворитель электролит полностью диссоциирует, при этом между заряженными частицами и молекулами смешанного растворителя происходят реакции сольватации и гидратации. Так как для большинства сильных электролитов ион - дипольные взаимодействия между катионом и полярными молекулами растворителя много больше, чем ион - дипольные взаимодействия между анионом и полярными молекулами растворителя, гидратация и сольватация рассматривается только для катионов. Предполагается, что при добавлении хлорида кальция или хлорида магния в смесь вода - изопропанол протекают следующие обратимые химические реакции:



h и s (стехиометрические коэффициенты) - числа гидратации и сольватации. Взаимосвязь между активностями всех равновесных форм в растворе выражается константами гидратации и сольватации K_h и K_s .

$$K_h = \frac{a_{C(H_2O)_h^{2+}}}{a_{C^{2+}} (a_{H_2O})^h} \quad K_s = \frac{a_{C(iC_3H_7OH)_s^{2+}}}{a_{C^{2+}} (a_{iC_3H_7OH})^s} \quad (3)$$

В модели допускается, что в трехкомпонентном растворе присутствуют следующие частицы:

- негидратированные (несольватированные) катионы
- гидратированные катионы
- сольватированные катионы
- свободные молекулы растворителей
- анионы

Чтобы уменьшить число подгоночных параметров модели, образование смешанных гидрато - сольватов катионов не учитывалось. Избыточная энергия Гиббса представлена как сумма следующих вкладов: электростатического, борновского и UNIQUAC:

$$g^E = g_{PDH}^E + g_{Bom}^E + g_{UNIQUAC}^E \quad (4)$$

Для коэффициентов активности получаем:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{PDH} + \ln \gamma_i^{Born} + \ln \gamma_i^{UNQUAC} \quad (5)$$

g_{UNQUAC}^E учитывает вандерваальсовы взаимодействия и складывается из комбинаторной и остаточной составляющих:

$$g_{UNQUAC}^E = g_{comb}^E + g_{res}^E \quad (6)$$

Комбинаторная составляющая, связанная с различиями в размерах и форме молекул, представлена уравнением решеточной теории Гуттенгейма – Ставермана:

$$\frac{g_{comb}^E}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^n q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} \quad (7)$$

θ_i , φ_i - поверхностная и объемные доли молекул сорта i , определяемые как:

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^n q_j x_j} \quad \varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j}$$

Здесь r_i и q_i - геометрические параметры (вандерваальсовы объем и площадь поверхности молекулы).

Остаточная составляющая, обусловленная в основном энергетикой межмолекулярных взаимодействий, представлена уравнением локального состава:

$$\frac{g_{res}^E}{RT} = - \sum_{i=1}^n q_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (8)$$

l_j - фактор объемности молекулы: $l_j = \frac{z}{2}(r_j - q_j) - (r_j - 1)$

z - координационное число, принимается, что $z=10$

τ_{ij} - приведенный энергетический параметр: $\tau_{ij} = \exp\left(\frac{-C_{ij}}{RT}\right)$

C_{ij} - энергетический параметр, связанный с разностью энергий взаимодействия пар i - j и j - j .

$$C_{ij} = u_{ij} - u_{jj}$$

$$u_{ij} = u_{ji}$$

Электростатический вклад, представлен как в модели Питцера для водных растворов, и записан в шкале мольных долей:

$$\frac{g_{PDH}^E}{RT} = -\frac{4A_x I_x}{\rho_x} \ln(1 + \rho_x I_x^{1/2}) \quad (9)$$

Здесь A_x зависит от состава смешанного растворителя:

$$A_x = \left(\frac{1000}{M_s}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{3} \frac{2\pi N_a d_v}{1000}\right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{\epsilon_s \kappa T}\right)^{3/2} \rho_x = 2150 \left(\frac{d_v}{\epsilon_s T}\right)^{1/2}$$

$\epsilon_s = \sum_n \phi_n \epsilon_n$ - диэлектрическая проницаемость смешанного растворителя,

$\phi_k = \frac{x'_k V_k}{\sum_n x'_n V_n}$ - объемная доля растворителя k , V_k - молярный объем растворителя k ,

$M_s = \sum_n x'_n M_n$ - молекулярная масса смешанного растворителя,

$I_x = \frac{1}{2} \sum x_i z_i^2$ - ионная сила раствора в шкале мольных долей,

$d_x = \frac{M_s}{\sum_n x'_n \frac{M_n}{d_n}}$ - плотность смешанного растворителя.

Борновский вклад, отражающий переход иона из водного раствора в смешанный растворитель, представлен следующим уравнением:

$$\frac{g_{Born}^E}{RT} = \left(\frac{e^2}{2kT}\right) \left(\frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{\epsilon_{H_2O}}\right) \left(\sum_i \frac{x_i z_i^2}{r_i}\right) \quad (10)$$

e - заряд электрона, k - постоянная Больцмана, r - борновский радиус.

В модели используется эффективный борновский радиус, равный 2 ангстремам.

С помощью модели рассчитывались коэффициенты активности всех индивидов в базе истинных концентраций, затем делался пересчет коэффициентов активности в базе брутто - концентраций.

Параметрами модели являются:

1. Числа гидратации и сольватации: h, s
2. Константы гидратации и сольватации: K_h, K_s
3. Геометрические параметры r_i и q_i (вандерваальсовы объем и площадь поверхности частицы i в единицах стандартного сегмента). Для частиц растворителей эти

параметры берутся из таблиц Бонди, для катионов и анионов рассчитываются по кристаллографическим данным об ионных радиусах, для гидратированных и сольватированных частиц вандерваальсов объем частицы определяется по следующей

$$\text{формуле: } r_{C(solv)_i^{2+}} = r_{C^{f2+}} + S \cdot r_{solv}$$

s - число гидратации (сольватации), r_{solv} - объем молекулы растворителя.

Площадь поверхности q_i гидратированной (сольватированной) частицы рассчитывались в предположении о том, что такая частица представляет собой сферу объема r_i .

4. Энергетические параметры $a_{ij} = u_{ij}/R$, ($a_{ij} = a_{ji}$).

Для того чтобы уменьшить число подгоночных параметров, в модели приняты следующие приближения:

1) Для частиц, имеющих одинаковый заряд, принимается, что энергетический параметр - очень большая положительная величина, не зависящая от температуры (характеризует сильное отталкивание). При расчетах мы приняли $a_{++} = a_{--} = 2500K$.

2) Энергетику взаимодействия сольватированных частиц мы приравниваем к энергетике взаимодействия частиц органического растворителя (спирта):

$$a_{C(iC_3H_7OH)_k^{2+} - j} = a_{iC_3H_7OH - j}.$$

3) Энергетику взаимодействия гидратированных частиц считаем равной энергетике взаимодействия негидратированного катиона: $a_{C(H_2O)_k^{2+} - j} = a_{C^{f2+} - j}$.

4) Взаимодействия между катионом и анионом определяются только электростатическими силами, то есть: $a_{+-} = 0$.

Оцененные параметры модели представлены в таблицах 1-3. Параметры взаимодействия изопропанола с водой оценены по данным о равновесии жидкость - пар в бинарной системе вода - изопропанол, ионов с водой - по данным о равновесии жидкость - пар в бинарных системах вода - соль, ионов с изопропанолом по данным о равновесии жидкость - пар в тройных системах вода - изопропанол - соль. Модель хорошо описала равновесие жидкость - пар в разбавленной и средней области концентраций по соли, в концентрированной по соли области составов согласно экспериментальных и расчетных данных удовлетворительное. По полученным для 80°C параметрам предсказано равновесие жидкость - пар при давлении 760 мм.рт.ст. Экспериментальные и рассчитанные данные хорошо согласуются между собой.

Таблица 1. Энергетические параметры

$t^{\circ}C$	$a_{iPrOH-j}(K)$		$a_{H_2O-j}(K)$			$a_{iPrOH-j}(K)$		
	H_2O	iC_3H_7OH	Cl	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl	Mg^{2+}	Ca^{2+}
40	-595	-586	-870	-1090	-1070	-295	-1820	-168
60	-576	-624	-730	-1190	-1170	-288	-1740	-135
80	-548	-678	-600	-1250	-1200	-268	-1560	-98

$$a_{H_2O-H_2O} = -700 K \text{ (не зависит от температуры)}$$

Таблица 2. Параметры гидратации

катион	K_h			h		
	$40^{\circ}C$	$60^{\circ}C$	$80^{\circ}C$	$40^{\circ}C$	$60^{\circ}C$	$80^{\circ}C$
Ca^{2+}	10800	10500	10200	3,7	3,5	3,3
Mg^{2+}	86600	86600	86600	4,7	4,6	4,6

Таблица 3. Параметры сольватации

катион	K_s			s		
	$40^{\circ}C$	$60^{\circ}C$	$80^{\circ}C$	$40^{\circ}C$	$60^{\circ}C$	$80^{\circ}C$
Ca^{2+}	1,7	1,5	1,3	0,4	0,3	0,2
Mg^{2+}	1590	1370	1140	1,6	1,4	1,3

Значения чисел гидратации и сольватации, константы соответствующих реакций свидетельствуют о том, что в водных растворах оба катиона сильно гидратированы, причем магний в большей степени. В смешанном растворителе вода - изопропанол катионы магния как гидратируются водой, так и сольватируются молекулами спирта. Для катиона кальция сольватация энергетически не выгодна. Параметры сольватации уменьшаются с ростом температуры. В изопропанол катионы магния полностью сольватированы (аналогично гидратации в водном растворе), катионы кальция находятся в несольватированном состоянии. На рисунках 5 и 6 показана зависимость концентраций всех катионных форм от мольной доли изопропанола. Видно, что по мере увеличения концентрации изопропанола в растворе с хлоридом магния появляются катионы сольватированного магния, в растворе с хлоридом кальция несольватированные (негидратированные) "свободные" катионы кальция.

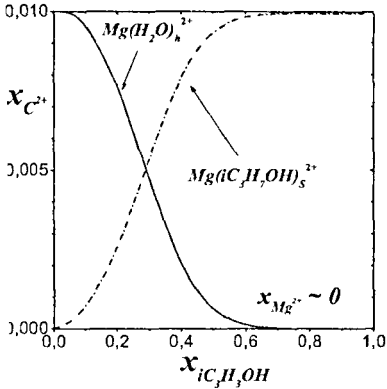


Рис. 5. Зависимость концентраций катионных форм в системе $H_2O-iC_3H_7OH-MgCl_2$ от мольной доли изопропанола при $60^\circ C$, $x_{MgCl_2}=0,1$

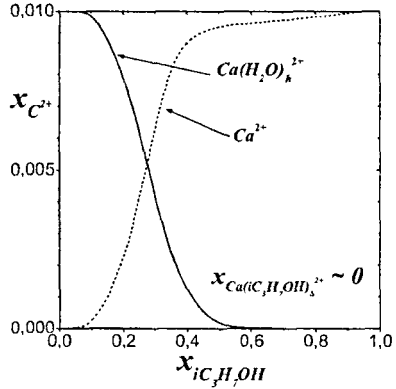


Рис. 6. Зависимость концентраций катионных форм в системе $H_2O-iC_3H_7OH-CaCl_2$ от мольной доли изопропанола при $60^\circ C$, $x_{CaCl_2}=0,1$

На рисунках 7 и 8 представлены диаграмма равновесия жидкость - пар в системах вода - изопропанол - хлорид кальция, вода - изопропанол - хлорид кальция при $40^\circ C$, для сравнения приводятся линии жидкости и пара в бинарном растворителе вода - изопропанол. Добавка соли приводит к тому, что давление насыщенного пара над трехкомпонентным раствором меньше, чем над бинарным растворителем.

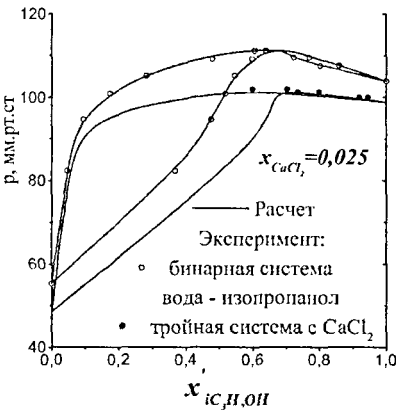


Рис. 7. Диаграмма равновесия жидкость - пар в системе $H_2O-iC_3H_7OH-CaCl_2$ $t=40^\circ C$

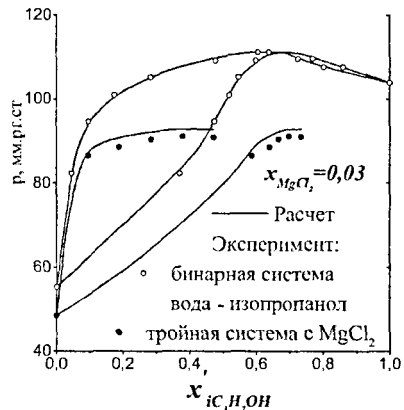


Рис. 8. Диаграмма равновесия жидкость - пар в системе $H_2O-iC_3H_7OH-MgCl_2$ $t=40^\circ C$

В богатой водой и средней областях составов смешанного растворителя оба хлорида проявляют высаливающий эффект по отношению к изопропанолу, усиливающийся с ростом концентрации соли. В концентрированной по изопропанолу области концентрации высаливающий эффект сохраняется только у катиона кальция, катион магния, предположительно из-за сольватации изопропанолом, высаливающего действия не оказывает.

Появление области расслаивания в системе вода - изопропанол - хлорид кальция (в отличие от системы вода - изопропанол - хлорид магния) также можно связать с тем, что катион кальция практически не сольватируется молекулами изопропанола (тогда как катион магния сольватируется хорошо).

Полученные параметры модели использовались для предсказания равновесия жидкость - пар в системе вода - изопропанол - хлорид кальция - хлорид магния. Модель удовлетворительно работает в растворах с содержанием изопропанола до 30 мольных процентов, передает ход кривой зависимости активности растворителей от состава солевой смеси (рисунки 9, 10).

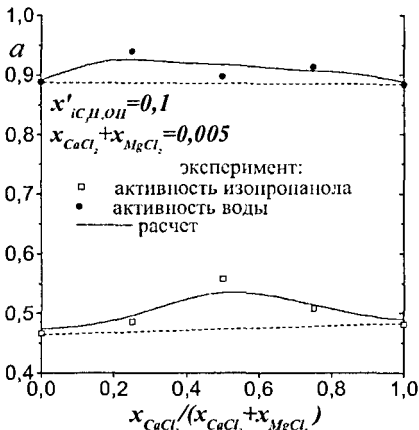


Рис.9. Зависимость активности воды и изопропанола от мольной доли хлорида кальция в солевой смеси при $t=60^{\circ}C$.

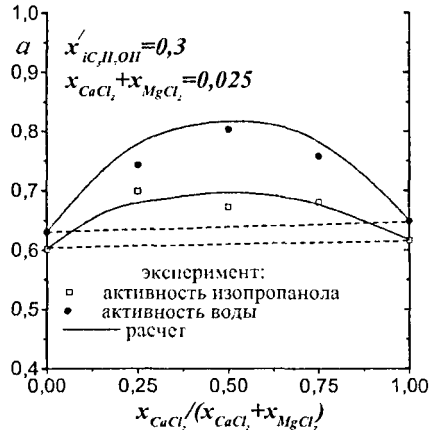


Рис.10. Зависимость активности воды и изопропанола от мольной доли хлорида кальция в солевой смеси при $t=60^{\circ}C$.

Для улучшения качества предсказания необходимо учитывать образование смешанных гидратосольватов в растворе, а также неполную диссоциацию солей. Для объяснения нелинейного вклада катионов кальция и магния в термодинамические

свойства системы вода - изопропанол - хлорид кальция - хлорид магния полезно было бы знать диаграмму растворимости в этой системе (какие твердые фазы образуются в различных областях составов). Возможно, в четырехкомпонентном растворе образуются смешанные гидраты, сольваты и гидратосольваты катионов кальция и магния, что приводит к синергетическому эффекту.

Необходимо проведение прямых физико-химических методов исследования структуры растворов, дающих информацию о гидратации и сольватации кальция и магния в четырехкомпонентной системе.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально исследована растворимость хлорида кальция и хлорида магния в бинарной системе вода - изопропанол при температурах 40 и 60°C. В системе вода - изопропанол - хлорид кальция обнаружено равновесие жидкость - жидкость, область расслаивания увеличивается с ростом температуры. В системе вода - изопропанол - хлорид кальция расслаивание растворов не происходит.
2. Хлорид магния образует с изопропанолом соединение, содержащее предположительно одну молекулу хлорида магния на девять молекул изопропанола. Данное соединение ранее не описывалось.
3. Получены экспериментальные данные о равновесии жидкость - пар в трехкомпонентных системах вода - изопропанол - хлорид кальция, вода - изопропанол - хлорид магния (при температурах 40, 60, 80°C, давлении 760 мм.рт.ст) и в четырехкомпонентной системе вода - изопропанол - хлорид магния - хлорид кальция (при температурах 40, 60°C, давлении 760 мм.рт.ст).
4. Обе исследованные соли по отношению к изопропанолу проявляют высаливающий эффект, причем хлорид кальция в большей степени по сравнению с хлоридом магния. Найдено, что совместное присутствие солей кальция и магния в смешанном водно - изопропанольном растворителе приводит к синергетическим эффектам.
5. Разработана полуэмпирическая модель, в которой последовательно учитывается гидратация и сольватация катионов наряду с другими взаимодействиями (модель UNIQUAC дополнена электростатическим и борновским вкладом, впервые учтена зависимость параметров этих вкладов от состава смешанного растворителя).

6. Оценены параметры модели для систем, содержащих воду, изопропанол, хлорид кальция и хлорид магния. Числа гидратации и сольватации, константы гидратации и сольватации свидетельствуют о том, что катион магния в отличие от катиона кальция хорошо сольватируется молекулами изопропанола.
7. С помощью разработанной модели описано равновесие жидкость - пар в изучаемых тройных и четверной системах. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Автор благодарит Куранова Георгия Леонидовича за помощь в постановке эксперимента и разработке модели.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Балабан А.А., Куранов Г.Л. Моделирование равновесия жидкость-пар в растворах соль - водно - органический растворитель // Вестн. СПбГУ. Сер.4.-1996.-Вып.1 (№4).-С.68-73.
2. Балабан А.А. Фазовые равновесия в системах вода - изопропиловый спирт - хлористый кальций, вода - изопропиловый спирт - хлористый магний // II Научная сессия УНЦХ, тезисы докладов. НИИ Химии СПбГУ.- 1998.-С.57.
3. Балабан А.А., Куранов Г.Л. Исследование растворимости в системах вода - изопропанол - хлорид магния, вода - изопропанол - хлорид кальция // Журнал общей химии. -1999.-Вып.6.-Т.69.-С.912-915.
4. Балабан А.А., Куранов Г.Л. Исследование равновесия жидкость - пар в системах вода - изопропанол - хлорид магния, вода - изопропанол - хлорид кальция // Вестн. СПбГУ. Сер.4.-1999.-Вып.3 (№18).-С.127-132.