

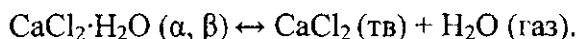
ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НИЗШЕГО ГИДРАТА ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ

**Дудкина Е.Н., Ашмянская Е.И., Поляченко Л.Д., Поляченко О.Г.
Могилевский государственный университет продовольствия
г. Могилев, Республика Беларусь**

Безводный хлорид кальция широко используется в качестве осушителя, однако данные разных источников о содержании паров воды в осушенном с помощью CaCl_2 газе существенно различаются. Нами получены новые экспериментальные результаты для системы CaCl_2 (тв) – $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (тв) – H_2O (газ), которая определяет осушающую способность CaCl_2 . Найдены равновесные величины давления паров воды при различных температурах, уточнены стандартные термодинамические характеристики моногидрата хлорида кальция [1].

Равновесие в рассматриваемой системе было изучено с использованием трех экспериментальных тензиметрических методов – статического метода с мембранным нуль-манометром, динамического метода газового насыщения (потока), квазистатического (дериватографического) метода точек кипения. При изучении этого равновесия статическим методом было обнаружено, что скорость установления равновесного давления водяного пара очень мала. Поэтому нами использовалась специальная процедура для экстраполяции полученных величин давления на бесконечно большое время.

Данные различных тензиметрических методов хорошо согласуются между собой и с результатами Lannung (1936); их совместная обработка позволила впервые получить уравнения температурной зависимости давления паров воды над двумя кристаллическими формами моногидрата:



$$\begin{aligned} \alpha\text{-CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (273,15 - 480,15 \text{ K}): \quad \ln P/P^\circ &= (15,39 \pm 0,12) - (7382 \pm 47) T^{-1}, \\ \Delta_r H^\circ_{394} &= (61,4 \pm 0,4) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \Delta_r S^\circ_{394} = (128,0 \pm 1,0) \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}. \\ \beta\text{-CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (273,15 - 460,15 \text{ K}): \quad \ln P/P^\circ &= (19,01 \pm 0,17) - (8736 \pm 64) T^{-1}, \\ \Delta_r H^\circ_{370} &= (72,6 \pm 0,5) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \Delta_r S^\circ_{370} = (158,1 \pm 1,4) \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Точка пересечения этих линий дает температуру и давление невариантного равновесия этих двух форм моногидрата с безводным CaCl_2 : $T_{\text{тр}} = 374 \text{ K}$, $P_{\text{тр}} = 1,31 \text{ кПа}$. Ниже этой температуры термодинамически устойчив $\beta\text{-CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, выше – $\alpha\text{-CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Из приведенных уравнений следует, что при температуре 298,15 К давление паров воды над этими формами моногидрата равно, соответственно, 3,4 и 8,6 Па, и это является теоретическим пределом осушающей способности безводного CaCl_2 . В действительности содержание паров воды в осушаемом газе обычно оказывается значительно более высоким из-за малой скорости достижения равновесного состояния. Одно из самых низких экспериментальных значений (16,0 Па) было получено нами методом газового насыщения [2]. Не исключено, что эта более высокая, по сравнению с теоретической, величина объясняется первоначальным образованием на поверхности безводного хлорида высокодисперсной фазы моногидрата [2].

[1] Поляченко О.Г., Дудкина Е.Н., Ашмянская Е.И., Поляченко Л.Д. // Доклады НАН Беларуси 2011. Т. 55, № 1. С. 67-70.

[2] Polyachenok O.G., Dudkina E.N., Branovitskaya N.V., Polyachenok L.D. // Thermochim. Acta. 2008. Vol. 467. P. 44–53.