

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Новиков Артем Андреевич

**Термодинамическое моделирование
водно-солевых систем на основе
ортофосфатов натрия и калия**

1.4.4 Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Успенская Ирина Александровна

Москва – 2025

Оглавление

1 Введение.....	5
2 Обзор литературы.....	11
2.1 Основы термодинамического моделирования.....	11
2.2 Обзор литературных данных по термодинамическим свойствам фаз.....	14
2.2.1 Химические равновесия в растворах ортофосфатов.....	15
2.2.2 Система $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$	18
2.2.3 Системы на основе солей натрия.....	20
2.2.4 Системы на основе солей калия.....	24
2.2.5 Системы смешанного типа.....	27
2.3 Термодинамические модели.....	28
2.3.1 Модели стехиометрических кристаллических фаз.....	29
2.3.2 Модели индивидуальных растворителей.....	30
2.3.3 Модели твёрдых растворов.....	34
2.3.4 Модели водных растворов электролитов.....	37
2.3.5 Описание параметров стабильности.....	49
2.4 Модели исследуемых водно-электролитных систем.....	52
2.5 Выводы из обзора литературы.....	57
3 Комплексная термодинамическая модель изучаемой системы.....	59
3.1 Моделирование свойств жидкой фазы.....	59
3.1.1 Модифицированное уравнение состояния НКФ.....	61
3.1.2 Экстраполяция $\ln K_a$ в низкотемпературную область.....	64
3.1.3 Расчёт кислотно-основных равновесий.....	69
3.1.4 Расчёт свойств растворов с учётом химических равновесий.....	73
3.1.5 Вспомогательные расчёты свойств растворов.....	76
3.2 Твёрдые фазы.....	77
3.2.1 Индивидуальные твёрдые фазы.....	77

3.2.2	Твёрдые растворы фосфатов	79
3.3	Фазовые равновесия.....	81
3.3.1	Равновесия с конденсированными фазами	81
3.3.2	Парожидкостные равновесия	84
3.4	Особенности моделирования системы $H_2O - H_3PO_4$	84
3.4.1	Моделирование водных растворов H_3PO_4	85
3.4.2	Моделирование жидкой H_3PO_4	87
3.4.3	Моделирование парожидкостных равновесий.....	90
4	Расчётная часть	92
5	Обсуждение результатов	97
5.1	Моделирование стандартных термодинамических свойств.....	97
5.1.1	Стандартные свойства и константы кислотности.....	97
5.1.2	Низкотемпературная экстраполяция $\ln K_{a,1}$	105
5.2	Моделирование водно-солевых систем.....	108
5.2.1	Система $H_2O - H_3PO_4$	108
5.2.2	Системы на основе солей натрия	115
5.2.3	Системы на основе солей калия	124
5.2.4	Системы смешанного типа.....	132
5.3	Статистические показатели модели водно-солевой системы.....	134
5.3.1	Общие показатели.....	134
5.3.2	Распределение отклонений и оценка значимости параметров	136
6	Заключение.....	140
7	Благодарности.....	143
8	Список литературы	144
9	Приложения	187
	Приложение А. Модель Питцера–Симонсона–Клегга.....	187
	Приложение Б. Модифицированное уравнение состояния НКФ	189
	Приложение В. Уравнение состояния PC-SAFT	190
	Приложение Г. Модель диэлектрической проницаемости воды.....	192

Приложение Д. Калорические свойства двухкомпонентных растворов	193
Приложение Е. Энергия Гиббса ионного раствора внедрения	195
Приложение Ж. Кинетическая схема конденсации H_3PO_4 Мансона.....	197
Приложение З. Термокинетическая модель конденсации H_3PO_4	199
Приложение И. Список источников данных для моделирования	202
Приложение К. Вспомогательная модель Питцера для раствора H_3PO_4	213
Приложение Л. Вспомогательные модели Питцера объёмных свойств	217
Приложение М. Параметры основных моделей	218
Приложение Н. Нонвариантные точки равновесия.....	225

1 Введение

Актуальность исследования обусловлена тем, что ортофосфаты натрия и калия находят широкое применение в различных областях химической промышленности: от производства минеральных удобрений, пищевых добавок и бытовой химии до разработки теплоаккумулирующих материалов, очистки вод и переработки ядерных отходов, являясь как целевыми продуктами, так и промежуточными веществами в различных технологических цепочках.

В настоящее время при разработке новых и оптимизации существующих технологий активно привлекают термодинамическое моделирование. При описании многокомпонентных многофазных систем, в которых присутствуют химические равновесия, возникает необходимость использования совокупности моделей для воспроизведения свойств отдельных фаз, стандартных состояний компонентов растворов (например, чистой воды или ионов при бесконечном разбавлении), а также условий химических или фазовых равновесий. Для обеспечения корректности расчётов модели различных фаз интересующей системы должны быть согласованы между собой в рамках единого подхода к описанию термодинамических характеристик. При этом численные значения параметров должны быть подобраны таким образом, чтобы совместное использование моделей обеспечивало согласованное воспроизведение экспериментальных данных в пределах погрешностей их определения. Совокупность взаимосогласованных моделей далее называется комплексной моделью системы.

Процессы с участием ортофосфатов обычно реализуются с использованием многокомпонентных водно-солевых систем и включают стадии упаривания, концентрирования и высаливания, как правило, проводимые при атмосферном давлении в широком интервале температур. В связи с этим возникает потребность в моделях, которые могут описывать свойства растворов во всём интервале их устойчивости. Дополнительной сложностью при описании ортофосфатных растворов является наличие множественных кислотно-основных равновесий, оказывающих существенное влияние на их термодинамические и термохимические характеристики.

Степень разработанности данной проблемы отражает то, что существующие в литературе модели многокомпонентных систем с участием ортофосфатов натрия и калия либо ограничены комнатной температурой [1,2], либо не включают все формы ортофосфатов [3,4], либо обладают невысокой точностью [5,6]. В связи с этим, актуальной задачей

является разработка комплексной термодинамической модели водно-солевых ортофосфатных систем, учитывающей кислотно-основные равновесия в растворах ортофосфатов и корректно описывающей термодинамические свойства и фазовые равновесия в широком диапазоне температур и концентраций.

Объектом настоящего исследования является многокомпонентная система $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$, её двух- и трёхкомпонентные подсистемы: $\text{H}_2\text{O} - \text{NaH}_2\text{PO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{HPO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_3\text{PO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{KH}_2\text{PO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{HPO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_3\text{PO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{Na}_3\text{PO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{K}_3\text{PO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{K}_3\text{PO}_4$, а также вспомогательная система $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$. **Предметом исследования** являются термодинамические модели фаз этой многокомпонентной системы.

Цель данной работы – предложить комплексную термодинамическую модель, позволяющую корректно предсказывать термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системах, образованных водой и ортофосфатами натрия и калия.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. провести сбор и анализ литературных данных, посвящённых экспериментальному исследованию термодинамических свойств фаз и фазовых равновесий в рассматриваемых системах и их подсистемах;
2. проанализировать существующие и выбрать наиболее подходящие термодинамические модели фаз, предложить комплексную модель для описания интересующей системы;
3. с использованием доступных экспериментальных данных рассчитать параметры такой термодинамической модели.

Научная новизна настоящей работы заключается в следующем:

1. предложено единое комплексное описание термодинамических свойств и фазовых равновесий в подсистемах многокомпонентной системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$ в диапазоне температур от замерзания до кипения жидкой фазы при 1 атм;
2. предложено теоретически последовательное модельное описание стандартных свойств H_3PO_4^0 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} в бесконечно разбавленном водном растворе;

3. предложен новый способ экстраполяции температурной зависимости первой константы кислотности ортофосфорной кислоты в область низких температур ($<230\text{ K}$);
4. впервые получено выражение для энергии Гиббса смешения идеального ионного твёрдого раствора внедрения;
5. получены новые рекомендованные значения стандартных термодинамических свойств некоторых чистых фаз (виртуальная жидкая ортофосфорная кислота, чистая кристаллическая ортофосфорная кислота, чистый кристаллический моногидрофосфат калия).

Теоретическая и практическая значимость работы. Термодинамическая модель, предложенная в рамках настоящей работы, может быть использована для расчёта термодинамических свойств водных растворов ортофосфатов натрия и калия, включая активности компонентов, pH, энтальпию разбавления и теплоёмкость растворов; фазовых равновесий жидкость–газ и жидкость–твёрдое в водно-солевых системах на основе ортофосфатов натрия и калия. Она также может использоваться при моделировании реальных процессов (например, производства удобрений) или при оптимизации составов многокомпонентных теплоаккумулирующих материалов. Помимо этого, предложенная модель может служить основой для построения моделей технологически значимых водно-электролитных систем большей компонентности.

Методология и программное обеспечение, разработанные в рамках настоящей работы, могут быть использованы для построения моделей других водно-солевых систем с кислотно-основными равновесиями.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ 21-33-70031 «Термодинамическое моделирование водно-солевых систем как основа создания новых термоаккумулирующих материалов», РНФ 23-13-00138 «Термодинамика водно-солевых систем: от моделей высокой точности до программной реализации расчетов равновесий» и хозяйственных договоров с компанией АО «ОХК «Уралхим».

Методология исследования основана на расчётных методах классической термодинамики растворов и фазовых равновесий. На основе теоретических положений и эмпирических данных разрабатывались и модифицировались полуэмпирические модели, параметры которых определялись нелинейной регрессией. Особое внимание уделялось согласованности моделей фаз и стандартных состояний, параметризация осуществлялась с применением иерархического итеративного подхода.

Использованные **методы** включают: *теоретические* – термодинамический анализ и разработку полуэмпирических моделей; *расчётные* – термодинамическое моделирование на основе литературных данных; *программные* – разработку и использование собственных инструментов в среде MATLAB®; *статистические* – параметризацию моделей, определение доверительных интервалов и оценку точности.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Уравнение состояния Хелгесона–Киркхама–Фловерса (УС НКФ) с предложенным набором параметров и модифицированным вкладом для полярных молекул обеспечивает корректное воспроизведение констант кислотности ортофосфорной кислоты по трём ступеням диссоциации и термодинамических свойств анионов H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , а также недиссоциированной молекулы H_3PO_4^0 в бесконечно разбавленных водных растворах в широком диапазоне температур и давлений;
2. Для корректной экстраполяции констант кислотности ниже 230 К целесообразно использовать специально модифицированное уравнение состояния НКФ, построенное по адаптированному методу Тонера–Катлинга, в сочетании с моделями PC-SAFT и Путинцева–Путинцева для оценки свойств воды;
3. Предложенная термодинамическая модель, основанная на формализме Питцера–Симонсона–Клегга в сочетании с модифицированным УС НКФ, воспроизводит термодинамические свойства жидкой фазы, а также все типы фазовых равновесий в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$ и её подсистемах в диапазоне от разбавленных до насыщенных растворов, от замерзания до кипения жидкой фазы при стандартном давлении.

Достоверность результатов обусловлена использованной методологией расчётов, основанной на общепризнанных принципах химической термодинамики. Все основные и промежуточные выводы настоящей работы согласуются с имеющимися экспериментальными данными, полученными независимыми методами в различных научных коллективах. Дополнительным подтверждением достоверности полученных результатов служат публикации в ведущих рецензируемых научных журналах.

Апробация результатов исследования. Основные результаты работы представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих конференциях: XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Казань, 2022); XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Иваново, 2024); I Лунинские Чтения

(Москва, 2025); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025» (Москва, 2025).

Личный вклад автора заключается в сборе и критическом анализе литературных данных, посвящённых термодинамическим свойствам фаз двух- и трёхкомпонентных подсистем многокомпонентной системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$; выборе термодинамических моделей; написании компьютерных программ, предназначенных для проведения термодинамических расчётов; непосредственном проведении термодинамических расчётов; обсуждении результатов; подготовке публикаций, докладов и текста диссертации. В работах, опубликованных в соавторстве, вклад Новикова А. А. является основным в части термодинамического моделирования и анализа его результатов в соотношении с экспериментальными данными.

Публикации. По материалам данной диссертационной работы опубликовано 4 статьи общим объёмом в 6.85 печатных листов, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования «eLibrary Science Index» и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 Физическая химия:

1. Новиков А. А. Применение расширенного уравнения состояния Хелгесона–Киркхама–Фловерса для сильнополярных недиссоциированных веществ: свойства мышьяковистой и ортофосфорной кислот при бесконечном разбавлении // Журнал физической химии. – 2022. – Т. 96. – № 12. – С. 1746–1758. (1.41 п. л., вклад Новикова А. А. 100%; Импакт-фактор 0.704 (РИНЦ); EDN: SMQBZT)
Novikov A. A. Applying the Extended Helgeson–Kirkham–Flowers Equation of State to Strongly Polar Undissociated Substances: Properties of Arsenous Acid and Orthophosphoric Acids at Infinite Dilution // Russian Journal of Physical Chemistry A – 2022 – Vol. 96 – № 12. – P. 2667–2679. (1.41 п. л., вклад Новикова А. А. 100%; Импакт-фактор 0.204 (SJR); EDN: XJWUZK)
2. Novikov A. A., Luo Y., Kurdakova S. V., Kovalenko N., Uspenskaya I. A. Thermodynamics of alkali metal orthophosphate water-salt systems. I. Dissociation constants and the $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_3\text{PO}_4$ system: Experimental study and modeling // Journal of Molecular Liquids. – 2024. – Vol. 401. – P. 124614. (1.63 п. л., вклад Новикова А. А. 70%; Импакт-фактор 5.2 (JIF); EDN: RSKTJM)
3. Novikov A. A., Luo Y., Kurdakova S. V., Kovalenko N., Uspenskaya I. A. Thermodynamic Properties of $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_3\text{PO}_4$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{K}_3\text{PO}_4$ Systems: Experimental Study and Modeling // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2025. – Vol. 70. –

№ 3. – P. 1215–1230. (1.79 п. л., вклад Новикова А. А. 70%; Импакт-фактор 2.1 (JIF); EDN: YSZXVO)

4. Novikov A. A., Kovalenko N., Uspenskaya I. A. Thermodynamic Modeling of the H_2O – Na^+ , K^+ || HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} System // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2025. – Vol. 70. – № 9. – P. 3638–3655. (2.02 п. л., вклад Новикова А. А. 80%; Импакт-фактор 2.1 (JIF); DOI: 10.1021/acs.jced.5c00393)

Объём и структура работы. Работа состоит из введения, 4 глав, заключения, параграфа с благодарностями, списка цитируемой литературы и 13 приложений. Работа изложена на 227 страницах машинописного текста и содержит 50 рисунков и 31 таблицу, включая приложения. Список цитируемой литературы включает 461 наименование.

2 Обзор литературы

Целью настоящей работы является построение комплексной термодинамической модели многофазной водно-солевой системы с учётом кислотно-основных равновесий. Процесс построения такой модели включает выбор модельных приближений, сбор и анализ экспериментальных данных и параметризацию модели. Этой логике отвечает последовательность представления информации в обзоре литературы.

В параграфе 2.1 обсуждается общее понятие термодинамической модели и сведения, необходимые для её построения. В параграфе 2.2 приводится литературный обзор экспериментальных данных по термодинамическим свойствам и фазовым равновесиям в исследуемых системах. В параграфе 2.3 представлен краткий обзор термодинамических моделей, применяемых для описания основных типов фаз, составляющих исследуемую водно-солевую систему, и фазовых равновесий.¹ В параграфе 2.4 проводится обзор частных моделей, предложенных для исследуемых систем. В завершение, в параграфе 2.5 представлены выводы из обзора литературы.

2.1 Основы термодинамического моделирования

Термодинамическая модель – это функциональная зависимость, связывающая термодинамические параметры данной системы в равновесном состоянии. Основными требованиями к такой модели являются её физическая корректность и способность воспроизводить данные эксперимента по термодинамическим свойствам в пределах погрешности их измерения. В вычислительной термодинамике под термодинамической моделью обычно понимают аналитическую зависимость характеристической функции (G , F , U , H), от её естественных переменных, что соответствует калорическому уравнению состояния. В более широком смысле термодинамическая модель может включать также термические уравнения состояния, выражающие взаимосвязь между параметрами p , V и T , а также выражения для избыточных свойств или свойств в виртуальных состояниях (таких

¹ В настоящей работе рассматривается построение модели для хорошо изученных систем, пригодной для точных научных и инженерных расчётов. В связи с этим обзор ограничен параметрическими моделями, обеспечивающими высокое соответствие экспериментальным данным. Предсказательные модели не рассматриваются. Учитывая ключевую роль воды как растворителя, а также высокую сложность, связанную с описанием её свойств, её модели рассматриваются как отдельная категория термодинамических моделей. В связи с этим, обсуждение моделей воды и льда включено в параграф 2.3 наряду с универсальными моделями фаз.

как идеальный газ или бесконечно разбавленный раствор). Большинство термодинамических моделей являются полуэмпирическими и содержат варьируемые параметры для адекватного описания экспериментальных данных. В зависимости от требуемой точности такие модели могут различаться по степени физической строгости и экстраполяционным характеристикам.

При решении прикладных задач химической термодинамики в качестве основной характеристической функции, как правило, используется энергия Гиббса (G), естественными переменными которой являются температура (T), давление (p) и количества компонентов (n_i). Как и другие термодинамические потенциалы, энергия Гиббса для реальной системы не может быть непосредственно измерена. Тем не менее её производные непосредственно связаны с экспериментально определяемыми свойствами, включая плотность (d), теплоёмкость (C_p), теплоты различных процессов (ΔQ), давления паров (p_i) и пр. Таким образом, принимая определённые предположения о функциональной зависимости энергии Гиббса, то есть используя конкретную модель с аналитической формой $G(p, T, n_i)$, её можно косвенно восстановить на основе экспериментальных данных и стандартных термодинамических соотношений.

Архитектура модели многокомпонентной системы. В современной вычислительной термодинамике для построения моделей многокомпонентных систем широко применяется архитектура CALPHAD (от *Calculation of Phase Diagrams*). В её основе лежит метод иерархического построения модели сложной системы из моделей подсистем более низкой компонентности [7]. На первом этапе, используя экспериментальные данные, разрабатываются модели индивидуальных веществ и фаз двухкомпонентных подсистем. Далее на основе этих моделей формируются модели систем большей компонентности: при необходимости вводятся параметры взаимодействий более высокого порядка, а также описываются новые смешанные фазы, если они образуются.

Архитектура CALPHAD обладает рядом важных преимуществ. Среди них следует отметить модульность, расширяемость и ориентацию на экспериментальные данные. Благодаря единой структуре представления моделей становится возможным описывать системы произвольной компонентности, комбинируя модели подсистем. Кроме того, структура моделей позволяет гибко расширять описание, включая новые подсистемы. CALPHAD также обеспечивает хорошую совместимость с базами данных и вычислительными программами, что открывает возможность для автоматизации расчётов.

В случае многокомпонентных водно-солевых систем при давлениях, близких к атмосферному, составными блоками обычно служат водно-электролитные подсистемы.

Подсистемы, содержащие только соли, как правило, не включаются в расчёты, поскольку они не вносят вклада в описание водно-солевых равновесий. Исключение составляют случаи, когда безводные соли, находящиеся в равновесии с раствором, образуют твёрдые растворы. Ещё один возможный случай – участие жидких кислот: тогда данные по равновесиям в кислотно-солевым подсистемах могут быть использованы при моделировании, однако такие ситуации встречаются редко.

Хотя архитектура CALPHAD хорошо подходит для описания систем без химических равновесий, её применение к системам с кислотно-основными свойствами сопряжено с трудностями. Например, в концентрированных растворах NaH_2PO_4 вследствие гидролиза дигидрофосфат-анионов (H_2PO_4^-) могут присутствовать значительные количества ионов H^+ , HPO_4^{2-} и недиссоциированных молекул H_3PO_4 . В этом случае необходимо дополнительно учитывать взаимодействия между водой и кислотой (например, $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$). Данные о таких взаимодействиях должны быть получены из сопряжённой двухкомпонентной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$. То же касается взаимодействий $\text{Na}^+-\text{HPO}_4^{2-}$.

В случае солей многоосновных кислот это приводит к тому, что параметры всех двойных взаимодействий оказываются задействованными в моделировании всех сопряжённых систем. Это делает невозможным получение их значений исключительно на основе отдельных двойных подсистем. В таких случаях строгое построение модели требует отхода от архитектуры CALPHAD и проведения совместной оптимизации параметров взаимодействий по всем двойным и тройным системам одновременно. На практике, однако, полная совместная оптимизация может оказаться чрезмерно ресурсоёмкой. Поэтому часто применяют пошаговую оптимизацию и переоптимизацию групп параметров по разным наборам данных. При этом необходимо учитывать возникающую корреляцию параметров.

Экспериментальные данные, необходимые для моделирования. В общем случае, энергия Гиббса многофазной системы может быть выражена как сумма энергий Гиббса отдельных фаз. В связи с этим, моделирование многофазной системы может быть сведено к моделированию свойств отдельных фаз.

$$G = \sum_k n_{(k)} G_{m(k)}(p, T, x_{i(k)}) \quad (1)$$

где G – энергия Гиббса системы, $n_{(k)}$ – количество вещества k -ой фазы, $G_{m(k)}$ – мольная энергия Гиббса k -ой фазы, p – давление, T – температура, $x_{i(k)}$ – мольная доля i -го компонента в k -ой фазе. Для определения параметров функциональной зависимости энергии

Гиббса необходимы экспериментальные данные о свойствах (H , S , C_p , μ_i , V и т. д.), выражающихся через производные $G_{m(k)}(p, T, x_{i(k)})$ по её естественным термодинамическим переменным, а также сведения о фазовых равновесиях.

Выбор типов экспериментальных данных, привлекаемых для параметризации модели, зависит от задач, которые она должна решать. При моделировании растворов к калорическим и объёмным свойствам добавляются сведения о химическом составе, данные об активностях компонентов (a_i , рН), свойствах смешения ($\Delta_{dil}H$, $\Delta_{mix}H$) и функции образования растворённых компонентов. На практике, как правило, для водно-солевых востребованы термодинамические модели, способные адекватно описывать фазовые равновесия и активности компонентов при атмосферном давлении. Калорические свойства растворов менее востребованы, но могут использоваться как вспомогательные данные для уточнения температурной зависимости энергии Гиббса жидкости.

2.2 Обзор литературных данных по термодинамическим свойствам фаз

Системы на основе ортофосфатов натрия и калия исследованы в существенно разной степени: лучше всего изучены системы с дигидрофосфатами, несколько хуже – с моногидрофосфатами, наименее полно представлены данные о системах с фосфатами. В настоящее время опубликовано значительное количество работ, посвящённых фазовым равновесиям. Основная часть данных по растворимостям собрана в 31-м томе справочника ИЮПАК серии Solubility Data Series (SDS)² [8]. В связи с этим при рассмотрении двойных систем в настоящей работе мы опирались на сведения из SDS, обращаясь к первоисточникам только в тех случаях, когда данные различных авторов заметно расходились и требовали дополнительного анализа. Известно, что при высоких температурах (выше 620 К) и давлениях в растворах ортофосфатов наблюдается расслаивание жидкой фазы [9–11], однако эта область выходит за пределы исследуемого диапазона в настоящей работе.

При построении модели, учитывающей кислотно-основные равновесия, также необходимы данные о термодинамических свойствах сопряжённых систем: $H_2O - H_3PO_4$, $H_2O - NaOH$ и $H_2O - KOH$. Для воды H_2O и водных растворов $NaOH$ и KOH уже предложены исчерпывающие модели, и нет надобности строить новые, поэтому обзор экспериментальных данных по этим системам в диссертации не приведён. Напротив, сведения о системе $H_2O - H_3PO_4$ включены в обзор.

² В справочнике SDS отсутствуют сведения о криоскопии льда.

2.2.1 Химические равновесия в растворах ортофосфатов

Стандартные свойства частиц H_3PO_4^0 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} . При описании растворов электролитов обычно используется асимметричная система отсчёта, при которой стандартным состоянием растворённых веществ является бесконечно разбавленный раствор. В таком случае свойства частиц при бесконечном разбавлении называют стандартными свойствами. Далее для наглядности стандартные свойства обозначены индексом ∞ , как принято в международной литературе.

Стандартные функции образования ($\Delta_f G_{298.15\text{ K}}^\infty$, $\Delta_f H_{298.15\text{ K}}^\infty$) и стандартная энтропия ($S_{298.15\text{ K}}^\infty$) недиссоциированной ортофосфорной кислоты (H_3PO_4^0) и ортофосфат-анионов (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) приводятся в ряде справочников термодинамических данных, таких как ТКВ [12], NBS [13,14] и NEA [15] (основан на CODATA Key Values [16]). Поскольку рекомендованные значения функций в разных справочниках несколько разнятся, для согласованных расчётов следует использовать значения из одних и тех же справочников. Рард и Уолери [17] сравнили значения NBS и NEA/CODATA и пришли к выводу, что первые основаны на устаревших и неточных данных по энтальпии образования P_4O_{10} и рекомендовали использовать NEA/CODATA. Они также представили уточнённое значение энтропии H_2PO_4^- . Значения ТКВ ближе к NBS, что косвенно указывает на их пониженную точность.

Стандартные объём и теплоёмкость H_3PO_4^0 при 298.15 К и 0.1 МПа измерялись во многих работах [12,18–22]. Шарыгин с соавт. [23] экспериментально определили $C_{p,\text{H}_3\text{PO}_4^0}^\infty$ при 28 МПа в диапазоне 303–623 К и рассчитали значения $C_{p,\text{H}_3\text{PO}_4^0}^\infty$ при 0.1 МПа на основе сглаженных данных Игана с соавт. [24]. Балера-Бюссероль с соавт. [22] измерили $C_{p,\text{H}_3\text{PO}_4^0}^\infty$ и $V_{\text{H}_3\text{PO}_4^0}^\infty$ в диапазоне 322–623 К и 1.8–29.4 МПа. Их исследование остаётся единственным источником температурной зависимости $V_{\text{H}_3\text{PO}_4^0}^\infty$. В ряде работ представлены измерения стандартных объёма и теплоёмкости H_2PO_4^- при 298.15 К и 0.1 МПа [19,21,25,26]. Единственные измерения при других температурах выполнены Балерой-Бюссероль с соавт. [22] при 322–623 К и 1.8–29.4 МПа. Для HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} стандартные объём и теплоёмкость известны только при 298.15 К и 0.1 МПа [19,25,27]. Значения стандартных объёмов анионов можно получить из условия аддитивности, если известны стандартные объёмы их солей. Так, стандартный объём аниона $V_{\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}}^\infty$ может быть вычислен вычитанием вклада катиона $V_{\text{M}^+}^\infty$.

$$V_{\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}}^\infty = V_{(3-n)\text{M}^+, \text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}}^\infty - (3-n)V_{\text{M}^+}^\infty \quad (2)$$

Для ряда ортофосфатов натрия и калия имеются данные при 0.1 МПа вблизи 298.15 К [18,20,28–30]. Вулстон с соавт. [31] также провели высокотемпературные измерения стандартных объёмов ортофосфатов натрия при 15 МПа: в диапазоне 473–598 К для дигидрофосфатов, 473–570 К для моногидрофосфатов и 373–497 К для фосфатов. Аналогичные данные по стандартной теплоёмкости в литературе не найдены.

Константы кислотности. Ортофосфорная кислота является слабой кислотой по всем трём ступеням диссоциации ($pK_{a,1} = 2.15$, $pK_{a,2} = 7.20$, $pK_{a,3} = 12.33$ [32]).

Первая и вторая константы кислотности подробно исследованы. Их значения измерены во множестве работ ($K_{a,1}$ [32–40], $K_{a,2}$ [32,34,41–48]), охватывающих широкий температурный диапазон – от точки замерзания воды до кипения при 0.1 МПа и до 573.15 К при давлении насыщенного пара. Также Рид [49] произвёл измерения $K_{a,1}$ и $K_{a,2}$ при давлениях 0.1–200 МПа в диапазоне температур 298.15–473.15 К. Основная часть экспериментальных данных собрана в обзоре Изатта с соавт. [50], после которого вышло всего несколько экспериментальных работ [38–40,48], в целом согласующиеся с результатами предыдущих публикаций. Третья константа кислотности изучена меньше. До недавнего времени надёжные данные ограничивались диапазоном 273.15–323.15 К [32,41,51,52]. Несколько лет назад Конрад и Трмейн [53] измерили $K_{a,3}$ при 20.4 МПа в диапазоне 298.15–573.15 К.

Отдельно следует упомянуть, что в отчёте Райта и ФонНиды [54] приведено эмпирическое уравнение на основе данных Трелоара [55]. Данное уравнение занижает значения $K_{a,3}$ относительно Конрада и Трмейна. Найти оригинальную работу Трелоара не удалось, но по названию можно предположить, что он изучал равновесия методом КР-спектроскопии при 298.15–423.15 К. Однако эта работа предшествует основным работам по КР-спектроскопии растворов ортофосфатов, включая ошибочную работу Престона и Адамса [56] и её последующую критику [57,58], что ставит под сомнение надёжность уравнения из отчёта Райта и ФонНиды [54].

Анион-анионная ассоциация. Кислотно-основные равновесия ортофосфатов могут осложняться образованием анионных ассоциатов ($[\text{H}_n\text{PO}_4 \cdot \text{H}_m\text{PO}_4]^{n+m-6} = \text{H}_{n+m}\text{P}_2\text{O}_8^{n+m-6}$), известных как «фосфатные димеры». В кристаллах ортофосфатов между анионами формируются водородные связи [59,60], поэтому предполагается, что димеры в растворах также удерживаются водородными связями между частицами.

Наиболее изученным считается ассоциат $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^-$), образующийся в сильно кислых растворах. Единого мнения о его существовании нет, однако возможность его формирования подтверждается экспериментальными исследованиями [61–64] и термодинамическим моделированием [65–68]. В более щелочных растворах предлагалось образование менее протонированных ассоциатов ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8^{3-}$, $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ и даже $\text{HP}_2\text{O}_8^{5-}$) [69–74]. В работах по потенциометрии растворов ортофосфатов они зачастую вводятся в расчёт как виртуальные частицы, однако есть спектральные [59,60,74–77] и квантово-химические [78–80] данные в пользу их образования. Впрочем, если такие ассоциаты образуются, то можно ожидать, что они менее стабильны, чем $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$, из-за электростатического отталкивания одноимённых зарядов.

Катион-анионная ассоциация. Литературные данные свидетельствуют о том, что все ортофосфат-анионы склонны образовывать ассоциаты с катионами щелочных металлов. Количественные параметры этого процесса противоречивы, поскольку значения констант ассоциации (K_{as}) зависят от методики измерения. В ранних исследованиях, где использовалось потенциометрическое титрование [81,82], значения K_{as} примерно на порядок ниже, чем в более поздних работах с применением высокоточной кондуктометрии [83] и спектроскопии [84,85]. Хотя результаты последних методов более надёжны, таких исследований немного, и они обычно ограничены температурой 298.15 К, что затрудняет выбор предпочтительных значений. Тем не менее, наблюдается тенденция к увеличению K_{as} в ряду щелочных металлов $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ и с увеличением заряда анионной формы.

Гидролиз в растворах M_3PO_4 . Количественные спектральные исследования гидролиза фосфатов немногочисленны. Одной из первых была работа Престона и Адамса [56], в которой с использованием КР-спектроскопии растворов Na_3PO_4 и K_3PO_4 определялись концентрации анионов HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} по полосам колебательного спектра. Эта работа подверглась критике за неверную атрибуцию полос и некорректную методику расчёта концентраций [57,58], что могло привести к ошибочному выводу о специфическом влиянии катионов, не подтверждённом последующими исследованиями [86].

$$Q_{b,3}^{(c)} = \frac{c_{\text{HPO}_4^{2-}} - c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{PO}_4^{3-}}} \quad (3)$$

где c_i – молярность i -го компонента.

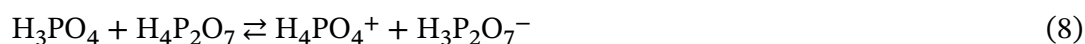
Позднее Миллер и Макклин [57] применили КР-спектроскопию к растворам, приготовленным из $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NaOH . Концентрации OH^- измерялись отдельно рН-метрией и титрованием, причём предпочтение отдавалось первому методу. Более поздняя работа Рудольфа и Ирмера [86] опиралась на отнесение полос, подтверждённое расчётами

по методу DFT, и показала отсутствие специфических эффектов катионов. Эти данные находятся в удовлетворительном согласии с результатами работы [57]. Несмотря на разброс экспериментальных точек, во всех исследованиях наблюдается тенденция к снижению концентрационной константы основности ($Q_{b,3}^{(c)}$) с ростом концентрации M_3PO_4 .

2.2.2 Система $H_2O - H_3PO_4$

Свойства чистой ортофосфорной кислоты. Ортофосфорная кислота (H_3PO_4) плавится при 312–315 К и кипит при 523–529 К. В твёрдом состоянии H_3PO_4 образует кристаллы [87,88]. Температура плавления H_3PO_4 зависит от метода измерения. В работах [89,90] указывается 315.5 К, однако при очень медленном нагревании (0.1 К/день) плавление начинается при 312.0 К [91]. Это связано с установлением равновесного содержания пиррофосфорной кислоты в первых каплях расплава, что снижает концентрацию H_3PO_4 и понижает температуру плавления. Иган и Уэйкфилд измерили изобарную теплоёмкость кристаллической кислоты в диапазоне 10–275 К и предложили линейную экстраполяцию до 300 К [92], которая обычно и приводится в термодинамических справочниках.

Описание жидкой ортофосфорной кислоты осложнено тем, что она претерпевает обратимую реакцию конденсации с образованием воды и пиррофосфорной кислоты, а также протолитические реакции [93–97].



Таким образом, в равновесии жидкая H_3PO_4 представляет собой раствор, а не простую молекулярную жидкость. При умеренных температурах реакция самоконденсации протекает медленно, кинетика была исследована Мансоном в 100 мол. % H_3PO_4 [98] (см. параграф 3.4). Это позволяет получать метастабильное состояние неконденсированной H_3PO_4 в лабораторных и промышленных условиях.

Калорические свойства расплава исследовались Лаффом [99] (C_p от 310 до 530 К) и Уэйкфилдом с соавт. [100] (температурные инкременты $H_T - H_{298.15\text{ К}}$ от 323.15 до 473.15 К). В справочниках иногда приводятся значения из NIST-JANAF [101], однако они являются оценочными и противоречат экспериментальным данным.

Температура кипения расплава при 1 атм определялась в нескольких работах, изучавших зависимость температуры кипения жидкой фазы от соотношения H_2O и P_4O_{10} . МакДональд и Бояк [102] получили 523 К, Браун и Уитт [103] – 529 К. Данные Гельбштейна и Тёмкина [104] существенно отличаются (556 К) и содержат необъяснимый излом кривой, не воспроизводимый другими исследованиями.

По данным Брауна и Уитта, газовая фаза над кипящим расплавом состоит из молекул H_2O и P_4O_{10} . Конденсат насыщенного пара обогащён водой, а содержание фосфора в пересчёте на H_3PO_4 составляет 0.01 масс. %.

Система H_2O – H_3PO_4 . Исследованию фазовых равновесий в данной системе посвящено множество работ [89,90,111–115,91,94,105–110]. Однако, несмотря на обилие данных, до сих пор нет полного консенсуса относительно положения границ фазовых равновесий.

В системе выделяются четыре твёрдые фазы: H_2O , $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{10}\text{H}_2\text{O}$ и H_3PO_4 . Гемигидрат ортофосфорной кислоты ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) изучен подробно: установлена его кристаллическая структура [116,117] и определена температурная зависимость изобарной теплоёмкости в диапазоне 10–185 К [92]. Существование децигидрата ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{10}\text{H}_2\text{O}$) долгое время оставалось под вопросом. В течение многих лет единственным упоминанием о нём была работа [90]. В 2018 году Бакеру и Кадами [105] удалось выделить $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{10}\text{H}_2\text{O}$, подтвердить его состав и доказать однофазность.

В диапазоне 0.0–66.7 мол. % данные разных авторов в целом согласуются, особенно по линии кристаллизации льда. Существенные расхождения наблюдаются только в данных Жирана [109]. В ряде ранних работ [110,118] линия кристаллизации льда приведена в молярностях. Так как плотности растворов H_3PO_4 при низких температурах неизвестны, пересчёт этих данных в более удобные и конвенциональные шкалы невозможен.

Значительная часть диаграммы лежит в области низких температур. Ниже 235 К фазовые равновесия изучены в работах [89,90,109,114]. Из-за высокой вязкости растворов и низкой скорости установления равновесия значения растворимости могут быть завышены вследствие переохлаждения. В области высоких концентраций (66.7–100.0 мол. %) наблюдаются существенные расхождения между данными разных авторов. Возможной причиной является процесс конденсации ортофосфорной кислоты, протекающий в концентрированных растворах. Дополнительным фактором может быть неполное достижение равновесия из-за высокой вязкости. Исследования равновесного состава жидкой фазы при варьировании отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{P}_4\text{O}_{10}$ показывают, что конденсация H_3PO_4 начинается

при 70–75 мол. %, а при 100 мол. % кислоты около 10 мол. % всего фосфора находится в составе пиррофосфорной кислоты или её анионов [93,95–97].

Температура кипения при атмосферном давлении исследовалась рядом авторов [102–104,119]. Существенные расхождения обнаруживаются только вблизи 100 мол. %, при этом, данные [104] считаются ненадёжными. Согласно Брауну и Уитту [103], газовая фаза над раствором состоит из H_2O и P_4O_{10} . По их данным и результатам [120], пар насыщен водой, а фосфорсодержащие соединения присутствуют в следовых количествах вплоть до температуры кипения 100 мол. % кислоты. Такое поведение объясняется тем, что парожидкостные равновесия в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ являются частью более общей системы $\text{H}_2\text{O} - \text{P}_4\text{O}_{10}$. Смеси H_2O и P_4O_{10} кипят с образованием верхнего азеотропа при 1143.6 К и 91.6 масс. % P_4O_{10} [121]. Содержание H_3PO_4 в газовой фазе превышает 1 мол. % только выше 635 К, то есть более чем на 100 К выше температуры кипения 100 мол. % H_3PO_4 (523–529 К) [103].

Давления пара в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ исследованы весьма полно, охватывая диапазон температур от 298.15 К до линии кипения и составов до 100 мол. % при повышенных температурах [90,102,126–128,103,106,119,120,122–125]. Элмор с соавт. [122] провели изопиестические исследования при 298.15 К в широком диапазоне концентраций, включая пересыщенные растворы. В [125] изопиестические измерения были выполнены при давлениях насыщенного пара в интервале температур от 383.15 до 523.15 К. Кроме того, две работы [129,130] были посвящены потенциометрическим исследованиям растворов H_3PO_4 при 298.15 К, их результаты находятся в согласии. Согласуются между собой измерения рН [61,131–133] и функции Гаммета [134] в растворах при 298.15 К.

Кислотно-основные равновесия исследовались при помощи различных методов, включая моделирование на основе рН-метрии [61], спектральные методы [38,62,135] и исследование транспортных свойств [93,136].

Калорические свойства системы изучены столь же подробно. Энтальпии образования и разбавления растворов измерены в широком диапазоне концентраций вблизи 298.15 К [137–141]. Теплоёмкости также исследовались в ряде работ в широком интервале температур [23,24,142].

2.2.3 Системы на основе солей натрия

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{NaH}_2\text{PO}_4$. В этой системе наблюдаются четыре устойчивые кристаллические фазы: H_2O , $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NaH_2PO_4 . Из них только для безводной соли (NaH_2PO_4) имеются данные по $C_p(T)$, полученные методами адиабатической

калориметрии (АК) в диапазоне температур от 10 до 320 К [143] и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) от 298 до 520 К [144]. Результаты ДСК завышены по сравнению с АК.

Данные по растворимости солей в целом хорошо согласуются [8]. Криоскопические сведения ниже 271 К представлены только в работах [145] и [146], причём их результаты не согласуются. Учитывая, что данные [146] расходятся со всеми остальными работами по растворимости, результаты [145] представляются более надёжными.

Активность воды исследована достаточно подробно. При 298.15 К результаты различных авторов согласуются между собой в пределах погрешности [1,72,147–154]. Данные по осмотическим коэффициентам при повышенных температурах из работ [155] и [156] также находятся в хорошем согласии и охватывают диапазон температур до 523.15 К при давлении насыщенного пара.

Согласующиеся между собой сведения о рН растворов приведены в работах [85] и [157]. Окада с соавт. [158] также измеряли рН 0.05 М раствора NaH_2PO_4 при низких температурах и при частичном замерзании.

Калорические сведения весьма ограничены. Информация о теплоёмкости приведена в работе Мариньяка 1876 года [159], причём она отнесена к диапазону температур от 297 до 328 К. Энтальпии разбавления были исследованы в работе [139] при 303.15 К.

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{HPO}_4$. В этой системе образуются четыре устойчивые кристаллические фазы: H_2O , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и безводная соль Na_2HPO_4 . Для всех соединений опубликованы данные по теплоёмкости. Теплоёмкость кристаллогидратов измерена методом АК от 10 до 300 К [160]. Для безводной соли исследования проводились методом АК в диапазоне температур от 10 до 320 К [143] и методом ДСК от 298 до 460 К [144]. Результаты ДСК оказались занижены по сравнению с данными АК.

Имеющиеся в литературе данные по фазовым равновесиям в системе в целом находятся в согласии. Следует отметить, что в справочнике SDS [8] допущена опечатка: высокотемпературные данные для безводного Na_2HPO_4 отнесены к дигидрату, что противоречит тексту справочника и исходной публикации [161], из которой были заимствованы данные. Данные по криоскопии льда [118,162–166] находятся в хорошем согласии, однако линия кристаллизации льда на диаграмме очень короткая вследствие низкой растворимости додекагидрата. Система характеризуется резким увеличением растворимости с ростом температуры: от 0.8 моль/кг при 298.15 К до 5.7 моль/кг при 323.15 К и 7.2 моль/кг при 373.15 К [8]. Вследствие этого, экспериментальные данные при 298.15 К охватывают лишь

узкий диапазон концентраций, а свойства раствора, полученные при этой температуре, не могут быть адекватно экстраполированы на более высокие температуры. Линия кипения представлена в работах [167,168]. Следует отметить, что обозначение «фосфат натрия» (фр. phosphate de soude) в эбуллиоскопическом исследовании Леграна [168] вносит двусмысленность относительно конкретного исследуемого ортофосфата натрия. Но большинство ранних справочников (например, [169,170]) однозначно приписывают данные Леграна Na_2HPO_4 .

Данные по активностям воды при 298.15 К хорошо согласуются [1,147,149,151,171]. Результаты работы Шарге с соавт. [1] несколько отличаются от остальных, но с учётом высокой погрешностью измерений также могут быть отнесены к общему массиву. В работе [171] приведены сведения об осмотических коэффициентах пересыщенных растворов до 2.1 моль/кг. Данные об осмотических коэффициентах при повышенных температурах сообщались только в работах [172] и [156], однако они демонстрируют серьёзные расхождения. Также имеются измерения активности при 373.15 К, выполненные Тамманном [124], однако их точность сравнительно невысока.

Значения pH, приведённые в работе [158] и в отчёте Райта и ФонНиды [54], не согласуются с результатами [85] и [157]. Окада с соавт. [158] также проводили измерения pH 0.05 М раствора Na_2HPO_4 при низких температурах в условиях частичного замерзания.

Калорические данные по системе весьма ограничены. Теплоёмкость растворов измерялась Мариньяком [159] для двух концентраций. Энтальпии разбавления растворов при 303.15 К приведены в работе [139]. В литературе также встречаются значения теплоёмкости расплавленного $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, плохо согласующиеся между собой [173–176].

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_3\text{PO}_4$. В литературе отмечается значительная неопределённость в описании фазовых равновесий в этой системе. Принято считать, что образуются пять кристаллических фаз: H_2O , $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{NaOH}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Все они, за исключением $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выделены и структурно охарактеризованы [177–180].

Основным дискуссионным вопросом является природа додекагидрата фосфата натрия, который представляет собой фазу переменного состава с формулой $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{NaOH}$, где $0.00 \leq n \leq 0.25$ (для краткости обозначается как $\psi\text{-Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [181]). Согласно исследованиям Тиллманнса и Баура [177,178], кристаллическая решётка $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ содержит $\frac{1}{2}$ вакансий («позиций А») на 1 формульную единицу Na_3PO_4 . Позиции А окружены молекулами H_2O , которые способны в равной степени координировать как катионы Na^+ , так и анионы OH^- . Заполнение вакансий ионами

является чисто статистическим, и порядок в расположении ионов Na^+ и OH^- отсутствует. Следует отметить, что некоторые авторы (например, [182,183]) приводят устаревшее описание этой фазы как твёрдого раствора замещения с формулой $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12((\text{H}_2\text{O})_{12-n}(\text{NaOH})_n)$, основываясь на более ранних и менее надёжных данных [181]. Содержание NaOH в конкретных образцах определяется условиями синтеза и очистки и может варьироваться. Дополнительные сложности создаёт неверная идентификация твёрдых фаз в ряде публикаций [184–188], а в некоторых работах состав твёрдой фазы не приводился вовсе [182,189–193].

Из-за значительного разброса экспериментальных данных составители справочника SDS [8] не смогли предложить рекомендуемую диаграмму растворимости. В других справочных изданиях также встречаются аномалии, например, вогнутая линия октогидрата в диаграмме, приведённой в Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology [194].

Присутствие примеси NaOH обуславливает необходимость рассматривать систему $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_3\text{PO}_4$ как часть трёхкомпонентной системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH}$. Для последней исследованы фазовые равновесия при 273.15–373.15 К [181,182,192,195–199]. Данные большинства авторов удовлетворительно согласуются, за исключением работ [192,199], в которых наблюдаются расхождения в идентификации твёрдых фаз.

Сведения по активностям воды получены только для псевдо-двухкомпонентной системы в диапазоне температур 298.15–373.15 К [124,147,200,201]. Результаты различных авторов не противоречат друг другу, однако во всех случаях содержание NaOH в образцах неизвестно. Криоскопические данные представлены в работе [162]. Температура кипения насыщенного раствора Na_3PO_4 приводится в двух работах одного коллектива [187,188], но её значение аномально высокое.

Значения pH разбавленных растворов приведены в отчёте Райта и ФонНиды [54]. Степень гидролиза аниона PO_4^{3-} изучалась спектроскопическими методами в ряде работ (см. параграф 2.2.1).

Калорические данные по системе крайне ограничены. Энтальпии разбавления при 303.15 К представлены в работе [139], а теплоёмкость исследована только для разбавленных растворов [19,27].

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$. Фазовые равновесия в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ исследованы в работе [202] при 298.15 К и в диапазоне от 273.15 до 373.15 К [195,196]. Положение фазовых границ согласуется, однако есть расхождения в идентификации фаз. Данные Уэндрю и Кобе [195,196] считаются более надёжными ввиду большого числа измерений, лучшей методологии и указанию составов влажных осадков,

по которым они установили составы твёрдых фаз. Согласно Уэндроу и Кобе, в системе образуются две смешанные соли, устойчивые при разных температурах: $2\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (изотермы при 298.15 и 313.15 К) и $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (изотермы при 333.15 и 373.15 К).

Для растворов составов <1 моль/кг есть информация о концентрациях изопиестических растворов [2] и о теплоёмкостях [19].

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{Na}_3\text{PO}_4$. Растворимость соединений в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ при 298.15 К измерялась рядом авторов [181,195–197,202]. Помимо этого, Менцель и фон Зар получили изотерму при 293.15 К [181], Уэндроу и Кобе изучили фазовые равновесия от 273.15 до 373.15 К [195,196]. В системе не образуются смешанные соли. Данные по активности в данной системе представлены только работой Скэтчарда и Брекенриджа [151].

2.2.4 Системы на основе солей калия

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{KH}_2\text{PO}_4$. В этой системе наблюдаются две устойчивые кристаллические фазы: H_2O и KH_2PO_4 . Теплоёмкость KH_2PO_4 измерялась в ряде работ, однако значительная часть данных относится к низкотемпературному региону вблизи 123 К, где у KH_2PO_4 наблюдается твердофазный переход [203–205]. В широком диапазоне температур теплоёмкость измерена методами АК (от 15 до 300 К [206]) и ДСК (от 296 до 443 К [207]), данные согласуются. В некоторых ранних работах предполагалось существование фазового перехода около 385 К, однако надёжные измерения его не подтвердили. По-видимому, наблюдавшиеся артефакты были связаны с испарением адсорбированной воды [208].

Сведения о растворимости KH_2PO_4 , приведённые в различных источниках, в целом находятся в хорошем согласии [8]. В то же время данные по линии кристаллизации льда оказываются противоречивыми. Среди публикаций можно выделить две группы работ: в первой из них [118,162,163] температуры кристаллизации систематически занижены по сравнению с данными второй группы [145,209–212] на 0.3–0.5 К.

Активность воды подробно исследована. При 298.15 К данные из разных источников согласуются между собой в пределах экспериментальной погрешности [1,147,150–152,155,213–215]. Данные по осмотическим коэффициентам при повышенных температурах также находятся в хорошем согласии и совместно охватывают диапазон температур от 298.15 до 523.15 К при давлении насыщенного пара [124,155,156,216].

Значения рН растворов при 298.15 К приведены в работах [85] и [157]. Окада с соавт. [158] измеряли рН 0.05 М раствора KH_2PO_4 при низких температурах.

В литературе имеются данные об энтальпиях раствора при 296.15 К [217] и 298.15 К [218]. Теплоёмкость растворов KH_2PO_4 исследована при 298.15 К [219] и повышенных температурах [220].

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{HPO}_4$. В этой системе образуются четыре устойчивые кристаллические фазы: H_2O , $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и K_2HPO_4 . Теплоёмкость исследована только для безводной соли: в работе Лаффа и Рида [221] приведены значения C_p в интервале от 9 до 316 К. Также в ряде справочников [222–224] рекомендованы значения C_p для температур выше 298.15 К, однако они основаны на расчётах по приближённой эмпирической схеме [225] и не согласуются с экспериментальными данными Лаффа и Рида [221].

Наиболее детальные исследования фазовых равновесий приведены в работах [9,226–228]. Помимо этого, встречаются отдельные значения растворимости кристаллогидратов [214,229–234], которые в целом согласуются между собой. Среди ортофосфатов щелочных металлов соединение K_2HPO_4 имеет максимальную растворимость при повышенных температурах. Единственные найденные данные по линии кипения принадлежат Ушаровой с соавт. [235], но они немногочисленные и приведены без описания методики, что затрудняет оценку их достоверности.

Активность воды в растворах K_2HPO_4 исследовалась в работах [1,147,151,213,214,236], включая область пересыщенных растворов [236]. Большинство источников согласуются, однако данные [1,214] демонстрируют систематические отклонения. При повышенных температурах данные имеются в работах Холмса с соавт. [156] (383.15–523.15 К) и Абуфариса Эль-Алауи с соавт. [172] (313.15–353.15 К), однако между ними наблюдаются значительные противоречия.

Значения рН растворов исследованы при 298.15 К [85,157,158,237] и при пониженных температурах [158].

Калорические свойства раствора (C_p , H) при 298.15 К исследованы в работе [219].

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_3\text{PO}_4$. В этой системе образуются четыре устойчивые кристаллические фазы: H_2O , $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Фазовая диаграмма ниже 333.15 К представлена в работе [227]. Система при высоких температурах (до 575.15 К) и давлениях исследовалась Мазгуни с соавт. [238], но данная работа нередко упускалась в

расчётных работах. В литературе также представлены растворимости при отдельных температурах [214,229,230,239,240], большая часть данных согласуется. Температуры кипения экспериментально измерены только в работе Безделя с соавт. [241].

Литературные сведения об активности воды противоречивы. Данные при 298.15 К в работах [214] и [147] не согласуются друг с другом. Результаты измерений работа Скэтчарда и Брекенриджа [151] ограничены весьма низкими концентрациями.

Данные при повышенных температурах представлены в работах Мазгуни с соавт. [238] и Абуфариса Эль-Алауи и Эль-Гендуси [242], и они также противоречат друг другу.

В литературе опубликованы значения pH растворов K_3PO_4 при 298.15 К [85,243]. Степень гидролиза аниона PO_4^{3-} изучалась спектроскопическими методами (см. параграф 2.2.1).

Калорические свойства раствора (C_p , H) при 298.15 К исследованы Лаффом и Ридом [219]. Помимо этого, в работе [241] измерена теплоёмкость растворов при 330.15 К, а Аллред [239] определил значение теплоёмкости расплава $K_3PO_4 \cdot 3H_2O$ при температуре плавления (320 К).

Система $H_2O - KH_2PO_4 - K_2HPO_4$. Описание трёхкомпонентной системы на основе моно- и дигидрофосфатов калия существенно осложнено тем, что с одной стороны, их растворы склонны к пересыщению и образованию метастабильных осадков [234,244], а с другой – данные соли образуют целый ряд смешанных солей [245,246]. В связи с этим, сложно сделать окончательный вывод о том, какие именно соли являются равновесными и каковы положения фазовых границ.

Исследованию системы при 298.15 К посвящены публикации [202,230,232,240,244,247–249]. За исключением работ [240] и [230], данные о растворимости хорошо согласуются. В ряде работ сообщается о существовании узкого поля смешанной соли, однако её состав остаётся предметом дискуссии (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Предполагаемый состав смешанной соли в системе $H_2O - KH_2PO_4 - K_2HPO_4$ при 298.15 К.

Состав	Источник
$KH_2PO_4 \cdot K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$, $KH_2PO_4 \cdot 2K_2HPO_4 \cdot H_2O$ (метастаб.)	[244]
$KH_2PO_4 \cdot 2K_2HPO_4 \cdot H_2O$	[232]
$KH_2PO_4 \cdot 2K_2HPO_4 \cdot H_2O$	[230]
$KH_2PO_4 \cdot 2K_2HPO_4$	[249]

Эта система также исследовалась при 273.15 К [240,250,251], 323.15 К [234] и 348.15 К [229]. Предполагается, что при 323.15 К наблюдаются равновесия с двумя смешанными солями – $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – однако неизвестно, какая из них является равновесной. Бургиба и Жуини [230] указывают, что при 348.15 К в равновесии находится $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, однако они не проводили анализ фаз, достоверность данных вызывает сомнение.

Исследованию активности воды в данной системе посвящено несколько работ [2,213,215,248]. Данные разных авторов хорошо согласуются между собой, кроме работы [215]. Отдельно стоит отметить работы [237,248] по измерению рН и давления паров над насыщенными растворами.

Калорические свойства растворов при 298.15 К изучены Лаффом и Ридом [219].

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{K}_3\text{PO}_4$. Тройная система изучена в работах [108,232,234,240,244,247,250,251], охватывающих в совокупности температурный диапазон от 273.15 до 348.15 К. При 298.15 К наблюдается хорошее согласие между большинством исследований, за исключением эвтонической точки, указанной Бургибой и Жуини [230], и данных Йенеке [240]. В системе не образуются смешанные соли.

Бездель с соавт. [241] провели измерения температуры кипения для серии растворов, содержащих различные количества K_3PO_4 и 0.5 моль K_2HPO_4 на килограмм раствора. Данные об активности воды сообщаются только в работе [151] при 298.15 К. Калорические свойства растворов при 298.15 К изучены Лаффом и Ридом [219].

2.2.5 Системы смешанного типа

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$. Эта система является самой исследованной из рассматриваемых смешанных систем с ортофосфатами. Фазовые равновесия исследовались в работах [252–256], совместно покрывающих диапазон от 263.15 до 348.15 К. Ряд работ [254–256] характеризуются большой погрешностью измерения. С поправкой на высокие погрешности, различные источники согласуются между собой, кроме работы [254], в которой допущена систематическая ошибка при определении концентрации ионов Na^+ , из-за которой на диаграмме наблюдается смещение полей. В работе Гирича с соавт. также представлена неинвариантная точка кипения раствора, насыщенного по обоим солям [257]. Смешанные соли не образуются в данной системе.

Активность воды при 298.15 К исследовались в достаточно разбавленных растворах в работах [2,148], а в более широком диапазоне концентраций – в работе [258]. Калорические свойства растворов этой системы не исследованы.

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4$. Фазовые равновесия исследовались в ряде работ в диапазоне от 263.15 до 313.15 К. Система была экспериментально изучена Равичем и Поповой при 273.15 и 298.15 К [259], Цзя с соавт. – при 298.15 К [260] и Лазраком с соавт. – при 313.15 К [261]. При температурах ниже 273.15 К система исследовалась Кунью с соавт. [262], однако, к сожалению, найти текст данной публикации не удалось.

Данные двух работ при 298.15 К находятся в согласии. Следует отметить, что при приготовлении насыщенных растворов Лазрак с соавт. [261], судя по всему, не достигли равновесных составов для поля калиевой соли. Согласно их собственному описанию, осадок в этой области практически не образовался, что ожидаемо, учитывая склонность ортофосфатов калия к образованию пересыщенных растворов [244]. Это могло негативно повлиять на точность работы.

Все авторы сходятся в том, что в системе образуется смешанная соль состава $\text{NaKHPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Лазрак с соавт. выделили данное соединение и установили его температуру плавления (312.9 К).

Сведения об активности воды представлены двумя изопиестическими исследованиями при низких концентрациях [2,263]. Калорические свойства системы не исследованы.

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{K}_3\text{PO}_4$. Единственной работой, посвящённой термодинамическим свойствам данной системы, является публикация [264], посвящённая твердожидкостным равновесиям при 293.15 К. Согласно их результатам, в системе существуют два поля кристаллизации, соответствующие фазе додекагидрата фосфата натрия ($\psi\text{-Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) и твёрдым растворам на основе структуры гептагидрата фосфата калия ($\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Структура данных твёрдых растворов не исследовалась, однако установлено, что их оптические свойства близки к свойствам $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

2.3 Термодинамические модели

Энергия Гиббса многофазной многокомпонентной системы равна сумме энергий Гиббса отдельных фаз, которые принято рассчитывать относительно выбранного уровня отсчёта. В этом случае энергию Гиббса образования сложной системы ($\Delta_f G$) выражается по уравнению:

$$\Delta_f G(p, T, x_i) = \sum_k x_{(k)} \Delta_f G_{(k)}(p, T, x_{i(k)}) \quad (9)$$

где x_i – общая мольная доля i -го компонента в системе в целом, $x_{(k)}$ – мольная доля k -ой фазы в системе, $\Delta_f G_{(k)}$ – мольная энергия Гиббса образования k -ой фазы, p – давление, T – температура, $x_{i(k)}$ – мольная моля i -го компонента в k -ой фазе.

При известной функциональной зависимости $\Delta_f G(p, T, x_i)$ могут быть вычислены все термодинамические свойства системы, а также фазовые равновесия, поэтому задача построения комплексной модели сводится к моделированию отдельных фаз. Кроме того, при расчёте фазовых равновесий с участием жидкой фазы в ряде случаев бывает более удобно использовать не энергии Гиббса образования, а соответствующие параметры стабильности фаз ($\Delta_{fus} G_{(k)}^\circ$ или $\Delta_{vap} G_{(k)}^\circ$).

В силу сказанного, данный параграф посвящён основным типам моделей отдельных фаз, встречающихся в исследуемых водно-солевых системах, и способам описания параметров стабильности.

2.3.1 Модели стехиометрических кристаллических фаз

Энергия Гиббса точечной фазы зависит только от давления и температуры, но в большинстве случаев рассматривают только температурные зависимости, которые получают при известных значениях стандартных термодинамических функций с помощью уравнений:

$$\Delta_f G^{\circ(\text{true})}(T) = \Delta_f G_{298.15 \text{ K}}^\circ - \Delta_f S_{298.15 \text{ K}}^\circ (T - T_r) + \int_{298.15 \text{ K}}^T \Delta_f C_p^\circ(T) dT - T \int_{298.15 \text{ K}}^T \frac{\Delta_f C_p^\circ(T)}{T} dT \quad (10)$$

$$\Delta_f G^\circ(T) = \Delta_f G_{298.15 \text{ K}}^\circ - S_{298.15 \text{ K}}^\circ (T - T_r) + \int_{298.15 \text{ K}}^T C_p^\circ(T) dT - T \int_{298.15 \text{ K}}^T \frac{C_p^\circ(T)}{T} dT \quad (11)$$

$$\Delta_f G^\circ(T) = \Delta_f H_{298.15 \text{ K}}^\circ - T S_{298.15 \text{ K}}^\circ + \int_{298.15 \text{ K}}^T C_p^\circ(T) dT - T \int_{298.15 \text{ K}}^T \frac{C_p^\circ(T)}{T} dT \quad (12)$$

где $\Delta_f G^{\circ(\text{true})}$ – энергия Гиббса образования фазы, $\Delta_f G^\circ(T)$ – вспомогательная энергия Гиббса фазы, используемая в промежуточных расчётах, $\Delta_f G_{298.15 \text{ K}}^\circ$ – стандартная энергия Гиббса образования при 298.15 K, $S_{298.15 \text{ K}}^\circ$, $\Delta_f S_{298.15 \text{ K}}^\circ$ – стандартная энтропия вещества

или стандартная энтропия его образования при 298.15 К, C_p° , $\Delta_f C_p^\circ$ – теплоёмкость вещества или её изменение в реакции образования соединения.

Таким образом, для расчёта энергии Гиббса образования необходимы значения стандартных термодинамических функций при 298.15 К и сведения о теплоёмкости. Значения стандартных термодинамических функций при 298.15 К для исследуемых систем собраны в справочниках термодинамических величин [12–14,16,101,265] и в обзорных публикациях (например, [17,266]).

В случае, если расчёты ведутся в узком температурном диапазоне вблизи 298.15 К, вкладом теплоёмкости в уравнения (10)–(12) можно пренебречь. Однако при моделировании в широком диапазоне температур или при температурах, далёких от 298.15 К, становится необходимым учитывать температурную зависимость теплоёмкости. Зависимость теплоёмкости твёрдых тел от температуры описывают полиномами, полуэмпирическими моделями или их комбинациями.

Одной из наиболее используемых полиномиальных моделей является уравнение Майера–Келли [267].

$$C_p^{\circ(\text{МК})} = A + BT + CT^{-2} \quad (13)$$

На практике также широко применяются расширения полинома Майера–Келли, такие как уравнение базы данных SGTE [268] и уравнение Шомейта, используемое в справочнике NIST-JANAF [101].

$$C_p^{\circ(\text{SGTE})} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (14)$$

$$C_p^{\circ(\text{Shomate})} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^{-2} \quad (15)$$

где A, B, C, D, E – эмпирические параметры.

Полиномиальные модели обладают ограниченными экстраполяционными возможностями, поэтому для описания теплоёмкости твёрдых тел применяются полуэмпирические модели, основанные на классических теориях Эйнштейна и Дебая [269–271]. Например, в модели Воронина–Куценка [269,270] изобарная теплоёмкость кристалла описывается как линейная комбинация функций Планка–Эйнштейна (ЛКПЭ).

2.3.2 Модели индивидуальных растворителей

Для описания термодинамических свойств индивидуальных жидкостей, так же, как и для твёрдых фаз, могут применяться различные модификации полиномиальных моделей теплоёмкости. Более физически обоснованными являются pVT -уравнения состо-

яния, обеспечивающие единое описание жидкого, газообразного и сверхкритического состояний. Эти уравнения обычно успешно описывают парожидкостные равновесия, а также зависимости плотности от температуры и давления. Вместе с тем, как правило, они демонстрируют относительно низкую точность при описании калорических свойств, включая изобарную теплоёмкость.

Уравнения состояния воды. В контексте моделирования водно-солевых систем интерес представляют уравнения состояния воды (H_2O). Это обусловлено не только необходимостью точного расчёта вклада воды в энергию Гиббса раствора, но и тем, что такие свойства воды, как плотность (d) и диэлектрическая проницаемость (ϵ), входят в выражение для коэффициента Дебая–Хюккеля A_ϕ . Кроме того, диэлектрическая проницаемость играет важную роль и в моделях стандартных свойств ионов.

Учитывая исключительную значимость воды в промышленности и природных процессах, для неё разработаны специальные высокоточные эмпирические уравнения состояния, основанные на корреляции большого массива экспериментальных данных. К наиболее широко применяемым для научных расчётов относятся уравнение состояния Хилла [272], а также уравнения IAPWS-95 [273] и IAPWS-97F [274,275], рекомендованные Международной Ассоциацией по Свойствам Воды и Водяного Пары (IAPWS).

Уравнения Хилла [272] и IAPWS-95 [273] разработаны в качестве высокоточных эмпирических уравнений состояния, предназначенных для научных расчётов. Они представлены в форме калорических уравнений состояния, выражающих энергию Гельмгольца через плотность и температуру $F(d, T)$. Эти уравнения охватывают широкий диапазон условий: от температуры замерзания воды до 1273 К и от 0 до 1000 МПа, позволяя описывать свойства воды в жидком, газообразном и сверхкритическом состояниях.

Уравнение состояния IAPWS-95 считается эталонным и более надёжным. Оно сопровождается рядом дополнительных уравнений, рекомендованных IAPWS для расчёта таких свойств воды, как давление пара [273], диэлектрическая проницаемость [276], константа самодиссоциации воды (K_w) [277,278], коэффициент преломления [279] и другие. Кроме того, к IAPWS-95 прилагаются уравнения, описывающие фазовые границы между жидкой водой и льдом I_h, а также между жидкой водой и льдом III. Всё это делает систему уравнений IAPWS универсальным инструментом для расчёта всех значимых термодинамических свойств воды. Уравнение IAPWS-97F [274,275] представляет собой упрощённую версию IAPWS-95, разработанную для инженерных и промышленных применений. В отличие от уравнений Хилла и IAPWS-95, оно записано в виде зависимости энергии Гиббса от давления и температуры $G(p, T)$, что упрощает его реализацию и позволяет ускорить

вычисления. При этом IAPWS-97F охватывает другой рабочий диапазон: от 273 до 2273 К при давлениях до 10 МПа и от 273 до 1073 К при давлениях до 100 МПа.

Диэлектрическая проницаемость воды. Одним из важнейших параметров в термодинамике растворов электролитов является коэффициент Дебая–Хюккеля. В оригинальной работе [280] энергия электростатических взаимодействий ионов в растворе рассчитывается на основе объёмной концентрации, однако для практических расчётов часто удобнее использовать выражения в шкалах моляльности или мольных долей. В обозначениях Питцера коэффициент Дебая–Хюккеля в шкале моляльностей долей обозначается как A_ϕ . Его значение определяется следующим уравнением [281]:

$$A_\phi = \frac{1}{3}(2\pi N_A d)^{1/2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \right)^{3/2} \quad (16)$$

где N_A – число Авогадро, d – плотность чистой воды (кг/м³), e – элементарный заряд, ϵ – диэлектрическая проницаемость чистой воды, ϵ_0 – электрическая постоянная, k – константа Больцмана.

Как видно из уравнения (16), выражение для A_ϕ включает в себя такие свойства растворителя, как плотность (d) и диэлектрическая проницаемость (ϵ). Последняя также входит в выражения для энергии Гиббса сольватации и используется в различных моделях стандартных свойств. Исходя из этого, высокоточное описание диэлектрической проницаемости имеет критическое значение для корректного моделирования свойств растворов электролитов.

Исторически для описания статической диэлектрической проницаемости воды в широком интервале температур и давлений было предложено множество эмпирических корреляций [282–284]. В настоящее время распространение получили модель, разработанная Арчером и Ваном [285], а также модель, рекомендованная IAPWS [276].

Модель Арчера–Вана [285] опирается на уравнение состояния Хилла [272] и применима в диапазоне температур до 823.15 К и при давлениях до примерно 500 МПа. Для переохлаждённой воды её можно использовать при атмосферном давлении до температур около 238.15 К. Модель IAPWS [276] охватывает сопоставимый температурный диапазон, но обладает существенно более широким интервалом по давлениям – до 1000 МПа. Обе модели широко используются для расчёта коэффициента Дебая–Хюккеля A_ϕ и его производных при различных температурах и давлениях. Вместе с тем, в практических расчётах нередко применяют температурные зависимости, аппроксимирующие значения A_ϕ , полу-

ченные на основе этих универсальных моделей. Так, в работе [286] была предложена эмпирическая зависимость для расчёта A_ϕ и его производных, аппроксимирующая значения IAPWS, с рабочим диапазоном от 273.15 до 523.15 К и до 100 МПа.

Вода при низких температурах. В контексте моделирования растворов электролитов особый интерес представляют свойства воды в переохлаждённом состоянии. Это обусловлено тем, что эвтектические температуры растворов высоко растворимых электролитов (например, CaCl_2 [287], H_3PO_4 [89,90]) могут лежать ниже температуры гомогенной нуклеации льда, равной ~235 К [288]. В таких растворах вода может сохранять жидкое состояние при температурах, при которых чистая вода не может существовать даже в переохлаждённой форме.

Однако описание и предсказание свойств в данной области температур представляет большую сложность, поскольку в ней особенно ярко выражены низкотемпературные аномалии воды [289].

Согласно современным представлениям, наилучшие результаты в описании свойств воды в условиях переохлаждения демонстрирует гипотеза фазового перехода жидкость–жидкость, впервые предложенная Пулом с соавт. [290] и позднее получившая значительную экспериментальную и теоретическую поддержку [289].

Согласно этой гипотезе, если бы вода не замерзала, то при температурах ниже ~228 К она могла бы разделяться на две разные жидкости: низкоплотную (LDL, *low-density liquid*) и высокоплотную (HDL, *high-density liquid*), называемые по аналогии с двумя формами аморфного льда (LDA и HDA, соответственно). Предполагается, что температура ~228 К соответствует критической температуре, ближе к которой свойства воды устремляются к экстремумам.

Непосредственно подтвердить существование HDL и LDL невозможно, поскольку область их устойчивости находится ниже температуры гомогенной нуклеации льда. Тем не менее, их существование косвенно подтверждается данными молекулярной динамики [291], экспериментами с водой в нанопорах [292,293], исследованием аморфных льдов [289], а также результатами термодинамического моделирования [294]. В частности, рекомендованное IAPWS уравнение состояния для переохлаждённой воды, разработанное Холтеном с соавт. [295], включает двухжидкостную модель.

Наличие низкотемпературных аномалий в свойствах воды существенно затрудняет экстраполяцию её параметров при переходе к областям низких температур, особенно

ниже примерно 228 К. Однако такие оценки необходимы для термодинамических расчётов. В первую очередь интересна оценка коэффициента Дебая-Хюккеля A_ϕ .

В научной литературе представлены различные подходы [286] к экстраполяции коэффициента Дебая-Хюккеля A_ϕ к низким температурам. Наиболее простым из них является прямое продолжение температурных зависимостей, полученных при более высоких температурах, за пределы экспериментально доступного интервала (например, [287]). Вместе с тем, существуют и более продвинутые методы, среди которых можно отметить подход, предложенный Клеггом и Бримблкомбом [296]. Согласно данному методу, вводится предположение о том, что ниже некоторой температуры отсечки T_{cut} (например, $T_{cut} = 273.15$ К) коэффициент Дебая-Хюккеля A_C , определяющий вклад электростатических взаимодействий в теплоёмкость раствора, линейно зависит от температуры.

$$A_C = 8T \left(\frac{\partial A_\phi}{\partial T} \right)_p + 4T^2 \left(\frac{\partial^2 A_\phi}{\partial T^2} \right)_p \quad (17)$$

На основе этого допущения, а также значений функции A_ϕ и её производных, рассчитанных при температуре отсечки, температурная зависимость $A_\phi(T)$ в низкотемпературной области восстанавливается путём интегрирования. В математическом отношении такая процедура эквивалентна разложению функции $A_\phi(T)$ в ряд Тейлора при $T = T_{cut}$ с использованием первых четырёх членов (вплоть до слагаемого, содержащего $(T - T_{cut})^3$) [296].

Аналогичный подход был применён Восковым и Коваленко [286] при построении модели $A_\phi(p, T)$, в рамках которой была предложена экстраполяция температурной зависимости до значений вплоть до 173.15 К.

2.3.3 Модели твёрдых растворов

Твёрдые растворы замещения. Ионные растворы замещения – это твёрдые растворы, в которых ионы одного типа в кристаллической решётке частично или полностью замещаются ионами другого типа с тем же зарядом. Такие растворы образуются, если замещающие ионы имеют схожие размеры, заряд и кристаллохимические свойства. Образование раствора замещения сопровождается небольшим искажением решётки, но при сильных различиях между ионами может приводить к фазовому расслоению [297,298]. Большинство ионных твёрдых растворов относится к данному типу растворов. Притом, замещение может проходить по ионам любого заряда, как в безводных, так и в гидратированных солях.

Основой термодинамического описания ионных растворов замещения является модель подрешёток Тёмкина [298–300]. Согласно ней, смешение ионов в твёрдом происходит по отдельным подрешёткам катионов и анионов. Считая распределение случайным, можно получить выражение для энтропии смешения идеального раствора замещения. В общем случае она выражается уравнением (18):

$$\Delta_{mix}S^{id} = -R \sum_k \nu_{(k)} \sum_i X_{i,k} \ln X_{i,k} \quad (18)$$

где $\nu_{(k)}$ – число узлов k -ой подрешётки на формульную единицу (стехиометрический коэффициент k -ой позиции формулы), $X_{i,k}$ – мольная доля i -го иона среди всех ионов в k -ой подрешётке.

Активность компонента в идеальном растворе замещения выражается через концентрации составляющих его ионов в соответствующих подрешётках по уравнению (19).

$$a_i = \prod_{j,k} X_{j,k}^{\nu_{(k)}} \quad (19)$$

где a_i – активность i -го компонента, j – индекс ионов, составляющих i -ый компонент.

Для твёрдых растворов замещения предложены различные модели [297,299], однако наиболее широко используется разложение в ряд Редлиха–Кистера [301]:

$$G^{ex} = \sum_k \sum_{i>j} X_{i,k} X_{j,k} \sum_{n=0}^{N_n} L_{ij}^{(n)} (X_{i,k} - X_{j,k})^n \quad (20)$$

где $L_{ij}^{(n)}$ – эмпирический параметр взаимодействия i -го и j -го ионов, N_n – максимальная степень полинома Редлиха–Кистера. В случае сложных взаимных систем могут также вводиться дополнительные параметры для тройных и четверных взаимодействий, включая взаимодействия между различными подрешётками [299].

Твёрдые растворы внедрения. Ионные растворы внедрения образуются, когда в структуре ионного соединения существуют свободные позиции – вакансии, возникающие в силу стехиометрии или дефектности решётки. Внедрение ионов в эти позиции возможно лишь при соблюдении условия электронейтральности. Механизмы компенсации заряда при этом могут быть различны и зависят от природы как матрицы, так и внедряемого компонента. Одним из таких механизмов является изменение степени окисления ионов матрицы. Другим механизмом является внедрение, сопровождаемое замещением ионов матрицы. Так, в растворах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, построенных на основе SrF_2 , внедрение дополнительного аниона F^- уравнивается замещением катиона Sr^{2+} на катион La^{3+} с

более высоким зарядом [297]. Возможны и противоположные примеры, в которых происходит замещение с уменьшением заряда и числа ионов. Это реализуется, например, в фазе $\text{Na}_{3-x}\text{P}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4$ (на основе Na_3PO_4) [302].

Как и в случае ионных растворов замещения, термодинамического описания нестехиометрических фаз и растворов внедрения с замещением наиболее широко используется модель подрешёток. При этом свободные вакансии рассматриваются как виртуальные составляющие раствора и включаются в расчёт подрешёточных концентраций $X_{i,k}$. За исключением этого дополнения, уравнения (19) и (20) сохраняют свой вид.

Сравнительно редким классом являются ионные растворы внедрения, в которых компенсационные механизмы отсутствуют. Такие растворы условно можно назвать структурными растворами внедрения. Подобный тип растворения гораздо более характерен для не-ионных кристаллов. Для ионных соединений примеры структурных растворов внедрения крайне немногочисленны. Из обзора литературы удалось выделить лишь один изоструктурный ряд подобных систем [177,178]. Тем не менее, они представляют интерес в контексте настоящего исследования, поскольку к ним относятся растворы на основе структуры додекагидрата фосфата натрия $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Его аналогами являются кристаллы $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Исследования кристаллической структуры, проведённые Тиллманнсом и Бауrom [177,178], показали способность кристаллов $\text{Na}_3\text{XO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворять в себе NaOH (см. параграф 2.2.3). Более ранние данные Белла [303] также позволяют предположить возможность встраивания других пар ионов, таких как NaCl , в структуру $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Однако это требует дополнительных подтверждений, поскольку фосфат натрия также способен к образованию смешанных соединений постоянного состава, например, $2\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NaF} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, которые без структурного анализа могут быть приняты за твёрдые растворы [304].

Термодинамика структурных растворов внедрения принципиально отличается от термодинамики других типов твёрдых растворов. В частности, энергия Гиббса таких систем не может быть сведена к описанию на основе модели подрешёток [298]. В литературе подробно описан случай, когда в кристаллическую матрицу растворителя внедряются нейтральные частицы растворённого вещества [298]. Для такой системы энтропия идеального раствора описывается уравнением (21).

$$\Delta_{mix}S^{id} = -R \left(n_1 \ln \frac{\theta}{1-\theta} + n_2 \ln(1-\theta) \right) \quad (21)$$

где θ – степень заполнения вакансий, β – число вакансий на одну формульную единицу кристалла растворителя. При этом выражения для химических потенциалов и активностей компонентов – растворителя (1) и растворённого вещества (2) – оказываются различными.

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + \beta RT \ln(1 - \theta) \quad (22)$$

$$a_1 = (1 - \theta)^\beta \quad (23)$$

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (24)$$

$$a_2 = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (25)$$

где μ_i° – стандартный химический потенциал i -го компонента ($i = 1$ для растворителя, $i = 2$ для растворённого вещества).

Для описания реальных структурных растворов внедрения успешно применяется квазихимическая модель, позволяющая учитывать локальное окружение растворённого вещества [305,306]. Кроме того, Чжаоян с соавт. [307] предложили модель регулярного раствора внедрения и успешно апробировали её на примере раствора углерода С в аустените γ -Fe. Для данной модели избыточная энергия Гиббса выражается уравнением (26).

$$G^{ex} = \Omega \theta \left(1 - \frac{\beta}{2} \theta \right) \quad (26)$$

где Ω – эмпирический параметр.

В ходе обзора литературы не было обнаружено работ, посвящённых термодинамическому моделированию структурных растворов внедрения, образованных ионными кристаллами типа $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{NaOH}$.

2.3.4 Модели водных растворов электролитов

Энергии Гиббса раствора электролита. Энергия Гиббса раствора может быть выражена в виде суммы формальных химических потенциалов (μ_i) его составляющих (молекул, ионов, ассоциатов), умноженных на их количества (n_i):

$$G_{m(\text{liq})} = \sum_i^{\text{сост.}} n_i \mu_i \quad (27)$$

Представив химический потенциал через стандартный химический потенциал (μ_i°), коэффициент активности i -го составляющего раствора в асимметричной системе отсчёта в шкале мольных долей (f_i) и концентрацию (x_i), можно выразить энергию Гиббса раствора в виде трёх основных вкладов – уровня отсчёта (G^{ss}), энергии Гиббса идеального смешения ($\Delta_{mix} G^{id}$) и избыточной энергии Гиббса (G^{ex}).

$$G_{(\text{liq})} = \underbrace{n_1\mu_1^\circ + \sum_{i \neq 1} n_i\mu_i^\infty}_{G^{ss}} + \underbrace{RT \sum_i n_i \ln x_i}_{\Delta_{\text{mix}} G^{id}} + \underbrace{RT \sum_i n_i \ln f_i}_{G^{ex}} \quad (28)$$

Для практических расчётов как правило переходят к мольной энергии образования раствора. Среди её составляющих (уравнение (28)) только энергия Гиббса идеального смешения описывается простым аналитическим выражением:

$$\Delta_f G_{(\text{liq})} = x_1 \Delta_f G_1^\circ + \sum_{i \neq 1} x_i \Delta_f G_i^\infty + \Delta_{\text{mix}} G_m^{id} + G_m^{ex} \quad (29)$$

Вычисление стандартных энергий Гиббса чистого растворителя ($\Delta_f G_1^\circ$) и растворённых частиц ($\Delta_f G_i^\infty$), а также избыточной энергии Гиббса раствора (G^{ex}) требует применения специализированных моделей, учитывающих особенности рассматриваемых веществ и взаимодействий в системе. Далее представлено обсуждение влияния электролитов на свойства воды и обзор моделей стандартных и избыточных свойств растворов электролитов.

Влияние ионов на свойства воды. Как отмечалось выше, одной из определяющих особенностей воды при умеренных и низких температурах являются её низкотемпературные структурные аномалии.

Эти особенности необходимо учитывать при рассмотрении свойств водных растворов электролитов, поскольку они играют ключевую роль в объяснении ряда наблюдаемых эффектов. Кроме того, структурные аномалии воды учитываются в некоторых моделях расчёта стандартных свойств ионов, а также при описании фазовых равновесий.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что введение электролитов приводит к подавлению аномальных свойств воды (Рис. 1) [308–311].

Качественно этот эффект можно объяснить через явление электрострикции: будучи заряженными частицами, ионы индуцируют локальное сжатие объёма воды [312,313], выступающей как диэлектрик. В результате этого локальная плотность воды возрастает, что стабилизирует высокоплотную структуру воды (HDL) и приводит к сглаживанию или полному исчезновению её аномалий. По этой причине введение ионов в воду подобно приложению значительного внешнего давления [311,314,315].

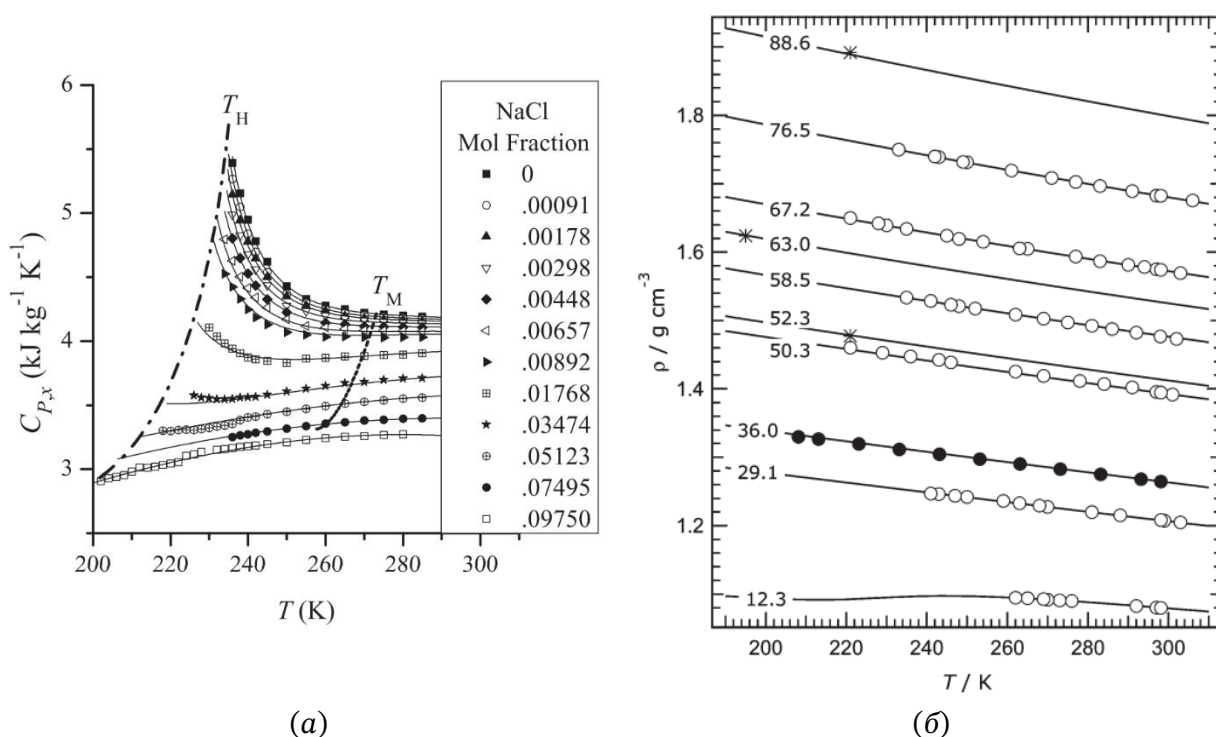


Рисунок 1. Влияние концентрации на температурную зависимость (а) теплоёмкости раствора NaCl [308] и (б) плотности раствора H_2SO_4 [316]. На Рисунке (а) нанесены изоконцентрационные линии, подписаны мольные доли NaCl. На Рисунке (б) нанесены изоконцентрационные линии, подписаны весовые доли H_2SO_4 (масс. %). T_M – температура плавления, T_H – температура гомогенной нуклеации льда.

При высоких концентрациях ионов все молекулы воды оказываются вовлечёнными в область повышенной плотности, и поведение раствора в целом приближается к поведению «нормальной» жидкости, не демонстрирующей структурных аномалий [313]. Как демонстрирует теоретическая диаграмма на Рис. 2, при низких температурах вода в концентрированных растворах электролитов находится в состоянии высокоплотной жидкости (HDL).

Аналогичный эффект может наблюдаться не только в присутствии ионов, но и при растворении сильнополярных молекул и нейтральных цвиттер-ионов, способных вызывать электрострикцию благодаря большому дипольному моменту [317,318].

Следует также отметить, что добавление любой жидкости, не обладающей аномалиями, приводит к постепенному исчезновению аномальных свойств воды при увеличении концентрации растворённого вещества. В данном контексте, электролиты выделяются своей способностью подавлять аномалии уже при относительно малых концентрациях [317].

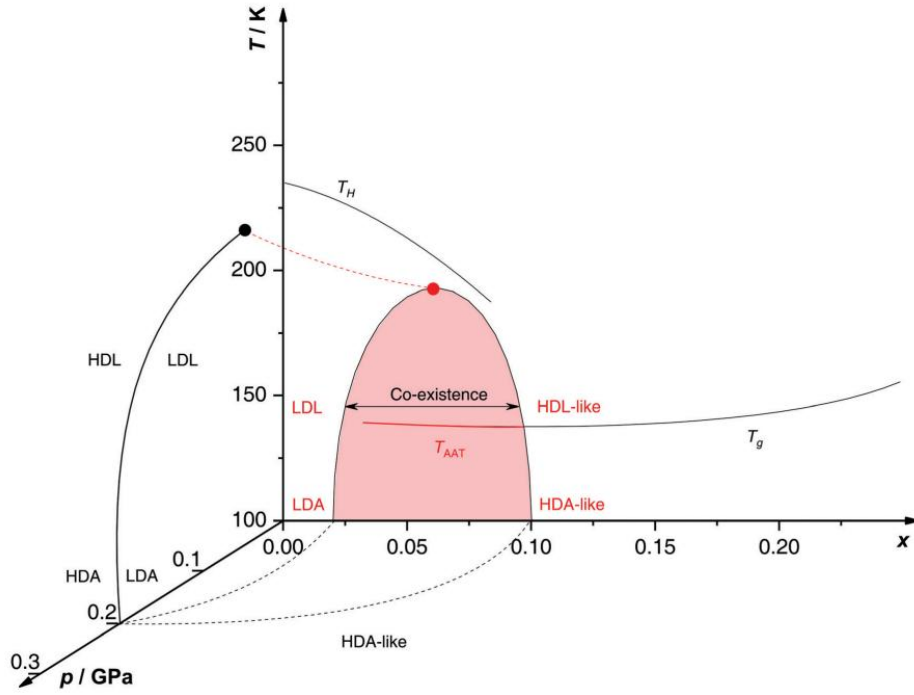


Рисунок 2. Теоретическая диаграмма состояния (p, T, x) системы $\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl}$ из работы [311]. x – мольная доля LiCl , T_H – температура гомогенной нуклеации льда, T_g – температура стеклования, T_{AAT} – температура перехода аморфный лёд–аморфный лёд, HDL – высокоплотная жидкость, LDL – низкоплотная жидкость, HDA – высокоплотный аморфный лёд, LDA – низкоплотный аморфный лёд, HDL-like – подобный высокоплотной жидкости раствор LiCl , HDA-like – подобное высокоплотному льду стеклообразное состояние раствора LiCl .

Несмотря на наличие качественного понимания механизмов подавления аномалий воды электролитами, воспроизвести этот эффект средствами молекулярной термодинамической модели пока не удалось. Это представляется вполне ожидаемым, поскольку современные полуэмпирические модели до сих пор неспособны адекватно воспроизводить даже сами аномалии чистой воды [319].

Описание стандартных свойств растворов электролитов. Стандартные термодинамические функции частиц при бесконечном разбавлении ($\Delta_f G_i^\infty$, $\Delta_f H_i^\infty$, S_i^∞ , $C_{p,i}^\infty$, V_i^∞) приводятся в справочниках в соответствии с международной конвенцией, согласно которой все функции для иона H^+ при бесконечном разбавлении принимаются равными нулю. В связи с этим, конвенциональные значения термодинамических функций смещены относительно гипотетических абсолютных значений на величину, равную произведению зарядового числа и соответствующего свойства H^+ .

$$\Xi^\infty(A^{z_A}) = \Xi^{\infty, \text{abs}}(A^{z_A}) - z_A \Xi^{\infty, \text{abs}}(\text{H}^+) \quad (30)$$

где Ξ – произвольная термодинамическая функция ($\Xi = \Delta_f G$, $\Delta_f H$, S , C_p , V и т. д.), A^{z_A} – произвольная заряженная частица в растворе с зарядовым числом z_A .

Как и в случае с чистыми веществами, определение температурной зависимости термодинамических функций образования частиц при бесконечном разбавлении требует знания температурной зависимости их стандартной изобарной теплоёмкости (C_p^∞) (уравнения (11)–(12)). Однако в случае бесконечно разбавленных растворов эта задача сопровождается рядом принципиальных трудностей. Стандартные теплоёмкости водных частиц невозможно измерить напрямую, их определяют экстраполяцией данных к нулевой концентрации, что сопряжено с высокой погрешностью. Кроме того, температурная зависимость C_p^∞ достаточно резкая, носит немонотонный характер и плохо описывается простыми полиномами. В связи с этим, возникает потребность в физически обоснованных полуэмпирических моделях с малым числом параметров. Такие модели обеспечивают устойчивость к экспериментальным погрешностям и позволяют надёжно экстраполировать свойства за пределы температурных областей, где доступны экспериментальные данные.

Для описания стандартных свойств ионов в растворах предложено множество различных моделей [320]. Однако в области прикладной вычислительной термодинамики доминирующее положение занимает уравнение состояния Хелгесона–Киркхама–Фловерса (НKF), являющееся фактическим стандартом в моделировании частиц при бесконечном разбавлении [321–324].

Уравнение состояния НKF основано на предположении, согласно которому стандартные свойства ионов (C_p^∞ , V^∞), могут быть выражены в виде сумм электростатического (Ξ_s^∞) и неэлектростатического (структурного) (Ξ_n^∞) вкладов:

$$\Xi_i^\infty = \Xi_{s,i}^\infty + \Xi_{n,i}^\infty \quad (31)$$

Электростатический вклад рассчитывается в рамках теории сольватации Борна [325]:

$$\Delta_{solv} G_i^{\infty, \text{abs}} = \omega_i^{\text{abs}} \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \quad (32)$$

$$\omega_i^{\text{abs}} = \frac{\eta z_i^2}{r_{e,i}}, \quad \eta = \frac{N_A e^2}{8\pi \varepsilon_0} \quad (33)$$

где N_A – постоянная Авогадро, e – элементарный заряд, ε_0 – электрическая постоянная, $r_{e,i}$ – радиус Борна i -го иона.

Для практических вычислений от абсолютной энергии Гиббса сольватации переходят к конвенциональной ($\Delta_{solv} G_{H^+}^\infty \equiv 0$):

$$\Delta_{solv} G_i^\infty = \Delta_{solv} G_i^{\infty, \text{abs}} - z_i \Delta_{solv} G_{H^+}^{\infty, \text{abs}} \quad (34)$$

$$\Delta_{solv} G_i^\infty = \omega_i \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \quad (35)$$

$$\omega_i = \omega_i^{\text{abs}} - z_i \omega_{\text{H}^+}^{\text{abs}} \quad (36)$$

$$C_{p,s,i}^{\infty} = -T \left(\frac{\partial^2 \Delta_{\text{solv}} G_i^{\infty}}{\partial T^2} \right)_p \quad (37)$$

$$V_{s,i}^{\infty} = \left(\frac{\partial \Delta_{\text{solv}} G_i^{\infty}}{\partial p} \right)_T \quad (38)$$

В общем случае также предполагается, что радиус Борна ($r_{e,i}$) связан с кристаллографическим радиусом по системе Шеннона–Превитта [326] ($r_{x,i}$) и зависит от давления и температуры [284]:

$$r_{e,i} = r_{x,i} + |z_i| (k_{z_i} + g_{(\text{HKF})}(p, T)) \quad (39)$$

где $r_{x,i}$ – (эффективный) кристаллографический Борна i -го иона, k_{z_i} – константа, определяемая зарядом иона ($k_{z_i} = 0.94 \text{ \AA}$ для катионов, $k_{z_i} = 0.00 \text{ \AA}$ для анионов), $g_{(\text{HKF})}(p, T)$ – эмпирическая функция [284].

Структурный вклад включает в себя собственные свойства ионов, а также полуэмпирическую функцию, предназначенную для учёта подавления аномальных свойств воды при пониженных температурах. При приближении к 228 К стандартные теплоёмкости ионов $C_{p,i}^{\infty}$ стремительно снижаются, достигая отрицательных значений.

$$C_{p,n,i}^{\infty} \big|_{p=p_r} = c_1 + \frac{c_2}{(T - \Theta)^2} \quad (40)$$

$$V_{n,i}^{\infty} = v_1(p) + \frac{v_2(p)}{T - \Theta} \quad (41)$$

$$v_j(p) = a_{2j-1} + \frac{a_{2j}}{p + \Psi} \quad (42)$$

где $\Theta = 228 \text{ K}$, $\Psi = 260 \text{ МПа}$, c_i и a_i – эмпирические параметры ($c_2 < 0$).

Несмотря на формальную простоту, эмпирические уравнения (40)–(41) позволяют с высокой точностью описывать стандартные свойства переохлаждённых растворов электролитов в интервале температур вплоть до 238.15 К [327].

$$C_{p,i}^{\infty} \big|_{p=p_r} = C_{p,s,i}^{\infty} \big|_{p=p_r} + C_{p,n,i}^{\infty} \big|_{p=p_r} \quad (43)$$

$$V_i^{\infty} = V_{i,s}^{\infty} + V_{i,n}^{\infty} \quad (44)$$

Зависимость энергии Гиббса образования от температуры и давления восстанавливается из уравнений (37)–(44) при помощи стандартных термодинамических соотношений, а также значений энергии Гиббса образования и стандартной энтропии при 298.15 К и 0.1 МПа. Модель НКФ также привязана к значениям стандартных термодинамических функций, рекомендованных в справочнике NBS [13,14]. Это делает её удобной для практических расчётов с использованием значений NBS для других фаз.

Одним из важнейших преимуществ модели НКФ состоит в том, что она сопровождается набором рекомендованных корреляций между параметрами модели и термодинамическими свойствами при 298.15 К и 0.1 МПа для разных классов ионов. Это позволяет получать достаточно надёжные оценки всех параметров модели даже на основе весьма ограниченного объёма экспериментальных данных [328]. Ограничением стандартного набора рекомендованных параметров НКФ является тот факт, что для многих ионов параметры были получены на основании ограниченных и не всегда надёжных экспериментальных данных. Кроме того, значительная часть этих параметров не подвергалась пересмотру и актуализации с конца XX века [328]. Ещё одной проблемой уравнения состояния НКФ является его пониженная точность в экстремальных и сверхкритических условиях, где зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon(p, T)$ известна с недостаточной точностью [320].

Хотя уравнение состояния НКФ изначально разрабатывалось для описания ионов, Шок с соавт. [324] предложили обобщить его на нейтральные молекулы. Авторы показали, что модель способна воспроизводить термодинамические свойства ряда незаряженных компонентов. Однако этот подход впоследствии подвергся критике, в частности, за некорректное применение теории Борна к нейтральным частицам [329]. В работах [329,330] была показана ограниченная применимость модели к малополярным соединениям. В контексте настоящего исследования следует отметить, что рекомендованные в [324] параметры для недиссоциированной ортофосфорной кислоты H_3PO_4^0 приводят к значительным ошибкам и предсказывают нефизичные значения стандартных термодинамических свойств [38].

Ограничения модели НКФ стимулировали разработку новых уравнений состояния для бесконечно разбавленных растворов, как для ионов, так и для нейтральных молекул. Большинство современных подходов отказались от использования теории Борна и диэлектрической проницаемости, заменяя их полуэмпирическими функциями, зависящими от плотности воды [329–331]. Среди таких моделей можно выделить уравнения состояния Зедльбауэра–О’Коннелла–Вуда (SOCW) [331] и Плюсунова–О’Коннелла–Вуда (POCW) [332–334]. Уравнение SOCW включает полуэмпирические структурные вклады, аналогичные уравнениям (40)–(41), что делает его пригодным и для описания ионов.

Использование плотности вместо диэлектрической проницаемости делает модель SOCW несколько более точной в критических условиях, чем НКФ. Вследствие этого модель SOCW может быть полезна для вспомогательных расчётов в условиях высоких температур

и давлений. Тем не менее, в практических расчётах модель НКФ по-прежнему остаётся наиболее широко используемой.

Модели избыточных свойств растворов электролитов. В моделях растворов электролитов избыточную энергию Гиббса обычно представляют в виде суммы двух вкладов – энергии дальноредействующих взаимодействий ($G^{ex,lr}$) и энергии короткодействующих взаимодействий ($G^{ex,sr}$). Для расчёта вклада дальноредействующих сил используется теория Дебая–Хюккеля (G^{DH}) [280]. Конкретные формулы для $G^{ex,lr}$ могут варьироваться, однако все они сходятся к одному и тому же пределу при малых концентрациях. Основные различия между моделями избыточных свойств заключаются в способе описания вклада $G^{ex,sr}$. В этом контексте можно выделить несколько семейств моделей. К числу основных относятся модели специфических взаимодействий и модели локального состава.

Простейшей моделью первого семейства является теория специфических ионных взаимодействий (**SIT**, от *Specific ionic Interaction Theory*). В современном виде она была разработана и подробно изложена в работах Гуггенгейма с соавт. [335,336]. В рамках этой модели избыточная энергия Гиббса описывается с помощью параметров $\epsilon_{c,a}$, отражающих парные взаимодействия между катионами и анионами. Несмотря на ограниченный рабочий диапазон (до 1–2 моль/кг) модель SIT отличается простотой и удобством применения. Это делает её востребованной при расчётах в многокомпонентных растворах с химическими равновесиями низкой концентрации – например, для фоновых электролитов или систем с низкой растворимостью.

Более развитой моделью, относящейся к семейству моделей специфических взаимодействий, является **модель Питцера** [37,281,337–340]. В рамках этой модели избыточная энергия Гиббса выражается через парные и тройные параметры взаимодействия, что позволяет более гибко описывать термодинамические свойства растворов (уравнение (45)). В общем случае учитываются взаимодействия между всеми компонентами раствора, включая как ионы, так и нейтральные молекулы растворённых веществ.

$$\frac{G^{ex}}{w_1 RT} = f_{DH}(I_m) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I_m) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k \quad (45)$$

где w_1 – масса растворителя, f_{DH} – вклад Дебая–Хюккеля, λ_{ij} , μ_{ijk} – параметры двойных и тройных взаимодействий между частицами в растворе. Двойные параметры взаимодействия ионов λ_{ij} в модели Питцера зависят от общей ионной силы.

Модель Питцера позволяет описывать электролитные растворы в широком диапазоне концентраций – до 4–6 моль/кг, что делает её подходящей для описания большинства неорганических электролитов при температуре 298.15 К. Тем не менее, для расширения

пределов применимости модели и повышения её точности в литературе предложено несколько модификаций. Стандартной модификацией считается версия, изложенная Харви с соавторами [341]. Другие варианты модели основаны на добавление новых членов к выражениям парных и тройных параметров взаимодействия, уточняющих их зависимость от ионной силы [65,342]. В настоящее время модель Питцера рассматривается как одна из наиболее надёжных моделей растворов неорганических электролитов. Благодаря наличию тройных параметров взаимодействия, она отличается большей гибкостью в описании многокомпонентных растворов по сравнению с моделями локального состава [343]. Кроме того, её способность точно экстраполировать свойства в область низких концентраций на основе данных, полученных при более высоких концентрациях [344], делает модель Питцера эталонной при вычислении стандартных термодинамических свойств электролитов на основе экспериментальных данных [19,20,27,345–348].

Модель Питцера–Симонсона–Клегга (PSC) [349–352] представляет собой адаптацию модели Питцера, ориентированную на использование шкалы мольных долей (уравнение (46)). В модели PSC избыточная энергия Гиббса выражается в виде полинома по концентрациям, что обеспечивает удобство расчётов и интерпретации параметров:

$$\frac{G_m^{ex}}{RT} = G_m^{DH}(I_x) + \sum_i \sum_j a_{ij}(I_x) x_i x_j + \sum_i \sum_j \sum_k a_{ijk} x_i x_j x_k + \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l a_{ijkl} x_i x_j x_k x_l \quad (46)$$

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 x_i \quad (47)$$

где G_m^{ex} – избыточная энергия Гиббса, рассчитанная на 1 моль всех частиц раствора, G_m^{DH} – вклад Дебая–Хюккеля, рассчитанный на 1 моль всех частиц раствора, a_{ij} , a_{ijk} , a_{ijkl} – параметры двойных, тройных и четверных взаимодействий между частицами в растворе, I_x – ионная сила в шкале мольных долей.

Ключевым отличием модели PSC является введение дополнительных параметров, учитывающих специфические взаимодействия ионов с растворителем, а также четверные межчастичные взаимодействия. Переход на концентрационную шкалу мольных долей в сочетании с расширенным набором параметров позволяет модели адекватно описывать свойства растворов электролитов в широком диапазоне концентраций. В предельных случаях, когда электролит в чистом виде представляет собой жидкость (например, HNO_3 [353,354]), модель PSC может быть использована для описания всего диапазона составов – от разбавленного раствора до чистого вещества.

Благодаря этим особенностям модель PSC нашла применение при описании водно-солевых систем с высокой растворимостью электролитов (например, [355,356]). Тем не менее, несмотря на свои преимущества, модель PSC используется реже по сравнению с моделью Питцера и её модификациями.

Модели ионных растворов локального состава используют выражения для избыточной энергии Гиббса, изначально разработанные для неэлектролитов. Их названия, как правило, отсылают к соответствующим моделям неэлектролитных растворов: eNRTL и eUNIQUAC. Как и модель PSC, модели локального состава используют шкалу мольных долей и теоретически применимы к широкому диапазону концентраций. Однако обычно они включают меньше параметров, что снижает их гибкость. Большинство этих моделей не включает параметры тройных взаимодействий, что затрудняет их точную настройку для описания многокомпонентных систем. При описании растворов сильных электролитов они в среднем уступают модели Питцера по точности, обычно не более чем на порядок [357,358].

Несколько особняком стоят модели LIQUAC (*Li et al. UNIQUAC*) [359–361] и MSE [362] (*Mixed-Solvent Electrolyte*). Обе модели представляет собой модификацию модели eUNIQUAC, в которую введён дополнительный вклад для среднедействующих сил. Этот дополнительный вклад по форме близок к вкладу парных взаимодействий из моделей Питцера и PSC. За счёт более сложной концентрационной зависимости и большого числа параметров, модели LIQUAC и MSE хорошо подходят для описания растворов электролитов в широком диапазоне концентраций, превосходя по точности модель Питцера в шкале моляльностей [360,363].

Расчёт констант равновесия. Константы равновесия химических реакций в растворах напрямую зависят от стандартных термодинамических свойств участвующих в них составляющих. Поскольку эти стандартные свойства непосредственно участвуют в расчётах калорических и объёмных характеристик раствора, при построении согласованной термодинамической модели возникает необходимость учитывать связь термодинамических свойств раствора и констант равновесия.

$$\ln K_l(p, T) = - \frac{\Delta_r G_l^\circ(p, T)}{RT} \quad (48)$$

$$\Delta_r G_l^\circ(p, T) = \nu_1^{(l)} \Delta_f G_1^\circ(p, T) + \sum_{j \neq 1} \nu_j^{(l)} \Delta_f G_j^\infty(p, T) \quad (49)$$

где K_l – конвенциональная константа равновесия l -ой реакции, $\Delta_r G_l^\circ$ – стандартная энергия Гиббса l -ой реакции, $\nu_j^{(l)}$ – стехиометрический коэффициент j -го компонента в l -ой химической реакции ($\nu_j^{(l)} > 0$ для продуктов и $\nu_j^{(l)} < 0$ для реагентов).

Если модель включает описание стандартных свойств, например, с использованием уравнения НКФ, то константы равновесия реакций могут быть определены через модельные значения энергии Гиббса образования соответствующих составляющих. В случае упрощённых моделей константы равновесия могут описываться при помощи температурных зависимостей вида уравнения (50):

$$\ln K_l(T) = \ln K_l(T_r) + \frac{\Delta_r H_l^\circ(T_r)}{R} \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta_r C_{p,l}^\circ(T_r)}{R} \left(\frac{T_r}{T} - 1 + \ln \frac{T}{T_r} \right) \quad (50)$$

где K_l – конвенциональная константа равновесия l -ой реакции T_r – референтная температура, $\Delta_r H_l^\circ(T_r)$ и $\Delta_r C_{p,l}^\circ(T_r)$ – энтальпия и изменение теплоёмкости в l -ой реакции при температуре T_r , соответственно. Если параметры этого уравнения ($\ln K_l(T_r)$, $\Delta_r H_l^\circ(T_r)$, $\Delta_r C_{p,l}^\circ(T_r)$) неизвестны, то они подбираются как оптимизируемые параметры.

При описании кислотно-основных равновесий используются две модели, называемые по Брёнстеду [364] конвенциональной и рациональной. В конвенциональной модели процесс диссоциации кислоты описывается по Аррениусу (с образованием иона H^+), в рациональной – по Брёнстеду–Лоури (с образованием иона H_3O^+). При низких концентрациях для большинства электролитов выбор модели несущественно влияет на расчёты, в отличие от моделирования кислот при высоких концентрациях, где снижение количества H_2O начинает лимитировать образование H_3O^+ . В современных расчётах используется практически только конвенциональная модель кислотно-основных равновесий.

Расчёт свойств раствора с химическими равновесиями. Хотя выражения для всех термодинамических свойств раствора могут быть получены с помощью стандартных термодинамических преобразований энергии Гиббса, особое внимание следует уделить процедуре дифференцирования.

В случае, когда в растворе отсутствуют химические равновесия, задача упрощается, так как состав раствора не зависит от температуры, давления и соотношения компонентов. Однако при наличии химических равновесий равновесный химический состав раствора (x_i^{eq}) сам по себе является функцией температуры, давления и компонентного состава раствора. В связи с этим возникает вопрос о необходимости учёта изменения x_i^{eq} при вычислении производных энергии Гиббса.

Применение аппарата математического анализа применительно к термодинамическим системам показывает, что термодинамические функции состояния условно подразделяются на «сильные» и «слабые» [365,366]. При постоянных температуре, давлении и общем составе раствора к сильным функциям состояния относятся первые производные энергии Гиббса ($-S, V, \mu_i$), а также связанные с ними величины (H). Равновесное значение сильной термодинамической функции совпадает с её значением, рассчитанным для равновесного химического состава, что часто описывается как режим «замороженного равновесия». Например, равновесная энтальпия раствора может быть определена по уравнениям (51)–(52).

$$H^{\text{eq}} = H(p, T, x_i^{\text{eq}}) \quad (51)$$

$$H(p, T, x_i^{\text{eq}}) = -T^2 \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p \Big|_{x_i^{\text{eq}}} \quad (52)$$

К слабым функциям состояния относятся свойства, связанные со вторыми производными энергии Гиббса, например, изобарная теплоёмкость C_p и коэффициент изобарного расширения κ_p . Для таких свойств равновесные значения не совпадают с их значениями, рассчитанными для равновесного состава, и должны включать вклад, обусловленный изменением x_i^{eq} при дифференцировании. В термодинамике слабых электролитов исторически принято называть соответствующие вклады «релаксационными эффектами» [19,20,27,367–370]. Для расчёта слабой функции состояния сначала определяется соответствующая сильная функция, после чего вычисляется её производная с учётом изменения x_i^{eq} . Например, равновесная теплоёмкость раствора может быть вычислена из энтальпии по уравнению (54) [365,366].

$$C_p^{\text{eq}} \neq C_p(p, T, x_i^{\text{eq}}) \quad (53)$$

$$C_p^{\text{eq}} = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, x_i^{\text{eq}}}}_{C_p^f} + \sum_i \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial x_i^{\text{eq}}} \right)_{p, T}}_{C_p^r} \left(\frac{\partial x_i^{\text{eq}}}{\partial T} \right)_p \quad (54)$$

где C_p^f – вклад в теплоёмкость при «замороженном равновесии», C_p^r – «релаксационный» вклад в теплоёмкость.

Тем не менее, в литературе встречаются отдельные работы, в которых рекомендуется проводить полное дифференцирование, учитывающее изменение x_i^{eq} , для всех функций состояния. В частности, Симонсон с соавт. [371], Клегг и Бримблкомб [296], а также Ван с соавт. [362] рекомендуют полное дифференцирование при расчёте избыточной эн-

тальпии, включая производные энергии Гиббса по отношению к составу. Однако большинство других источников [4,27,369,372–375] придерживается более строгой, корректной процедуры.

2.3.5 Описание параметров стабильности

Парожидкостные равновесия. Обычно для расчёта парожидкостных равновесий вместо параметра стабильности ($\Delta_{vap}G_i^\circ$) напрямую пользуются температурной зависимостью давления насыщенного пара над жидкой фазой ($p_i^{sat}(T)$).

При наличии общего описания для жидкого и газообразного состояний в рамках полуэмпирической модели, например, кубического уравнения состояния, данная зависимость может быть вычислена из модели. Но, как правило, зависимость $p_i^{sat}(T)$ может быть описана без существенной потери точности при помощи простых полуэмпирических уравнений, таких как уравнение Антуана:

$$\ln p_i^{sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad (55)$$

где p_i^{sat} – давление насыщенного пара i -го вещества, A, B, C – эмпирические параметры.

В случае растворов нелетучих электролитов, как правило, единственным летучим компонентом является вода. Ввиду высокой важности воды как растворителя, для неё было предложено несколько высокоточных уравнений давления пара. В системе уравнений IAPWS для воды рекомендовано уравнение, пригодное для всего диапазона температур вплоть до критической температуры воды (647.096 K) [273].

Растворение без диссоциации. Если растворение фазы происходит без диссоциации, то в качестве параметра стабильности используется её стандартная энергия Гиббса плавления ($\Delta_m G_k^\circ$). В зависимости от желаемой степени точности и наличия необходимых сведений, $\Delta_m G_k^\circ$ может быть вычислена при помощи моделей соответствующих жидкой и твёрдой фаз или из параметров плавления ($\Delta_m H_k^\circ(T_{m,k}), \Delta_m C_{p,k}^\circ(T)$) по уравнению (57).

$$\Delta_m G_k^\circ(T) = \Delta_f G_{k(liq)}^\circ(T) - \Delta_f G_{k(cryst)}^\circ(T) \quad (56)$$

$$\Delta_m G_k^\circ(T) = \Delta_m H_k^\circ(T_{m,k}) \left(1 - \frac{T}{T_{m,k}}\right) + \int_{T_{m,k}}^T \Delta_m C_{p,k}^\circ(T) dT - T \int_{T_{m,k}}^T \frac{\Delta_m C_{p,k}^\circ(T)}{T} dT \quad (57)$$

$$\Delta_m C_{p,k}^\circ(T) = C_{p,k(liq)}^\circ(T) - C_{p,k(cryst)}^\circ(T) \quad (58)$$

где $\Delta_f G_{k(l)}^\circ, C_{p,k(l)}^\circ$ – мольная стандартная энергия Гиббса образования и теплоёмкость k -го соединения в l -ом состоянии, индексы *cryst* и *liq* обозначают кристаллическое и жидкое

состояние, соответственно, $T_{m,k}$ – температура плавления k -ой фазы, $\Delta_m H_k^\circ$ – энтальпия плавления k -ой фазы.

В случае водно-солевых систем единственным компонентом, который участвует в твердожидкостных равновесиях без диссоциации, является вода. Однако использование уравнения (57) для неё становится затруднительным в низкотемпературных растворах.

Как обсуждалось ранее, при понижении температуры вода демонстрирует аномально резкий рост ряда термодинамических свойств, в том числе теплоёмкости. В литературе обсуждаются различные подходы к экстраполяции свойств переохлаждённой воды. Один из простейших методов заключается в оценке зависимости теплоёмкости $C_{p,1(lq)}^\circ(T)$ по данным при более высоких температурах. Например, Клегг и Бримблкомб [296] предложили разложить $C_{p,1(lq)}^\circ(T)$ в ряд Тейлора при 273.15 К до квадратного члена и использовать полученное выражение для экстраполяции в область переохлаждения. Как видно на Рис. 3а (чёрная линия), такая аппроксимация даёт значительно заниженные значения по сравнению с экспериментальными данными [309] для переохлаждённой воды.

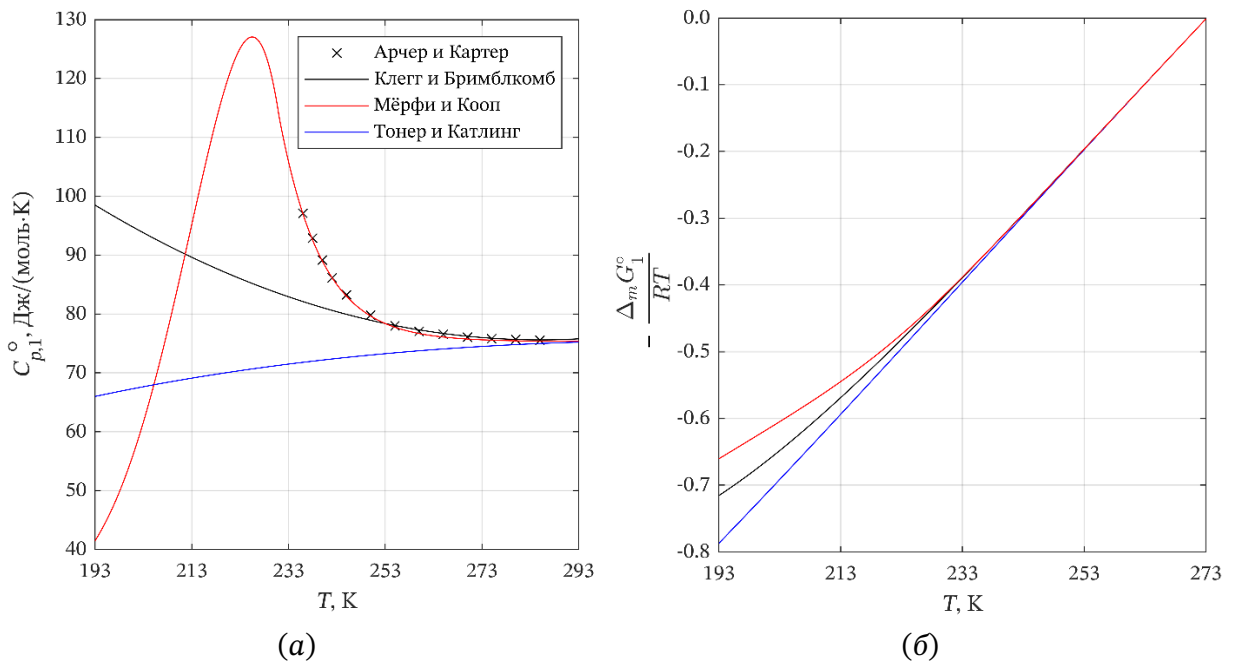


Рисунок 3. (а) Экстраполяции теплоёмкости жидкой воды в область низких температур, полученные разными методами и (б) приведённая энергия Гиббса плавления льда, рассчитанная при помощи этих экстраполяций. Символы – экспериментальные данные [309], линии – расчёт. Цвета обозначают метод расчёта: чёрный – по [296], красный – по данным [376], синий – по [287]. Для расчёта теплоёмкости льда использовалось уравнение состояния Файстеля–Вагнера [377].

Другой подход заключается в грубой оценке «истинной» температурной зависимости термодинамических свойств воды, с учётом предполагаемого перехода в состояние низкоплотной жидкости (LDL) ниже 228 К. Это позволяет восстановить $\Delta_m G_1^\circ(T)$, которая

может быть использована в расчётах при низких температурах. Подобный метод был применён Клеггом и Векслером [316] для построения температурной зависимости мольного объёма чистой воды при моделировании плотности низкотемпературных растворов электролитов. Позднее, Тонер и Катлинг [287] рассмотрели вариант использования зависимостей теплоёмкости при низких температурах, полученных на основе интерполяционных уравнений Мёрфи и Коопа [376] (красная линия, Рис. 3а). Эти уравнения были основаны на экспериментальных данных по переохлаждённой воде и использовали теплоёмкость льда I_h как предельное значение при низких температурах. Также Тонер и Катлинг предложили третий способ экстраполяции, учитывающий влияние электролитов на структуру воды. Согласно их подходу, необходимо учитывать, что электролиты подавляют аномальные свойства воды и способствуют стабилизации её высокоплотной модификации (HDL). Следовательно, при плавлении льда в раствор электролита образуется не LDL-вода, а именно HDL-вода [287]. Из этого следует важное следствие: расчёт энергии Гиббса плавления должен производиться для фазового перехода между льдом и HDL-водой. В рамках данного подхода Тонер и Катлинг приближённо выделили HDL-составляющую в зависимости теплоёмкости воды – «нормальную составляющую» по терминологии Огуни и Энжелла [318] – и использовали её (синяя линия, Рис. 3а) для расчёта изменения энергии Гиббса плавления ($\Delta_m G_1^\circ(T)$).

Сравнение экстраполяций $C_{p,1(lig)}^\circ$, полученных различными методами, показано на Рис. 3а. Как видно из Рис. 3б, существенные расхождения между предсказаниями моделей наблюдаются только при температурах ниже примерно 233 К. Из анализа зависимостей приведённой энергии Гиббса плавления (Рис. 3б) следует, что модель Тонера–Катлинга предсказывает самые высокие температуры кристаллизации льда в растворе при прочих равных (линия кристаллизации проходит выше по температуре). Модель Клегга–Бримблкомба занимает промежуточное положение, тогда как наименьшие температуры кристаллизации предсказывает модель, построенная на основе данных Мёрфи и Коопа.

Растворение с диссоциацией. Если растворение фазы происходит с диссоциацией, то в качестве параметра стабильности используется её стандартная энергия Гиббса растворения ($\Delta_{sol} G_k^\circ$). Для практических расчётов также удобно переходить от $\Delta_{sol} G_k^\circ$ к термодинамическому произведению растворимости ($K_{SP,k}$).

Если для стандартных свойств компонентов раствора и для чистой фазы есть термодинамические модели, то $\Delta_{sol} G_k^\circ$ может быть вычислена по уравнению (59):

$$\Delta_{sol} G_k^\circ(T) = \nu_1 \Delta_f G_{1(lig)}^\circ(T) + \sum_{i \neq 1} \nu_i \Delta_f G_i^\circ(T) - \Delta_f G_{k(cryst)}^\circ(T) \quad (59)$$

$$\ln K_{SP,k} = -\frac{\Delta_{sol}G_k^{\circ}(T)}{RT} \quad (60)$$

где $\Delta_f G_i^{\infty}$ – мольная стандартная энергия Гиббса образования бесконечно разбавленного раствора i -го составляющего, ν_i – количество частиц i -го составляющего раствора, образующихся при растворении одной формульной единицы k -ой фазы.

При отсутствии надёжных данных о стандартных термодинамических функциях компонентов раствора или твёрдой фазы, термодинамическое произведение растворимости часто описывается температурным полиномом.

$$\ln K_{SP,k} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT + \dots \quad (61)$$

где A, B, C, D – эмпирические параметры.

2.4 Модели исследуемых водно-электролитных систем

Системы H_2O – NaOH и H_2O – KOH. Ввиду высокой практической значимости натриевой и калиевой щелочей, для их растворов в литературе предложено термодинамическое описание в рамках большинства популярных моделей растворов электролитов [3,359,378–382]. Высокая растворимость щелочей, а также обширная исследованность их свойств в широком диапазоне температур обуславливают необходимость применения достаточно гибких моделей. Модели локального состава (eUNIQUAC, eNRTL) и модель Питцера, как правило, ограничены применением при умеренных концентрациях. В связи с этим для полноценного описания растворов щелочей возникает потребность в гибких моделях, обеспечивающих корректное воспроизведение свойств в широких концентрационных диапазонах, таких как PSC, MSE и LIQUAC.

Для NaOH и KOH предложены модели во всех упомянутых формализмах. При этом описание моделей MSE [3,380] и LIQUAC [359] для щелочей в соответствующих публикациях носит сдержанный характер, поскольку основное внимание уделено изложению общей структуры модели, а не параметризации отдельных электролитов.

Напротив, в публикациях по моделям PSC для NaOH [381] и KOH [382] представлен подробный обзор литературы и критический отбор данных для параметризации. На этой основе разработаны модели, применимые в диапазоне температур от 273.15 до 573.15 К и вплоть до концентраций насыщенных растворов.

Также следует отметить, при описании растворов NaOH и KOH в модели MSE [3,380] вводятся ассоциаты $NaOH^0$ и KOH^0 . Учёт равновесий с их участием повышает вычислительные затраты в сравнении с LIQUAC [359] и PSC [381,382].

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$. Для растворов ортофосфорной кислоты предложено множество моделей, охватывающих все наиболее распространённые формализмы. Обзор основных разработанных моделей был проведён Меснауи и Бунахмиди [67]. Большинство предложенных моделей ограничено применением при умеренных концентрациях (до 10 моль/кг) и температуре 298.15 К [67]. Это является существенным недостатком, поскольку многие промышленные процессы используют концентрированную ортофосфорную кислоту (10–40 моль/кг) и протекают при повышенных температурах. Для сравнения, растворимость H_3PO_4 при 298.15 К составляет 68 моль/кг.

В литературе описаны модели с более широкой областью применимости: в формализме Питцера (до 24 моль/кг, 298 К) [65], eUNIQUAC (до 10 моль/кг, 298–353 К) [5] и eNRTL (до 36 моль/кг, 298–430 К) [67]. Особое место занимает модель MSE, предложенная Ваном с соавт. [3], охватывающая весь концентрационный диапазон от 0 до 100 мол. % и температурный диапазон от 243 до 443 К. Эта модель обеспечивает наиболее подробное описание системы, включая фазовые равновесия, однако в соответствующей публикации отсутствует ряд деталей: не приведено описание pH и калорических свойств, не указаны параметры короткодействующих взаимодействий. Более того, при описании расчёта калорических свойств авторы ссылаются на свою предыдущую работу [362], где изложен некорректный способ вычисления энтальпии раствора с химическим равновесием.

Важным аспектом моделирования растворов H_3PO_4 является учёт образования ассоциата $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$. Сравнительный анализ, проведённый Меснауи и Бунахмиди [67], показал, что только включение этой частицы позволяет корректно воспроизвести зависимость pH от концентрации, хотя остальные термодинамические свойства могут быть успешно описаны и без ней. В противном случае значения pH систематически завышаются. Ассоциат $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ вводится в предложенных моделях Питцера [65] и eNRTL [67], тогда как модели eUNIQUAC [5] и MSE [362] такого учёта не предусматривают.

Модели систем с ортофосфатами. Для водно-солевых систем с участием ортофосфатов натрия и калия предложено множество моделей, как для отдельных подсистем, так и для общей многокомпонентной системы. В современных работах экспериментальные данные по растворам ортофосфатов зачастую сопровождаются упрощёнными моделями, не учитывающими кислотно-основных равновесий. Такие модели разработаны для двухкомпонентных (например, [147,155,156]) и отдельных трёхкомпонентных систем (например, [383]), однако они обычно ограничены фиксированными температурами и уступают в практической значимости комплексным моделям, учитывающим химические равновесия.

В литературе несколько раз предлагались комплексные модели, описывающие отдельные подсистемы. Одной из знаковых работ в моделировании ортофосфатов является публикация Вебера с соавт. [4], в которой предложено описание системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ с акцентом на калорические свойства и с учётом фазовых равновесий в диапазоне температур до 373.15 К. Избыточные свойства растворов описывались в формализме Питцера, для стандартных свойств чистых фаз и растворённых частиц использовались выражения, основанные на полиномиальном представлении теплоёмкости. Температурные зависимости свойств частиц при бесконечном разбавлении были заимствованы из базы данных [384], использующей метод Крисса–Коббла [385,386] для предсказания $C_p^\infty(T)$. Этот метод нельзя считать надёжным, и, в частности, вызывает сомнения предложенная Вебером с соавт. температурная зависимость третьей константы основности H_3PO_4 ($K_{b,3}$). Кроме того, работа не учитывала природу $\psi\text{-Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ как твёрдого раствора. Тем не менее, в целом, данную модель можно считать довольно успешной. Из относительно свежих работ следует отметить [387], в которой для моделирования системы $\text{H}_2\text{O} - \text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$ использована модель SIT. Она учитывает химические равновесия (в т. ч. анион-анионную ассоциацию), но ограничена относительно низкими концентрациями и 298.15 К.

В настоящее время предложены три крупные комплексные модели, описывающие водно-солевые системы на основе ортофосфатов натрия и калия: модель Кристенсена и Томсена (eUNQUAC) [5,6], модель Шарге с соавт. (Питцер) [1,2] и модель Вана с соавт. (MSE) [3]. В контексте моделирования взаимодействий $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ следует отметить, что комплексные модели зачастую пренебрегают ионной ассоциацией и не вводят в рассмотрение ион $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8^-$. Считается, что введение дополнительного равновесия и частицы избыточно усложняет модель, не обеспечивая при этом значительного улучшения описания основных термодинамических свойств. Поскольку ортофосфаты представляют значительный коммерческий интерес, параметры моделей нередко публикуются в сокращённом виде, что не позволяет полностью воспроизвести расчёты.

Модель Кристенсена и Томсена описывает все водно-солевые системы в широком диапазоне температур в рамках формализма eUNQUAC. Стандартные свойства чистых фаз и растворённых частиц задаются с использованием стандартных термодинамических функций в приближении постоянной теплоёмкости. Значения C_p° для компонентов взяты из литературы, а для твёрдых фаз, сведения о которых отсутствуют, теплоёмкости оценены по простой инкрементной схеме.

В оригинальной публикации [5], по-видимому, представлена урезанная версия модели, охватывающая только кислые подсистемы. О качестве полной версии можно косвенно судить по техническому отчёту Томсена в рамках датского государственного проекта ForskEL [6]. К преимуществам модели можно отнести её широкую применимость и совместимость с другими моделями eUNQUAC. Однако она имеет и ряд недостатков. Ограниченная гибкость модели eUNQUAC, обусловленная малым числом параметров, приводит к относительно большим ошибкам в описании термодинамических свойств ортофосфатов, в частности активностей воды. Значения активностей могут быть успешно согласованы с твердожидкостными равновесиями лишь за счёт снижения точности описания давления пара воды (см. Рис. 4).

При построении модели, судя по всему, были упущены высокотемпературные данные Мазгуни с соавт. [238] для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_3\text{PO}_4$ и Бургибы и Жуини [229] для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{K}_3\text{PO}_4$, что может сверху ограничивать корректность описания калиевых систем температурой 323.15 К. Кроме того, в описании калиевых систем не учитывалось образование смешанных солей. По всей видимости, модель также не проходила апробацию для смешанных натрий-калиевых систем.

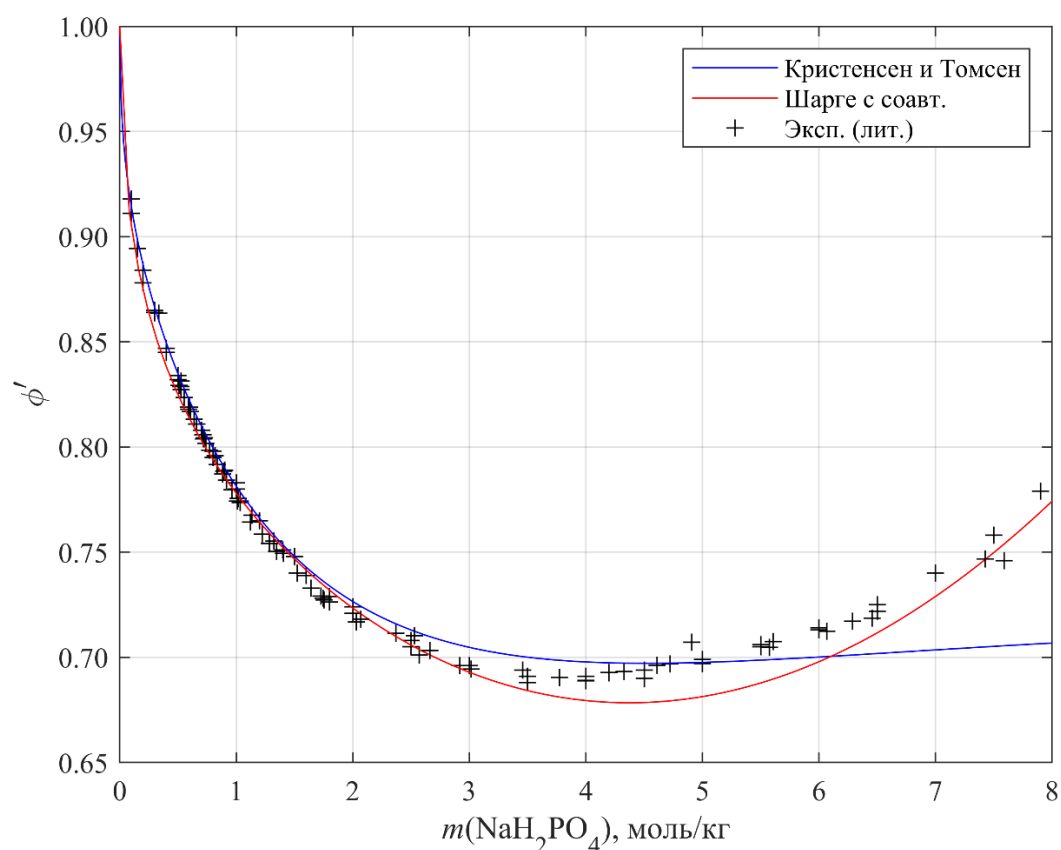


Рисунок 4. Практический осмотический коэффициент в растворе NaH_2PO_4 при 298.15 К. Символы – экспериментальные данные [1,72,147–154], синяя линия – модель eUNQUAC [5], красная линия – Питцера [1].

Модель Шарге, Муньоса и Мога. Модель Шарге с соавт. [1,2] представляет термодинамическое описание свойств жидкой фазы и фазовых равновесий в ортофосфатных системах при 298.15 К в рамках формализма Питцера. К достоинствам работы можно отнести детальный литературный анализ и предложенные авторами расширения модели на хлорид- и сульфат-ортофосфатные смеси.

Существенным ограничением модели является её применимость исключительно при температуре 298.15 К. Между тем растворимость некоторых ортофосфатов значительно возрастает с повышением температуры – так, при 373.15 К растворимость NaH_2PO_4 достигает 20.2 моль/кг, а K_2HPO_4 – 16.2 моль/кг. Эти значения выходят за пределы стандартного рабочего диапазона модели Питцера, что затрудняет возможное расширение модели Шарге с соавт. на более высокие температуры. Более того, даже при 298.15 К модель демонстрирует систематические отклонения от экспериментальных данных для систем хорошо растворимых ортофосфатов (см. Рис. 4). Другим недостатком работы является недостаточное внимание к щелочным подсистемам. При оптимизации параметров не учитывались данные о фазовых равновесиях в тройных фосфат-фосфатной и моногидрофосфат-фосфатных системах, что ограничивает область применения модели преимущественно ди- и моногидрофосфатными системами.

Модель Вана, Спрингера, Андерко и Юнга. Оригинальная публикация Вана с соавт. [3], в которой сообщается о разработке модели MSE для ортофосфатных систем, не содержит параметров модели и, следовательно, не может быть воспроизведена. Вероятно, это связано с коммерческими соображениями, поскольку модель MSE лежит в основе коммерческого программного пакета OLI.

Статья Вана с соавт. отличается ограниченной детализацией. Из представленных диаграмм можно установить, что авторами предложена модель MSE для двухкомпонентных систем ди- и моногидрофосфатов в широких диапазонах температур, а также проведена её апробация для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$. При этом невозможно оценить, насколько точно модель описывает активности воды и калорические свойства. Следует ещё раз отметить, что в работе Вана с соавт. [362] приведена некорректная процедура вычисления калорических свойств в растворах с равновесиями. Однозначно сказать, действительно ли эта процедура использовалась на практике или ошибка находится только в формуле, затруднительно. Таким образом, хотя модель MSE формально разработана для рассматриваемых систем, в литературе она описана крайне неполно и не может быть воспроизведена независимо. В связи с этим сохраняется актуальность разработки описаний

ортофосфатов на основе более гибких моделей, применимых в широких диапазонах концентраций (PSC, LIQUAC).

2.5 Выводы из обзора литературы

Современное термодинамическое моделирование основано на архитектуре CALPHAD, согласно которой описание многокомпонентной системы производится ступенчато: на первом шаге описываются отдельные фазы и двухкомпонентные системы, затем на их основе строятся модели трёхкомпонентных систем, затем – модели четырёхкомпонентных систем и так далее. В случае систем с кислотно-основными равновесиями архитектура модифицируется, так как возникает необходимость учитывать свойства сопряжённых систем. В случае ортофосфатов натрия и калия сопряжёнными системами являются $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$.

Термодинамические свойства водно-солевых систем на основе ортофосфатов натрия и калия исследованы достаточно хорошо, однако более кислые системы систематически исследованы лучше, чем щелочные системы.

В исследуемых системах ортофосфаты образуют безводные соли и кристаллогидраты, а также ряд смешанных солей и твёрдых растворов. Гептагидрат фосфата калия образует твёрдые растворы неизвестной структуры в системе с фосфатом натрия. Додекагидрат фосфата натрия является уникальным твёрдым раствором внедрения, способным встраивать в свою решётку ионы NaOH. Теплоёмкости твёрдых фаз исследованы в неравной степени. Для большей части кристаллогидратов литературных данных нет даже для 298.15 К.

Для всех двухкомпонентных подсистем имеются данные об активностях компонентов в широком диапазоне температур, а также сведения о калорических свойствах (энтальпии и теплоёмкости) и кислотно-основных равновесиях при 298.15 К. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах исследованы от эвтектической температуры до, по крайней мере, 373.15 К. Двухкомпонентная система $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ исследована чрезвычайно подробно, во всём диапазоне температур и концентраций – от линии кристаллизации до линии кипения при 1 атм, от 0 до 100 мол. %.

Данные об активностях в трёхкомпонентных подсистемах есть только при 298.15 К и, за несколькими исключениями, ограничены низкими концентрациями. Калорические свойства подробно исследованы только для калиевых трёхкомпонентных систем. Равновесия конденсированных фаз в натриевых системах изучены в диапазоне 273.15–373.15 К,

в калиевых системах – 273.15–348.15 К. Сведения о растворимости в смешанных системах представлены в неравной степени: дигидрофосфатная система исследована при 263.15–348.15 К, моногидрофосфатная – при 273.15–313.15 К, фосфатная – только при 293.15 К.

В целом, данных достаточно много, чтобы построить комплексное описание в широком диапазоне температур для большинства ортофосфатных систем. Для реализации этой задачи необходимы определиться с выбором модели стандартных и избыточных свойств жидкой фазы, а также модели точечных твёрдых фаз и твёрдых растворов.

Наиболее широко для описания стандартных свойств ионов используется модифицированное уравнение состояния Хелгесона–Киркхама–Фловерса (HKF), однако оно имеет ограниченную точность при описании нейтральных частиц (например, H_3PO_4^0) и при высоких температурах и давлениях.

Поскольку некоторые ортофосфаты имеют высокую растворимость при повышенных температурах, для них могут быть актуальны гибкие модели, пригодные для концентрированных растворов, такие как PSC, MSE, LIQUAC. Однако для вспомогательных расчётов при низких концентрациях предпочтительна классическая модель Питцера.

При описании твёрдых и жидких фаз зачастую использую эмпирические температурные зависимости. Но для того, чтобы избежать ошибочных экстраполяций, для твёрдых фаз предпочтительнее использовать более физические модели, такие как модель Воронина–Куценка. Описание чистой воды является чрезвычайно сложной задачей, однако для неё предложено несколько уравнений состояний, среди которых в настоящее время эталонным является система уравнений IAPWS.

Предложенные в литературе модели ортофосфатных систем обладают рядом недостатков, включая недостаточно высокую точность, ограниченность по концентрациям и температурам, описание не всех ортофосфатов и неполноту наборов опубликованных параметров. Таким образом, разработка новых комплексных моделей ортофосфатов остаётся актуальной задачей.

3 Комплексная термодинамическая модель изучаемой системы

Данная глава посвящена обсуждению теоретических приближений и термодинамических моделей, использованных для описания исследуемых водно-солевых систем. Поскольку при построении комплексной модели использованы разные типы частных моделей, обсуждение разделено на несколько тематических блоков.

В параграфе 3.1 рассматриваются модели жидкой фазы – водных растворов электролитов. Здесь же обсуждаются приближения, использованные при расчёте кислотно-основных равновесий, а также метод вычисления калорических свойств для двухкомпонентных растворов. В параграфе 3.2 приводятся модели твёрдых фаз, включая твёрдые растворы, образуемые фосфатами натрия и калия. В параграфе 3.3 рассматриваются уравнения, описывающие фазовые равновесия. Моделирование подсистемы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ представляет собой сложную задачу, требующую специфичных приближений и модельных решений, и поэтому вынесено в отдельный параграф 3.4.

Каждый из параграфов содержит описание и обоснование выбора соответствующих термодинамических моделей. В некоторых случаях для иллюстрации работы моделей или для обсуждения их теоретических следствий привлекаются отдельные результаты моделирования. Основная часть результатов приведена в Обсуждении результатов, реализация моделей в практических расчётах подробно рассматривается в Расчётной части.

3.1 Моделирование свойств жидкой фазы

В настоящей работе для моделирования жидкой фазы была выбрана комбинация модели Питцера–Симонсона–Клегга (PSC) для избыточных свойств, уравнения состояния Хелгесона–Киркхама–Фловерса (HKF) для стандартных свойств растворённых частиц при бесконечном разбавлении и уравнения состояния IAPWS-95 для свойств чистой воды.

Модель PSC. Выбор этой модели обусловлен рядом факторов. Прежде всего, использование шкалы мольных долей и наличие большого числа параметров обеспечивает применимость данной модели в широком диапазоне концентраций вплоть до 100 мол. %, что особенно важно при моделировании хорошо растворимых при повышенных температурах ортофосфатов и ортофосфорной кислоты. Эта модель обладает теоретически обоснованной формой, гарантирующей корректное асимптотическое поведение при низких

концентрациях, и сохраняет способность косвенно воспроизводить влияние ионной ассоциации на свойства растворов и активности основных компонентов без явного введения в расчёт ассоциативных равновесий. Такой подход упрощает моделирование, сокращает число независимых переменных и параметров, снижает вычислительные затраты и повышает стабильность предсказаний модели. Это особенно важно для ортофосфатов, для растворов которых характерна выраженная ионная ассоциация.

В трёхкомпонентных растворах, ввиду эффектов конкурентной ассоциации, могут наблюдаться отклонения от усреднённых характеристик соответствующих двойных растворов. Учёт этих явлений возможен за счёт введения параметров тройных и четверных взаимодействий PSC, которые нередко отсутствуют в других моделях.

Наконец, в последние годы опубликован ряд исследований [356,388–391], посвящённых моделированию в рамках PSC систем, имеющих высокую практическую значимость для производства минеральных удобрений, включая фосфорсодержащие удобрения.

Модель PSC содержит выражение для избыточной энергии Гиббса (G_m^{ex}), приведённой на 1 моль всех частиц (молекул, ионов, ассоциатов), в общем случае применимое для многокомпонентного раствора из электролитов и неэлектролитов. Полное выражение для G_m^{ex} модели PSC представлено в Приложении А. Для расчёта коэффициента Дебая–Хюккеля A_ϕ использовалось уравнение, предложенное в работе Воскова и Коваленко [286].

Было протестировано несколько эмпирических температурных зависимостей для параметров модели (Y). В результате была отобрана зависимость, описываемая уравнением (62).

$$Y = Y_0 + Y_1\left(\frac{T_r}{T} - 1\right) + Y_2 \ln\left(\frac{T}{T_r}\right) + Y_3\left(\frac{T}{T_r} - 1\right) + Y_4\left(\frac{300}{T - 647} - \frac{300}{T_r - 647}\right) \quad (62)$$

где Y_i – оптимизируемые эмпирические параметры, T_r – референтная температура. Параметры Y_4 использовались только для описания свойств растворов H_3PO_4 .

По умолчанию, выражение G_m^{ex} приводится в асимметричной системе отсчёта, однако в оригинальных публикациях [349–352] приводятся рекомендованные уравнения для расчёта коэффициентов активности незаряженных компонентов в симметричной системе отсчёта.

Выбор **уравнения состояния НКФ** обусловлен двумя основными причинами. Во-первых, оно является наиболее популярным и широко используемым уравнением состояния стандартных свойств ионов. Для многих ионов есть рекомендованные параметры, что

обеспечивает возможность расширения комплексной модели на другие системы. Во-вторых, уравнение состояния НКФ предлагает теоретически обоснованные выражения для стандартных свойств, которые допускают устойчивую экстраполяцию при ограниченном наборе входных данных. При этом появление новых экспериментальных сведений о стандартных свойствах ортофосфатов, накопленных с конца прошлого века, делает актуальным пересмотр некоторых параметров модели.

Система уравнений IAPWS для свойств чистой воды представляет собой эталонную модель, предназначенную для научных расчётов. Её выбор также обусловлен тем, что IAPWS предлагает единую систему, с помощью которой могут быть рассчитаны все значимые свойства воды, необходимые для моделирования раствора электролита, включая термодинамическое уравнение состояния и уравнения для расчёта давления насыщенного пара (p_1^{sat}), константы самодиссоциации воды (K_w) и диэлектрической проницаемости (ϵ).

3.1.1 Модифицированное уравнение состояния НКФ

Теоретические результаты, представленные в данном разделе, изложены в работе автора диссертации [392].³

Рекомендованные в литературе параметры уравнения состояния НКФ для частиц H_3PO_4^0 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} обладают рядом ограничений. Они были получены на основе данных при 298.15 К и 0.1 МПа и эмпирических корреляций. Это приводит к неточным предсказаниям стандартных свойств ортофосфатных форм и вносит погрешность в расчёты калорических характеристик. Особую проблему представляет описание нейтральной молекулы H_3PO_4^0 в рамках уравнения НКФ. Предсказания модели НКФ для H_3PO_4^0 в её рекомендованной форме не только существенно расходятся с экспериментальными результатами, но и оказываются физически некорректными. Более того, применение классического подхода Борна к сольватации ионов в отношении нейтральных частиц в рамках исходного уравнения НКФ является теоретически непоследовательным.

В связи с этим в настоящей работе было принято решение пересмотреть параметры H_3PO_4^0 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} , а также использовать модифицированное уравнение состояния НКФ с уточнённым вкладом для описания сольватации нейтральных частиц.

³ При подготовке данного раздела диссертации использована следующая публикация, выполненная автором, в которой отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

Новиков, А. А. Применение расширенного уравнения состояния Хелгесона–Киркхама–Фловерса для сильнополярных недиссоциированных веществ: свойства мышьяковистой и ортофосфорной кислот при бесконечном разбавлении / А. А. Новиков // Журнал физической химии. – 2022. – Т. 96. – № 12. – С. 1746–1758. Вклад Новикова А. А. составил 100%.

В случае нейтральных частиц альтернативой модели Борна является теория Кирквуда [393]. В ней растворитель рассматривается как непрерывная среда, а полярная молекула или многоатомный ион описываются как система точечных зарядов в сферической полости диэлектрика. Энергия сольватации в этой теории выражается через мультипольное разложение (уравнение (63)), где параметры Q_n определяются геометрией распределения зарядов:

$$\Delta_{solv} G_{el}^{\infty} = \frac{N_A}{8\pi\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{Q_n}{r_{cav}^{2n+1}} \frac{(n+1)(1-\epsilon)}{(n+1)\epsilon - n} \quad (63)$$

где r_{cav} – радиус полости, в которую погружена частица,

Общее выражение для Q_n является громоздким. Тем не менее ряд (63) можно упростить, если выделить мультипольные составляющие молекулы и представить её как совокупность диполя, квадруполь и т. д., помещённых в центр полости диэлектрика.

$$\Delta_{solv} G_{el}^{\infty} = \Delta_{solv} G_{el}^{\infty}(\text{диполь}) + \Delta_{solv} G_{el}^{\infty}(\text{квадруполь}) + \dots \quad (64)$$

$$\Delta_{solv} G_{el}^{\infty}(\text{диполь}) = \omega_1 \frac{1-\epsilon}{2\epsilon-1} \quad (65)$$

$$\omega_{(1)} = \frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_{dip}^2}{r_{cav}^3} \quad (66)$$

$$\Delta_{solv} G_{el}^{\infty}(\text{квадруполь}) = \omega_{(2)} \frac{1-\epsilon}{3\epsilon-2} \quad (67)$$

$$\omega_{(2)} = \frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{3\bar{\theta}_{quad}}{2r_{cav}^5} \quad (68)$$

$$\bar{\theta}_{quad} = \sum_{i,j=\{x,y,z\}}^{i \neq j} 4\theta_{ii}^2 + 3(\theta_{ij} + \theta_{ji})^2 - 4\theta_{ii}\theta_{jj} \quad (69)$$

где μ_{dip} – дипольный момент, θ_{ij} – элементы тензора квадрупольного момента.

Мультипольное разложение удобно записывать как сумму произведений констант ω_n и универсальных функций от диэлектрической проницаемости f_n .

$$\Delta_{solv} G_{el}^{\infty} = \sum_{n=0}^{\infty} \omega_{(n)} f_n \quad (70)$$

$$f_n = \frac{1-\epsilon}{(n+1)\epsilon - n} \quad (71)$$

Параметры μ_{dip} , θ_{ij} и r_{cav} для большинства молекул неизвестны или известны с большими погрешностями, поэтому целесообразно рассматривать $\omega_{(n)}$ как эмпирические коэффициенты. На практике значимый вклад дают лишь первые два-три члена ряда [394], а в термодинамических моделях, как правило, ограничиваются первым членом [395,396].

Таким образом, для большинства молекул оказывается возможным аппроксимировать электростатический вклад в энергию сольватации $\Delta_{solv} G_{el}^{\infty}$ всего одной функцией

вида $\omega_{(n)}f_n$. Выбор функции определяется симметрией распределения зарядов: диполи описываются функцией вида $\omega_{(1)}f_1$, квадруполь – функцией вида $\omega_{(2)}f_2$.

Хотя значения параметров $\omega_{(1)}$ и $\omega_{(2)}$ могут быть подобраны эмпирически, анализ уравнений (66) и (68) позволяет наложить на них определённые ограничения. В частности, из уравнения (66) следует, что параметр ω_1 не может быть отрицательным. С другой стороны, видно, что в случае малополярных молекул электростатический вклад в сольватацию будет стремиться к нулю, и поэтому данные уравнения пригодны только для описания сильнополярных молекул.

При расчётах параметры $\omega_{(n)}$ принимали независимыми от температуры и давления (как и в работе [324]). Для упрощения расчётов также приняли, что ω_i^{abs} ионов не зависят от температуры и давления, положив функцию $g_{\text{HKF}}(p, T) = 0$ в уравнении (39). Это не сказалось негативно на результатах моделирования. При необходимости можно будет переоптимизировать параметры зависимости от давления (a_i) для ионов, используя конвенциональную функцию $g_{\text{HKF}}(p, T)$. Переоптимизация температурных параметров (c_i) при этом не потребует, поскольку они определены при низком давлении, где конвенциональная функция $g_{\text{HKF}}(p, T) \approx 0$ [284].

Как и в случае ионов, сильнополярные молекулы вызывают сжатие диэлектрика вокруг себя, увеличивая локальную плотность воды и подавляя её аномальные свойства. В связи с этим, можно ожидать, что форма температурной зависимости для неэлектростатического (структурного) ($\Xi_{n,i}^{\infty}$) вклада в стандартные свойства будет такой же, как и в оригинальном уравнении состояния НКФ. Действительно, как показано на примере тестовых веществ (Рис. 5), в области умеренных и низких температур стандартные свойства сильнополярных молекул подчиняются уравнениям (40)–(41) оригинальной модели НКФ.

Полные выражения для основных термодинамических функций модифицированного уравнения состояния НКФ приведены в Приложении Б.

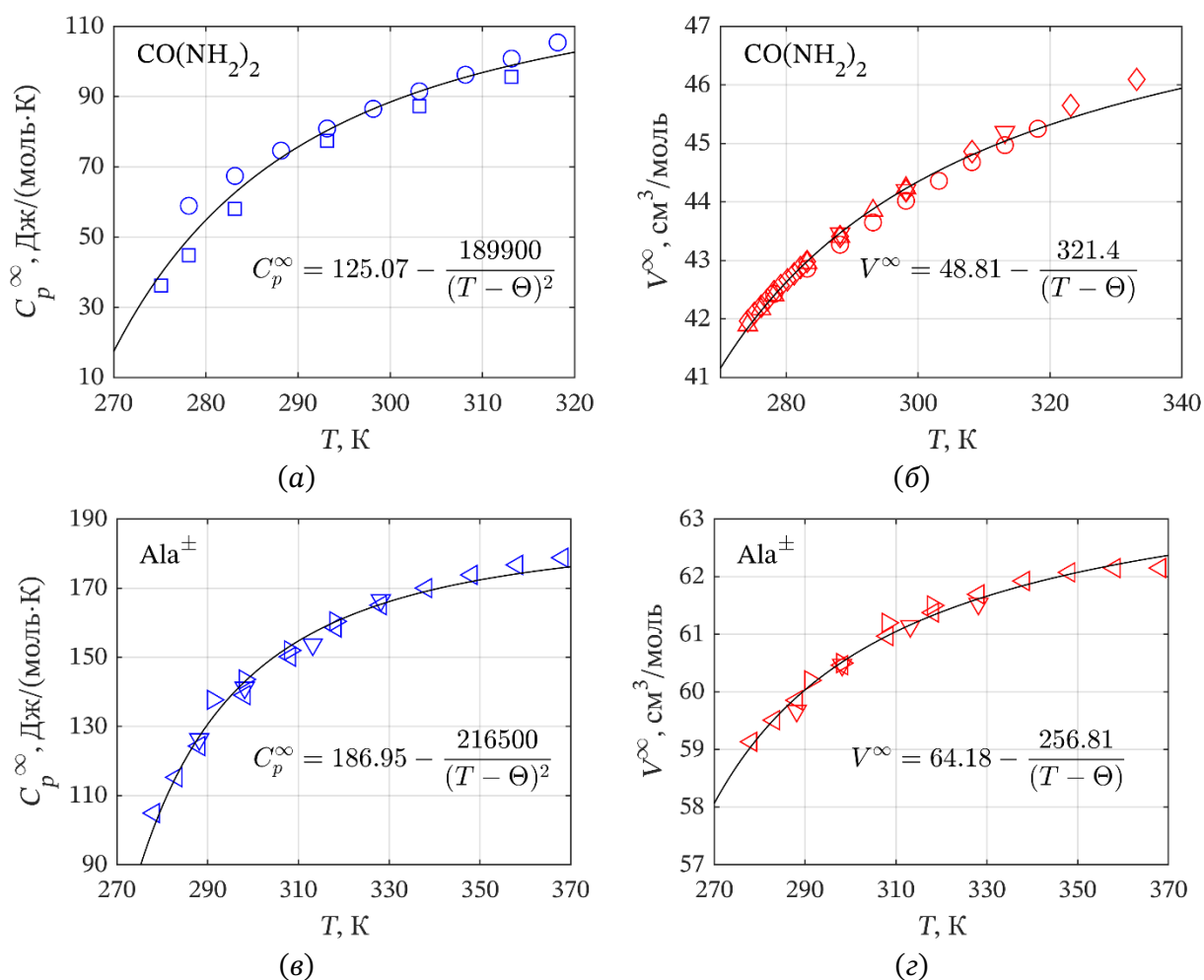


Рисунок 5. Стандартная теплоёмкость (а, в) и стандартный объём (б, г) карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (а, б) и цвиттер-иона аланина Ala^\pm (в, г) при умеренных давлениях (0.1–0.4 МПа). Символы – экспериментальные данные: \circ [397], \diamond [398], ∇ [399], \square [400], \triangle [401], \triangleleft [402], \triangleright [403]. Линии – расчёт по уравнениям, представленным на рисунках ($\Theta = 228$ К). Коэффициенты в уравнениях получены в настоящей работе.

3.1.2 Экстраполяция $\ln K_a$ в низкотемпературную область

Одним из ограничений уравнения состояния НКФ является жёсткая привязка структурного вклада к значению параметра $\Theta = 228$ К. Выражение для температурной зависимости структурного вклада в энергию Гиббса при 0.1 МПа задаётся уравнением (72).

$$\Delta_{\text{soln}} G_n^\infty(T, p_r) = -c_1 \left(T \ln \frac{T}{T_r} + T_r - T \right) - c_2 \left(\left[\frac{1}{T - \Theta} - \frac{1}{T_r - \Theta} \right] \frac{\Theta - T}{\Theta} - \frac{T}{\Theta^2} \ln \frac{T_r(T - \Theta)}{T(T_r - \Theta)} \right) \quad (72)$$

где c_i – параметры уравнения состояния НКФ, $T_r = 298.15$ К, $p_r = 0.1$ МПа.

Как следует из этого выражения, модель НКФ предсказывает уход энергии Гиббса в бесконечность при 228 К, а также неопределённые значения ниже этой температуры. Таким образом, уравнение НКФ неприменимо при $T < 228$ К. В то же время нижняя эвтектическая температура в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ лежит при 188–192 К [89,109], что существенно

ниже 228 К. Следовательно, для корректных расчётов в этой области необходима хотя бы приближённая экстраполяция энергии Гиббса образования растворённых частиц, обеспечивающая непрерывность зависимости для первой константы кислотности ($pK_{a,1}$).

Для того чтобы экстраполяция сохраняла форму, близкую к физически обоснованной зависимости НКФ, в ходе настоящей работы был рассмотрен подход, аналогичный методу Тонера и Катлинга [287], предложенному для экстраполяции энергии Гиббса плавления льда. Строгое моделирование требует построение единого уравнения состояния для переохлаждённого раствора электролита, однако вывод такого уравнения является чрезвычайно затруднённым. Поэтому, по аналогии с методом Тонера и Катлинга [287], представляется разумным выделить «нормальную» составляющую свойств воды (HDL) и выполнять моделирование сольватации частиц именно в ней ($G_{i(\text{HDL})}^{\infty}$).

Для практических приложений достаточно ограничиться расчётами температурной зависимости энергии сольватации при 0.1 МПа. Для этого рассмотрим стандартную теплоёмкость растворённых частиц ($C_{p,i}^{\infty}$). Ранее отмечалось, что в рамках модели НКФ учитывается электростатический ($C_{p,s,i}^{\infty}$) и структурный ($C_{p,n,i}^{\infty}$) вклады. Последний включает собственную теплоёмкость частицы и эффект, связанный с подавлением аномалий воды:

$$C_{p,i}^{\infty(\text{HKF})} = C_{p,n,i}^{\infty(\text{HKF})} + C_{p,s,i}^{\infty(\text{HKF})} \quad (73)$$

$$C_{p,n,i}^{\infty(\text{HKF})} = c_{1,i} + \frac{c_{2,i}}{(T - \Theta)^2} \quad (74)$$

$$C_{p,s,i}^{\infty(\text{HKF})} = \omega_i^{\text{conv}} \frac{T}{\varepsilon} \left[\left(\frac{\partial^2 \ln \varepsilon}{\partial T^2} \right)_p - \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} \right)_p^2 \right] \quad (75)$$

Далее рассмотрим предлагаемое нами моделирование этих вкладов для HDL-воды.

Структурный вклад. При сольватации в воде в высокоплотном состоянии данный вклад подавления аномалий $\sim (T - \Theta)^{-2}$ исчезает, и структурный член сводится исключительно к собственной теплоёмкости частицы. Расчёт температурной зависимости последней является нетривиальной задачей. Однако её можно упростить, рассматривая не $C_{p,n,i}^{\infty}$ отдельных частиц, а изменение $\Delta C_{p,a,n}^{\infty}$ в ходе реакции диссоциации кислоты (НА).

$$\Delta C_{p,a,n}^{\infty} = C_{p,n,\text{H}^+}^{\infty} + C_{p,n,\text{A}^-}^{\infty} - C_{p,n,\text{НА}}^{\infty} \quad (76)$$

Учитывая близость структуры и свойств молекулы кислоты (НА) и её остатка (A^-), а также особенности иона H^+ , можно предположить, что основные температурно-зависимые вклады в $\Delta C_{p,a,n}^{\infty}$ будут взаимно компенсированы и $\Delta C_{p,a,n}^{\infty}$ можно принять постоянной (c_0). Тогда выражение для конвенциональной теплоёмкости иона приобретает форму уравнения (77).

$$C_{p,i(\text{HDL})}^{\infty} = c_0 + \omega_i^{\text{conv}} \frac{T}{\varepsilon_{(\text{HDL})}} \left[\left(\frac{\partial^2 \ln \varepsilon_{(\text{HDL})}}{\partial T^2} \right)_p - \left(\frac{\partial \ln \varepsilon_{(\text{HDL})}}{\partial T} \right)_p^2 \right] \quad (77)$$

Электростатический вклад. Вопрос моделирования электростатического вклада упирается в оценку температурной зависимости диэлектрической проницаемости воды в гипотетическом состоянии высокоплотной жидкости ($\varepsilon_{(\text{HDL})}$). В настоящей работе для моделирования $\varepsilon_{(\text{HDL})}(d, T)$ при низких температурах использована комбинация уравнения состояния PC-SAFT [404] для предсказания низкотемпературной плотности и модели Путинцева–Путинцева [405] для расчёта значений диэлектрической проницаемости. Описание моделей приведены, соответственно, в Приложении В и Приложении Г.

Модели семейства SAFT в принципе не способны воспроизводить низкотемпературные аномалии воды, поскольку они предназначены для описания «нормальных» жидкостей [319]. Тем не менее PC-SAFT удовлетворительно описывает высокоплотное состояние (HDL), стабилизирующееся при повышенных давлениях (см. Рис. 6).

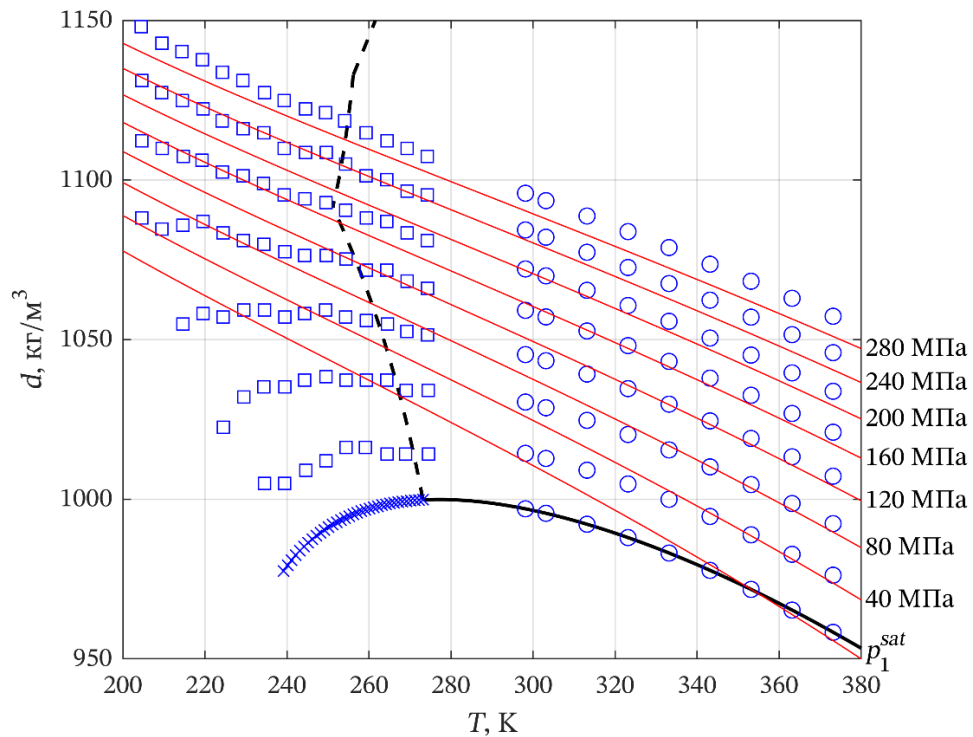


Рисунок 6. Плотность жидкой воды H_2O при различных значениях T и p . Символы – экспериментальные данные: \times [406], \square [407], \circ [408]. Чёрная сплошная линия – линия сосуществования жидкость–пар, рассчитанная по уравнениям IAPWS [273], чёрная пунктирная линия – линия сосуществования жидкость–твёрдое (для льдов I_h , III и IV), рассчитанная по уравнениям IAPWS [273], красные линии – расчёт по уравнению PC-SAFT [404].

Поэтому модель PC-SAFT может служить эвристической опорой для моделирования «нормальной» составляющей свойств воды, не предсказывающей перехода в низкоплотное состояние (LDL).

На Рис. 7 показана температурная зависимость плотности переохлаждённой «нормальной» воды (HDL), рассчитанная по модели PC-SAFT при 0.1 МПа. Для сравнения на тот же график нанесены значения плотности высокоплотного аморфного льда (HDA), полученные экстраполяцией из области высоких давлений. Следует отметить, что при 0.1 МПа фаза HDA является нестабильной и обратимо переходит в лёд LDA.

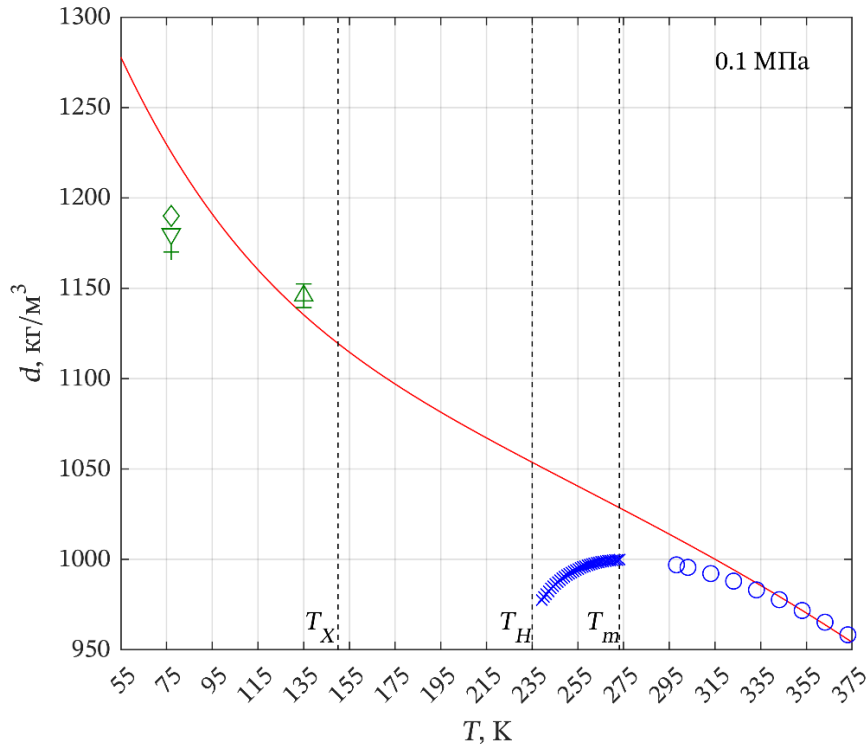


Рисунок 7. Экстраполяция плотности жидкой воды при 0.1 МПа к низким температурам. Красная линия – расчёт по уравнению состояния PC-SAFT [404], чёрные пунктирные линии обозначают температуры равновесной кристаллизации льда I_h (T_m), гомогенной нуклеации льда I_h (T_H) и начала кристаллизации аморфного льда (T_X). Символы – экспериментальные данные: \times [406], \circ [408], $+$ [409], ∇ [410], \triangle [411], \diamond [412]. Цвета символов обозначают фазу: синий – жидкость, зелёный – высокоплотный аморфный лёд (HDA).

Моделирование константы кислотности. Обобщая полученные результаты на энергию Гиббса по схеме НКФ, были получены выражения для энергии Гиббса образования иона (78) и дипольной молекулы (79) в переохлаждённой HDL-воде:

$$\begin{aligned} \Delta_f G_i^\infty(T) = & \Delta_f G_{298.15 \text{ K}}^\infty - S_{298.15 \text{ K}}^\infty (T - T_r) - c_{0,i} \left(T \ln \frac{T}{T_r} + T_r - T \right) \\ & + \omega_i^{\text{conv}} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\text{(HDL)}}} - \frac{1}{\varepsilon_{\text{(HDL)}}(T_r)} - \frac{1}{\varepsilon_{\text{(HDL)}}^2} \left(\frac{\partial \varepsilon_{\text{(HDL)}}}{\partial T} \right)_p \bigg|_{T_r} (T - T_r) \right) \end{aligned} \quad (78)$$

$$\begin{aligned}
\Delta_f G_i^\infty(T) = & \Delta_f G_{298.15 \text{ K}}^\infty - S_{298.15 \text{ K}}^\infty(T - T_r) - c_{0,i} \left(T \ln \frac{T}{T_r} + T_r - T \right) \\
& + \omega_{(1),i} \left(\frac{1 - \varepsilon_{\text{HDL}}}{2\varepsilon_{\text{HDL}} + 1} - \frac{1 - \varepsilon_{\text{HDL}}(T_r)}{2\varepsilon_{\text{HDL}}(T_r) + 1} \right. \\
& \left. - \frac{1}{(2\varepsilon_{\text{HDL}} - 1)^2} \left(\frac{\partial \varepsilon_{\text{HDL}}}{\partial T} \right) \Big|_{T_r} (T - T_r) \right)
\end{aligned} \tag{79}$$

где $T_r = 298.15 \text{ K}$. В таком случае энергия Гиббса диссоциации кислоты (НА) по первой ступени может быть рассчитана по уравнению (80), а по второй и более высоким ступеням диссоциации – по уравнению (82):

$$\begin{aligned}
\Delta G_{a,\text{HA}}^\infty(T) = & \Delta_a G_{298.15 \text{ K}}^\infty - \Delta_a S_{298.15 \text{ K}}^\infty(T - T_r) - \Delta_a c_0 \left(T \ln \frac{T}{T_r} + T_r - T \right) \\
& + \omega_{\text{A}^-}^{\text{conv}} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\text{HDL}}} - \frac{1}{\varepsilon_{\text{HDL}}(T_r)} - \frac{1}{\varepsilon_{\text{HDL}}^2} \left(\frac{\partial \varepsilon_{\text{HDL}}}{\partial T} \right) \Big|_{T_r} (T - T_r) \right) \\
& - \omega_{(1),\text{HA}^0} \left(\frac{1 - \varepsilon_{\text{HDL}}}{2\varepsilon_{\text{HDL}} + 1} - \frac{1 - \varepsilon_{\text{HDL}}(T_r)}{2\varepsilon_{\text{HDL}}(T_r) + 1} \right. \\
& \left. - \frac{1}{(2\varepsilon_{\text{HDL}} - 1)^2} \left(\frac{\partial \varepsilon_{\text{HDL}}}{\partial T} \right) \Big|_{T_r} (T - T_r) \right)
\end{aligned} \tag{80}$$

$$\Delta_a c_0 = c_{0,\text{A}^-} - c_{0,\text{HA}^0} \tag{81}$$

$$\begin{aligned}
\Delta G_{a,\text{HA}^{z-}}^\infty(T) = & \Delta_a G_{298.15 \text{ K}}^\infty - \Delta_a S_{298.15 \text{ K}}^\infty(T - T_r) - \Delta_a c_0 \left(T \ln \frac{T}{T_r} + T_r - T \right) \\
& + (\omega_{\text{A}^{(z+1)-}}^{\text{conv}} - \omega_{\text{HA}^{z-}}^{\text{conv}}) \left(\frac{1}{\varepsilon_{\text{HDL}}} - \frac{1}{\varepsilon_{\text{HDL}}(T_r)} \right. \\
& \left. - \frac{1}{\varepsilon_{\text{HDL}}^2} \left(\frac{\partial \varepsilon_{\text{HDL}}}{\partial T} \right) \Big|_{T_r} (T - T_r) \right)
\end{aligned} \tag{82}$$

$$\Delta_a c_0 = c_{0,\text{A}^{(z+1)-}} - c_{0,\text{HA}^{z-}} \tag{83}$$

$$\ln K_{a(k)} = -\Delta G_{a,k}^\infty(T)/RT \tag{84}$$

где $\ln K_{a(k)}$ – константа кислотности k -ой частицы.

На практике в качестве значений параметров ω_i^{conv} и $\omega_{(n),i}$ могут быть использованы значения, полученные или рекомендованные для (модифицированного) уравнения состояния НКФ. В таком случае, для описания константы кислотности остаётся один неза-

висимый варьируемый параметр – $\Delta_a c_0$. Чтобы обеспечить согласованность между низкотемпературной экстраполяцией и основным описанием, параметр $\Delta_a c_0$ определяли, минимизируя разницу между значениями $\ln K_a(T)$, полученными при помощи модели НКФ и экстраполяционного уравнения в интервале от 273.15 до 373.15 К.

3.1.3 Расчёт кислотно-основных равновесий

Приближения при расчётах равновесий. В настоящей работе при моделировании химических равновесий в растворах ортофосфатов натрия и калия учитывались только кислотно-основные равновесия между основными ортофосфатными формами (Рис. 8). Анион-анионной и катион-анионной ассоциацией с участием ионов Na^+ и K^+ пренебрегали.

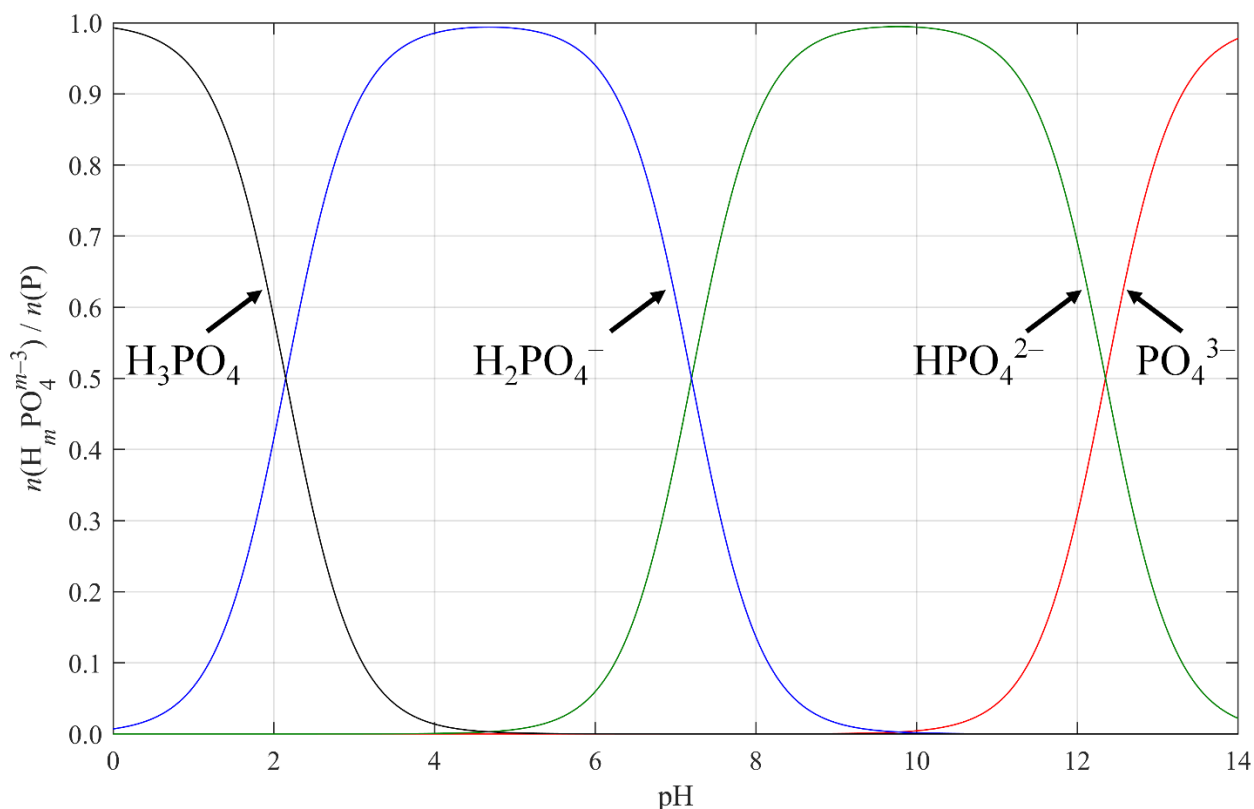


Рисунок 8. Рассчитанное соотношение ортофосфатных форм $\text{H}_m\text{PO}_4^{m-3}$ в зависимости от pH для идеального раствора (вне зависимости от концентрации). Цвета обозначают формы: чёрный для H_3PO_4^0 , синий для H_2PO_4^- , зелёный для HPO_4^{2-} , красный для PO_4^{3-} .

Ортофосфорная кислота относится к слабым кислотам, диссоциирующим по трём степеням. В связи с этим, в её растворах и растворах её солей в общем случае протекают четыре реакции: три сопряжены с диссоциацией и гидролизом ортофосфатных форм, и одна связана с самодиссоциацией воды. Однако единовременный учёт всех четырёх кислотно-основных равновесий может существенно увеличивать вычислительные затраты, не приводя при этом к заметному росту точности расчётов. Для практических вычислений

достаточно использовать приближение, в котором для двухкомпонентного раствора рассматривается только одна доминирующая форма, находящаяся в значимом количестве, и одна-две сопряжённые формы, которыми нельзя пренебречь (см. Рис. 8). Концентрации остальных форм можно принять равными нулю, а самодиссоциацию воды считать подавленной. В трёхкомпонентных растворах число доминирующих форм возрастает до двух.⁴ Наборы составляющих раствора, полученные в рамках приближения доминирующих форм, приведены в Таблице 2 для всех исследуемых систем.

Таблица 2. Составляющие раствора, учитываемые при моделировании кислотно-основных равновесий в растворах ортофосфатов и ортофосфорной кислоты.

Система		Составляющие жидкой фазы			Константы равновесия ^a
		Доминирующие формы	Сопряжённые формы	Другие частицы	
Двойные	H ₂ O – H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄ ⁰	H ₂ PO ₄ [–]	H ⁺	$K_{a,1}$
	H ₂ O – MH ₂ PO ₄	H ₂ PO ₄ [–]	H ₃ PO ₄ ⁰ , HPO ₄ ^{2–}	H ⁺ , M ⁺	$K_{a,1}, K_{a,2}$
	H ₂ O – M ₂ HPO ₄	HPO ₄ ^{2–}	H ₂ PO ₄ [–] , PO ₄ ^{3–}	M ⁺ , OH [–]	$K_{b,2}, K_{b,3}$
	H ₂ O – M ₃ PO ₄	PO ₄ ^{3–}	HPO ₄ ^{2–}	M ⁺ , OH [–]	$K_{b,3}$
Тройные	H ₂ O – H ₃ PO ₄ – MH ₂ PO ₄	H ₃ PO ₄ ⁰ , H ₂ PO ₄ [–]	HPO ₄ ^{2–}	H ⁺ , M ⁺	$K_{a,1}, K_{a,2}$
	H ₂ O – MH ₂ PO ₄ – M ₂ HPO ₄	H ₂ PO ₄ [–] , HPO ₄ ^{2–}	H ₃ PO ₄ ⁰ , PO ₄ ^{3–}	H ⁺ , M ⁺	$K_{a,1}, K_{a,2},$ $K_{a,3}, K_w$
	H ₂ O – M ₂ HPO ₄ – M ₃ PO ₄	HPO ₄ ^{2–} , PO ₄ ^{3–}	H ₂ PO ₄ [–]	M ⁺ , OH [–]	$K_{b,2}, K_{b,3}$
	H ₂ O – MH ₂ PO ₄ – NH ₂ PO ₄	H ₂ PO ₄ [–]	H ₃ PO ₄ ⁰ , HPO ₄ ^{2–}	H ⁺ , M ⁺ , N ⁺	$K_{a,1}, K_{a,2}$
	H ₂ O – M ₂ HPO ₄ – N ₂ HPO ₄	HPO ₄ ^{2–}	H ₂ PO ₄ [–] , PO ₄ ^{3–}	M ⁺ , N ⁺ , OH [–]	$K_{b,2}, K_{b,3}$
	H ₂ O – M ₃ PO ₄ – N ₃ PO ₄	PO ₄ ^{3–}	HPO ₄ ^{2–}	M ⁺ , N ⁺ , OH [–]	$K_{b,3}$

^a $K_{a,k}$ и $K_{b,k}$ – соответственно, k -ые константы кислотности и основности ортофосфорной кислоты, K_w – константа самодиссоциации воды.

⁴ Для того чтобы такое приближение было применимо, концентрации ортофосфатов должны быть достаточно высокими, а значения pH должны заметно отличаться от нейтрального. Как показывают расчёты и экспериментальные измерения pH разбавленных растворов, даже при концентрации соли порядка 1 ppm (части на миллион) pH ортофосфатных растворов отличается от нейтрального более чем на единицу [54]. Это существенно ниже концентраций, используемых при построении модели.

Такой подход позволяет сократить число учитываемых ортофосфатных форм до двух или трёх и число равновесий до одного или двух в двухкомпонентных системах и в трёхкомпонентных системах с общим анионом. В кислотно-дигидрофосфатной и моногидрофосфат-фосфатной системах необходимо учитывать три формы и два равновесия. И только в дигидрофосфат-моногоидрофосфатной системе требуется учёт всех четырёх форм и четырёх равновесий.

Таким образом, чтобы описать любую ортофосфатную систему, нужны значения параметров взаимодействия, определённых для её сопряжённых парных систем. При этом чувствительность расчётов к этим параметрам может сильно различаться. Например, для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{M}_2\text{HPO}_4$ результаты расчётов сильно зависят от параметров взаимодействия $\text{M}^+ - \text{PO}_4^{3-}$ и $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{PO}_4^-$. В то же время описание систем $\text{H}_2\text{O} - \text{MH}_2\text{PO}_4$ в целом слабо зависит от параметров взаимодействия $\text{M}^+ - \text{HPO}_4^{2-}$.

Предлагаемый модельный подход остаётся приближённым и может давать неточности, главным образом из-за игнорирования ионной ассоциации. Тем не менее, корректность расчётов равновесного состава может быть проверена сравнением экспериментальных и расчётных значений pH, степеней диссоциации и гидролиза.

Расчёт равновесного химического состава. Для расчёта конвенциональных констант кислотности ($K_{a,k}$) использовались энергии Гиббса образования частиц, рассчитанные при помощи модифицированного уравнения состояния НКФ.

$$\ln K_{a,1} = (RT)^{-1}(\Delta_f G_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^\infty - \Delta_f G_{\text{H}_3\text{PO}_4}^\infty) \quad (85)$$

$$\ln K_{a,2} = (RT)^{-1}(\Delta_f G_{\text{HPO}_4^{2-}}^\infty - \Delta_f G_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^\infty) \quad (86)$$

$$\ln K_{a,3} = (RT)^{-1}(\Delta_f G_{\text{PO}_4^{3-}}^\infty - \Delta_f G_{\text{HPO}_4^{2-}}^\infty) \quad (87)$$

Конвенциональные константы основности ($K_{b,k}$) вычисляли из конвенциональных констант кислотности при помощи константы самодиссоциации воды (K_w), рассчитанной по уравнению IAPWS.

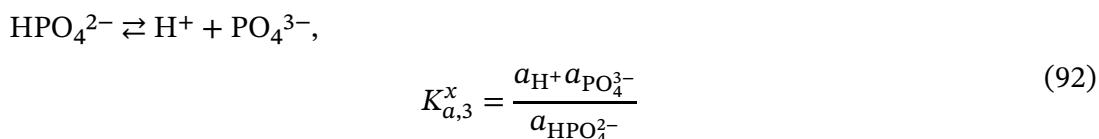
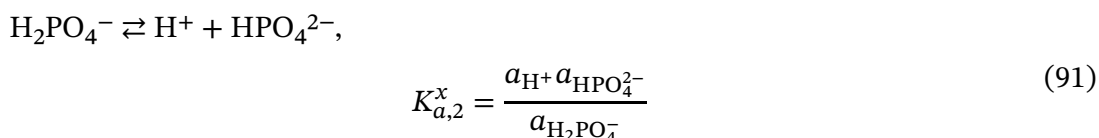
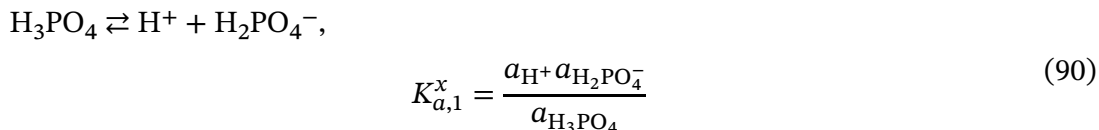
Поскольку для расчётов активностей использовалась модель PSC, константы кислотности и основности пересчитывались в шкалу мольных долей в асимметричной системе отсчёта с помощью уравнений (88) и (89):

$$\ln K_{a,k}^x = \ln K_{a,k} - RT \ln \frac{1000}{M_1} \quad (88)$$

$$\ln K_{b,k}^x = \ln K_{b,k} - RT \ln \frac{1000}{M_1} \quad (89)$$

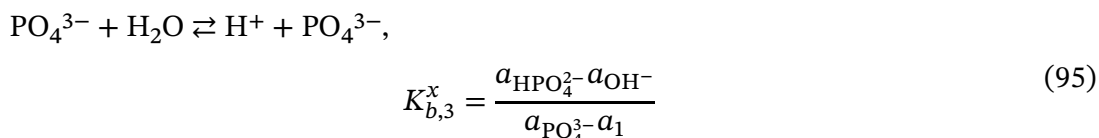
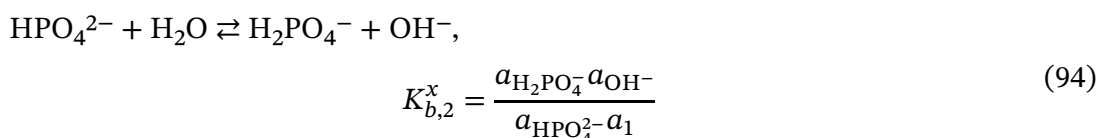
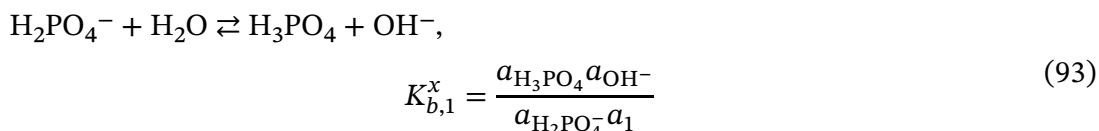
где $K_{a,k}^x$ и $K_{b,k}^x$ – константы кислотности и основности ортофосфорной кислоты в шкале мольных долей, M_1 – мольная масса растворителя (H_2O , $M_1 = 18.01528$ г/моль).

Метод расчёта химического состава раствора зависит от его кислотности. Для кислых растворов реакции ортофосфатных форм с участием ионов H^+ приведены ниже:



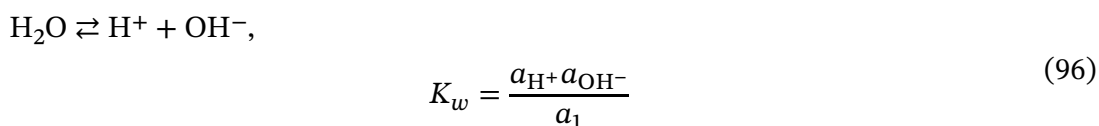
где a_i – активность i -ой частицы в шкале мольных долей в асимметричной системе отсчёта.

Для щелочных растворов надо учитывать следующие реакции ортофосфатных форм с участием ионов OH^- , а при записи констант основности явно учитывать активность воды (a_1):



где a_1 – активность растворителя (воды) в шкале мольных долей в асимметричной системе отсчёта.

В растворах со средой, близкой к нейтральной, также учитывалась самодиссоциация воды.



3.1.4 Расчёт свойств растворов с учётом химических равновесий

Термодинамические свойства. В качестве характеристики активности воды как растворителя часто используют истинный (теоретический) осмотический коэффициент:

$$\phi = -\frac{1000}{M_1} \frac{\ln a_1}{\sum_{i \neq 1}^{\text{сост.}} m_i} \quad (97)$$

– и практической осмотический коэффициент:

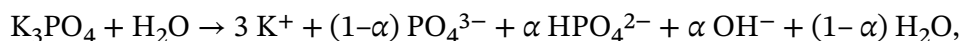
$$\phi' = -\frac{1000}{M_1} \frac{\ln a_1}{\sum_{j \neq 1}^{\text{комп.}} \nu_j m_j} \quad (98)$$

где m_j – моляльность j -го компонента, ν_j – число частиц, образующихся при полной диссоциации единицы j -го компонента. В первом случае суммирование ведётся по всем составляющим раствора (т. е. ионам, нейтральным молекулам и т. д.), за исключением молекул растворителя, во втором – по компонентам раствора. Таким образом, осмотический коэффициент (ϕ) следует рассчитывать с учётом химического равновесия в растворе.

В случае сильных электролитов суммы в знаменателях уравнений (97) и (98) равны, $\sum_{i \neq 1}^{\text{сост.}} m_i = \sum_{j \neq 1}^{\text{комп.}} \nu_j m_j$, что обеспечивает равенство теоретического и практического коэффициентов. Однако оно нарушается в случае слабых электролитов.

$$\phi' = \begin{cases} = \phi, & \text{сильные электролиты} \\ \neq \phi, & \text{слабые электролиты} \end{cases} \quad (99)$$

Расхождения между ϕ и ϕ' становятся значительны при низких концентрациях и должны учитываться при моделировании и представлении результатов. В качестве примера рассмотрим раствор фосфата калия в приближении, что протекает только первая ступень гидролиза.⁵ Для K_3PO_4 обычно предполагается полная диссоциация ($\nu = 4$). Тем не менее, истинное количество растворённых частиц будет определяться степенью гидролиза (α) аниона PO_4^{3-} .



$$\phi = -\frac{1000}{M_1} \frac{\ln a_1}{(4 + \alpha)m_{\text{K}_3\text{PO}_4}} \quad (100)$$

$$\phi' = -\frac{1000}{M_1} \frac{\ln a_1}{4m_{\text{K}_3\text{PO}_4}} \quad (101)$$

$$\frac{\phi'}{\phi} = \frac{4 + \alpha}{4} \xrightarrow{m \rightarrow 0} 1.25 \quad (102)$$

⁵ Можно показать, что включение дополнительных ступеней незначительно влияет на результаты.

Последняя быстро приближается к единице при низких концентрациях, что приводит к расхождению между практическим и истинным осмотическими коэффициентами (Рис. 9).

Несмотря на очевидный факт, нам не удалось найти упоминаний об этом в экспериментальных или теоретических термодинамических исследованиях растворов ортофосфатов. При этом данное явление имеет существенное значение, поскольку начальный наклон зависимости ϕ' оказывается сильно зависимым от кислотно-основных равновесий. Поскольку теоретический осмотический коэффициент завязан на конкретную модель раствора и не может быть напрямую пересчитан в активность воды, мы полагаем практический ϕ' коэффициент более удобным для термодинамических расчётов. В связи с этим, в настоящей работе все результаты моделирования будут представлены через ϕ' .

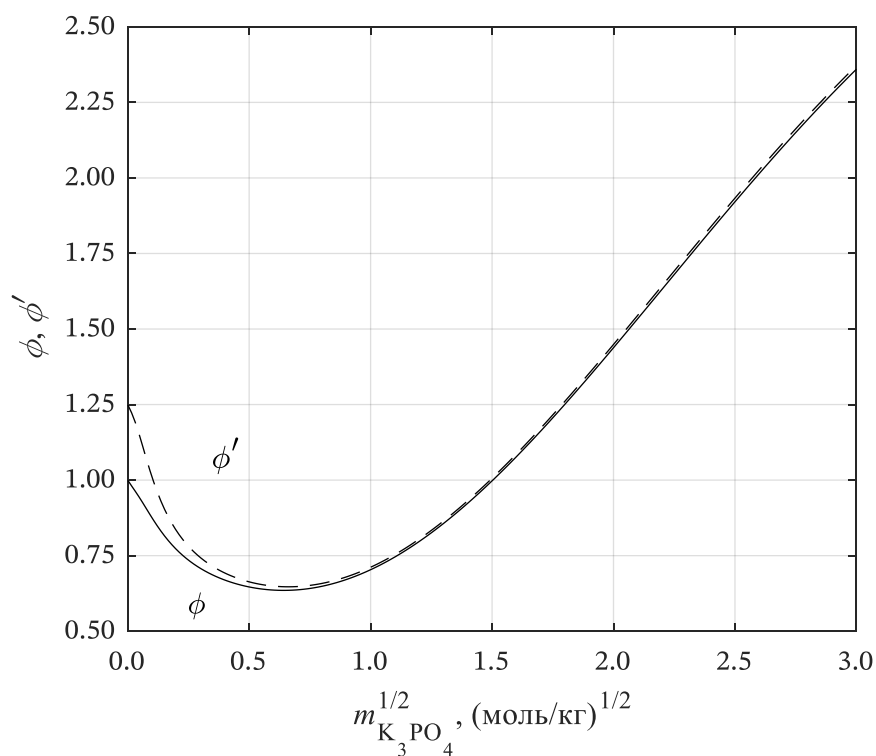


Рисунок 9. Истинный (сплошная линия) и практический (пунктирная линия) осмотический коэффициент в растворе K_3PO_4 при 298.15 К, рассчитанный с использованием модели PSC с параметрами, полученными в настоящем исследовании.

Активности компонентов вычислялись из энергии Гиббса раствора при помощи стандартных термодинамических преобразований. Для расчёта кислотности раствора коэффициент активности переводили в шкалу моляльностей. Для выражения рН и рОН использовались значения моляльных коэффициентов индивидуальных ионов, рассчитанных в рамках модели PSC. Прямое сопоставление формальной активности иона H^+ из мо-

дели PSC с данными pH-метрии допустимо, так как они оба основаны на конвенции о равенстве активностей катионов и анионов в растворах сильных симметричных электролитов.

Калорические свойства. Для упрощения анализа было решено учитывать калорические данные только в двухкомпонентных подсистемах.

При рассмотрении энтальпии двухкомпонентного раствора обычно используют кажущуюся энтальпию растворённого вещества (${}^{\phi}L_2$), которая определяется как разность энтальпий раствора, приходящихся на 1 моль растворённого вещества, при заданной концентрации ($H_{m,2}$) и при бесконечном разбавлении ($H_{m,2}^{\infty}$):

$${}^{\phi}L_2 = H_{m,2}(m_2) - H_{m,2}^{\infty} \quad (103)$$

Однако величина $H_{m,2}^{\infty}$ является не в полной мере однозначной для систем с кислотно-основными равновесиями. При истинно бесконечном разбавлении растворённые ортофосфаты будут подвергаться диссоциации и гидролизу до достижения равновесного распределения ортофосфатных форм, соответствующего нейтральному pH (см. Рис. 8). В практическом плане это крайне неудобно, поскольку требует нормировки на результат расчёта соотношения форм в пределе бесконечного разбавления с учётом всех возможных кислотно-основных равновесий. Особенную сложность вносит то, что независимо от исходного раствора доминирующими формами в этом пределе будут H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} , даже если одна из них не учитывалась в рамках приближённого моделирования состава.

По сравнению со строгим определением, практически более удобным является использование суммы стандартных энтальпий составляющих электролита (без учёта диссоциации и гидролиза) в качестве его энтальпии при бесконечном разбавлении, как это обычно делается для сильных электролитов. Это определение использовалось в качестве рабочего при выводе соотношений для теплоёмкости в рамках настоящей работы.

$$H_{m,2}^{\infty} = \sum_i \nu_i H_i^{\infty} \quad (104)$$

Для устранения неоднозначности, связанной с $H_{m,2}^{\infty}$, в настоящей работе все экспериментальные данные были пересчитаны в энтальпии разбавления $\Delta_{dil}H$ с помощью уравнений (105) и (106). Это позволило исключить проблемный член $H_{m,2}^{\infty}$ из дальнейших расчётов.

$$\Delta_{dil}H(m_{2,ini} \rightarrow m_{2,fin}) = {}^{\phi}L_2(m_{2,fin}) - {}^{\phi}L_2(m_{2,ini}) \quad (105)$$

$$\Delta_{dil}H(m_{2,ini} \rightarrow m_{2,fin}) = H_{m,2}(m_{2,fin}) - H_{m,2}(m_{2,ini}) \quad (106)$$

Расчёт теплоёмкости растворов производился с учётом релаксационных эффектов кислотно-основных равновесий.

$$C_p = C_p^f + C_p^r \quad (107)$$

$$C_p^f = \sum_i x_i C_{p,i}^\circ + \left(\frac{\partial H_m^{ex}}{\partial T} \right)_{p, x_i^{eq}} \quad (108)$$

$$C_p^r = \sum_i \left[x_i \Delta_f H_i^\circ + \left(\frac{\partial H_m^{ex}}{\partial x_i} \right)_{p,T} \right] \left(\frac{\partial x_i^{eq}}{\partial T} \right)_p \quad (109)$$

Для упрощения вычислений и снижения вычислительных затрат, универсальные уравнения (107)–(109) сводили для каждой системы по отдельности к выражению для кажущейся теплоёмкости растворённого вещества ($^\phi C_{p,2}$). Для понижения числа переменных, состав раствора выражали через степени превращения (α_k) по реакциям диссоциации или гидролиза. Полные выражения для $^\phi C_{p,2}$ в каждом из исследованных двухкомпонентных растворов приведены в Приложении Д.

3.1.5 Вспомогательные расчёты свойств растворов

В ряде случаев для обработки и интерпретации экспериментальных данных применялись вспомогательные модели, преимущественно для расчёта объёмных свойств. Так, для пересчёта литературных данных из молярности в моляльность при расчёте плотности растворов применялась модель Лалиберте [413] (уравнения (110)–(112)).

$$d = \left(\frac{w_1}{d_1} + \frac{w_2}{d_2} \right)^{-1} \quad (110)$$

$$d_1 = \frac{\left(\left((A_0 \tau + A_1) \tau + A_2 \right) \tau + A_3 \right) \tau + A_4 \right) \tau + A_5}{1 + A_6 \tau} \quad (111)$$

$$d_2 = \frac{(C_0(1 - w_1) + C_1) \exp(10^{-6} \cdot (\tau + C_4)^2)}{1 - w_1 + C_2 + C_3 \tau} \quad (112)$$

где w_i – весовая доля i -го вещества, d_1 – плотность воды, d_2 – кажущаяся плотность растворённого вещества, $\tau = T - 273.15$ (К), A_i – эмпирические параметры, заданные для воды, C_i – эмпирические параметры, подбираемые для электролита. Для определения значений стандартных объёмов V_i^∞ из экспериментальных данных, использовавшихся далее при параметризации модифицированного уравнения НКФ, была использована модель Питцера. Для обработки данных по ортофосфорной кислоте была построена температурно-зависимая модель Питцера, учитывающая кислотно-основные равновесия. За основу были взяты параметры, полученные Ло Сурдо с соавт. [20] при 298.15 К.

В случае обработки экспериментальных данных по ортофосфатам оказалось достаточно уравнения (113) на базе уравнения Питцера без учёта кислотно-основных равновесий. При этом данные при низких концентрациях были исключены в связи с высокой погрешностью, а процессы гидролиза не учитывались, исходя из допущения об их незначительном влиянии при исследуемых концентрациях. Ошибка, создаваемая таким приближением, оказалась меньше разброса данных между различными источниками.

$$\phi V_2 = V_2^\infty + \nu |z_+ z_-| \frac{A_V}{2b} \ln(1 + b I_m^{1/2}) + 2\nu_+ \nu_- RT m (B^V + \nu_+ z_+ m C^V) \quad (113)$$

где ν и ν_i – суммарное число ионов и число i -ых ионов, образующийся при диссоциации электролита, z_i – зарядовое число i -го иона, I_m – ионная сила в шкале моляльностей, A_V – коэффициент Дебая–Хюккеля для объёма, $b = 1.2$ – фиксированный параметр модели, B^V , C^V – параметры модели, индексы $+$ и $-$ обозначают катион и анион, соответственно.

Для повышения точности при расчёте стандартных объёмов ионов Na^+ и K^+ при высоких давлениях и температурах было использовано уравнение состояния SOCW (уравнение (114)).

$$V_2^\infty = \kappa_{1,T}^\circ RT + d(V_{m,1}^\circ - \kappa_{1,T}^\circ RT) + [a + ce^{\theta/T} + b(e^{\vartheta d_1^\circ} - 1) + \delta(e^{\lambda d_1^\circ} - 1)] d_1^\circ \kappa_{1,T}^\circ RT \quad (114)$$

где $V_{m,1}^\circ$, d_1° , $\kappa_{1,T}^\circ$ – мольный объём, плотность и изотермическая сжимаемость чистой воды, a , b , c , d , δ , θ , ϑ , λ – параметры модели [331].

3.2 Твёрдые фазы

3.2.1 Индивидуальные твёрдые фазы

Для большинства твёрдых фаз, образующихся в исследуемой системе, отсутствуют данные о стандартных функциях образования и теплоёмкостях даже при 298.15 К. Вследствие этого построение полноценных термодинамических моделей для таких фаз оказывается невозможным. В этих условиях более рациональным подходом для описания твердотекучих равновесий является использование эмпирических температурных зависимостей произведений растворимости ($K_{SP,k}$) индивидуальных твёрдых фаз (уравнение (61)). Для упрощения и обеспечения единообразия модели такие эмпирические зависимости целесообразно применять и для тех фаз, по которым имеются экспериментальные данные.

Модели $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{cryst})$ и $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{cryst})$. В рамках настоящей работы были построены полные термодинамические модели двух твёрдых соединений – $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{cryst})$ и $\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{cryst})$.

Поскольку энергия Гиббса плавления или растворения напрямую связана с активностями компонентов в насыщенных растворах, она может служить дополнительным источником информации о термодинамических свойствах в случаях, когда имеются данные о растворимости, но отсутствуют сведения об активностях. В системе $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{HPO}_4$ отсутствуют надёжные данные о концентрированных растворах при повышенных температурах: достоверные значения ограничены ~ 7 моль/кг при растворимости ~ 16 моль/кг. В этой связи модель твёрдой фазы $\text{K}_2\text{HPO}_{4(\text{cryst})}$ использовалась в качестве «якоря» при высоких концентрациях при оптимизации параметров модели жидкой фазы. В системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$, напротив, не хватает данных по активностям при умеренных температурах.

В качестве модели для $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{cryst})}$ и $\text{K}_2\text{HPO}_{4(\text{cryst})}$ была выбрана модель Воронина–Куценка – уравнения (115)–(117).

$$C_p^\circ(T) = \sum_{i=1}^{N_E} \alpha_{E,i} C_E\left(\frac{\theta_{E,i}}{T}\right), \quad C_E(\xi) = \frac{3R\xi^2 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} \quad (115)$$

$$S^\circ(T) = \sum_{i=1}^{N_E} \alpha_{E,i} S_E\left(\frac{\theta_{E,i}}{T}\right), \quad S_E(\xi) = 3R \left[\frac{\xi}{e^\xi - 1} - \ln(1 - e^{-\xi}) \right] \quad (116)$$

$$H^\circ(T) - H_{0\text{K}}^\circ = \sum_{i=1}^{N_E} \alpha_{E,i} \left[U_E\left(\frac{\theta_{E,i}}{T}\right) - U_0 \right], \quad U_E(\xi) - U_0 = \frac{3RT\xi}{e^\xi - 1} \quad (117)$$

где $\alpha_{E,i}$, $\theta_{E,i}$ – эмпирические параметры, N_E – число функций Планка-Эйнштейна, C_E – функция Планка-Эйнштейна. Для перехода к практической энергии Гиббса образования используются следующие соотношения:

$$G^\circ(T) - H_{0\text{K}}^\circ = H^\circ(T) - H_{0\text{K}}^\circ - TS^\circ(T) \quad (118)$$

$$\Delta_f G^\circ(T) = \Delta_f G_{298.15\text{K}}^\circ + G^\circ(T) - G^\circ(T = 298.15\text{K}) \quad (119)$$

Для пересчёта низкотемпературных данных по теплоёмкости между международными шкалами температур IPTS-68 to ITS-90 использовались рекомендованные уравнения связи шкал [414]. В том числе учитывалось смещение теплоёмкости по уравнению (120).

$$C_p^{\text{ITS90}} = \left(\frac{\partial T^{\text{IPTS68}}}{\partial T^{\text{ITS90}}} \right) C_p^{\text{IPTS68}} \quad (120)$$

3.2.2 Твёрдые растворы фосфатов

Раствор $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{NaOH}$. Теоретические результаты, изложенные в данном разделе, изложены в работе [415].⁶

Псевдо-додекагидрат фосфата натрия представляет собой твёрдый раствор, относящийся к уникальному классу ионных растворов внедрения на основе структуры $\text{Na}_3\text{XO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{V}$). Как обсуждается в параграфе 2.2.3, матрица $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ содержит уникальные вакансии, образованные молекулами воды, которые способны координировать как катионы, так и анионы (но одна вакансия может содержать только один ион). В равновесии с раствором ионы Na^+ и OH^- входят в эти вакансии в равных количествах, поддерживая электронейтральность фазы. Как отмечалось в параграфе 2.3.3, для растворов внедрения такого типа модель не предложена. В связи с этим, в рамках настоящей работы было выведено уравнение для основных термодинамических функций идеального ионного раствора внедрения типа $\text{Na}_3\text{XO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{MY}$.⁷

Допуская электронейтральность фазы ($N_{\text{M}^+} = N_{\text{Y}^-}$), можно получить, что число возможных перестановок ионов между вакансиями (W). Обозначим число ионов одного сорта как N_u , а число вакансий как N_v . Тогда число перестановок выражается уравнением:

$$W = \frac{N_v!}{(N_u!)^2(N_v - 2N_u)!} \quad (121)$$

Заметим, что числа катионов и анионов (N_u) симметричного электролита формально равно числу его формульных единиц MY. Обозначим последнее как N_2 .

Пусть матрица содержит β вакансий на 1 формульную единицу $\text{Na}_3\text{XO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Обозначим число единиц растворителя $\text{Na}_3\text{XO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ как N_1 .

$$N_v = \beta N_2 \quad (122)$$

$$W = \frac{(\beta N_1)!}{(N_2!)^2(\beta N_1 - 2N_2)!} \quad (123)$$

Пользуясь уравнением Больцмана и стандартными математическими преобразованиями, можно показать, что энтропия смешения такого раствора выражается уравнением (125).

$$\theta = \frac{2N_u}{N_v} \quad (124)$$

⁶ При подготовке данного раздела диссертации использована следующая публикация, выполненная автором в соавторстве, в которой, согласно пп. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований: Thermodynamic Properties of $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_3\text{PO}_4$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{K}_3\text{PO}_4$ Systems: Experimental Study and Modeling / A. A. Novikov, Y. Luo, S. V. Kurdakova [et al.] // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2025. – Vol. 70. – № 3. – P. 1215–1230. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причём вклад Новикова А. А. составил 70%.

⁷ Подробный вывод уравнений (121)–(130) представлен в Приложение Е.

$$-\frac{\Delta_{mix}S}{k} = N_1 \ln(1 - \theta)^\beta + N_2 \ln\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right)^2 \quad (125)$$

где k – постоянная Больцмана. Считая, что энтальпия смешения равна нулю, можно выразить энергию Гиббса идеального смешения по уравнению:

$$\Delta_{mix}G^{id} = RT \left(n_1 \ln(1 - \theta)^\beta + n_2 \ln\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right)^2 \right) \quad (126)$$

где n_i – число моль i -го компонента.

Из уравнения (126) можно получить выражения для химических потенциалов компонентов твёрдого раствора.

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln(1 - \theta)^\beta \quad (127)$$

$$a_1 = (1 - \theta)^\beta \quad (128)$$

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right)^2 \quad (129)$$

$$a_2 = \left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right)^2 \quad (130)$$

где a_i – активность i -го компонента твёрдого раствора ($i = 1$ для растворителя, $i = 2$ для растворённого вещества).

Заметим, что для растворителя стандартным состоянием является чистое вещество ($a_1|_{\theta=0} = 1$), в то время как для растворённого компонента формальным стандартным состоянием является раствор с наполовину заполненными вакансиями ($a_2|_{\theta=1/2} = 1$).

Раствор $(K_yNa_{1-y})_3PO_4 \cdot 7H_2O$. Согласно литературным сведениям [264] и новым экспериментальным данным в системе $H_2O - Na_3PO_4 - K_3PO_4$ при 293.15–298.15 К образуются твёрдые растворы на основе фазы $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$. Однако точная кристаллическая структура этих растворов неизвестна. Исходя из структуры $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$ и близких размеров катионов Na^+ и K^+ , логично предположить, что данная фаза, вероятно, является твёрдым раствором замещения, где ионы Na^+ замещают ионы K^+ . Простейшей формулой такого раствора может быть $(K_yNa_{1-y})_3PO_4 \cdot 7H_2O$. Данная формула предполагает существование фазы $Na_3PO_4 \cdot 7H_2O$, которая соответствует предельному составу твёрдого раствора. Однако достоверных доказательств её существования нет. В нескольких литературных источниках утверждалось о синтезе гептагидрата фосфата натрия (например, [416,417]), но обычно это можно объяснить ошибочной идентификацией октагидрата. Последний был выделен и кристаллографически описан, что не оставляет сомнений в его существовании [180].

Недавно Гуле и с соавт. [418] сообщили о возможном образовании гептагидрата в качестве промежуточного метастабильного продукта при термическом разложении

$\psi\text{-Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ на основе результатов КР-спектроскопии. Однако выводы Гуле с соавт. не могут служить убедительным основанием для утверждения об образовании гептагидрата, учитывая высокий уровень шума в их измерениях и отсутствие независимых подтверждений. В связи с этим, в рамках настоящей работы формула $(\text{K}_y\text{Na}_{1-y})_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ используется в качестве рабочей гипотезы.

Согласно кристаллографическому исследованию дейтериевого гептагидрата фосфата калия $(\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{D}_2\text{O})$ [419], положения ионов K^+ в решётке гептагидрата несколько различаются. Однако их структурное окружения достаточно близкое, в связи с чем стоит ожидать, что положения всех катионов можно считать энергетически эквивалентными. Энергия Гиббса такого регулярного твёрдого раствора замещения $(\text{K}_y\text{Na}_{1-y})_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в рамках модели подрешёток будет описываться уравнением:

$$G_m = y\mu_{\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}^\circ + (1-y)\mu_{\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}^\circ + 3RT(y \ln y + (1-y) \ln(1-y)) + 3\Omega y(1-y) \quad (131)$$

$$\mu_{\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}^\circ + 3RT \ln y + \frac{3\Omega}{RT}(1-y)^2 \quad (132)$$

$$\mu_{\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}^\circ + 3RT \ln(1-y) + \frac{3\Omega}{RT}y^2 \quad (133)$$

где μ_i° – стандартный химический потенциал i -го компонента (стандартное состояние – чистое вещество), Ω – эмпирический параметр взаимодействий.

Для практических расчётов также может быть полезна упрощённая модель твёрдого раствора, где смешение происходит по формульным единицам $(\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})_y(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})_{1-y}$. В таком случае энергия Гиббса описывается уравнением:

$$G_m = y\mu_{\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}^\circ + (1-y)\mu_{\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}^\circ + RT(y \ln y + (1-y) \ln(1-y)) + \Omega y(1-y) \quad (134)$$

$$\mu_{\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}^\circ + RT \ln y + \frac{\Omega}{RT}(1-y)^2 \quad (135)$$

$$\mu_{\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}^\circ + RT \ln(1-y) + \frac{\Omega}{RT}y^2 \quad (136)$$

3.3 Фазовые равновесия

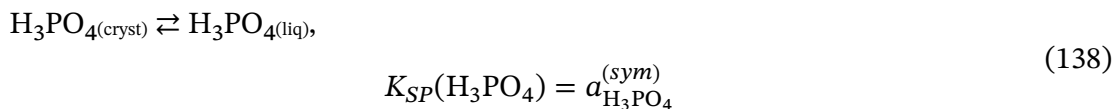
3.3.1 Равновесия с конденсированными фазами

Плавление и растворение твёрдых фаз можно рассматривать как квазихимические процессы, что позволяет характеризовать их термодинамическими произведениями рас-

творимостями (K_{SP}), равными соответствующим произведениям активностей (АР). В случае твёрдых фаз, плавление которых можно описать без диссоциации, удобно использовать симметричную систему отсчёта.



$$K_{SP}(\text{H}_2\text{O}) = a_1$$



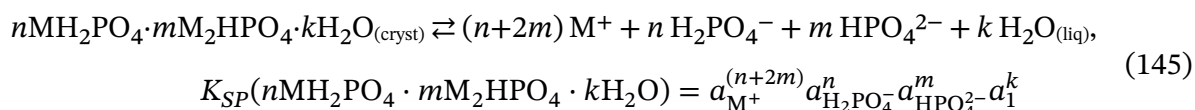
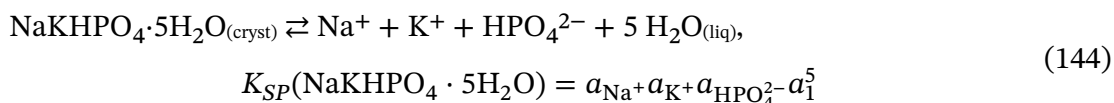
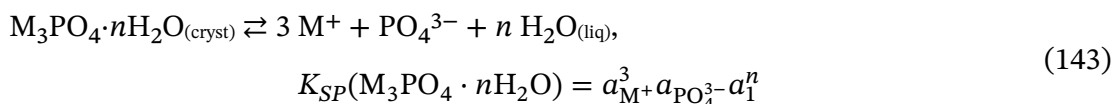
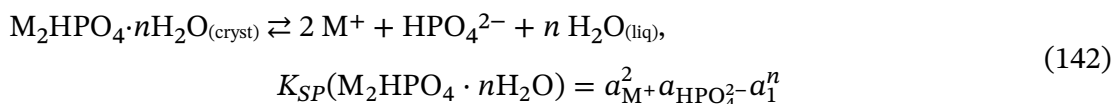
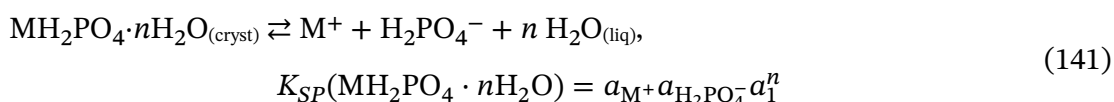
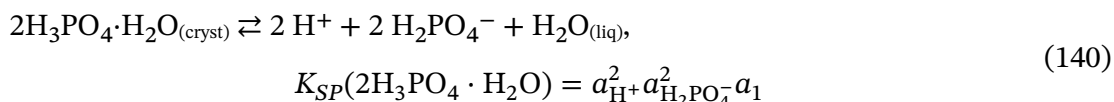
где $a_i^{(\text{sym})}$ – активность i -го растворённого вещества в симметричной системе отсчёта.

В настоящей работе для описания плавления льда H_2O использовалось полуэмпирическое уравнение Тонера–Катлинга (139) (см. параграф 2.3.5).

$$\begin{aligned} \ln K_{SP}(\text{H}_2\text{O}) = & A_1 + A_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + A_3 \ln \left(\frac{T}{T_r} \right) + A_4(T - T_r) + A_5(T^2 - T_r^2) \\ & + A_6 \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_r^2} \right) \end{aligned} \quad (139)$$

где $T_r = 298.15 \text{ K}$, $A_1 = 2.378363 \cdot 10^{-1}$, $A_2 = 8.033261 \cdot 10^2$, $A_3 = 3.654094$, $A_4 = 1.178913 \cdot 10^{-2}$, $A_5 = -1.173369 \cdot 10^{-5}$, $A_6 = -1.731021 \cdot 10^4$. Моделирование $\ln K_{SP}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ подробнее описано в параграфах 3.2.1 и 3.4.2.

Растворение фаз с диссоциацией обычно описывается при помощи асимметричной системы отсчёта. Как для индивидуальных фаз (уравнения (140)–(143)), так и для смешанных солей (уравнения (144)–(145)) при описании растворения вводится только одно термодинамическое произведение растворимости.



При описании растворимости твёрдого раствора, рассматриваются равновесия по каждому компоненту твёрдого раствора по отдельности. То есть, в случае двухкомпонентных твёрдых растворов вводятся два термодинамических произведения растворимости.

Для раствора замещения $(K_yNa_{1-y})_3PO_4 \cdot 7H_2O$ в качестве компонентов рассматривались индивидуальные предельные фазы $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$ и $Na_3PO_4 \cdot 7H_2O$.

$$\{K_3PO_4 \cdot 7H_2O\}_y \text{ (solid sol.)} \rightleftharpoons 3 K^+ + PO_4^{3-} + 7 H_2O_{(liq)},$$

$$K_{SP}(K_3PO_4 \cdot 7H_2O) = \frac{a_{K^+}^3 a_{PO_4^{3-}} a_1^7}{a_{K_3PO_4 \cdot 7H_2O}^{(ss)}} \quad (146)$$

$$\{Na_3PO_4 \cdot 7H_2O\}_{1-y} \text{ (solid sol.)} \rightleftharpoons 3 Na^+ + PO_4^{3-} + 7 H_2O_{(liq)},$$

$$K_{SP}(Na_3PO_4 \cdot 7H_2O) = \frac{a_{Na^+}^3 a_{PO_4^{3-}} a_1^7}{a_{Na_3PO_4 \cdot 7H_2O}^{(ss)}} \quad (147)$$

где $a_i^{(ss)}$ – активность i -го компонента твёрдого раствора. При этом произведение активности $K_{SP}(K_3PO_4 \cdot 7H_2O)$ одинаково для чистой фазы и для компонента твёрдого раствора.

Для раствора внедрения $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O \cdot nNaOH$ компонентами служат растворитель (матрица) $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ и растворённое вещество $NaOH$.

$$\{Na_3PO_4 \cdot 12H_2O\}_{(solid \ sol.)} \rightleftharpoons 3 Na^+ + PO_4^{3-} + 12 H_2O_{(liq)},$$

$$K_{SP}(Na_3PO_4 \cdot 12H_2O) = \frac{a_{K^+}^3 a_{PO_4^{3-}} a_1^{12}}{a_{Na_3PO_4 \cdot 12H_2O}^{(ss)}} \quad (148)$$

$$\{NaOH\}_{\theta} \text{ (solid sol.)} \rightleftharpoons Na^+ + OH^-,$$

$$K_{SP}^d(NaOH) = \frac{a_{Na^+} a_{OH^-}}{a_{NaOH}^{(ss)}} \quad (149)$$

Стандартным состоянием $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ в твёрдом растворе является чистое вещество, поэтому произведение растворимости $K_{SP}(Na_3PO_4 \cdot 12H_2O)$ относится к гипотетическому чистому додекагидрату натрия. В реальности такая фаза никогда не кристаллизуется, поскольку насыщенный раствора фосфата натрия имеет сильнощелочную среду, и $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ потому всегда содержит в себе включение $NaOH$. В то же время для $NaOH$ в твёрдом растворе стандартное состояние не соответствует чистому веществу, и потому константа $K_{SP}^d(NaOH)$ не эквивалентна произведению растворимости чистого $NaOH$. По физическому смыслу, она соответствует коэффициенту распределения $NaOH$ между твёрдой и жидкой фазами.

Для идеального раствора внедрения возможно выразить степень заполнения вакансий (θ) через константу распределения K_{SP}^d и средняя ионная активность a_{Na^+, OH^-} в

жидком растворе по уравнению (152). Как видно из уравнения, в таком случае степень заполнения подчиняется зависимости, аналогичной изотерме Ленгмюра.

$$a_{\text{Na}^+, \text{OH}^-} = \sqrt{a_{\text{Na}^+} a_{\text{OH}^-}} \quad (150)$$

$$a_{\text{NaOH}}^{(ss)} = \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right)^2 \quad (151)$$

$$\theta = \frac{a_{\text{Na}^+, \text{OH}^-}}{a_{\text{Na}^+, \text{OH}^-} + \sqrt{K_{SP}^d}} \quad (152)$$

В настоящей работе во всех случаях, кроме фаз H_2O , H_3PO_4 и K_2HPO_4 , для описания температурной зависимости термодинамических констант использовались эмпирическое уравнение (153).

$$\ln K_{SP} = A + B \left(\frac{T_r}{T} - 1 \right) + C \ln \left(\frac{T}{T_r} \right) + D \left(\frac{T}{T_r} - 1 \right) \quad (153)$$

где T_r – референтная температура, A , B , C и D – эмпирические параметры.

3.3.2 Парожидкостные равновесия

Единственным летучим компонентом водно-солевых системах является вода. Для давления насыщенного пара воды использовалось уравнение IAPWS [273].

$$\ln \frac{p_1^{sat}}{p_{1,c}} = \frac{T_{1,c}}{T} (A_1 \vartheta + A_2 \vartheta^{1.5} + A_3 \vartheta^3 + A_4 \vartheta^{3.5} + A_5 \vartheta^4 + A_6 \vartheta^{7.5}) \quad (154)$$

где $\vartheta = 1 - T/T_{1,c}$, $p_{1,c} = 22.064$ МПа – критическое давление воды, $T_{1,c} = 647.096$ К – критическая температура воды, $A_1 = -7.85951783$, $A_2 = 1.84408259$, $A_3 = -211.78664970$, $A_4 = 22.6807411$, $A_5 = -15.9618719$, $A_6 = 1.80122502$.

Для расчёта давления пара над раствором использовалось известное уравнение:

$$p_1 = a_1 p_1^{sat} \quad (155)$$

Для расчёта линии кипения принималось, что равновесное давление водяного пара равно атмосферному давлению ($p_{\text{atm}} = 0.101325$ МПа) в системе:

$$p_{\text{atm}} = a_1 p_1^{sat} \quad (156)$$

Далее уравнение (156) решалось относительно состава или температуры.

3.4 Особенности моделирования системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$

Несмотря на то, что для целей настоящей работы было достаточно построить модель раствора ортофосфорной кислоты, описывающей систему $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ при умеренных концентрациях, значительный практический интерес представляют также модели, применимые к концентрированным и высокотемпературным растворам. В связи с этим в

рамках настоящего исследования была поставлена задача построить общую модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$, пригодную во всей области существования жидкой фазы при давлении 1 атм.

Активность воды в растворе и фазовые равновесия в системе исследованы достаточно подробно, поэтому было решено не учитывать калорические данные и восстанавливать температурную зависимость модельных параметров исключительно на основе данных об активностях и фазовых равновесиях. Поскольку в растворах ортофосфатов кислота присутствует лишь в незначительных количествах, такое упрощение не должно повлиять на корректность описания их калорических свойств.

Термодинамическое моделирование системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ сопряжено с рядом сложностей. В связи с этим при построении модели был использован ряд приближений и ограничений, позволяющих сохранить точность описания без избыточного усложнения. Эти допущения рассмотрены ниже применительно к моделированию отдельных свойств системы.

Особенно трудоёмкой задачей является описание области высоких концентраций и температур, где существенно проявляются эффекты, связанные с разложением ортофосфорной кислоты. Полноценный учёт указанных эффектов потребовал бы построения гораздо более полной модели, вплоть до описания системы $\text{H}_2\text{O} - \text{P}_4\text{O}_{10}$, что является чрезмерным для практических приложений. Дополнительные трудности связаны с тем, что, в отличие от области низких концентраций, где модель PSC обеспечивает асимптотически корректное выражение для энергии Гиббса, она не гарантирует строгой формы при концентрациях, близких к 100 мол. %. В сильно концентрированных растворах, где диссоциация подавлена, модель PSC фактически сводится к субрегулярной модели раствора.

С учётом этих обстоятельств задачей данного исследования являлось достижение высокой точности описания при концентрациях вплоть до насыщенного раствора при 298.15 К (68 моль/кг, 55 мол. %) и температур (до ~400 К). Для более высоких температур и концентраций модель должна была обеспечивать качественно правильное поведение, при этом допускалась меньшая точность. Следует отметить, что полученное описание ограничено давлением 0.101325 МПа и не распространяется на область выше линии кипения.

3.4.1 Моделирование водных растворов H_3PO_4

При описании водных растворов ортофосфорной кислоты было принято допущение, что доминирующим химическим равновесием в жидкой фазе является диссоциация

H_3PO_4 по первой ступени. Соответственно, мы пренебрегли образованием ассоциативных димеров $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ и конденсацией ортофосфорной кислоты в пиррофосфорную кислоту.

Димер $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$. Ранее Меснауи и Бунахмиди [67] показали, что недоучёт димера $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ существенно влияет на описание кислотно-основных равновесий. В первую очередь это отражается на точности воспроизведения степени диссоциации H_3PO_4 и связанных с ней характеристик кислотности растворов, таких как pH и H_0 . В рамках нашей модели можно ожидать, что значения pH будут завышены. Тем не менее, при наличии достаточно гибкой модели термодинамические свойства основных компонентов и раствора в целом могут быть воспроизведены корректно и без учёта димера. Как будет показано в параграфе 5.2.1, модель PSC позволяет адекватно описывать как активности воды (a_1), так и среднеионный коэффициент активности ($\gamma_{\text{H}^+, \text{H}_2\text{PO}_4^-}$).

Образование $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Приближение об отсутствии конденсации H_3PO_4 требует более детального анализа. С точки зрения строгого рассмотрения равновесного состояния такое упрощение является достаточно грубым. Однако построение модели для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ в предположении, что процесс конденсации не идёт вследствие кинетических причин, представляет значительный практический интерес.

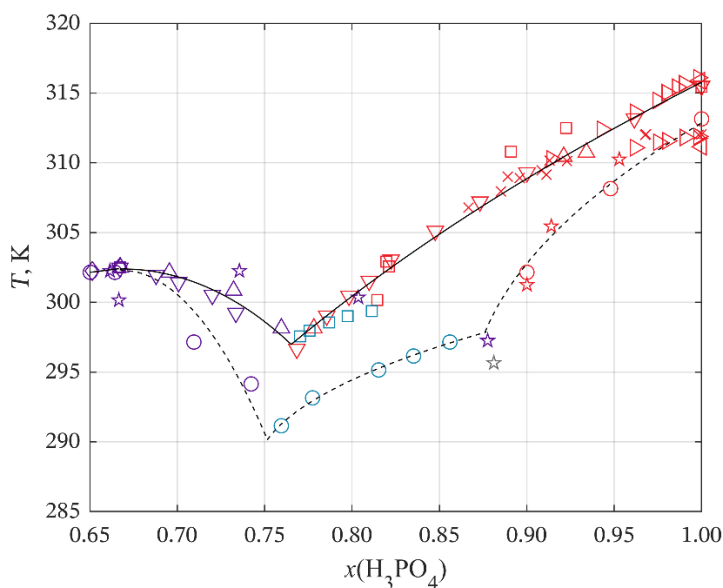


Рисунок 10. Сопоставление литературных данных по фрагменту диаграммы растворимости системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$. Символы – литературные данные: \circ [105], \triangle [114], \triangleleft [113], \star [109], \diamond [115], \triangleright [94], ∇ [89], \square [90], $+$ [112], \times [91]. Цвета обозначают твёрдые фазы: (■) – H_3PO_4 , фиолетовый (■) – $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, тёмно-голубой (■) – $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{10}\text{H}_2\text{O}$, серый (■) – эвтектические точки. Сплошные линии – метастабильное равновесие, пунктирные линии – устойчивое равновесие. Линии – сглаженные кривые на основе экспериментальных данных.

При умеренных температурах скорость протекания реакции конденсации достаточно мала, что приводит к зависимости наблюдаемых свойств раствора от времени выдержки образцов. В частности, в области выше 67 мол. % H_3PO_4 на диаграмме состояния

можно наблюдать существенно различные значения растворимости в зависимости от времени проведения эксперимента. Это особенно отчётливо видно при сопоставлении литературных данных. Как следует из Рис. 10, большинство исследователей воспроизводимо фиксировали именно метастабильную фазовую диаграмму.

Скорость процесса конденсации можно приблизительно оценить, используя температурные зависимости кинетических параметров, определённые Мансоном [98]. На Рис. 11 приведены характерные времена протекания реакции на 90% в концентрированных растворах H_3PO_4 . Видно, что скорость процесса существенно возрастает с температурой. При температурах кристаллизации ортофосфорной кислоты и её гидратов процесс может продолжаться в течение нескольких суток.

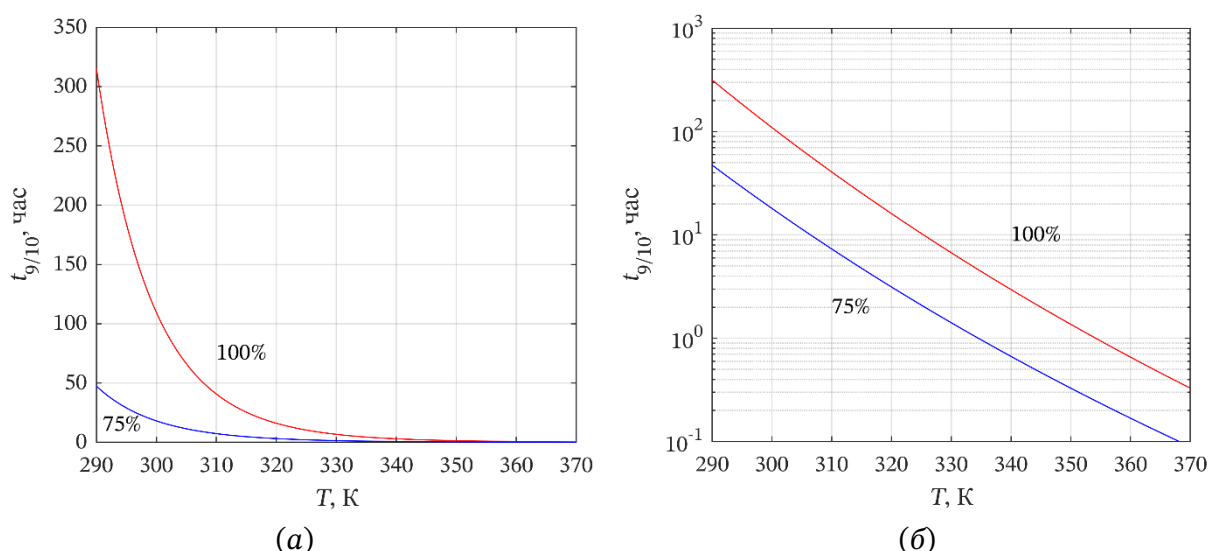


Рисунок 11. Время протекания на 90% реакции конденсации ортофосфорной кислоты в 75 мол. % и 100 мол. % H_3PO_4 в (а) линейной и (б) полулогарифмической шкалах. Цвета обозначают концентрацию H_3PO_4 : красный – 100 мол. %, синий – 75 мол. %. Линии – расчёт на основе кинетической схемы Мансона [98], см. Приложение Ж.

Таким образом, при умеренных температурах приближение об отсутствии $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в растворе оказывается оправданным и может быть полноценно использовано для описания фазовых равновесий. В этом случае речь фактически идёт о моделировании метастабильной фазовой диаграммы. В то же время при более высоких температурах данное приближение теряет свою обоснованность, что, как обсуждается далее, существенно сказывается на описании давления пара.

3.4.2 Моделирование жидкой H_3PO_4

Для описания линии кристаллизации H_3PO_4 была использована температурно-зависимая энергия Гиббса плавления ($\Delta_m G_{\text{H}_3\text{PO}_4}^\circ(T)$). Для её вычисления необходимо знать $C_p^\circ(T)$ кристаллической и недиссоциированной жидкой ортофосфорной кислоты. Первая

из них доступна в литературе [92] и была аппроксимирована при помощи модели Воронина–Куценка. Литературные данные по температурной зависимости $C_{p,H_3PO_4(liq)}^\circ(T)$ жидкости требуют дополнительного анализа и описания.

Теплоёмкость несконденсированной кислоты. Для согласованного моделирования системы следует опираться на данные о жидкой H_3PO_4 , в которой отсутствует конденсация ортофосфорной кислоты. Эти данные были получены Лаффом [99] при измерении теплоёмкости расплава H_3PO_4 методом ДСК. При температурах выше 350 К Лафф зафиксировал тепловой эффект реакции конденсации, но подробно его не анализировал. Сопоставление экспериментальных значений теплового эффекта с расчётными при различных соотношениях H_2O/P_4O_{10} подтверждает, что это эффект конденсации (см. Рис. 12а). Косвенным доказательством служит и то, что термокинетические данные Лаффа прекрасно согласуются с кинетическими параметрами конденсации, определёнными Мансоном (см. Рис. 12б). Соответствующий термокинетический расчёт приведён в Приложении 3. Таким образом, можно уверенно заключить, что низкотемпературные данные Лаффа (до 350 К) относятся к несконденсированной ортофосфорной кислоте.

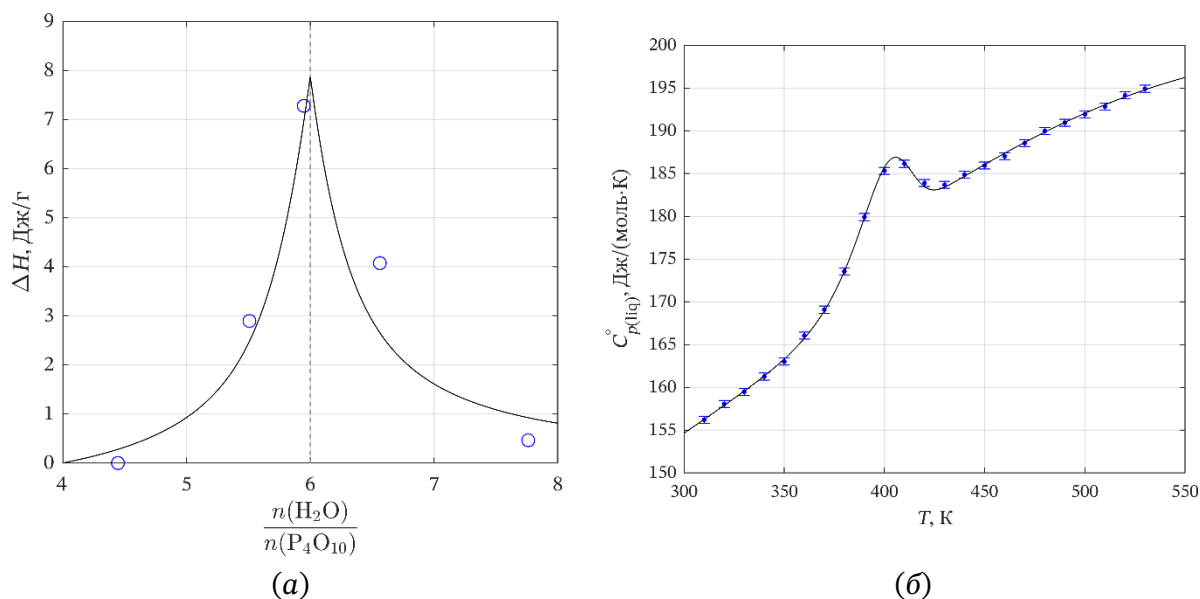


Рисунок 12. (а) Тепловой эффект конденсации H_3PO_4 в смесях при разном соотношении H_2O и P_4O_{10} при 350 К и (б) наблюдаемая теплоёмкость 100 мол. % H_3PO_4 при нагревании со скоростью 10 К/мин. Символы – экспериментальные данные [99]. Чёрные линии – расчёт. На Рисунке (а) пунктирная серая линия соответствует составу 100 мол. % H_3PO_4 . Для расчёта использованы данные из справочника NBS [13] и работы [98]. Подробности расчёта изложены в Приложении 3.

Модель жидкости. Побочным следствием применения конвенциональной модели диссоциации кислоты является то, что она допускает самодиссоциацию H_3PO_4 с образованием ионов H^+ и $H_2PO_4^-$. В результате в пределе $x_{H_2O} = 0$ комплексная модель

жидкой фазы (HKF + PSC) описывает чистую ортофосфорную кислоту не как молекулярную жидкость, а как раствор $\text{H}^+ - \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_3\text{PO}_4$. Следовательно, при выделении $C_{p,\text{H}_3\text{PO}_4(\text{liq})}^\circ(T)$ чистой молекулярной жидкости из экспериментальных данных надо учитывать эффекты диссоциации.

Для того, чтобы в выражении теплоёмкости раствора перейти к теплоёмкости чистой жидкой ортофосфорной кислоты ($C_{p,\text{H}_3\text{PO}_4(\text{liq})}^\circ$), коэффициент активности недиссоциированной H_3PO_4 переводился в симметричную систему отсчёта ($f_{\text{H}_3\text{PO}_4}^{(\text{sym})}$). С учётом релаксационных эффектов диссоциативного равновесия, термодинамические свойства жидкой H_3PO_4 рассчитывались по уравнениям (157)–(163).

$$C_{p,m} = (1 - \alpha)C_{p,\text{H}_3\text{PO}_4(\text{liq})}^\circ + \alpha^\phi C_{p,2} \quad (157)$$

$$^\phi C_{p,2} = ^\phi C_{p,2}^f + ^\phi C_{p,2}^r \quad (158)$$

$$^\phi C_{p,2}^f = \alpha \Delta C_{p,a,1}^\infty + \left(\frac{\partial L^{ex}}{\partial T} \right)_{p,x_i} \quad (159)$$

$$\Delta C_{p,a,1}^\infty = C_{p,\text{H}_2\text{PO}_4^-}^\infty - C_{p,\text{H}_3\text{PO}_4}^\infty \quad (160)$$

$$^\phi C_{p,2}^r = \left[\Delta H_{a,1}^\infty + \left(\frac{\partial L^{ex}}{\partial \alpha} \right)_{p,T} \right] \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p \quad (161)$$

$$L^{ex} = -T^2 \left(\frac{\partial (G_m^{ex}/T)}{\partial T} \right)_{p,x_i} \frac{n_{\text{H}_3\text{PO}_4} + n_{\text{H}^+} + n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} \quad (162)$$

$$G_m^{ex} = RT \left(x_{\text{H}_3\text{PO}_4} \ln f_{\text{H}_3\text{PO}_4}^{(\text{sym})} + x_{\text{H}^+} \ln f_{\text{H}^+} + x_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \ln f_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \right) \quad (163)$$

где α – степень диссоциации H_3PO_4 , G_m^{ex} – избыточная энергия Гиббса в расчёте на 1 моль всех частиц раствора.

Температурную зависимость теплоёмкости чистой ортофосфорной кислоты аппроксимировали линейным уравнением:

$$C_{p,\text{H}_3\text{PO}_4(\text{liq})}^\circ = A + BT \quad (164)$$

где A , B – эмпирические параметры. Для определения этих параметров использовали данные Лаффа при температурах ниже 350 К [99] (см. Рис. 13) и модель жидкой фазы. Поскольку при переходе к чистой H_3PO_4 должна сохраняться непрерывность модели жидкой фазы ($\Delta_f G_i^\infty(\text{HKF})$ и $G_m^{ex}(\text{PSC})$), то в модели жидкой H_3PO_4 сохраняется тот же самый уровень отсчёта (бесконечно разбавленный водный раствор) и используется коэффициент Дебая–Хюккеля A_ϕ чистой воды.

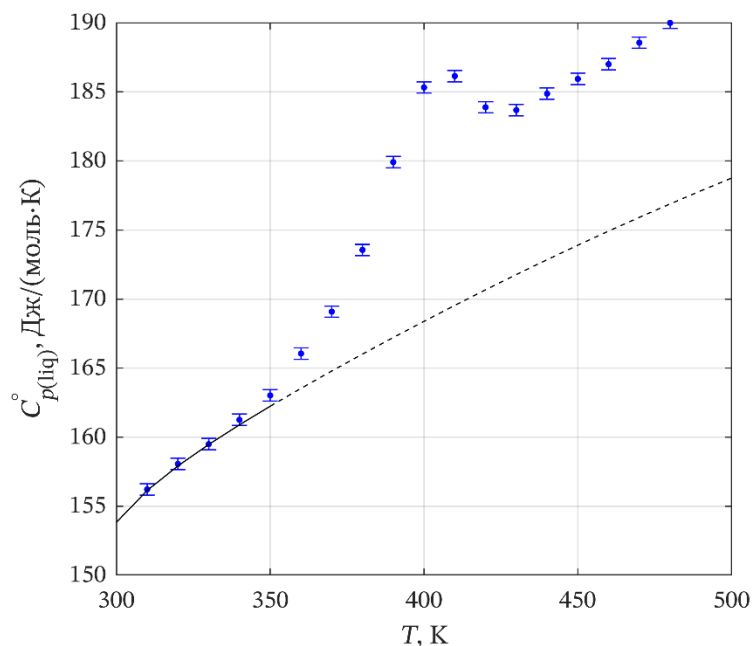


Рисунок 13. Теплоёмкость жидкой H_3PO_4 , полученная экспериментально и рассчитанная по модели, предложенной в настоящей работе. Символы – экспериментальные данные [99]. Чёрная линия – расчёт. Пунктирная линия обозначает метастабильную область.

Следует отметить, что выбор водного раствора в качестве уровня отсчёта для раствора в ортофосфорной кислоте не является заведомо неудовлетворительным приближением. В частности, значения коэффициента Дебая–Хюккеля в шкале мольных долей A_x , используемого в PSC, для H_2O и H_3PO_4 достаточно близки и составляют при 298.15 K, соответственно, 2.915 и 2.497 [420,421].⁸

$$A_x = A_\phi \sqrt{\frac{1000}{M_{\text{solvent}}}} \quad (165)$$

где M_{solvent} – молярная масса растворителя (г/моль).

3.4.3 Моделирование парожидкостных равновесий

Обработка данных по давлению пара. Особенностью парожидкостных равновесий в системе H_2O – H_3PO_4 является то, что газовая фаза над растворами ортофосфорной кислоты представляет собой водяной пар [103,120], соединения фосфора присутствуют лишь в следовых количествах. Это связано с тем, что при высоких концентрациях в растворах происходит конденсация H_3PO_4 . В результате даже при 100 мол. % H_3PO_4 паровая фаза практически полностью состоит из воды вплоть до температуры кипения. Поэтому

⁸ Также косвенным показателем близости стандартных свойств ионов в H_2O и H_3PO_4 является близость их стандартных объёмов V_i^∞ [459] в этих растворителях. Известно, что стандартные объёмы ионов существенно зависят от природы растворителя, а не только от собственных размеров [460].

при обработке данных в рамках настоящей работы исходили из приближения, что всё давление пара над раствором обусловлено исключительно давлением паров воды.

Сложности при моделировании парожидкостных равновесий возникают в связи с предположением об отсутствии конденсации H_3PO_4 . В этом случае активность воды жёстко связана с составом так, что $a_1 = 0$ при $x_1 = 0$. Таким образом, в модели PSC давление паров воды над 100 мол. % H_3PO_4 строго равно нулю, что не вполне соответствует действительности. Давление паров воды над чистой H_3PO_4 резко возрастает с температурой, вследствие чего модель при $x_1 \rightarrow 0$ становится всё менее точной с ростом температуры. Концентраций эти эффекты оказывают значимое влияние лишь в области высоких температур и давлений, где в рамках настоящей работы предъявлялось лишь требование качественного согласия с экспериментальными данными.

Расчёт температуры кипения. Отдельную проблему представляет моделирование линии кипения. Если во всём диапазоне принимать приближение о наличии в паре только воды, то линия кипения при $x_1 \rightarrow 0$ уходит в бесконечность. Поэтому при моделировании температуры кипения была введена формальная зависимость давления пара H_3PO_4 (p_2^{sat}) в форме уравнения Клаузиуса–Клапейрона.

$$\ln p_2^{\text{sat}} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H_2^\circ}{RT} + \frac{\Delta_{\text{vap}}S_2^\circ}{R} \quad (166)$$

$$p = a_1 p_1^{\text{sat}} + a_{\text{H}_3\text{PO}_4}^{(\text{sym})} p_2^{\text{sat}} \quad (167)$$

В этом случае газообразная H_3PO_4 рассматривается как виртуальный компонент. Для обеспечения того, чтобы вплоть до температуры кипения чистой H_3PO_4 газовая фаза была обогащена водой, при построении модельной зависимости $p_2^{\text{sat}}(T)$ была введена завышенная энтропия испарения $\Delta_{\text{vap}}S_2^\circ = 900$ Дж/(моль·К). Такое высокое значение $\Delta_{\text{vap}}S_2^\circ$ обеспечивает резкую температурную зависимость $p_2^{\text{sat}}(T)$, благодаря чему паровая фаза остаётся обогащена водой вплоть до температуры кипения при 1 атм. Следует подчеркнуть, что данное решение представляет собой исключительно модельное приближение, не имеющее физической интерпретации и предназначенное для компенсации недостатков приближения относительно состава жидкой фазы. Однако оно представляется более рациональным, чем построение полной модели системы $\text{H}_2\text{O} - \text{P}_4\text{O}_{10}$ для воспроизведения парожидкостных равновесий в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$.

Данная модель кипения строго привязана к давлению в 1 атм.

4 Расчётная часть

Все расчёты выполнялись в программной среде MATLAB® с использованием версий от 2021b до 2024a. Финальные верификационные расчёты проводились в MATLAB 2024a. Решение нелинейных уравнений, включая задачи оптимизации параметров моделей, осуществлялось с использованием алгоритмов Левенберга–Маркуарда и метода доверительных областей с отражением на границе, реализованных в стандартных функциях MATLAB (*lsqnonlin*, *fsolve*). Для решения дифференциальных уравнений применялся алгоритм на основе парной схемы Рунге–Кутты, реализованный в функциях пакета MATLAB (*ode*). Статистическая обработка также проводилась с помощью функций пакета MATLAB.

Расчёт термодинамических свойств. Для расчёта коэффициентов активности в рамках модели PSC применялся алгоритм автоматического дифференцирования на основе двойственных чисел. В остальных случаях (твёрдые растворы, модель Питцера) использовались аналитические выражения. Для вычисления производных по температуре T , давлению p и степени протекания реакции α применялся метод конечных разностей: четырёхточечная схема использовалась для первых производных, а пятиточечная – для вторых.

Расчёт химических равновесий. Равновесный состав раствора вычисляли путём решения нелинейного уравнения или системы нелинейных уравнений (168) относительно состава при фиксированных давлении и температуре. В качестве варьируемых параметров служили степени диссоциации или гидролиза и их комбинации.

$$\begin{cases} \ln K_l^x(p, T) = \sum_j \nu_j^{(l)} \ln a_j(x_i; p, T) \\ l = 1, \dots, L \end{cases} \quad (168)$$

где K_l^x – константа равновесия l -ой реакции ($K_{a,n}^x$ или $K_{b,n}^x$), a_j – активность j -го компонента, $\nu_j^{(l)}$ – стехиометрический коэффициент j -го компонента в l -ой химической реакции ($\nu_j > 0$ для продуктов и $\nu_j < 0$ для реагентов), L – число химических равновесий.

Расчёт равновесий конденсированных фаз. Расчёт фазовых границ проводили путём решения нелинейных уравнений (169)–(171) относительно состава при фиксированных давлении и температуре. В многокомпонентной системе фиксировали составы всех компонентов, кроме одного. Для растворения без диссоциации использовали уравнение:

$$\ln K_{SP,i}(T) = \ln a_i^{(sym)}(x_i; p, T) \quad (169)$$

Для растворения с диссоциацией использовали уравнение:

$$\ln K_{SP,k}(T) = \ln \prod_i a_i^{\nu_{i(k)}}(x_i; p, T) \quad (170)$$

где a_i – активность i -го составляющего раствора в асимметричной системе отсчёта, образующегося при растворении k -ой фазы, $\nu_{i(k)}$ – количество частиц i -го составляющего раствора, образующихся при растворении одной формульной единицы k -ой фазы.

Для фазовых равновесий с твёрдыми растворами использовали уравнение:

$$\ln K_{SP,j}(T) = \ln \frac{\prod_i a_i^{\nu_{i(j)}}(x_i; p, T)}{a_j^{(ss)}(y_j; p, T)} \quad (171)$$

где $\nu_{i(j)}$ – количество частиц i -го составляющего раствора, образующихся при растворении одной формульной единицы j -го компонента твёрдого раствора, $a_j^{(ss)}$ – активность j -го компонента в твёрдом растворе.

Расчёт парожидкостных равновесий (температуры кипения). Положение линии кипения раствора определяли путём решения нелинейного уравнения (172) при заданном давлении ($p_{\text{atm}} = 0.101325$ МПа). В качестве варьируемого параметра использовали температуру или состав раствора.

$$\ln(p_1^{\text{sat}}(T)a_1(x_i, T; p_{\text{atm}})) = \ln p_{\text{atm}} \quad (172)$$

Обработка данных разных типов. Данные криоскопии (по H_2O и по H_3PO_4) и эбуллиоскопии пересчитывали при помощи уравнений (169) и (172) в наборы данных по активности компонентов $\{x_i, T, a_1\}_j$ или $\{x_i, T, a_{\text{H}_3\text{PO}_4}\}_j$. Данные по давлению пара пересчитывали в активности воды a_1 через давления насыщенного пара $p_1^{\text{sat}}(T)$, рассчитанного по IAPWS. В целевой функции они использовались как данные по активности. Высокоточные данные по активностям пересчитывались в значения практического осмотического коэффициента ϕ' . При записи целевой функции данные по ϕ' оставлялись без изменений. Все данные по энтальпиям растворов пересчитывались в энтальпии разбавления $\Delta_{\text{dil}}H$ до наименьшей концентрации, приведённой в источнике. Если приводилось значение кажущейся теплоёмкости $^\phi C_{p,2}$, то при оптимизации использовали её. В противном случае использовали значения теплоёмкости раствора C_p . Данные о pH растворов и степенях превращения (диссоциации или гидролиза) при оптимизации параметров модели не учитывались.

Процедура оптимизации. В общем случае, оптимизация модельных параметров производилась путём минимизации значения целевой функции (τ_{opt}), заданной по уравнению (173).

$$\begin{aligned}
\tau_{\text{opt}} = & \sum_i^{N_{\text{DT}}} \omega_i \sum_j^{N_{\text{S},i}} \omega_{ij} \sum_k^{N_{\text{P},ij}} \omega_{ijk} \left(\frac{\Xi_{ijk}^{\text{exp}} - \Xi_{ijk}^{\text{calc}}(x_{ijk}^{\text{exp}}, p_{ijk}^{\text{exp}}, T_{ijk}^{\text{exp}})}{\Xi_{ijk}^{\text{exp}}} \right)^2 \\
& + \sum_i^{N_{\text{Sd}}} \sum_j^{N_{\text{S},i}} \omega_{ij} \sum_k^{N_{\text{P},ij}} \omega_{ijk} \left(\ln K_{\text{SP},i}(T_{ijk}^{\text{exp}}) \right. \\
& \left. - \ln \prod_s a_s^{\nu_{s(i)}}(x_{ijk}^{\text{exp}}, p_{ijk}^{\text{exp}}, T_{ijk}^{\text{exp}}) \right)^2
\end{aligned} \tag{173}$$

где $\Xi = a_1, a_{\text{H}_3\text{PO}_4}, \gamma_{\pm}, \phi', \Delta_{\text{dil}}H, C_p, {}^\phi C_{p,2}, {}^\phi V_2, \ln K_{a,n}, C_p^\infty, V^\infty, \Delta_f H^\circ$ – термодинамические свойства, N_{DT} – число типов данных, $N_{\text{S},i}$ – число источников данных i -го типа, $N_{\text{P},ij}$ – число точек i -го типа в j -ом источнике, N_{Sd} – число твёрдых фаз, $\omega_i, \omega_{ij}, \omega_{ijk}$ – статистические веса данного типа данных, данного источника, данной точки, индексы exp и calc означают экспериментальные и расчётные значения.

Выбор весов. Статистические веса данных подбирались вручную для разных типов данных (см. Таблицу 3). Веса различных источников могли существенно варьироваться, в зависимости от надёжности работы и от целей оптимизации.

Таблица 3. Характерные статистические веса различных наборов термодинамических данных, использованных при оптимизации параметров модели.

Тип данных	$a_1, a_{\text{H}_3\text{PO}_4}, \gamma_{\pm}, \phi'$	$\Delta_{\text{dil}}H$	$C_p, {}^\phi C_{p,2}$	$\ln K_{a,n}, \Delta_f H^\circ$	C_p^∞	V^∞	$\ln K_{\text{SP}}$
ω_i	10	1	1	1	1	0.2	10

Наиболее важным с практической точки зрения свойством модели является её способность адекватно воспроизводить фазовые равновесия. Поскольку они определяются активностями компонентов, данным, непосредственно связанным с активностью, были присвоены наибольшие статистические веса. Предварительные расчёты показали, что применение равных весов для всех типов экспериментальных данных приводит к небольшому улучшению описания термохимических свойств, однако сопровождается неприемлемыми отклонениями в представлении активностей. По этой причине при оптимизации параметров парных взаимодействий наибольший вес придавали данным по осмотическим коэффициентам, активности H_2O , а также результатам криоскопических и эбуллиоскопических измерений. Термохимическим данным назначался меньший вес.

В тройных системах большая часть доступных данных по активности воды относится к растворам невысокой концентрации. В этих условиях поведение модели практически полностью определяется параметрами парных ион-ионных взаимодействий, основанных на данных по соответствующим двухкомпонентным подсистемам. Поэтому термодинамические данные о тройных системах в области разбавленных растворов имели ограниченное значение для параметризации модели. Более того, значительные отклонения между экспериментальными и расчётными данными при низких концентрациях, как правило, трудно скорректировать: попытки улучшить согласие в этой области требуют существенного увеличения параметров тройного взаимодействия, что может резко ухудшить воспроизведение фазовых равновесий при более высоких концентрациях. По этой причине при оценке параметров для тройных систем больший вес придавался данным по растворимости.

Порядок оптимизации. Моделирование проходило в два этапа. На первом этапе был собран массив данных для стандартных свойств H_3PO_4^0 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} . На основе этих данных были пересмотрены параметры уравнения состояния НКФ. На втором этапе на основе полученной модели стандартных свойств проводили моделирование водно-солевых систем на основе ортофосфатов натрия и калия в рамках модели PSC.

Большой объём литературных данных, значительное количество оптимизируемых параметров и высокие вычислительные затраты при численном дифференцировании делали принципиально невозможной совместную оптимизацию всех параметров модели. Дополнительную сложность представлял выбор начальных приближений для параметров. В связи с этим в настоящей работе широко применялась стратегия дробной оптимизации на ограниченных наборах параметров и сокращённых массивах экспериментальных данных. Полученные таким образом значения параметров использовались в качестве начальных приближений на следующих этапах оптимизации, где объём данных увеличивался, а число варьируемых параметров расширялось. Процесс имел итеративный характер и включал многочисленные промежуточные шаги, часто с перебором различных схем статистического взвешивания, что позволяло получать более адекватные значения параметров и улучшенные начальные приближения для последующих шагов. Следует отметить, что даже такие промежуточные расчёты на ограниченных наборах данных и параметров занимали значительное время. Поэтому для выполнения работы в разумные сроки приходилось жертвовать точностью отдельных промежуточных вычислений.

Как правило, на первом этапе проводилась оптимизация параметров краевых двойных подсистем ($\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{M}_3\text{PO}_4$). Затем оптимизировались параметры для

средних систем ($\text{H}_2\text{O} - \text{MH}_2\text{PO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{M}_2\text{HPO}_4$). После этого выполнялась корректировка параметров тройных взаимодействий с использованием данных по тройным системам. На каждом этапе параметры переоптимизировались с учётом предыдущих шагов, что обеспечивало согласованность модели. В отдельных случаях (например, $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{Na}_3\text{PO}_4$) оптимизация параметров проводилась одновременно по нескольким подсистемам.

5 Обсуждение результатов

Подробный список источников, данные из которых были использованы при оптимизации параметров модели, приведён в Приложении И.

5.1 Моделирование стандартных термодинамических свойств

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работах [392] и [422].⁹

5.1.1 Стандартные свойства и константы кислотности

Объёмные свойства H_3PO_4^0 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Для получения новых значений стандартного объёма H_3PO_4^0 использованы данные работы [420] по плотностям растворов H_3PO_4 при температурах 289–355 К.

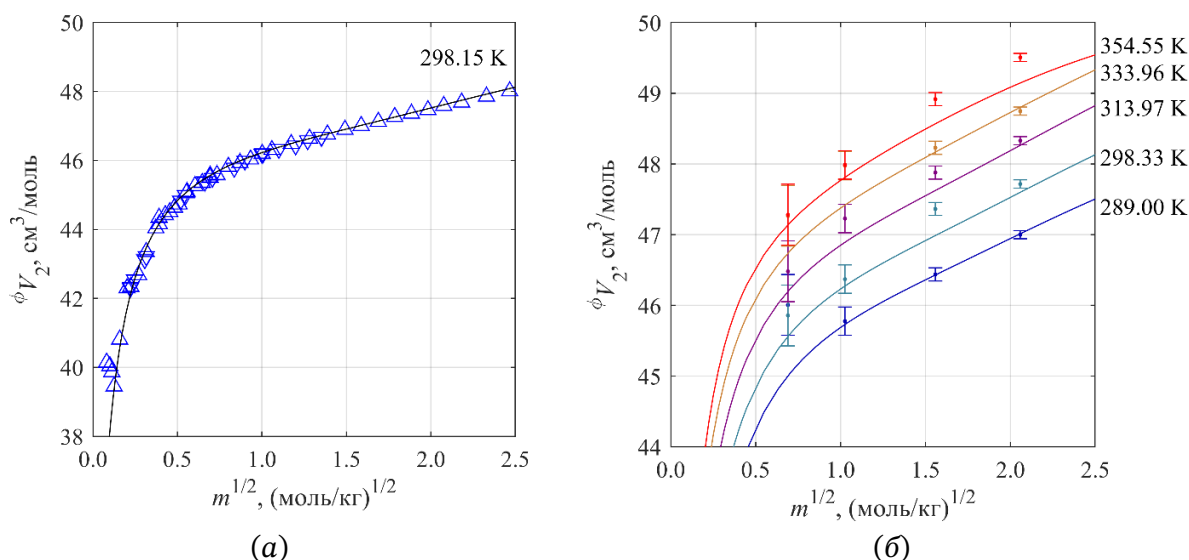


Рисунок 14. Кажущийся объём H_3PO_4 в водном растворе при (а) 298.15 К и (б) 289.00, 298.33, 313.97, 333.96 и 354.55 К (снизу вверх). Символы – экспериментальные данные: \triangle [423], ∇ [20], \square [420]. Линии – расчёт по модели Питцера (настоящая работа).

⁹ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно пп. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Применение расширенного уравнения состояния Хелгесона–Киркхама–Фловерса для сильнополярных недиссоциированных веществ: свойства мышьяковистой и ортофосфорной кислот при бесконечном разбавлении / А. А. Новиков // Журнал физической химии. – 2022. – Т. 96. – № 12. – С. 1746–1758. Вклад Новикова А. А. составил 100%;

Thermodynamics of alkali metal orthophosphate water-salt systems. I. Dissociation constants and the H_2O – K_3PO_4 system: Experimental study and modeling / A. A. Novikov, Y. Luo, S. V. Kurdakova [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2024. – Vol. 401. – P. 124614. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причём вклад Новикова А. А. составил 70%.

Значения параметров при 298.15 К взяты из литературы [21,37], температурная зависимость в рамках формализма Питцера получена на основе экспериментальных данных об активностях воды до 383.15 К. Результаты моделирования представлены на Рис. 14. Детали моделирования изложены в Приложении К.

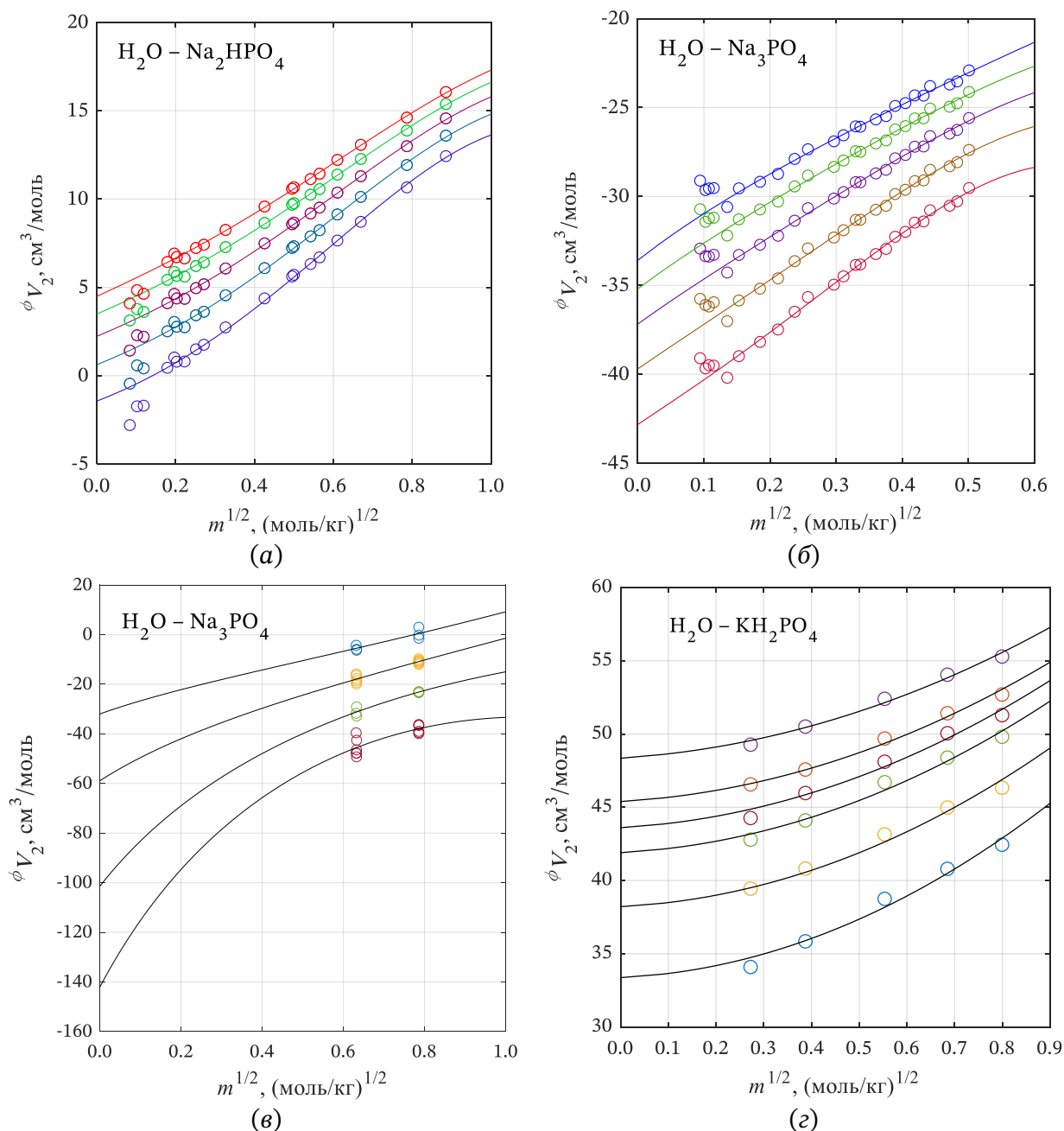


Рисунок 15. Кажущийся объём (а) Na_2HPO_4 при 283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 К (снизу вверх), (б) Na_3PO_4 при 283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 К (снизу вверх), (в) Na_3PO_4 при 373, 423, 473 и 497 К при 15 МПа (снизу вверх), (г) KH_2PO_4 при 273.15, 283.15, 293.15, 298.15, 303.15 и 313.15 К (снизу вверх). Символы – экспериментальные данные: (а) [424], (б) [425], (в) [31], (г) [426]. Линии – расчёт по модели Питцера (настоящая работа).

Стандартные объёмы ортофосфат-анионов рассчитывались на основе литературных данных [18,20,28–31] об объёмах соответствующих солей натрия и калия по уравнению (2). Для получения новых данных также были использованы результаты измерений

плотности из работ [424,425] (Na_2HPO_4 , Na_3PO_4), [31] (Na_3PO_4) и сведения из справочника International Critical Tables (ICT) [426] (KH_2PO_4). Результаты моделирования отображены на Рис. 15, параметры и стандартные объёмы анионов представлены в Приложении Л.

Оптимизация параметров уравнения НКФ. На основе литературных данных была проведена оптимизация параметров модифицированного уравнения состояния НКФ для H_3PO_4^0 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} . Полученные параметры представлены в Приложении М. Как видно на Рис. 16, модель корректно описывает литературные данные по H_3PO_4^0 в широком диапазоне давлений и температур. Также, в отличие оригинальной модели [328], она не демонстрирует нефизичное поведение свойств H_3PO_4^0 .

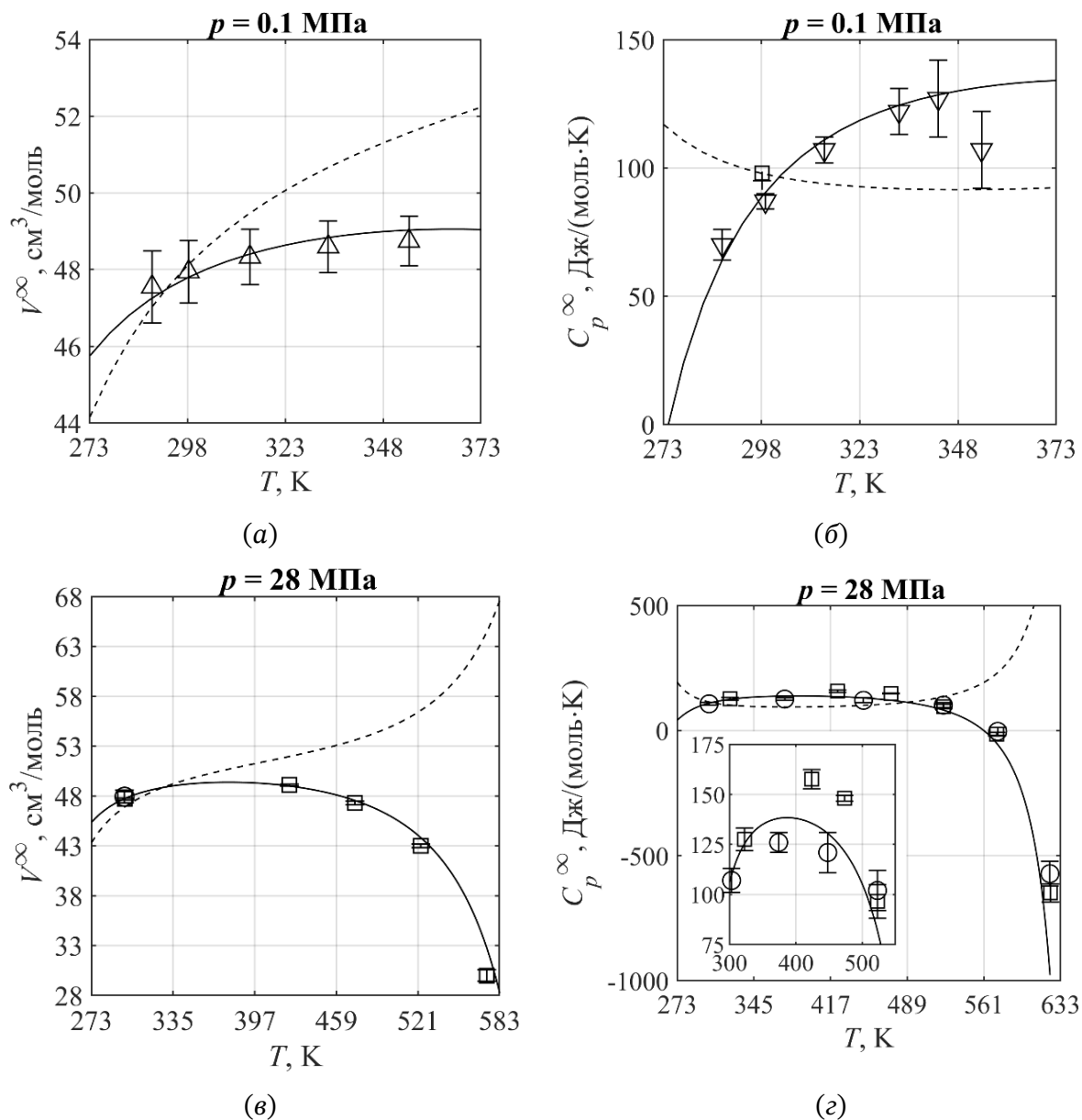


Рисунок 16. (а, в) Стандартный объём и (б, г) стандартная теплоёмкость H_3PO_4^0 при (а, б) 0.1 МПа и (в, г) 28 МПа. Символы – экспериментальные данные: + [19], Δ [420], ∇ [24], \circ [23], \square [22]. Сплошные линии – расчёт по модифицированному уравнению НКФ (настоящая работа), пунктирные линии – расчёт по оригинальному уравнению НКФ с параметрами, рекомендованными Шоком с соавт. [328].

Наибольшие отклонения модели от экспериментальных значений наблюдаются при высоких температурах, что частично может быть связано как с погрешностями эксперимента, так и расчёта. Сравнение экспериментальных значений $C_{p,H_3PO_4}^\infty$ при 28 МПа на Рис. 16в показывает, что расхождения между данными различных авторов могут существенно превышать номинальные значения погрешностей измерений. С другой стороны, при приближении к критической температуре (647 К) возрастает неопределённость в расчётах диэлектрической проницаемости воды и, как следствие, модифицированное уравнение НКФ становится менее надёжным.

Параметры модели НКФ для анионов $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} были получены на основе данных о стандартных свойствах и соответствующих константах диссоциации $K_{a,n}$.

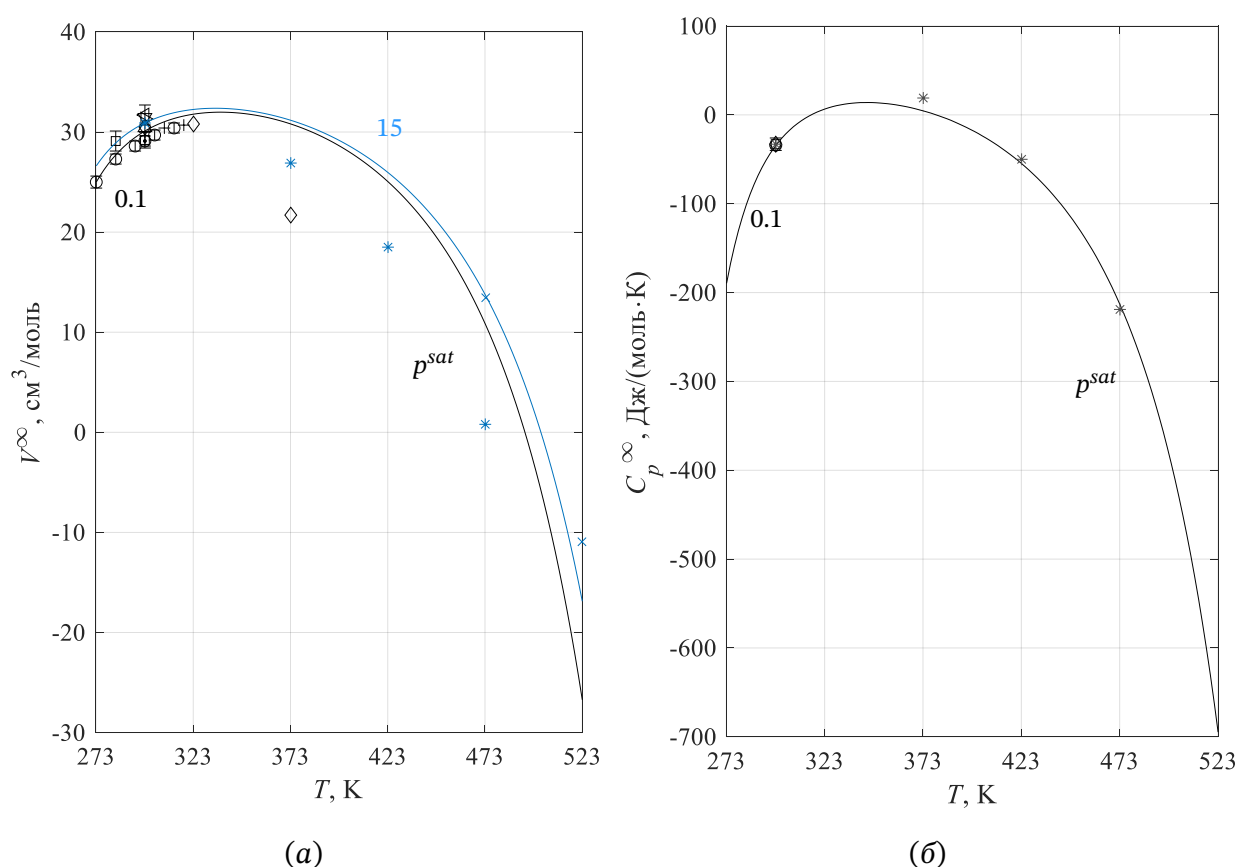


Рисунок 17. (а) Стандартный объём и (б) стандартная теплоёмкость аниона $H_2PO_4^-$ при различных давлениях. Символы – экспериментальные данные: (а) \circ [426], \bullet [25], \square [18], \diamond [29], \triangle [21], ∇ [20], \triangleright [19], \triangleleft [27], $+$ [28], \times [31], $*$ [22]; (б) \circ [427], \square [19], \diamond [27], $*$ [22]. Сплошные линии – расчёт по модифицированному уравнению НКФ (настоящая работа). Чёрный цвет соответствует давлению $p = 0.1$ МПа (при $T \leq 373.15$ К) и $p = p^{sat}$ (при $T > 373.15$ К), синий цвет – давлению $p = 15$ МПа.

В литературе представлено достаточно сведений о свойствах $H_2PO_4^-$, чтобы провести оптимизацию всех параметров модели. Как видно из Рис. 17, полученное описание $C_{p,H_2PO_4}^\infty$ близко к результатам Балера-Бюссероль с соавт. [22] (*, Рис. 17а). В то же время

описание $V_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^\infty$ лучше согласуется с экспериментальными данными Вулстона с соавт. (×, Рис. 17б).

Информации по анионам HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} в среднем меньше, чем для H_2PO_4^- и H_3PO_4^0 . Недостаток данных о HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} при высоких давлениях и низких температурах может привести к переобучению модели и, как следствие, к аномальным предсказаниям. В связи с этим для PO_4^{3-} была ужесточена процедура оптимизации путём ограничения числа независимых параметров a_i . Для этого использовалось соотношение между параметрами a_2 и a_4 , предложенное Шоком и Хелгесоном [428]. Результаты моделирования представлены на Рис. 18.

$$a_4 = -4.134a_2 - 27790 \quad (174)$$

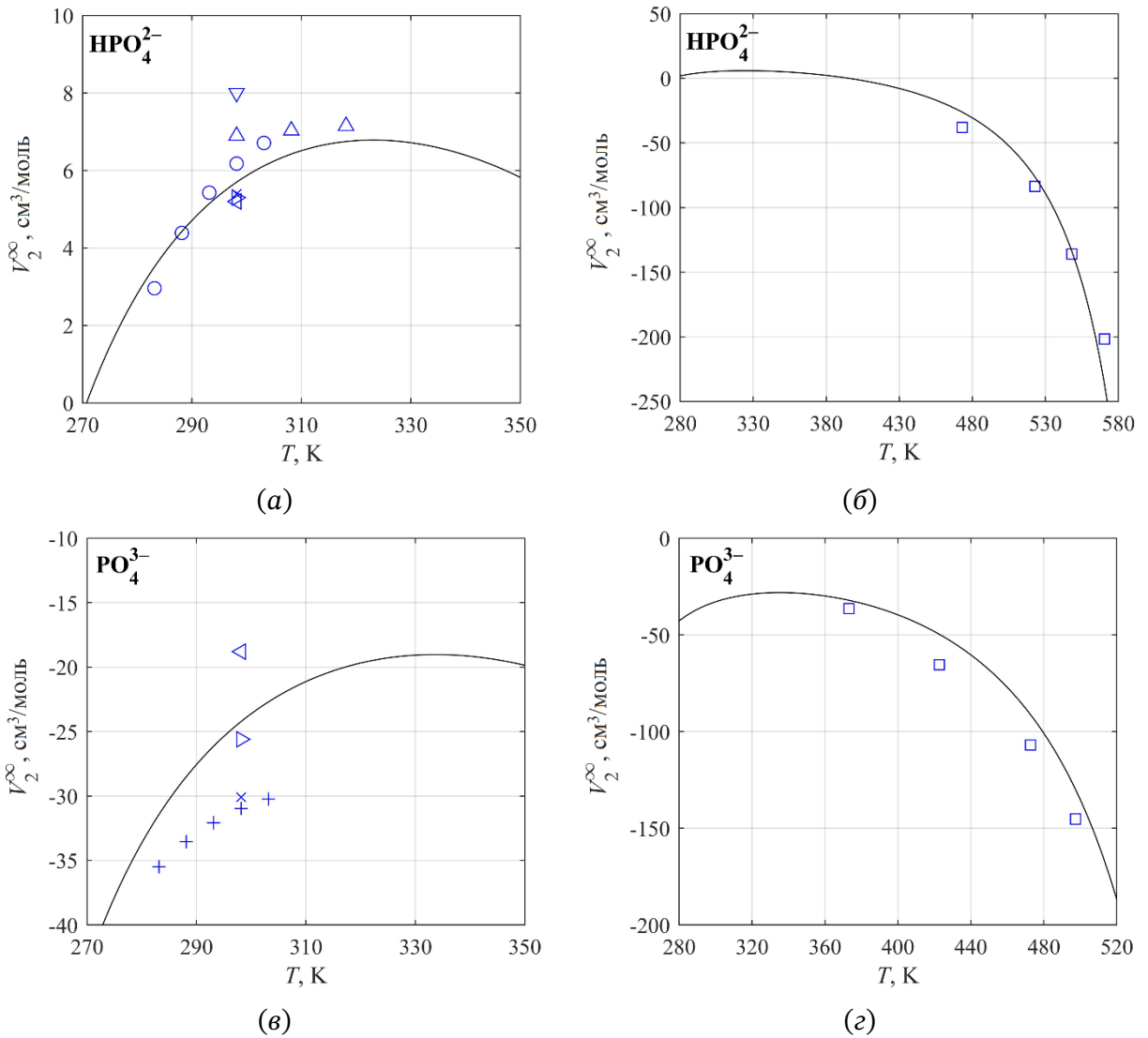


Рисунок 18. Стандартный объём аниона HPO_4^{2-} при (а) 0.1 МПа и (б) 15 МПа и аниона PO_4^{3-} при (в) 0.1 МПа и (г) 15 МПа. Символы – экспериментальные данные: × [20], \triangleleft [19], \triangleright [27], \square [31], \circ [424], \triangle [28], ∇ [25], + [425]. Сплошные линии – расчёт по модифицированную уравнению НКФ (настоящая работа).

Стандартные теплоёмкости $C_{p,i}^\infty$ анионов HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} измерены только при 298.15 К и 0.1 МПа [19,27]. В связи с этим, при оптимизации параметров модели НКФ параметр c_2 был зафиксирован по уравнению (175) для обеспечения согласования модели с экспериментальными данными. В качестве эталонных значений были выбраны данные [19] (Рис. 19).

$$c_2 = (C_{p,i}^\infty|_{\text{эталон}} - c_1 - \omega T_r X_r)(T_r - \Theta)^2 \quad (175)$$

$$X_r = \left(\frac{1}{\varepsilon} \left[\left(\frac{\partial^2 \ln \varepsilon}{\partial T^2} \right)_p - \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} \right)_p^2 \right] \right) \bigg|_{T=T_r} \quad (176)$$

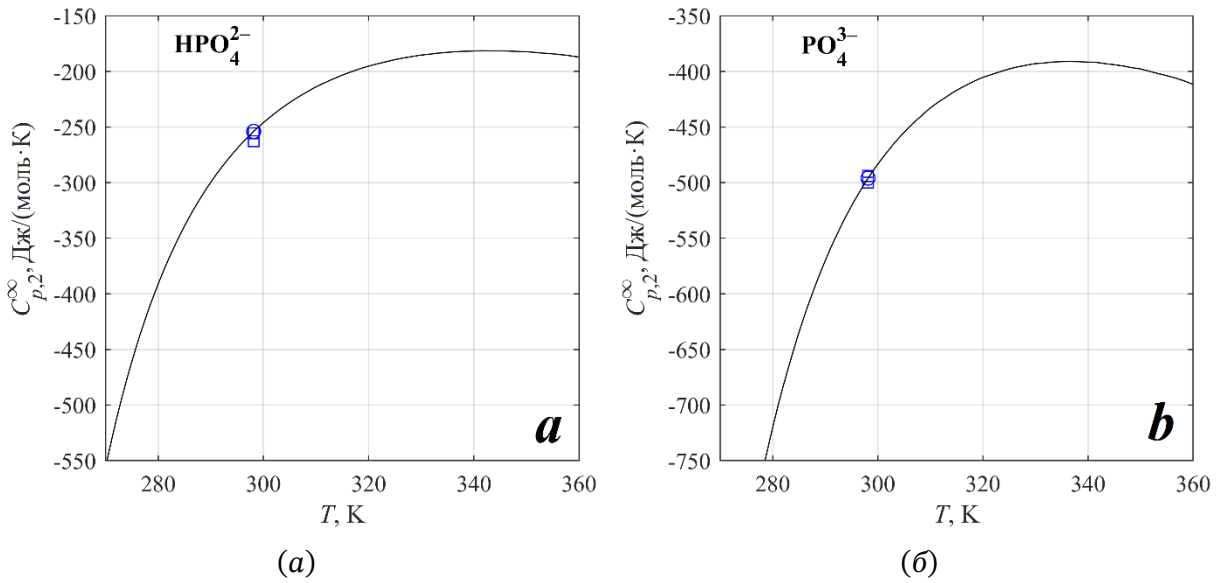


Рисунок 19. Стандартная теплоёмкость (а) аниона HPO_4^{2-} и (б) аниона PO_4^{3-} при 0.1 МПа. Символы – экспериментальные данные: \circ [19], \square [27]. Сплошные линии – расчёт по модифицированную уравнению НКФ (настоящая работа).

Уравнение состояния НКФ традиционно опирается на значения стандартных свойств ($\Delta_f G_i^\infty$, $\Delta_f H_i^\infty$, S_i^∞), рекомендованные в справочнике NBS [13,14]. Хотя рекомендации NBS для соединений фосфора подвергались критике [17], нами было установлено, что данные NBS для H_3PO_4^0 , H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} обеспечивают точное воспроизведение первой и второй констант кислотности. Полученное в настоящей работе описание в рамках модифицированного уравнения состояния НКФ демонстрирует согласие с экспериментальными данными в широком диапазоне температур и давлений и не уступает по точности существующим литературным моделям. Наибольшее отклонение наблюдается для измерений $pK_{a,2}$ при 200 МПа, выполненных Хауфе [47] (см. Рис. 20).

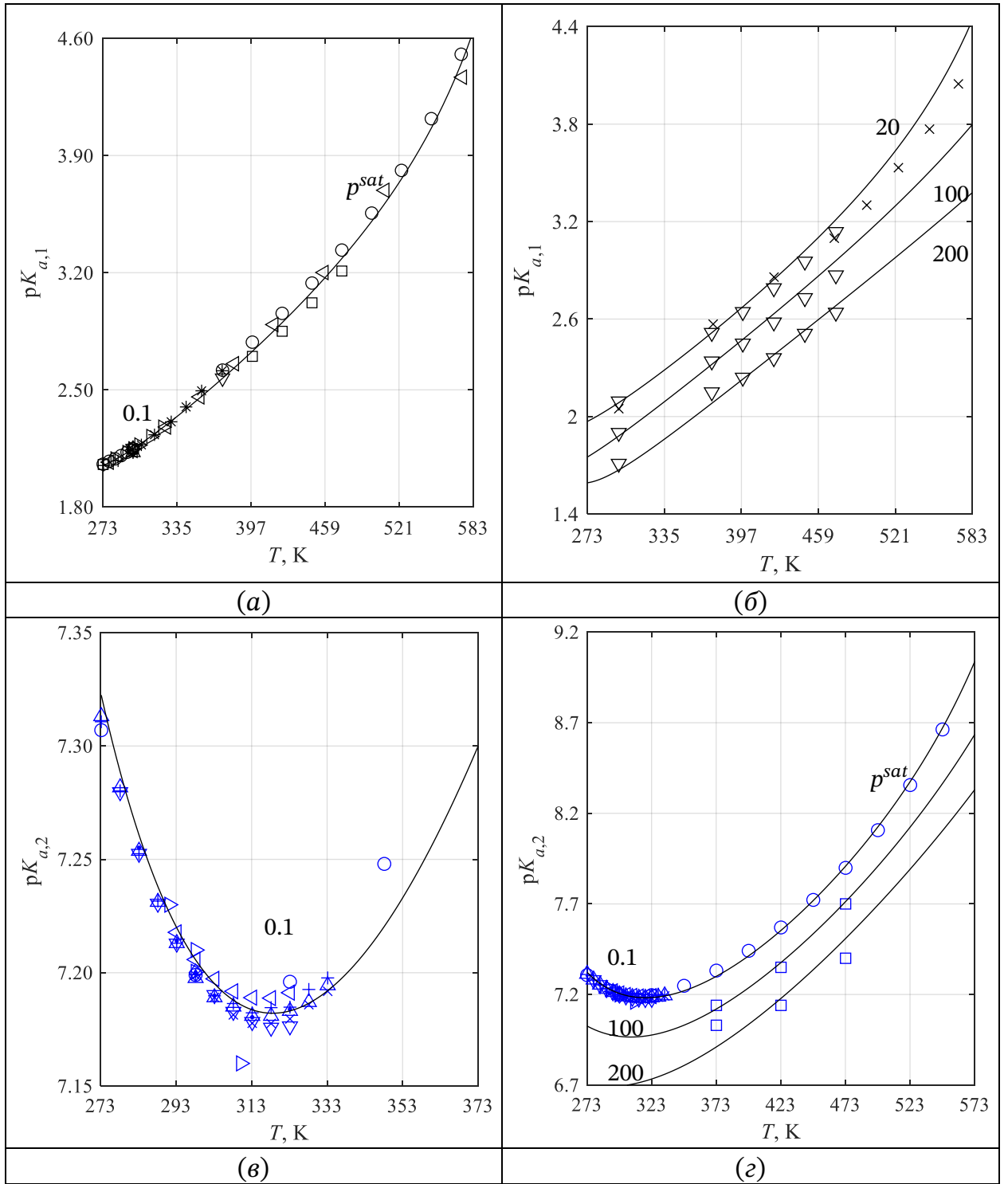


Рисунок 20. Температурная зависимость (а, б) первой и (в, г) второй констант кислотности ортофосфорной кислоты при (а, в, г) $p = 0.1$ МПа ($T \leq 373.15$ К) и $p = p^{sat}$ ($T > 373.15$ К), (б) $p = 20$ МПа, (б, г) $p = 100, 200$ МПа. Символы – экспериментальные данные: (а, б) \circ [33], \square [34], $+$ [35], \triangle [36], \diamond [37], ∇ [49], \triangleright [32], \triangleleft [39], $*$ [38], \times [40]; (в, г) \bullet [32], \square [47], \circ [34], \triangle [44], ∇ [43], \triangleright [41], \triangleleft [42], \times [45], \diamond [46], $+$ [48]. Сплошные линии – расчёт по модифицированную уравнению НКФ (настоящая работа).

Для описания свойств аниона PO_4^{3-} также были выбраны значения NBS с учётом скорректированного значения энтропии $S_{\text{PO}_4^{3-}}^\infty$ [13,14], однако этот выбор требует дополнительных комментариев. Описание третьей константы диссоциации осложнено из-за

расхождения между справочным значением энтальпии диссоциации по третьей ступени ($\Delta H_{a,3}^\infty$) и наклоном температурной зависимости $pK_{a,3}$, вытекающей из данных [41] при 0.1 МПа (см. Рис. 21). Из них следует, что энтальпия $\Delta H_{a,3}^\infty$ составляет 21.4 кДж/моль, что значительно выше 14.74 кДж/моль, рекомендованного NBS. Помимо этих данных, имеется недавняя экспериментальная работа Конрада и Тремейна [53], однако все их измерения выполнены при высоком давлении (20.4 МПа). Нехватка надёжных данных о величине $\Delta V_{a,3}^\infty$ затрудняет пересчёт этих результатов к давлению 0.1 МПа.

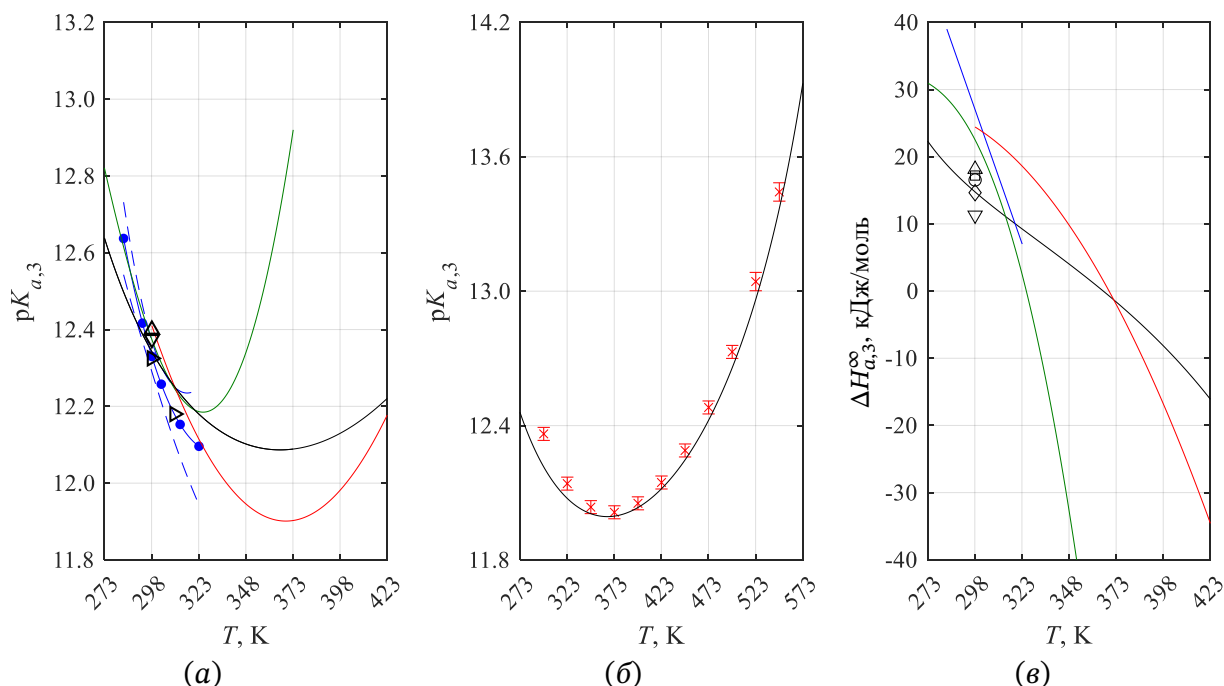


Рисунок 21. Температурная зависимость третьей константы кислотности ортофосфорной кислоты при (а) $p = 0.1$ МПа ($T \leq 373.15$ К) и $p = p^{sat}$ ($T > 373.15$ К), (б) $p = 20.4$ МПа; и (в) температурная зависимость энтальпии диссоциации по третьей ступени при $p = 0.1$ МПа ($T \leq 373.15$ К) и $p = p^{sat}$ ($T > 373.15$ К). Символы – экспериментальные данные: (а, б) \triangleright [41], \times [53], \triangle [52], ∇ [51]; (в) \square [19], \circ [139], \diamond [429], ∇ [430], \triangle [52]. Сплошные линии – расчёты, пунктирные линии – погрешность расчётов. Цвета обозначают расчётные модели и уравнения: чёрный – модифицированное уравнение состояния НКФ (настоящая работа), красный – уравнение из отчёта Райта и ФонНиды [54], синий – уравнение Даниэле с соавт. [32] (закрашенные круги (●) указывают исследованные температуры), зелёный – модель Вебера с соавт. [4]. Расчёты приведены в рабочих температурных диапазонах соответствующих моделей.

На основе потенциометрических исследований [32] было предложено выражение для $\ln K_{a,3}$ в интервале 283.15–323.15 К, однако неопределённость описания быстро возрастает при удалении от 298.15 К. В отчёте [54] приводится уравнение для $\ln K_{b,3}$, однако оригинальные данные недоступны и их надёжность вызывает сомнение. Результаты расчётов Вебера с соавт. [4] могут использоваться только для сравнения, так как основаны не на

эксперименте, а на эмпирической экстраполяции. Перечисленные сглаженные зависимости совместно дают оценку $\Delta H_{a,3}^{\infty} = 25 \pm 3$ кДж/моль при 298.15 К, что согласуется результатом на основе данных Бьёррума и Унмака [41] (21.4 кДж/моль). С другой стороны, независимые экспериментальные термодимические исследования при усреднении дают значение $\Delta H_{a,3}^{\infty} = 15.6 \pm 0.7$ кДж/моль, что гораздо ближе к величине, рекомендованной NBS (14.74 кДж/моль).

Учитывая вышеизложенное, в настоящей работе принято решение использовать величину NBS при описании третьей ступени диссоциации. Такой выбор обеспечивает согласованность расчётов и соответствует термодимическим измерениям, которые представляются более надёжными, чем данные Бьёррума и Унмака [41] и значения, полученные по сглаженным зависимостям. Полученное уравнение находится в согласии с данными Конрада и Трмейна [53] при 20.4 МПа.

5.1.2 Низкотемпературная экстраполяция $\ln K_{a,1}$

Среди всех исследованных двухкомпонентных подсистем только в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ эвтектическая точка располагается ниже 230 К. В связи с этим только для первой константы кислотности $pK_{a,1}$ потребовалась экстраполяция в область низких температур.

Существуют косвенные экспериментальные данные [431], указывающие на то, что в низкотемпературных растворах H_3PO_4 вода находится в состоянии HDL. Это служит дополнительным обоснованием применения предложенной нами процедуры экстраполяции, основанной на моделировании ионов в бесконечно разбавленном растворе HDL-воды. Однако в литературе отсутствуют сведения об измерениях или моделировании $pK_{a,1}$ H_3PO_4 при температурах ниже 273.15 К, что делает невозможной прямую проверку физической корректности предложенной экстраполяции. В связи с этим процедуру апробации проводили на серной кислоте, для которой соответствующие данные доступны.

На основе спектральных измерений степени диссоциации в низкотемпературных растворах H_2SO_4 Кнопф с соавт. [432–434] предложили сглаженное выражение для второй константы диссоциации ($pK_{a,2}$). Для низкотемпературной экстраполяции использовали уравнения (82)–(83). Параметры $\omega_{\text{SO}_4^{2-}}$ и $\omega_{\text{HSO}_4^-}$ взяты из литературы [428], параметр $\Delta_a c_0$ рассматривался как варьируемый. Значение $\Delta_a c_0$ определяли минимизацией целевой функции τ_{LT} (уравнение (177)), оно составило $\Delta_a c_0 = -180.291 \pm 4$ Дж/(моль·К).

$$\tau_{\text{LT}} = \sum_{T=273.15, 283.15, \dots, 373.15 \text{ К}} \left(\frac{\ln K_a^{(\text{HDL})}(\Delta_a c_0, T) - \ln K_a^{(\text{HKF})}(T)}{\ln K_a^{(\text{HKF})}(T)} \right)^2 \quad (177)$$

где $K_a^{(\text{HDL})}$ – константа кислотности, рассчитанная при помощи низкотемпературной экстраполяции (уравнения (80)–(81)), $K_a^{(\text{HKF})}$ – константа кислотности, рассчитанная при помощи (модифицированного) уравнения состояния НКФ.

На Рис. 22 представлены результаты расчёта $pK_{a,2}$ по уравнению состояния НКФ с использованием параметров из литературы [428], результат экстраполяции, а также расчёт по уравнению Кнопфа и соавт. [432] при исследованных ими температурах. Как видно, уравнение НКФ уходит в бесконечность при 228 К, что делает его неприменимым для расчётов в низкотемпературной области. С другой стороны, предложенная в настоящем исследовании процедура экстраполяции согласуется с результатами Кнопфа с соавт. вплоть до 200 К в пределах погрешности. Таким образом, можно заключить, что предложенная нами процедура пригодна для проведения экстраполяций в низкотемпературную область.

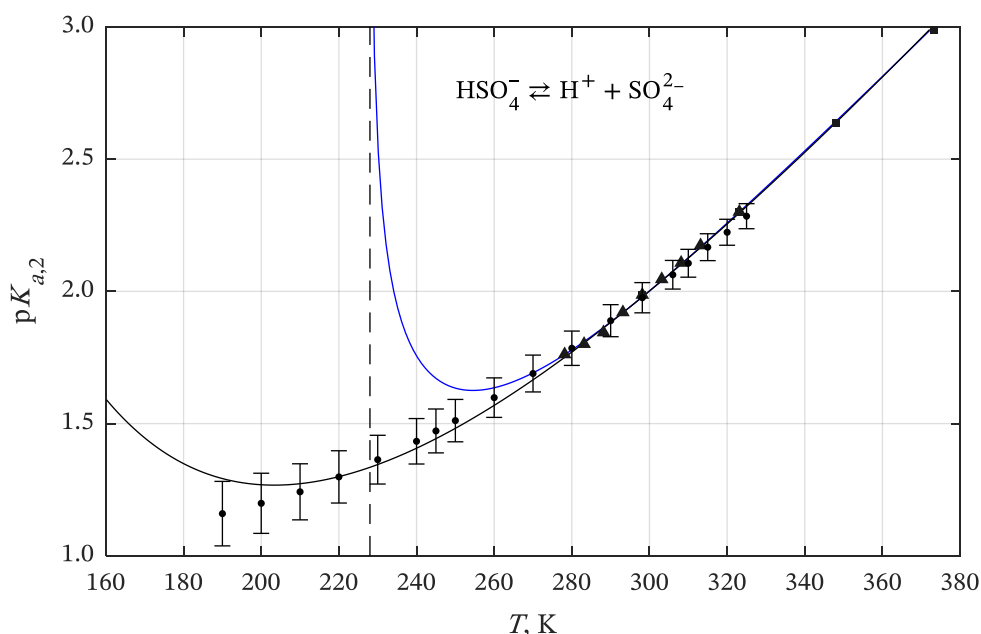


Рисунок 22. Температурная зависимость второй константы кислотности серной кислоты при 0.1 МПа, включая низкотемпературную область. Символы без погрешностей – экспериментальные данные: ▲ [435], ■ [436]. Закрашенные круги с погрешностями (●) – расчёт по уравнению Кнопфа с соавт. [432]. Синяя сплошная линия – расчёт по УС НКФ [428], чёрная сплошная линия – низкотемпературная экстраполяция с $\Delta_a c_0 = -180.291 \pm 4$ Дж/(моль·К) (настоящая работа). Вертикальная пунктирная линия указывает 228 К.

Аналогичный расчёт был проведён для первой константы кислотности ортофосфорной кислоты (уравнения (80)–(81)). Параметр $\Delta_a c_0$ также определяли минимизацией целевой функции τ_{LT} , его значение составило $\Delta_a c_0 = -72.999 \pm 5$ Дж/(моль·К). Результат моделирования представлен на Рис. 23.

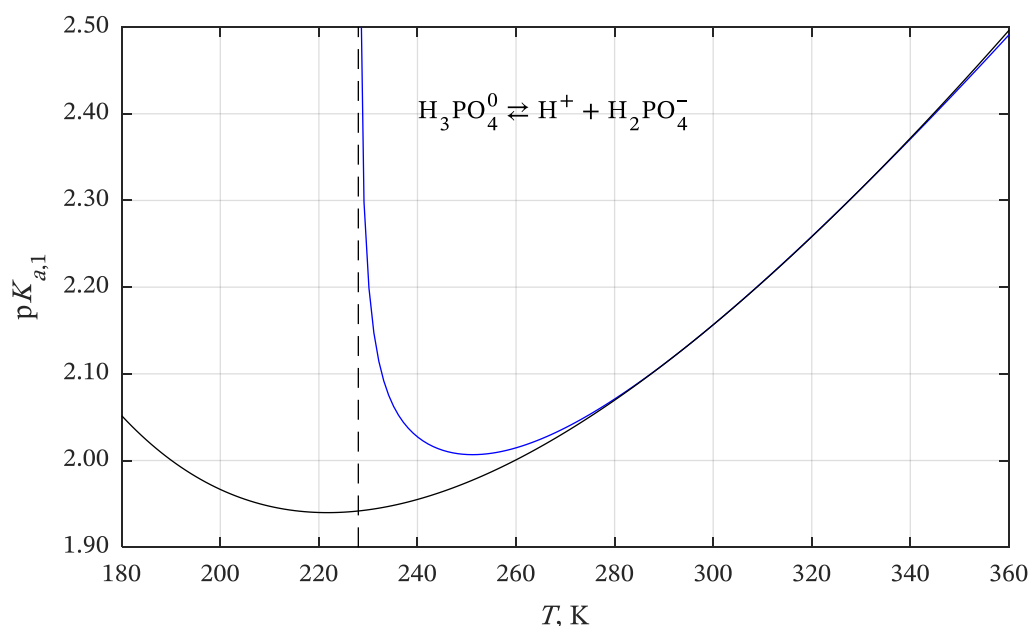


Рисунок 23. Температурная зависимость первой константы кислотности ортофосфорной кислоты при 0.1 МПа, включая низкотемпературную область. Синяя сплошная линия – расчёт по модифицированному уравнению состояния НКФ, чёрная сплошная линия – низкотемпературная экстраполяция с $\Delta_a c_0 = -72.999 \pm 5$ Дж/(моль·К) (настоящая работа). Вертикальная пунктирная линия указывает 228 К.

Для последующих расчётов при температуре ниже 273.15 К было принято решение использовать значения $pK_{a,1}^{(HDL)}$, полученные с помощью экстраполяции. Прямое вычисление этих величин требует сравнительно большие расчётные времена, что неприемлемо для научных расчётов, но неприемлемо для прикладных задач. В связи с этим температурная зависимость $pK_{a,1}^{(HDL)}$, полученная по предложенной методике, была аппроксимирована функцией вида:

$$pK_{a,1} = pK_{a,1}^0 - \left[\left(H - CT_0 + \frac{1}{2}DT_0^2 \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - (C - DT_0) \ln \frac{T}{T_0} - \frac{1}{2}D(T - T_0) \right] \quad (178)$$

где $T_0 = 273.15$ К, $pK_{a,1}^0$, H , C , D – эмпирические параметры.

При этом аппроксимация была выполнена таким образом, чтобы в точке $T_0 = 273.15$ К обеспечивалась «сшивка» с уравнением НКФ с точностью до первой производной. Параметры аппроксимирующего уравнения приведены в Таблице 4.

Таблица 4. Параметры аппроксимирующего уравнения $pK_{a,1}(H_3PO_4)$ при $T < 273.15$ К.

$pK_{a,1}^0$	H	C	D
2.0478	271.4319	5.078722	$-1.740713 \cdot 10^{-3}$

5.2 Моделирование водно-солевых систем

Результаты, представленные в данном разделе, частично изложены в работах [415,422,437].¹⁰ Полученные в настоящей работе параметры моделей жидкой и твёрдых фаз представлены в Приложении М. Нонвариантные точки равновесия в двухкомпонентных системах приведены в Приложении Н.

5.2.1 Система $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$

Свойства раствора при 298.15 К. Важным фактором, облегчающим моделирование растворов ортофосфорной кислоты, является наличие обширных экспериментальных данных по термодинамическим свойствам жидкой фазы вблизи 298.15 К, охватывающих широкий диапазон концентраций. За исключением данных Каблукова и Загвоздкина [127], все имеющиеся сведения об активностях воды демонстрируют отличное согласие между собой. Особое значение имеют результаты Элмора с соавт. [122], которые смогли определить изопиестические концентрации пересыщенных растворов серной и ортофосфорной кислот вплоть до 80 мол. % H_3PO_4 (217.4 моль/кг). Однако в исходной работе авторы не смогли рекомендовать значения осмотических коэффициентов для области высоких концентраций H_3PO_4 (выше 57 мол. %), поскольку на тот момент не было возможности рассчитать активность в растворах H_2SO_4 выше 22 моль/кг. В настоящее время эта проблема устранена: используя модель Фризе и Эбеля [438] для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$, мы рассчитали недостающие значения ϕ , что позволило расширить диапазон доступных данных до 80 мол. %.

На Рис. 24 представлены результаты моделирования осмотического коэффициента и среднеионной активности при 298.15 К. Видно, что модель Фризе и Эбеля позволяет прогнозировать значения ϕ' в области пересыщенных растворов (○, Рис. 24).

¹⁰ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно пп. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований: Thermodynamics of alkali metal orthophosphate water-salt systems. I. Dissociation constants and the $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_3\text{PO}_4$ system: Experimental study and modeling / A. A. Novikov, Y. Luo, S. V. Kurdakova [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2024. – Vol. 401. – P. 124614 (вклад Новикова А. А. составил 70%); Thermodynamic Properties of $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_3\text{PO}_4$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{K}_3\text{PO}_4$ Systems: Experimental Study and Modeling / A. A. Novikov, Y. Luo, S. V. Kurdakova [et al.] // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2025. – Vol. 70. – № 3. – P. 1215–1230. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причём вклад Новикова А. А. составил 70%; Novikov, A. A. Thermodynamic Modeling of the $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$ System / A. A. Novikov, N. Kovalenko, I. A. Uspenskaya // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2025. – Vol. 70. – № 9. – P. 3638–3655. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причём вклад Новикова А. А. составил 80%.

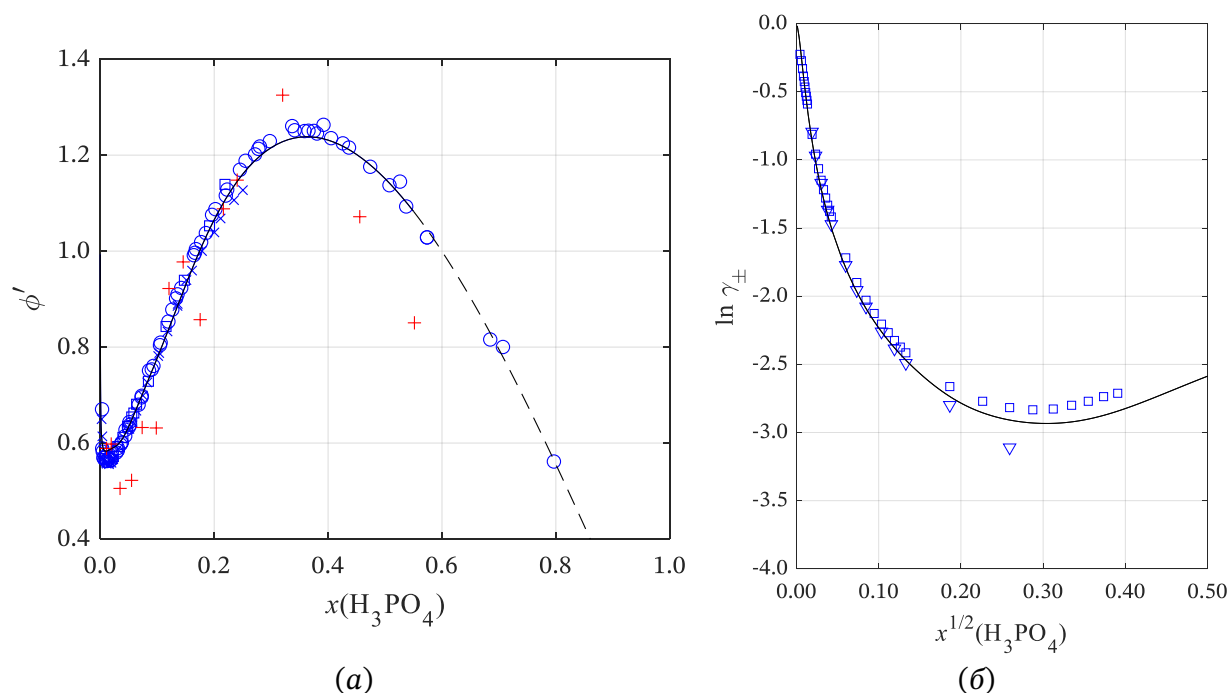


Рисунок 24. (а) Практический осмотический коэффициент ($\nu = 2$) и (б) среднеионный коэффициент активности в растворе H_3PO_4 при 298.15 К. Символы – экспериментальные данные: (а) + [127], \circ [122], \times [106], \square [123]; (б) \square [129], ∇ [130]. Сплошная линия – расчёт, пунктирная линия – расчёт для пересыщенного раствора (настоящая работа). Красным цветом выделены выпадающие данные Каблукова и Загвоздкина [127].

Помимо этого, поскольку линия кристаллизации чистой H_3PO_4 была привязана к её параметрам плавления, стало возможным с помощью стандартных криоскопических соотношений рассчитать активность $a_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ в диапазоне от 77 до 100 мол. % при температурах 298–315 К. Таким образом удалось получить набор данных, охватывающий весь диапазон от 0 до 100 мол. % вблизи 298.15 К.

Твердожидкостные равновесия при умеренных температурах (240–315 К).

При описании фазовых равновесий из рассмотрения были исключены данные при $x > 67$ мол. %, относящиеся к «стабильному равновесию» (см. параграф 2.2.2). Анализ ограничивался данными, для которых ожидалось низкие степени конденсации H_3PO_4 .

При описании линии льда были использованы все доступные данные, за исключением представленных в шкале молярностей. Несмотря на включение в оптимизацию как данных Жирана [109], так и данных Бакера и Кадами [105], при низких температурах модель значительно лучше согласуется с последними (Рис. 25). Предварительные вычисления показали, что воспроизведение низкотемпературных результатов Жирана [109] возможно только за счёт существенного ухудшения описания температурной зависимости активностей (a_1). Поскольку других криоскопических данных ниже 240 К не имеется, то в этой области модель в основном опирается на экстраполяцию из высокотемпературной области.

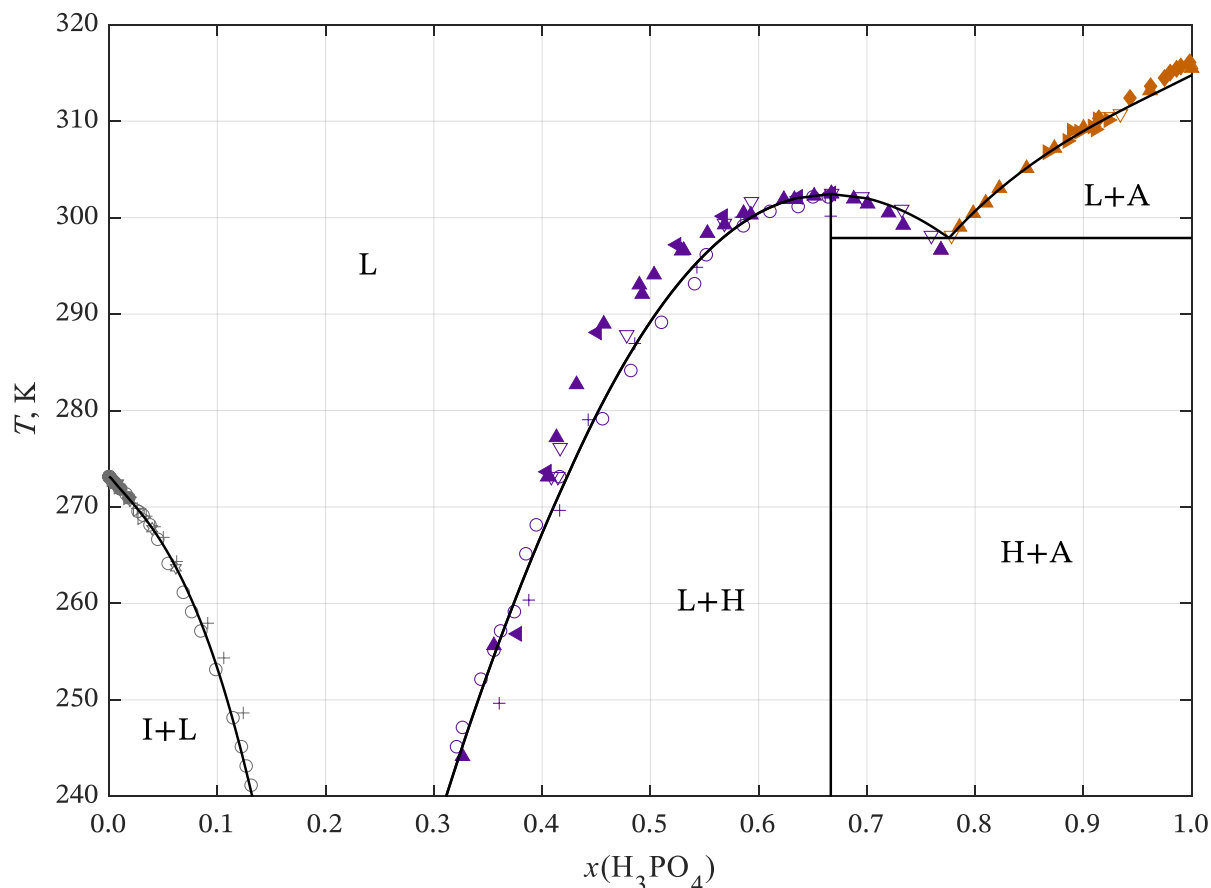


Рисунок 25. Фрагмент фазовой диаграммы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$. Символы – экспериментальные данные: \circ [105], ∇ [114], \triangle [113], \triangleleft [103], \triangleright [110], \square [104], $+$ [109], \times [111], \star [107], \blacktriangle [115], \blacksquare [102], \blacklozenge [94], \bullet [106], \blacktriangledown [439], \blacktriangle [89], \blacktriangleleft [90], \blacktriangleright [91]. Линия – расчёт по модели PSC (настоящая работа). Надписи указывают фазовый состав: L – жидкая фаза, I – $\text{H}_2\text{O}_{(\text{лёд})}$, H – $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, A – $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{крист.})}$.

Гемигидрат ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) плавится конгруэнтно. Рассчитанная температура плавления составляет 302.45 K, что хорошо согласуется с данными [92]. Обе ветви плавления гемигидрата должны описываться единой температурной зависимостью $\ln K_{SP(\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})}(T)$. Это позволяет проверить согласованность различных экспериментальных данных с моделью по степени наложения обеих ветвей на единую зависимость $\ln K_{SP(\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})}(T)$. Из всех работ, в которых исследованы обе ветви кристаллизации $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, только данные Бассетта [114] удовлетворяют этому условию. В связи с этим данные Бассетта, а также результаты, согласующиеся с ними в области $x < 67$ мол. %, рассматривались как наиболее надёжные. К ним относятся результаты работ [105] и, частично, [109]. Для [89,90] характерна заниженная растворимость гемигидрата, хотя до 240 K эти работы хорошо согласуются между собой и с результатами моделирования.

Линия кристаллизации H_3PO_4 . Для расчётов параметров плавления H_3PO_4 необходимы значения стандартных функций образования H_3PO_4 в твёрдом и жидком состояниях. Значения, рекомендуемые в справочниках NBS и ТКВ, очень близки. Для расчётов были выбраны значения ТКВ. Теплоёмкость кристаллической H_3PO_4 при 298,15 К и выше не была измерена экспериментально. В связи с этим, данные Игана и Уэйкфилда [92] в диапазоне 10–275 К были аппроксимированы моделью Воронина–Куценка (Рис. 26). Расхождение модели и эксперимента не превышает 1%, параметры модели представлены в Приложении М.

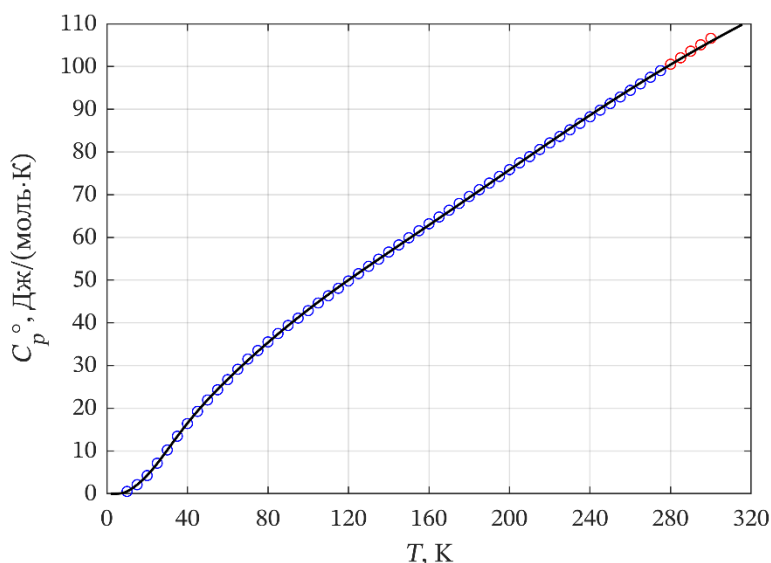


Рисунок 26. Теплоёмкость кристаллической ортофосфорной кислоты. Символы – экспериментальные данные [92]. Красным цветом выделены значения, полученные в [92] при помощи линейной экстраполяции. Линия – расчёт по модели Воронина–Куценка (настоящая работа).

Теплоёмкость жидкой H_3PO_4 была получена из данных Лаффа [101] по процедуре, описанной в параграфе 3.4.2.

Для кристаллической H_3PO_4 известны стандартные энтальпия и энергия Гиббса образования, для жидкой H_3PO_4 – только энтальпия образования. В связи с этим, при описании параметра стабильности необходим один варьируемый параметр, в качестве которого использовалась формальная температура плавления «чистой» H_3PO_4 (T_m). Реальная температура плавления несколько ниже из-за самодиссоциации жидкой H_3PO_4 .

Стандартная энергия Гиббса образования жидкой H_3PO_4 рассчитывалась из условия равенства энергий Гиббса при $T = T_m$ и температурных зависимостей теплоёмкостей. Рекомендованные для расчётов значения стандартных термодинамических функций приведены в Таблице 5. Формальная температура плавления определена как $T_m = 315.606$ К (реальная температура равна 314.76 К).

Таблица 5. Стандартные термодинамические функции ортофосфорной кислоты в кристаллическом и жидком состояниях.

Фаза	$\Delta_f G_{298.15\text{ К}}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f H_{298.15\text{ К}}^\circ$, кДж/моль	$S_{298.15\text{ К}}^\circ$, Дж/(моль·К)
$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{cryst})$	-1119.107 ^a	-1279.048 ^a	126.679 ^b
$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{liq})$	-1118.351 ^c	-1266.078 ^a	167.646 ^c

^a Значение из справочника Термические Константы Веществ [12].

^b Рассчитано по модели Воронина–Куценка.

^c Рассчитано из равенства энергий Гиббса при $T_m = 315.606\text{ К}$.

Парожидкостные равновесия. Предложенная нами модель описывает активность воды в широком диапазоне условий, вплоть до температуры кипения растворов при 0.101325 МПа. С учётом погрешности измерений давления пара, модель демонстрирует удовлетворительную точность в широком интервале составов и температур. Как и ожидалось (см. параграф 3.4.3), наибольшие расхождения между экспериментальными данными и расчётами наблюдаются в области сильно концентрированных растворов. Поскольку модель построена в предположении отсутствия реакции конденсации H_3PO_4 , она неизбежно занижает активность воды (a_1) при $x_{\text{H}_3\text{PO}_4} \rightarrow 1$ (Рис. 27).

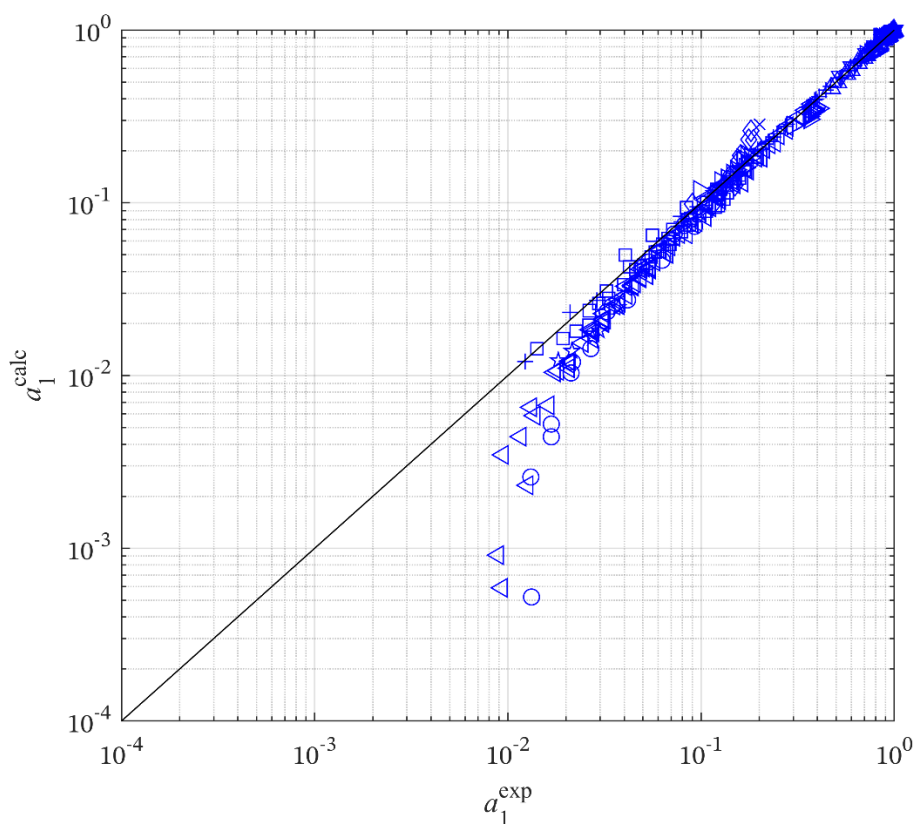


Рисунок 27. Сравнение экспериментальных (exp) и расчётных (calc) значений активности воды в растворах H_3PO_4 . Символы – экспериментальные данные: \times [124], $+$ [122], \triangle [106], ∇ [123], \star [120], \square [103], \triangleleft [102], \triangleright [119], \diamond [126], \circ [93]. Расчёт по модели PSC (настоящая работа).

Это особенно заметно при сравнении расчётных и экспериментальных значений a_1 в двойной логарифмической шкале (Рис. 27). Экспериментальные значения активности воды практически не опускаются ниже 10^{-2} , поскольку в концентрированных растворах H_3PO_4 протекают процессы конденсации с выделением дополнительной H_2O . Притом модельный расчёт даёт заниженные значения активности, доходящие до порядка 10^{-4} .

При моделировании температуры кипения из рассмотрения были исключены данные Гельбштейна и Тёмкина [104] как ненадёжные. Полученная модель успешно воспроизводит линию кипения раствора во всём диапазоне составов (Рис. 28). Исходя из модельных соображений и усреднения литературных данных, в качестве температуры кипения чистой жидкой H_3PO_4 при давлении 1 атм было принято значение 528.5 К.

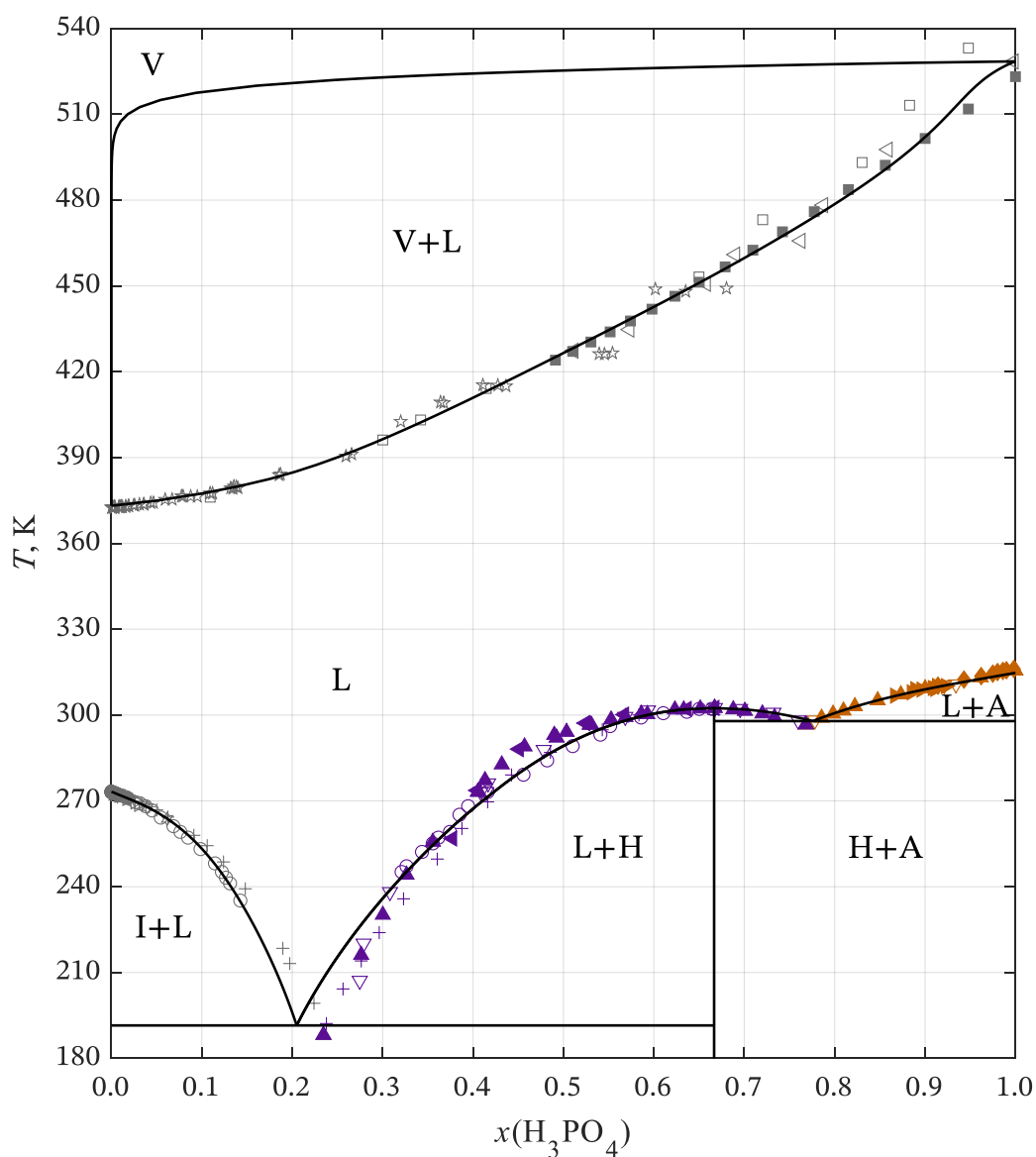


Рисунок 28. Фазовая диаграмма $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ при 1 атм. Символы – экспериментальные данные: \circ [105], ∇ [114], \triangle [113], \triangleleft [103], \triangleright [110], \square [104], $+$ [109], \times [111], \star [107], \blacktriangle [115], \blacksquare [102], \blacklozenge [94], \bullet [106], \blacktriangledown [439], \blacktriangleleft [89], \blacktriangleleft [90], \blacktriangleright [91]. Линия – расчёт по модели PSC (настоящая работа). Надписи указывают фазовый состав: L – жидкая фаза, V – пар, I – $\text{H}_2\text{O}_{(\text{лёд})}$, H – $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, A – $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{крист.})}$.

Кисотно-основные равновесия. Расчётные исследования показывают [66,67], что без введения в модель димера $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ невозможно с высокой точностью воспроизвести кислотно-основные равновесия в растворах ортофосфорной кислоты. Поскольку в рамках настоящей работы ставилась задача построить упрощённую модель без учёта $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$, данные по кислотно-основным равновесиям не использовались при оптимизации параметров.

Тем не менее, хотя полного количественного соответствия между расчётными и экспериментальными данными нет, при сопоставлении значений степени диссоциации H_3PO_4 с расчётными результатами можно отметить качественное согласие в характере зависимости (Рис. 29а). По мере увеличения концентрации величина α проходит через минимум, затем максимум и далее уменьшается при приближении к чистой H_3PO_4 . Аналогичная зависимость наблюдается для второй ступени диссоциации H_2SO_4 .

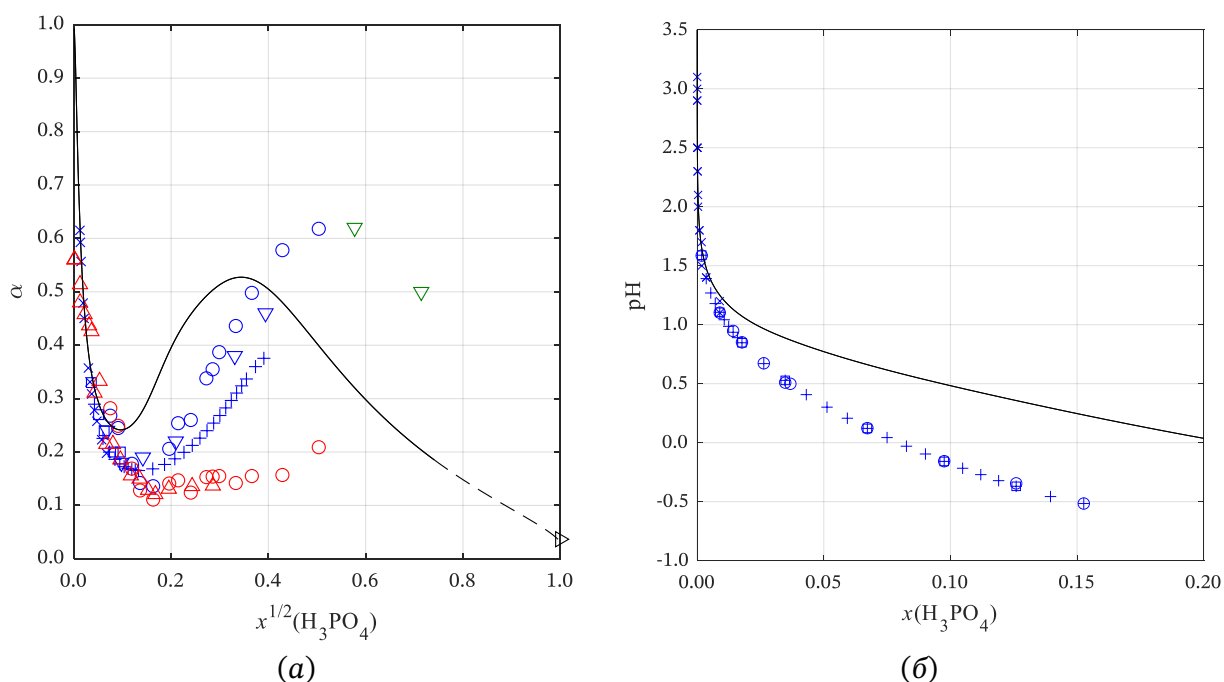


Рисунок 29. (а) Степень диссоциации H_3PO_4 и (б) показатель кислотности рН в растворах H_3PO_4 при 298.15 К. Символы – экспериментальные данные: (а) + [61], \circ [62], \times [38], \square [136], ∇ [93], \triangleright [94], \triangle [135]; (б) + [61], \circ [132], \times [133], \square [131]. Сплошная линия – расчёт, пунктирная линия – расчёт для пересыщенного раствора (настоящая работа). На Рисунке (а) цвета отображают разные группы данных: синий – большая часть данных, красный – результаты работы [135], подвергавшейся критике за неточную интерпретацию спектральных данных, и результаты [132], получение в приближении, что $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ не образуется, зелёный – данные [93] при 333.15 К.

Как и ожидалось (см. параграф 3.4.3), модель завышает значения рН по сравнению с измерениями, выполненными с использованием стандартного водородного электрода

(Рис. 29б). Однако примечательно, что, несмотря на невысокое качество описания рН, модель с высокой точностью воспроизводит среднеионный коэффициент активности γ_{\pm} (Рис. 24б).

5.2.2 Системы на основе солей натрия

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{NaH}_2\text{PO}_4$. При построении модели использовались значения растворимости, рекомендованные справочником SDS. Поскольку значения SDS ограничены температурой 356.15 К, были привлечены дополнительные литературные данные, охватывающие диапазон до 420.15 К. С учётом разброса экспериментальных данных, полученная модель обеспечивает удовлетворительное описание фазовых равновесий в системе (Рис. 30). Благодаря наличию согласованных значений активности в широком температурном диапазоне удалось разработать модель, описывающую осмотические коэффициенты вплоть до 443.15 К (Рис. 31). Это, в свою очередь, обеспечивает достаточно надёжное предсказание линии кипения, несмотря на отсутствие прямых эбуллиоскопических данных. Также модель хорошо воспроизводит значения рН и калорические свойства вблизи 298.15 К.

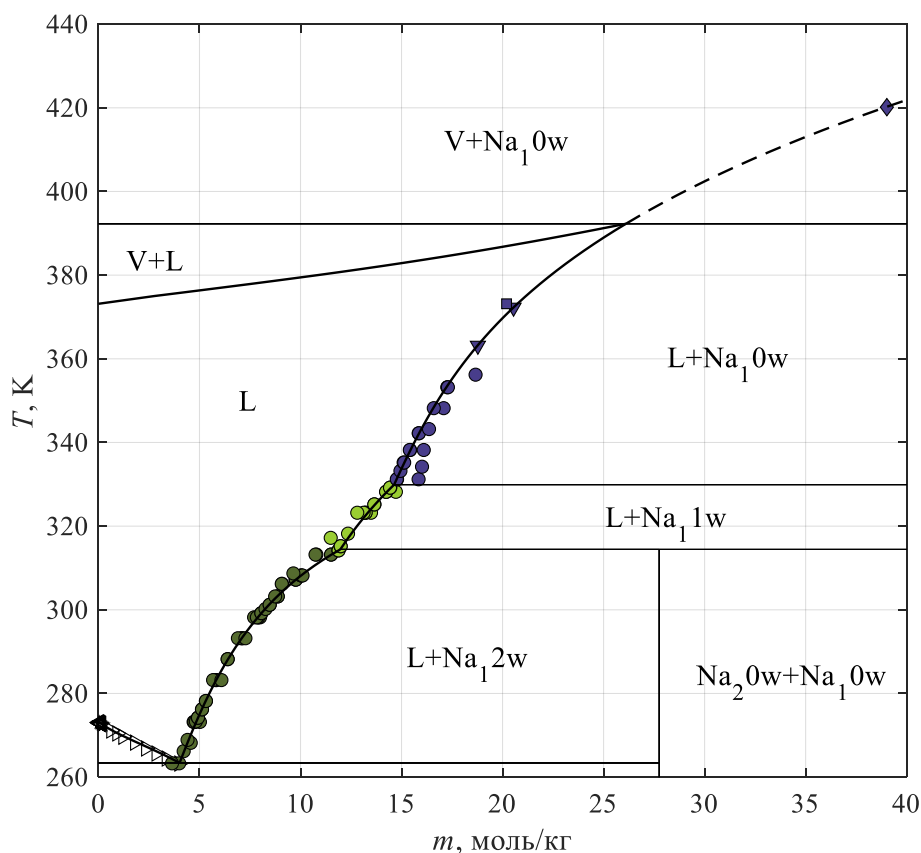


Рисунок 30. Фазовая диаграмма $\text{H}_2\text{O} - \text{NaH}_2\text{PO}_4$. Символы – экспериментальные данные: \circ [8], \triangle [184], ∇ [440], \square [195], \diamond [441], \triangleleft [442], \triangleright [145], \star [163]. Линия – расчёт (настоящая работа). Надписи указывают фазовый состав: L – жидкая фаза, V – пар, $\text{Na}_1 n w$ – $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

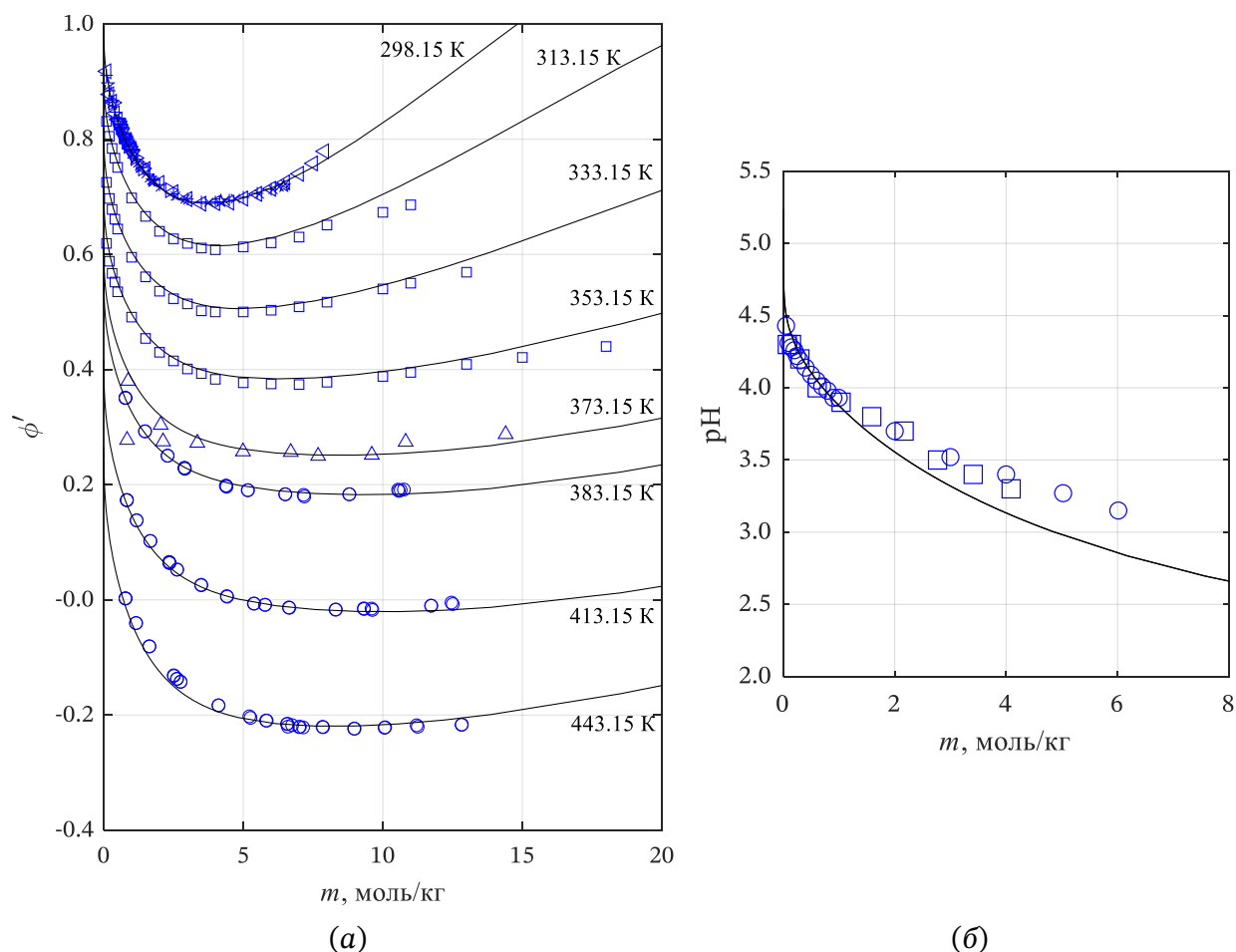


Рисунок 31. (а) Практический осмотический коэффициент при 298.15, 313.15, 333.15, 373.15, 383.15, 413.15 и 443.15 К (сверху вниз) и (б) показатель кислотности pH при 298.15 К в растворах NaH_2PO_4 . Символы – экспериментальные данные: (а) + [443], × [152], ☆ [72], ◁ [147], ▽ [149], ▷ [1], △ [124], □ [155], ○ [156]; (б) ○ [85], □ [157]. Линии – расчёт (настоящая работа). Для наглядности данные смещены на $(T - 298.15)/200$ по вертикали.

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{HPO}_4$. Гидраты $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляют интерес как теплоаккумулирующие материал, поэтому особое внимание уделяется их температурам плавления. Данные для дигидрата и гептагидрата согласуются между собой и с модельным описанием, для додекагидрата большинство источников указывают 308.3 К, что близко к расчётному значению 308.2 К (см. Приложение Н). Активность воды при 298.15 К и температурная зависимость растворимости также воспроизводятся с высокой точностью (Рис. 32).

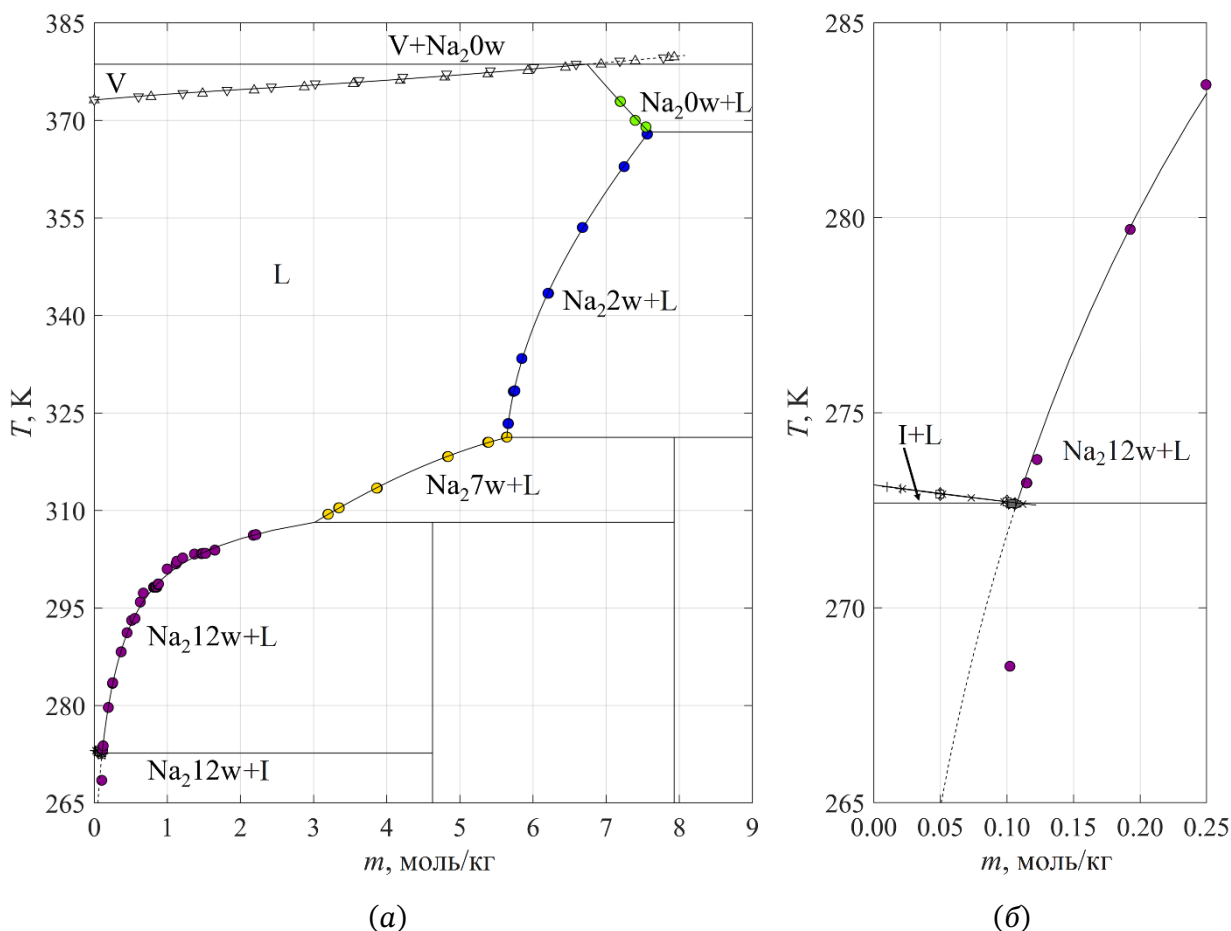


Рисунок 32. Фазовая диаграмма $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{HPO}_4$. Символы – экспериментальные данные: \diamond [162], \triangleright [163], \triangleleft [164], \square [165], \times [166], $+$ [118], \circ [8], \triangle [168], ∇ [167]. Линия – расчёт (настоящая работа). Надписи указывают фазовый состав: L – жидкая фаза, V – пар, Na_2nw – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Растворимость Na_2HPO_4 резко возрастает с температурой: от 0.82 моль/кг при 298.15 К до 7.19 моль при 373.15 К, что делает особенно ценными высокотемпературные данные для высоких концентраций. Помимо работы Тамманна, обладающей невысокой точностью, есть только две работы: Холмса с соавт. [156] (383.15–523.15 К) и Абуфариса Эль-Алауи с соавт. [172] (313.15–353.15 К), результаты которых противоречат друг другу (см. Рис. 33). Абуфарисом Эль-Алауи с соавт. для растворов Na_2HPO_4 был получен аномально резкий рост между 298.15 и 313.15 К, который не продолжается при дальнейшем увеличении температуры и не согласуется с данными Тамманна при 373.15 К и эбуллиоскопией (см. Рис. 33). Такое поведение необычно для осмотических коэффициентов и не может быть воспроизведено моделью с реалистичными параметрами. Напротив, данные Холмса с соавт. лишены этих недостатков.

В связи с этим, нами были использованы только данные Холмса и соавт. Поскольку область применимости модели ограничена температурами до ~ 378 К, в оптимизацию были включены только данные при 383 и 413 К, с пониженным статистическим весом.

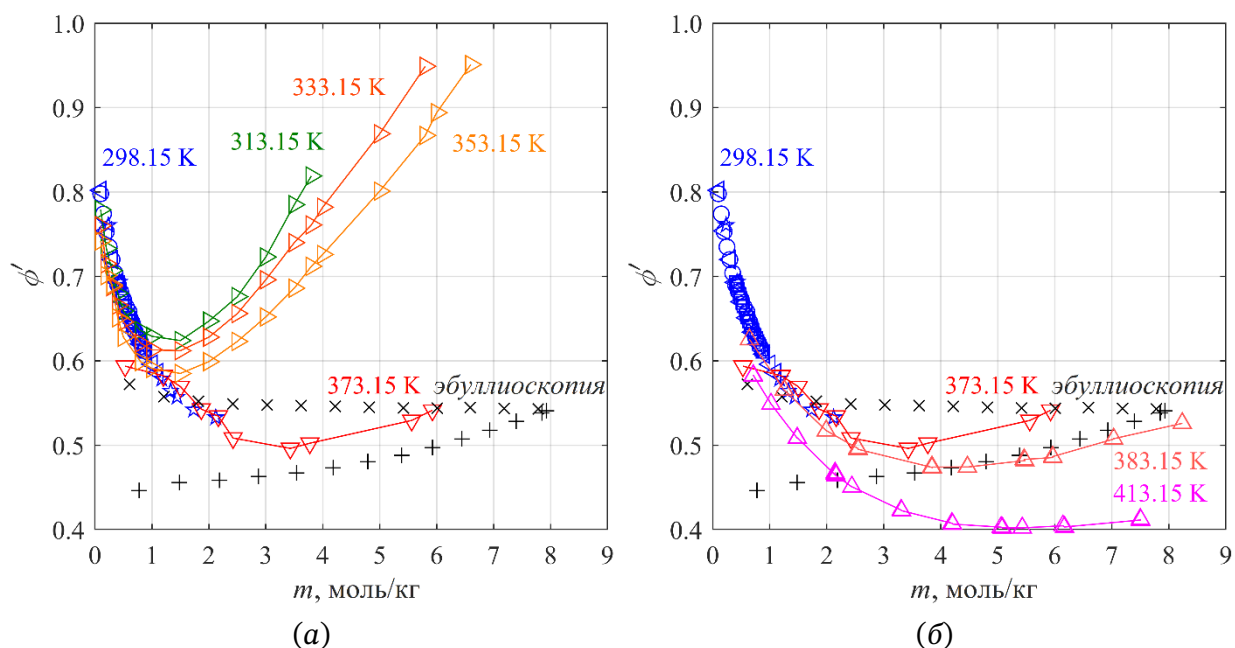


Рисунок 33. Сравнение литературных данных по осмотическим коэффициентам в растворах Na_2HPO_4 при 298.15 и 373.15 K с данными из работ (а) Абуфариса Эль-Алауи с соавт. [172] (\triangleright) и (б) Холмса с соавт. [156] (\triangle). Символы – экспериментальные данные: \triangleleft [151], \star [171], \circ [147], \square [149], \diamond [1], ∇ [124], $+$ [168], \times [167]. Линия добавлены для наглядности. Цвета указывают температуры.

Расчёты при 298.15 K согласуются с экспериментальными значениями рН, приведёнными в работах [54] и [158], но не совпадают с измеренными в [85] и [157] (Рис. 34). Предсказания модели для холодных растворов согласуются с измерениями Окады и соавт. [158] вплоть до температуры замерзания. Энтальпия разбавления, измеренная Милльеро при 303.15 K [139], воспроизводится моделью. Данные по теплоёмкости растворов [159] и расплава $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ также согласуются с расчётами [174].

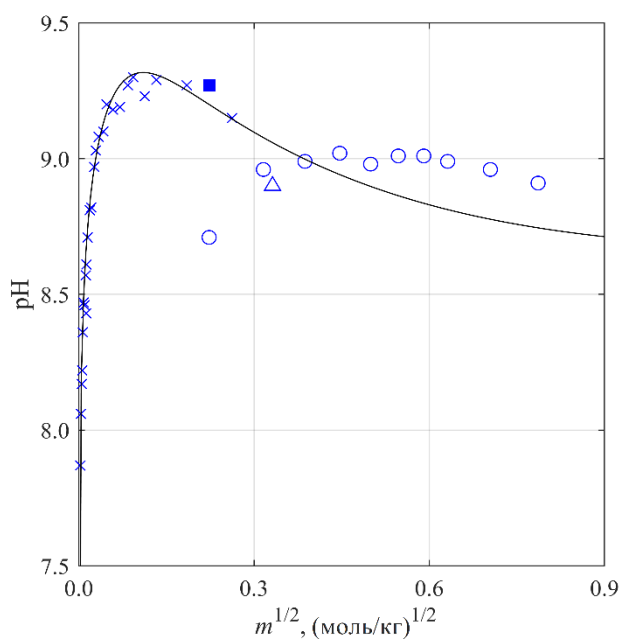


Рисунок 34. рН растворов Na_2HPO_4 при 298.15 K. Символы – экспериментальные данные: \blacksquare [158], \times [54], \circ [85], \triangle [157]. Линии – расчёт (настоящая работа).

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH}$. Моделирование фазовых равновесий осложнялось наличием твёрдого раствора $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{NaOH}$ ($\psi\text{-Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), содержащего NaOH, что влияет на растворимость фаз. Для учёта этого эффекта рассмотрена система $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH}$ с ограничением концентрации NaOH до 5 моль/кг, чтобы обеспечить точность описания термодинамических свойств раствора и растворимости фосфатов натрия. Моделирование показало, что фазовые границы $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{NaOH}$ удовлетворительно описываются моделью идеального ионного твёрдого раствора внедрения:

$$K_{SP}(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{a_{\text{K}^+}^3 a_{\text{PO}_4^{3-}} a_1^{12}}{(1 - \theta)^\beta} \quad (179)$$

$$K_{SP}^d(\text{NaOH}) = a_{\text{Na}^+} a_{\text{OH}^-} \frac{(1 - \theta)^2}{\theta^2} \quad (180)$$

Для достижения более точного согласия с экспериментом и учёта сильного влияния анионов OH^- на растворимость гидратов фосфата натрия в модели был использован редко применяемый параметр PSC для четвертичных межйонных взаимодействий $X_{\text{PO}_4^{3-}, \text{HPO}_4^{2-}, \text{OH}^-, \text{Na}^+}$. Содержание NaOH в коммерческих образцах $\psi\text{-Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ обычно близко к 0.22 или 0.13. Для расчётов использовано $n = 0.20$, за исключением данных по метастабильному плавлению [303] и данных [195,196] по двухкомпонентному сечению системы ($n = 0.00$). Отдельно отметим, что результаты [195,196] при 333.15 К содержат опечатку: интерполяция даёт 2.84 моль/кг вместо рекомендованного 3.31 моль/кг. При этом концентрации фосфата пересчитывались с учётом щёлочи (см. Приложение И).

Модель воспроизводит растворимости фаз в трёхкомпонентной системе до 353.15 К, но неважно описывает устойчивость гекса- и полугидрата из-за нехватки данных при высоких температурах (Рис. 35). Экспериментальные значения активности воды зависят от содержания NaOH. В зависимости от способа приготовления растворов, данным из разных работ сопоставлялись различные значения n . Для новых данных [415] использовано $n = 0.133$, полученное химическим анализом. Рассчитанная степень гидролиза аниона PO_4^{3-} согласуется со спектроскопическими данными и pH.

Калорические данные ограничены низкими концентрациями. Нам не удалось получить параметры, которые могли бы одновременно с высокой точностью описать активности, энтальпии и теплоёмкости. Модель с невысокой точностью воспроизводит энтальпии разбавления при высоких концентрациях, при этом описывает теплоёмкость, демонстрируя выраженный релаксационный эффект (Рис. 36).

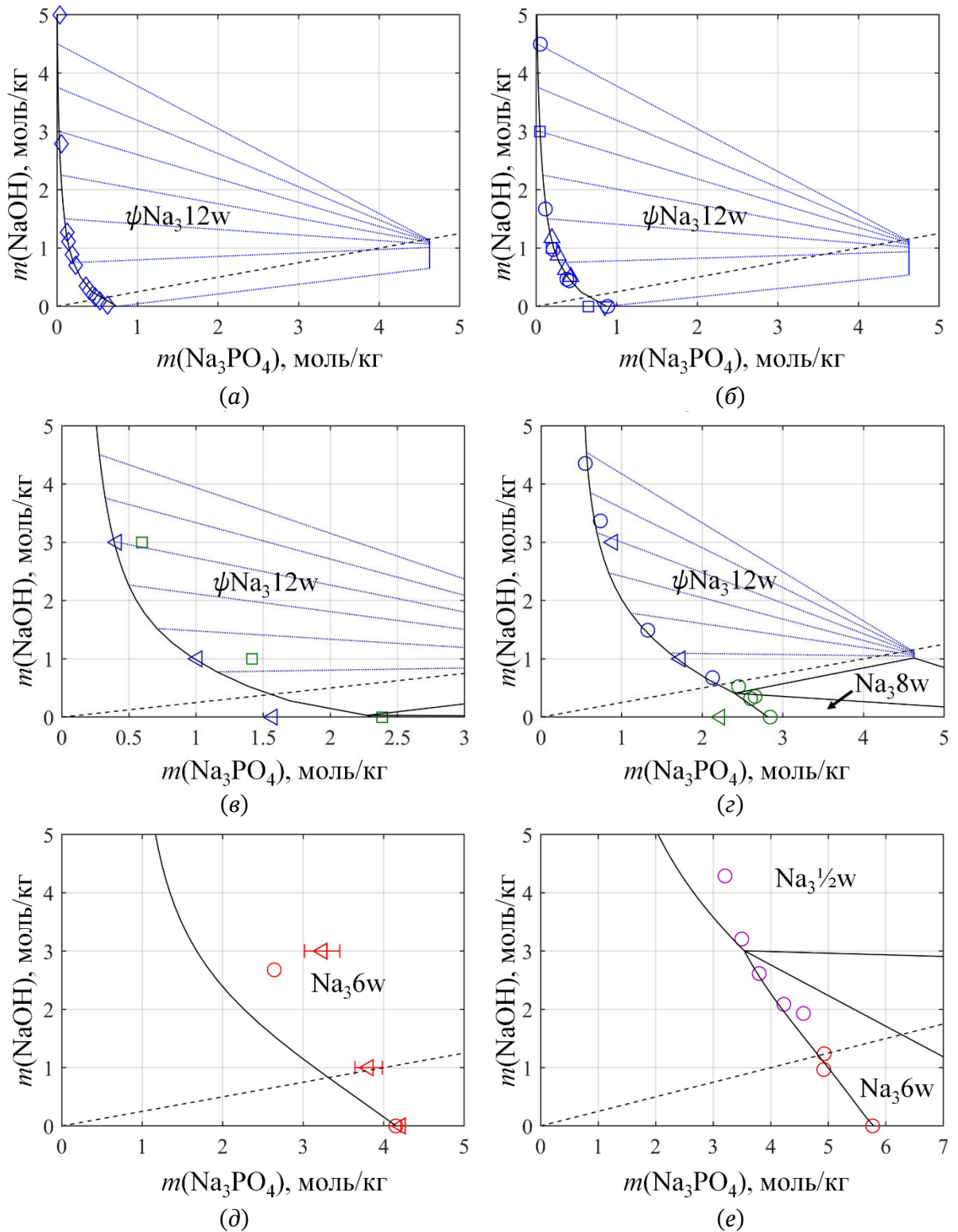


Рисунок 35. Изотермические сечения фазовой диаграммы $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH}$ при (а) 293.15, (б) 298.15, (в) 323.15, (г) 333.15, (д) 353.15, (е) 373.15 К. Символы – экспериментальные данные: \circ [195,196], \diamond [181], \square [198], \triangleleft [182], \triangle [197], ∇ [202]. Цвета обозначают твёрдые фазы: синий – $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{NaOH}$, зелёный – $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, красный – $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, фиолетовый – $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Линии – расчёт (настоящая работа). Сплошные линии – растворимость и конноды. Пунктирные линии соответствуют максимальному возможному содержанию NaOH в $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{NaOH}$. Синие пунктирные линии – конноды, соединяющие составы насыщенных водные растворы и твёрдых растворов. Надписи и цвета указывают, какая твёрдая фаза находится в равновесии с раствором: Na_3nw – $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ψNa_312w – $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{NaOH}$.

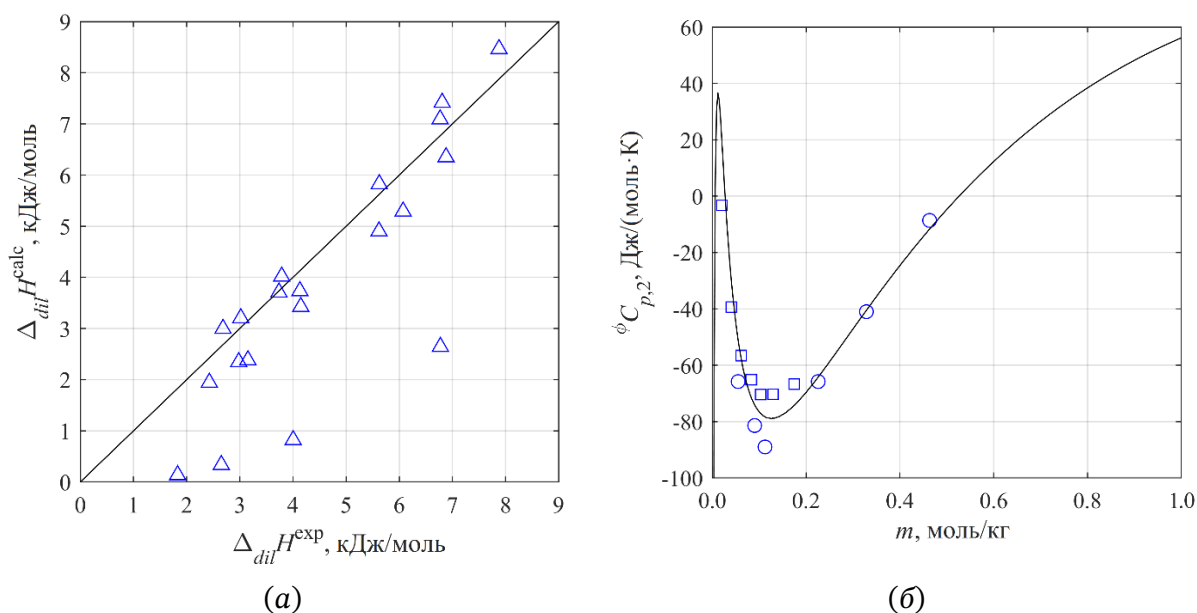


Рисунок 36. (а) Энтальпии разбавления и (б) кажущаяся теплоёмкость растворённого вещества растворов Na_3PO_4 при 298.15 К. Символы – экспериментальные данные: \bigcirc [27], \square [19], \triangle [139]. На Рисунке (а) сопоставлены экспериментальные и расчётные значения (настоящая работа) энтальпий разбавления. На Рисунке (б) чёрная линия – результат расчёта (настоящая работа).

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$. Данные по активностям в рассматриваемой системе относятся к области низких концентраций [2], где свойства раствора в основном определяются парными параметрами взаимодействий. Следует отметить, что эти данные демонстрируют очень хорошее согласие с предсказаниями модели. Также хорошо воспроизводятся моделью и фазовые равновесия. Для отдельных полей диаграммы наблюдаются отклонения, часть которых может быть объяснена расхождением между данными Уэндрю и Кобе [195,196] по трёхкомпонентной системе и данными по растворимости в двухкомпонентных подсистемах. Тем не менее, в среднем величина отклонений не превышает стандартной погрешности моделирования.

В системе образуются две смешанные соли. Каждая из них наблюдалась экспериментально при двух температурах: соль $2\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 298.15 и 313.15 К, а соль $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4$ при 333.15 и 373.15 К. Это позволяет определить температурную зависимость термодинамического произведения растворимости $K_{SP}(T)$ для каждой из этих фаз. На основе этих зависимостей можно построить всю диаграмму в интервале от 273.15 до 373.15 К без привлечения дополнительных оценок. Данное обстоятельство выгодно отличает систему на основе ортофосфатов натрия от её аналога, содержащего соли калия.

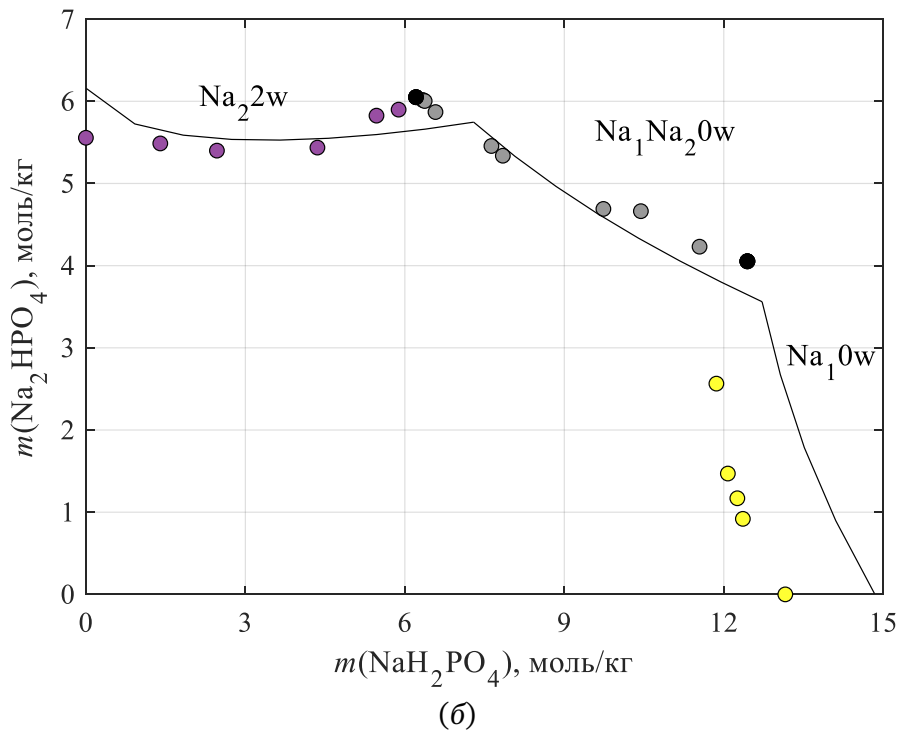
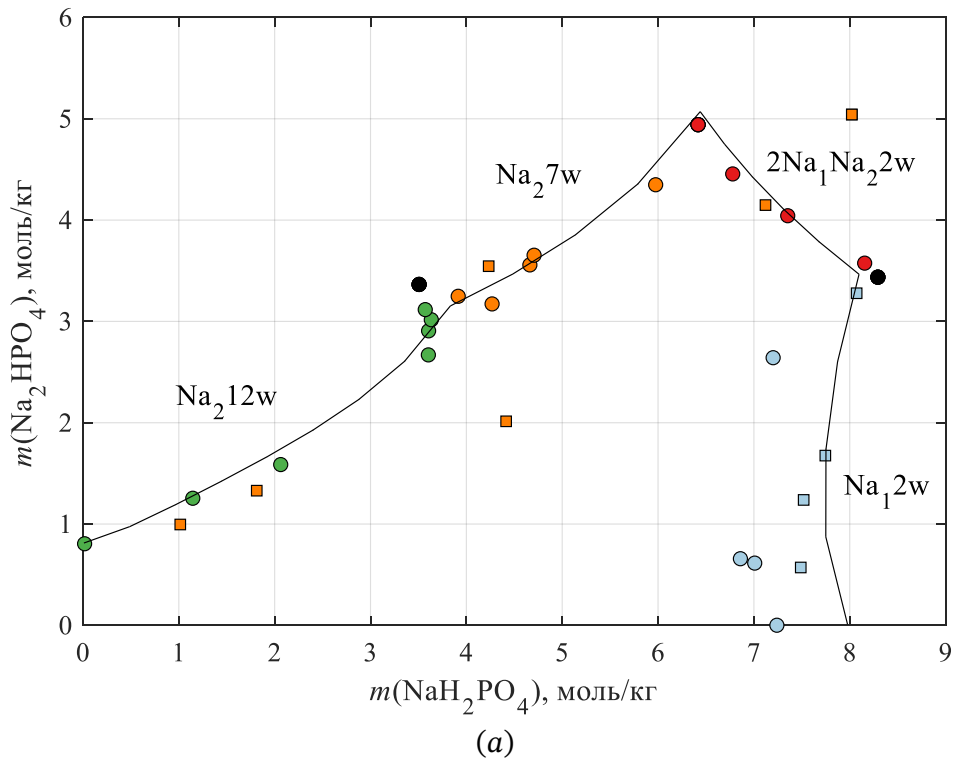


Рисунок 37. Изотермические сечения диаграммы растворимости системы $\text{H}_2\text{O} - \text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ при (а) 298.15 и (б) 333.15 К. Символы – экспериментальные данные: \circ [195,196], \square [202]. Линии – расчёт (настоящая работа). Надписи и цвета указывают, какая твёрдая фаза находится в равновесии с раствором: Na_1nw – $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Na_2nw – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Na}_1\text{Na}_22\text{w}$ – $2\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_1\text{Na}_20\text{w}$ – $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4$.

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{Na}_3\text{PO}_4$. Как видно из Рис. 38, при 298.15 К модель точно описывает границу кристаллизации $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, менее точно – кривую $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{NaOH}$. Литературные данные указывают на почти линейную границу

кристаллизации этой фазы в координатах моляльностей, тогда как модель предсказывает наличие кривизны. Несовпадение может быть связано с ограниченной точностью описания активности NaOH ($a_{\text{Na}^+}a_{\text{OH}^-}$) или твёрдого раствора внедрения. Тем не менее результат можно считать удовлетворительным: среднее отклонение растворимости сопоставимо с другими фазами тройной системы.

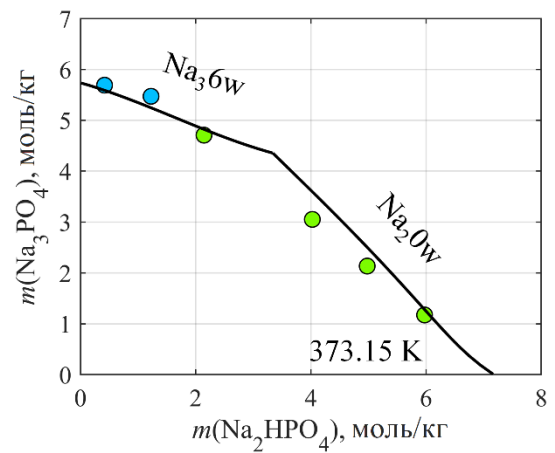
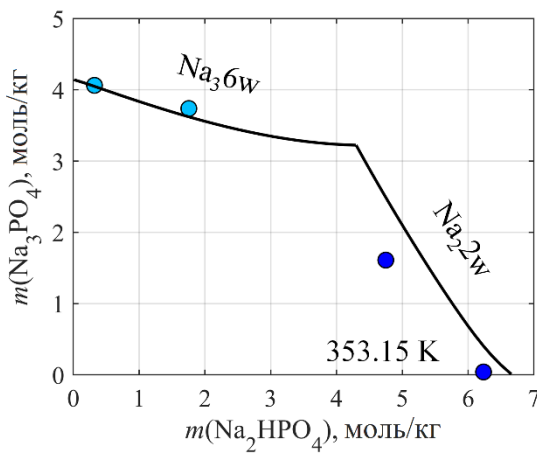
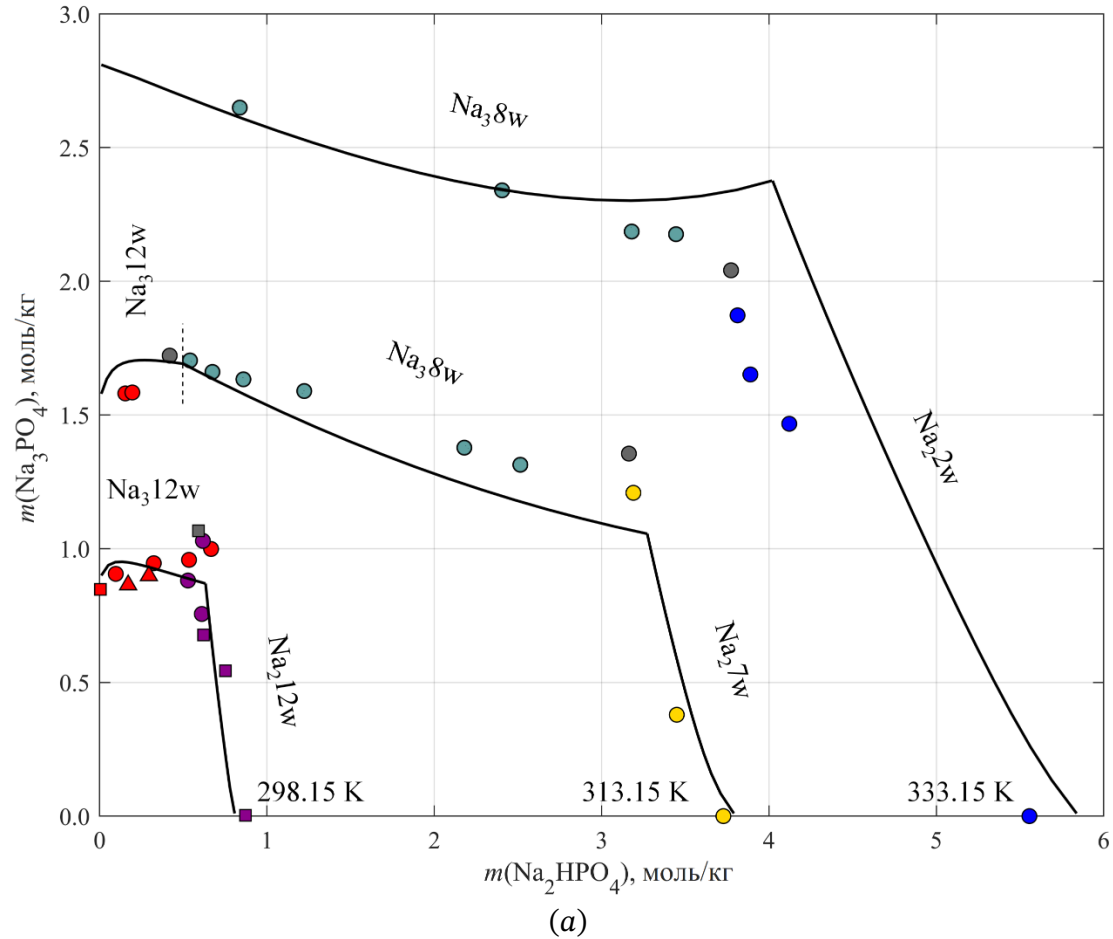


Рисунок 38. Изотермические сечения диаграммы растворимости системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{Na}_3\text{PO}_4$ при (а) 298.15, 313.15, 333.15 К, (б) 353.15 К и (в) 373.15 К. Символы – экспериментальные данные: \circ [195,196], \square [202], \triangle [197]. Линии – расчёт (настоящая работа). Надписи и цвета указывают, какая твёрдая фаза находится в равновесии с раствором: $\text{Na}_2nw - \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3nw - \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Данные при повышенных температурах (до 373.15 К) приведены только у Уэндрю и Кобе [195,196], однако полученными ими значения растворимости выше 333.15 К не согласуются с растворимостью в двухкомпонентной подсистеме $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{HPO}_4$. Смещение не является систематическим и отличается для разных температур. Построенная нами модель для $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_3\text{PO}_4$ во многом основана на данных Уэндрю и Кобе, что обеспечивает удовлетворительное воспроизведение линий кристаллизации $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{NaOH}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Однако расхождения с данными по $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ вызывают сдвиг рассчитанных линий $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и Na_2HPO_4 в сторону большей растворимости, демонстрируя при этом качественное согласие с общими тенденциями.

Единственный источник данных об активности – изопиестические измерения Скэтчарда и Брекенриджа [151] при 298.15 К для растворов с $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{Na}_3\text{PO}_4 = 0.9-1.0$ и I_m до ~3.9 моль/кг. Подбор параметров, удовлетворяющий этим данным и растворимости, оказался затруднительным. Итоговая модель слегка занижает активность воды, но отклонения не превышают 0.1% для a_1 и 6.1% для ϕ' .

5.2.3 Системы на основе солей калия

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{KH}_2\text{PO}_4$. Модельное описание фазовых равновесий демонстрирует хорошее согласие с экспериментальными данными во всём диапазоне температур. В частности, рассчитанные координаты точки кипения насыщенного раствора (7.8 моль/кг, 377.5 К) находятся в удовлетворительном согласии с литературными значениями (8.2 моль/кг, 378.3 К) [8] (Рис. 39).

Наличие экспериментальных данных по активности воды в широком температурном диапазоне позволило построить согласованное описание свойств раствора до 443.15 К. При этом модель также корректно воспроизводит значения pH. Особенностью данной системы является то, что она является единственной водно-солевой системой, для которой измерены теплоёмкости растворов более чем для двух температур [220]. Разработанная модель успешно описывает литературные данные в диапазоне от 298.15 до 348.15 К (Рис. 40). Кроме того, энтальпии разбавления также воспроизводятся с хорошей точностью.

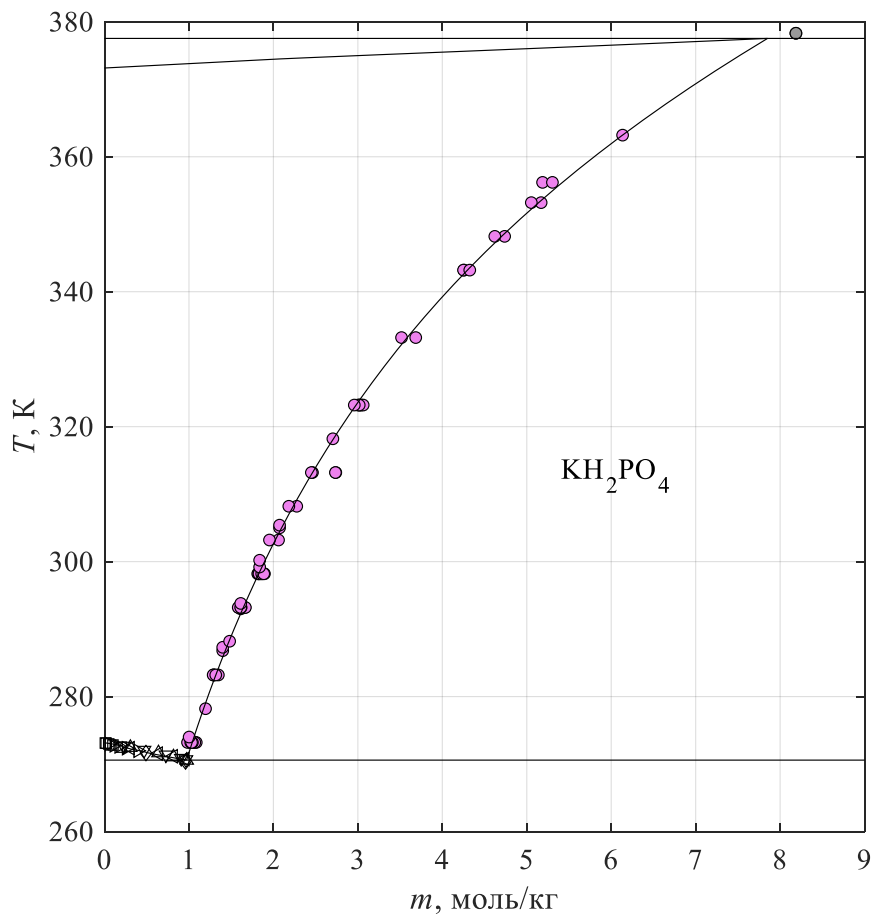


Рисунок 39. Фазовая диаграмма $\text{H}_2\text{O} - \text{KH}_2\text{PO}_4$. Символы – экспериментальные данные: \circ [8], \triangle [211,212], ∇ [210], \triangleleft [209], \triangleright [163], \square [162], \diamond [118,444]. Линия – расчёт (настоящая работа). Надписи и цвета указывают, какая твёрдая фаза находится в равновесии с раствором.

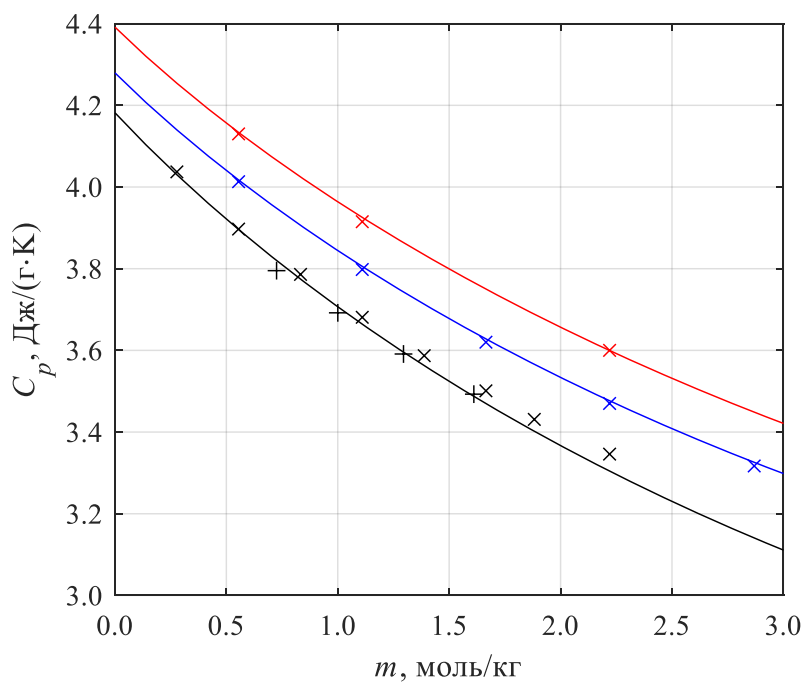


Рисунок 40. Теплоёмкость растворов KH_2PO_4 при 298.15, 323.25 и 348.15 К (снизу вверх). Символы – экспериментальные данные: + [219], \times [220]. Линия – расчёт (настоящая работа). Для наглядности графики смещён на +0.1 при 323.15 К и на +0.2 при 348.15 К.

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{HPO}_4$. В условиях отсутствия надёжных термодинамических данных для растворов при высоких T и концентрациях была разработана модель растворения безводного K_2HPO_4 . Для частиц в растворе использовано уравнение НКФ, для кристалла – модель Воронина–Куценка на основе данных Лаффа и Рида [221] по теплоёмкости.

Теплоёмкость твёрдой фазы описана комбинацией пяти функций Планка–Эйнштейна. Модель воспроизводит литературные данные с высокой точностью: отклонения не превышают 0.4% при $T > 50$ К, меньше 1% в диапазоне 14–50 К и не превышают 20% при более низких T . Данные Лаффа и Рида ограничены 316 К, но линейная зависимость теплоёмкости выше 200 К позволяет экстраполировать её в пределах исследуемого диапазона температур. Для согласования вычислений величина $\Delta_f G_{298.15\text{K}}^\circ(\text{K}_2\text{HPO}_4)$ оптимизировалась как подгоночный коэффициент по растворимости K_2HPO_4 . Полученные значения функций при 298.15 К оказались промежуточными между ТКВ и NBS, рассчитанная энтальпия образования близка к значению, рекомендованному в обзоре Виелларда и Тарди [266] (Таблица 6).

Таблица 6. Стандартные термодинамические функции моногидрофосфата калия

$\Delta_f H_{298.15\text{K}}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f G_{298.15\text{K}}^\circ$, кДж/моль	$S_{298.15\text{K}}^\circ$, Дж/(моль·К)	Источник
-1775.773	-1636.621	179.075	ТКВ [12]
-1779.90	–	–	[266]
-1781.585	-1642.410	182.432	Оценка по NBS ^a [13,14]
-1778.577	-1638.376	178.910	Настоящая работа

^a Значения, оценённые на основе значений NBS для стандартных термодинамических функций ионов K^+ и HPO_4^{2-} и значений ТКВ для функций растворения ($\Delta_{\text{sol}} \Xi^\infty$).

Разработанная модель успешно воспроизводит фазовые равновесия, включая метастабильные, в температурном диапазоне до 373.15 К. При более высоких температурах наблюдается нехватка достоверных экспериментальных данных. Следует подчеркнуть, что отсутствие надёжных высокотемпературных данных по фазовым равновесиям ограничивает точность модели в этой области. Расчёты показывают, что она не способна корректно экстраполировать поведение системы выше температуры кипения при 1 атм, что следует учитывать при её практическом использовании.

Данные Ушаровой с соавт. [235] по линии кипения рассматривались как ненадёжные, хотя модель качественно с ними согласуется. Для параметризации выбраны данные Холмса (383 и 413 К), обеспечившие лучшее воспроизведение экспериментальных свойств и энтальпий разбавления при 298.15 К. Данные Абуфариса Эль-Алауи не использовались, причины описаны выше при обсуждении натриевой системы. Модель систематически занижает рН по сравнению с экспериментом при 298.15 К, что, вероятно, связано с неполным учётом химических равновесий, в частности, катион–анионной ассоциации. Калорические свойства описаны на основе энтальпий из справочника ТКВ. Теплоёмкость жидкой фазы оценена по данным Лаффа и Рида для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$. Модель удовлетворительно воспроизводит калорические данные.

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_3\text{PO}_4$. Модель обеспечивает корректное описание фазовых равновесий во всей исследуемой области, включая метастабильные твердожидкостные равновесия и линию кипения растворов (Рис. 41).

Предварительные расчёты показали наличие существенных противоречий между литературными данными по активностям воды при 298.15 К и данными, полученными методами криоскопии. Попытки воспроизвести линию льда с использованием разумных значений параметров оказались безуспешными. Только новые экспериментальные данные работы [422] согласуются с наблюдаемыми фазовыми равновесиями. С учётом погрешности измерений, модель воспроизводит эти данные в диапазоне 288.15–308.15 К, а также литературные значения при 323.15–363.15 К (Рис. 42).

Рассчитанные значения степени гидролиза аниона PO_4^{3-} находятся в хорошем согласии со спектрометрическими результатами. Тем не менее модель систематически занижает значения рН по сравнению с экспериментальными данными, что, вероятно, связано с недоучётом ассоциативных равновесий в растворе.

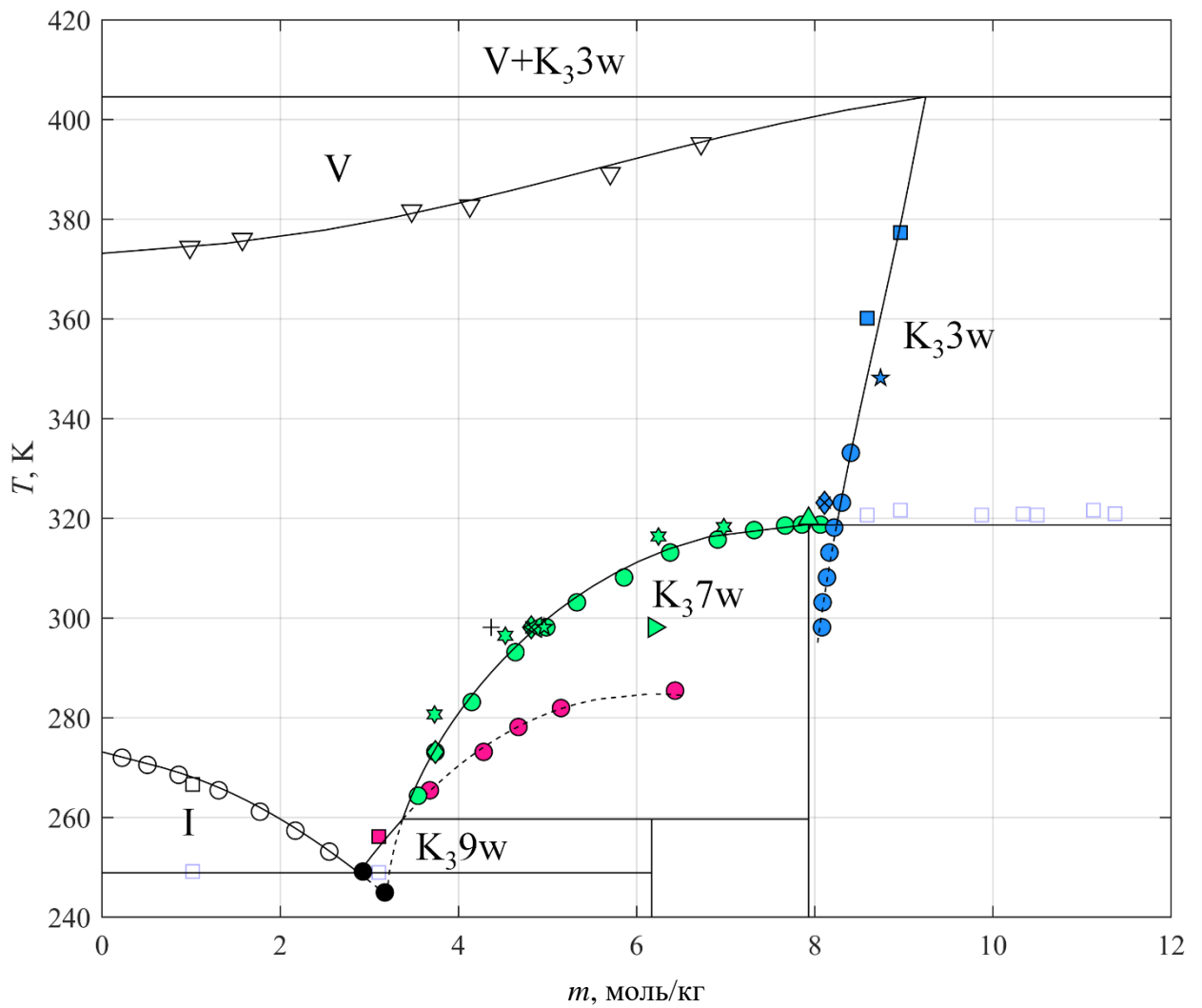


Рисунок 41. Фазовая диаграмма $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{HPO}_4$. Символы – экспериментальные данные: \bigcirc [227], \square [238], \triangle [239], \diamond [196], \times [234,244], $+$ [232], $*$ [445], \triangleright [214], \triangleleft [446], \star [240], \star [229,230], ∇ [241]. Линия – расчёт (настоящая работа). Надписи и цвета указывают, какая твёрдая фаза находится в равновесии с раствором: I – $\text{H}_2\text{O}_{(\text{лёд})}$, V – пар, K_3w – $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Калорические свойства при 298.15 К воспроизводятся моделью удовлетворительно. В течение длительного времени нам не удалось обнаружить данные Безделя с соавт. [241] о теплоёмкостях при повышенных температурах, поэтому исходная параметризация проводилась с использованием завышенного значения из работы Аллреда [239]. В результате модель несколько завышает теплоёмкости в области высоких температур.

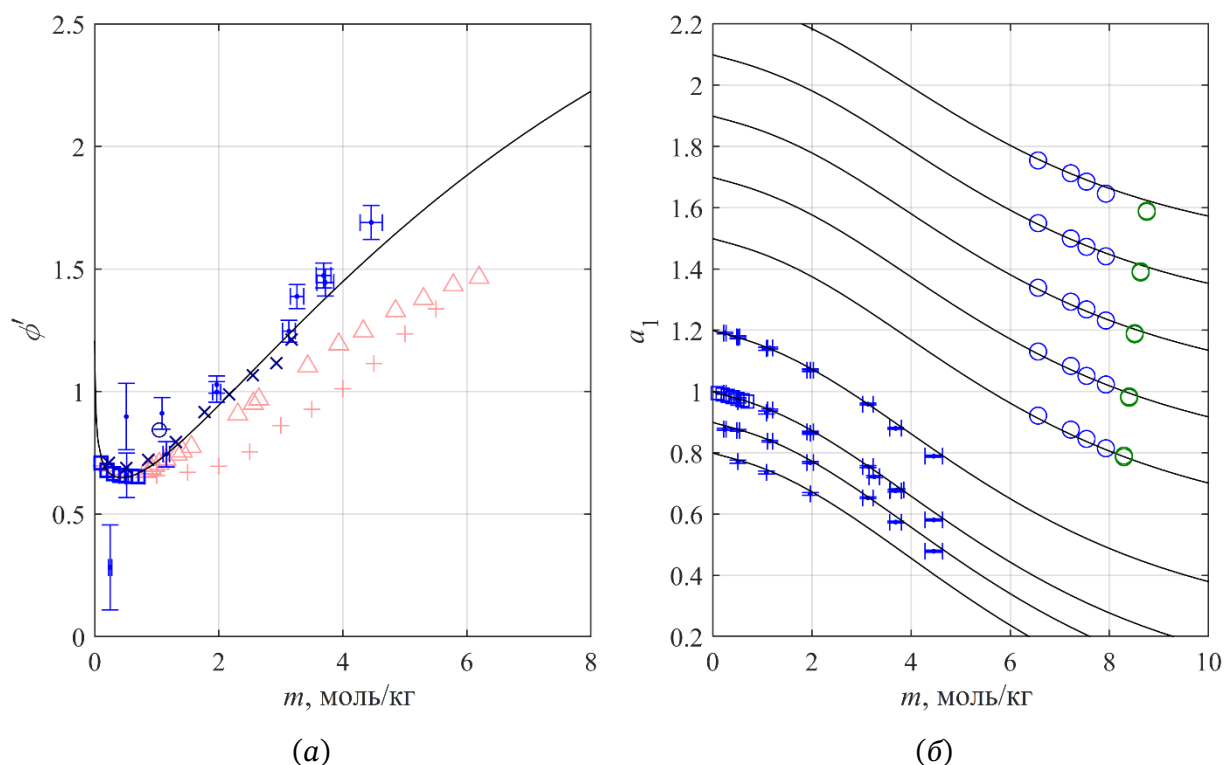


Рисунок 42. (а) Практический осмотический коэффициент при 298.15 К и (б) активность воды при 288.15, 293.15, 298.15, 308.15, 323.15, 333.15, 343.15, 353.15, 363.15 К (снизу вверх, для наглядности графики смещены на $(T - 298.15)/50$ по вертикали). Символы – экспериментальные данные: \square [151], \triangle [214], $+$ [242], \times [227], \circ [238] и Φ (новые данные [422]). Цвета указывают типы данных: синий и красный – соответственно, использованные и неиспользованные данные по давлению пара и осмотическим коэффициентам, тёмно-синий (символы \times , \circ на (а)) – пересчёт данных криоскопии, зелёный – насыщенные растворы.

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4$. Одним из ключевых преимуществ термодинамического моделирования является возможность косвенного определения вероятных составов фаз, не установленных экспериментально. Поскольку наклон линии растворимости определяется как составом соли, так и свойствами раствора, модель жидкой фазы позволяет оценить, какая формула соли лучше согласуется с экспериментальными данными.

В частности, результаты моделирования показали, что наклон кривой растворимости смешанной соли при 298.15 К во всех рассмотренных экспериментальных работах наилучшим образом соответствует составу $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, эту соль Берг [244] рассматривал как равновесную. В то же время построенная кривая растворимости для $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ демонстрирует значительно худшее соответствие имеющимся данным. Таким образом, в рамках настоящего исследования было принято, что при 298.15 К равновесной фазой является тригидрат $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Сложность моделирования тригидрата $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ заключается в том, что из исследованных температур он образуется только при 298.15 К. В связи с этим для

произведения растворимости K_{SP} невозможно напрямую установить температурную зависимость, что ограничивает возможность расчёта фазовых равновесий с его участием температурами, близкими к комнатной.

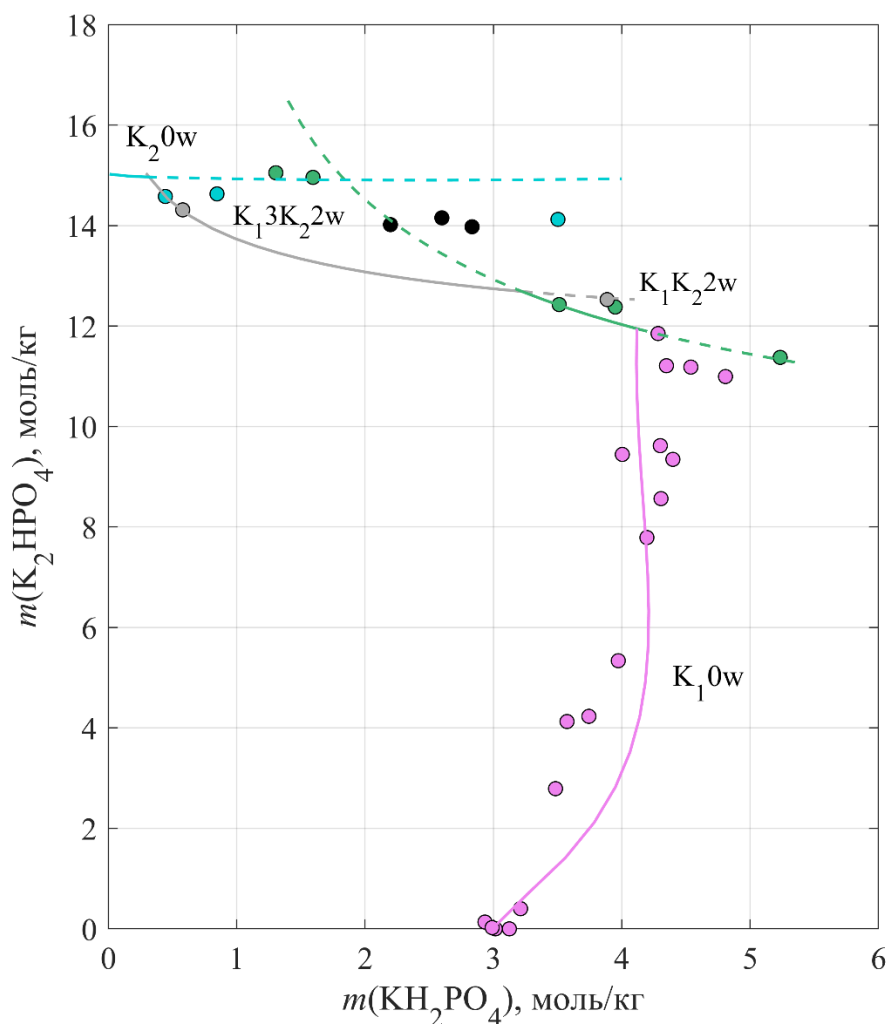


Рисунок 43. Изотермическое сечение диаграммы растворимости $\text{H}_2\text{O} - \text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4$ при 323.15 К. Символы – экспериментальные данные [234]. Линии – расчёт (настоящая работа). Сплошные линии – равновесная растворимость, пунктирные линии – метастабильные равновесия. Надписи и цвета указывают, какая фаза находится в равновесии с раствором: K_10w – KH_2PO_4 , K_20w – K_2HPO_4 , $\text{K}_1\text{K}_22\text{w}$ – $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_13\text{K}_22\text{w}$ – $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Чёрные точки – точки сонасыщения.

Ещё более сложная ситуация наблюдается при 323.15 К. При этой температуре Берг не смог установить границы фазовых полей, так как наблюдал как метастабильные, так и равновесные точки для двух фаз ($\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), которые накладывались друг на друга. Проведённое нами моделирование показывает, что равновесные составы и наклоны кривых хорошо соответствуют линиям растворимости этих двух фаз. Вероятно, обе фазы имеют свои участки равновесного сосуществования с жидкой фазой: $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ стабилен в области, где преобладает моногидрофосфат, а $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – в области с преобладанием дигидрофосфата.

Измерения растворимостей при 348.15 К, выполненные Бургибой и Жуини [230], были проведены без независимого установления состава смешанной соли. Авторы приняли состав $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на основании литературных данных. Оптимизация параметров с использованием различных формул показала, что наилучшее согласие с экспериментальными данными действительно обеспечивает формула $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, среди всех смешанных солей только для $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ удалось установить температурную зависимость $K_{SP}(T)$.

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{K}_3\text{PO}_4$. Данные по твердожидкостным равновесиям хорошо воспроизводятся моделью во всём исследованном диапазоне температур. Для упрощения моделирования из процедуры оптимизации были исключены сведения о метастабильных равновесиях (Рис. 44).

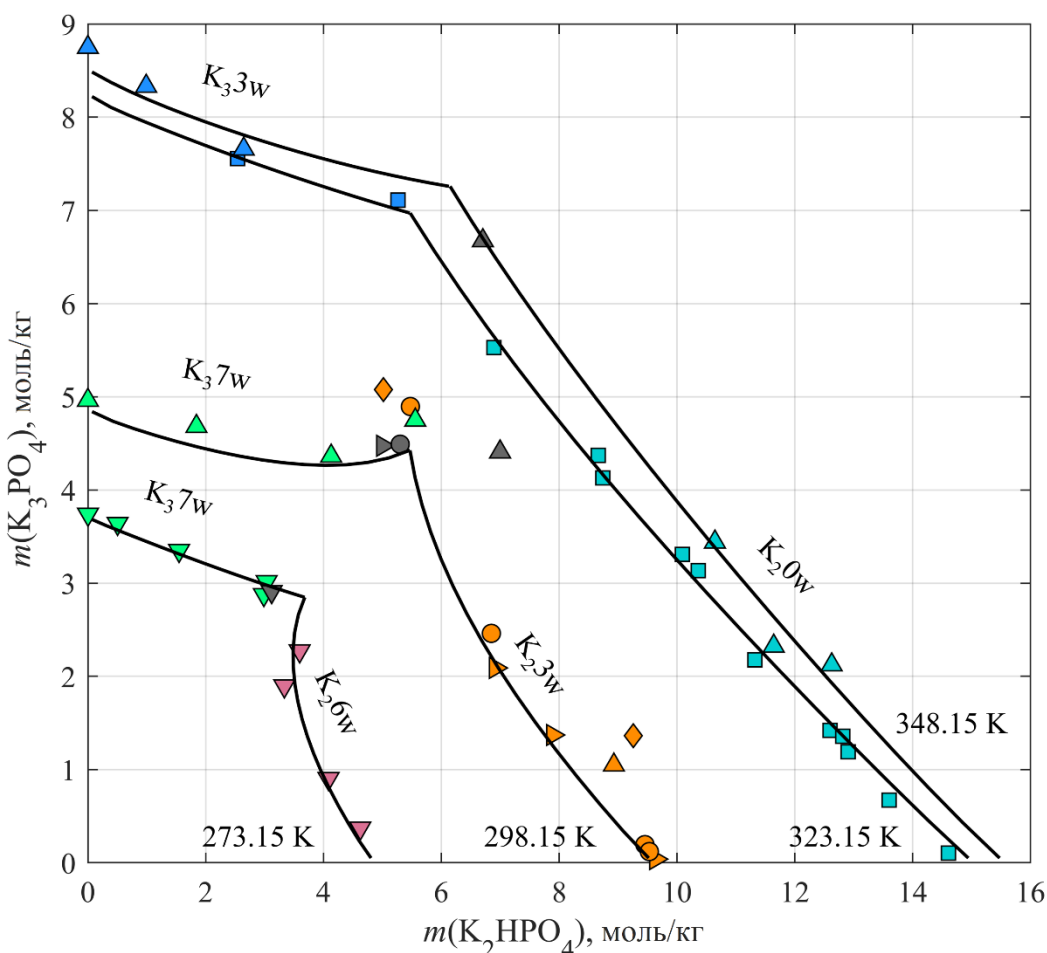


Рисунок 44. Изотермические сечения диаграммы растворимости системы $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{K}_3\text{PO}_4$ при 273.15, 298.15, 323.15 и 348.15 К. Символы – экспериментальные данные: ∇ [251], \circ [244], \square [234], \diamond [247], \triangleright [232], \triangle [229,230]. Линия – расчёт (настоящая работа). Надписи и цвета указывают, какая твёрдая фаза находится в равновесии с раствором: K_2nw – $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, K_3nw – $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Предсказанная поверхность кипения в трёхкомпонентной системе не согласуется с экспериментальными результатами работы [241], достоверность которых вызывает сомнения, поскольку экстраполяция данных на чистый раствор K_2HPO_4 (0 моль/кг K_3PO_4) приводит к завышенной на 2 К температуре кипения по сравнению с ожидаемым значением.

Как и в аналогичной натриевой системе, предсказанные моделью значения практического осмотического коэффициента занижены относительно низкоконтрационных данных Скэтчарда и Брекенриджа [151] при 298.15 К. Отклонение в среднем составляет 0.2% для a_1 и 5.5% для ϕ' .

5.2.4 Системы смешанного типа

Система $H_2O - NaH_2PO_4 - KH_2PO_4$. Модель успешно описывает данные по твердотекучим равновесиям в широком диапазоне температур, включая высокие температуры. В работе Гирича с соавт. [257] приводятся координаты инвариантной точки кипения сонащенного раствора, однако они не сходятся с предсказаниями модели. По данным Гирича с соавт., температура кипения сонащенного раствора равна 397.5 К, модель же предсказывает 400.2 К. Включение данных Гирича с соавт. в параметризацию модели значительно ухудшает описание растворимостей при других температурах, поэтому она была исключена из рассмотрения. Также были исключены из рассмотрения данные [148], которые не согласуются с другими данными и не позволяют описать линии растворимости. В целом, модель с высокой точностью воспроизводит данные по активности воды, включая изопиестические измерения, проведённые в широком диапазоне концентраций [258].

Система $H_2O - Na_2HPO_4 - K_2HPO_4$. Полученная модель превосходно воспроизводит данные по фазовым равновесиям в системе, за исключением результатов Лазрака с соавт. [261] в области кристаллизации моногидрофосфата калия. Расхождение с литературными данными, вероятно связано с тем, что в ходе эксперимента в области, насыщенной калием, не установилось термодинамическое равновесие, что отмечали сами авторы.

Модель хорошо согласуется с изопиестическими измерениями Шарге с соавт. [2], но систематически не сходится с данными [263].

Система $H_2O - Na_3PO_4 - K_3PO_4$. Ключевым вопросом при моделировании данной системы является выбор модели для твёрдых растворов, образующихся на основе структуры $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$. Расчёты показывают, что применение модели идеального раствора за-

мещения (случайное распределение ионов Na^+ и K^+ по подрешётке катионов) не позволяет удовлетворительно описать фазовые равновесия. Это указывает на необходимость использования более адекватной модели.

В качестве альтернативных подходов были проанализированы модель подрешёточного регулярного раствора $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и модель «простого» раствора, в которой смешение происходит не по подрешёткам, а по формульным единицам $(\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})_{1-x}(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})_x$. Несмотря на определённую нефизичность второго подхода, он, без применения подгоночных параметров, обеспечивает более точное воспроизведение экспериментальных данных по сравнению с моделью регулярного раствора, использующей эмпирический параметр (Рис. 45).

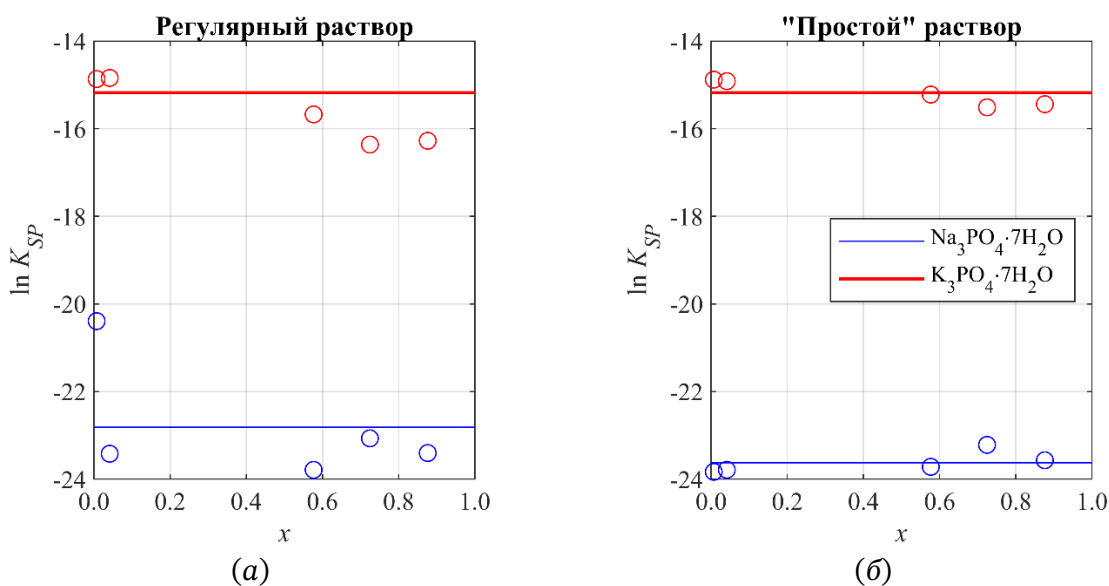


Рисунок 45. Термодинамические произведения растворимости компонентов твёрдых растворов $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на основе $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, рассчитанные при 298.15 К в рамках моделей (а) регулярного раствора с параметром $\Omega = -5.3962 \pm 1.5$ кДж/моль и (б) простого раствора смешения по формульным единицам. Символы – результаты расчёта по моделям твёрдых фаз из экспериментальных данных по растворимости и составам насыщенных твёрдых фаз [415]. Красная линия – значение $\ln K_{SP}(\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$, полученное из двойной подсистемы. Синяя линия – значение $\ln K_{SP}(\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$, полученное усреднением результатов расчёта.

На рисунке Рис. 45 показаны «эмпирические» значения произведений растворимости, рассчитанные из экспериментальных данных (○). Горизонтальные линии соответствуют значению K_{SP} из двухкомпонентной подсистемы для $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и усреднённому значению K_{SP} для $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В идеальном случае значения K_{SP} должны оставаться независимыми от состава твёрдого раствора (x) и располагаться на этих горизонтальных линиях. Визуальный анализ данных свидетельствует, что модель смешения по формульным

единицам даёт существенно лучшее согласие, это подтверждает и расчёт. Среднее абсолютное относительное отклонение (AARD) $\ln K_{SP(k)}$ для регулярного раствора составляет 4.4%, а для «простого» раствора – 1.2%; соответствующие значения среднеквадратичного относительного отклонения (RMSRD) равны 5.3% и 1.4%. Учитывая отсутствие эмпирических параметров и более высокую точность, модель «простого» раствора следует рекомендовать для описания твёрдых растворов данной системы.

При совместном описании фазовых равновесий и новых данных по активности воды фаз [415] было установлено, что параметры тройных взаимодействий статистически незначимы. Модель удовлетворительно описывает данные по a_1 .

5.3 Статистические показатели модели водно-солевой системы

5.3.1 Общие показатели

Для оценки надёжности описания водно-солевых систем целесообразно проанализировать распределение отклонений экспериментальных данных от расчётных значений модели PSC для водных растворов ортофосфатов натрия и калия. Следует отметить, что проведение анализа взвешенных отклонений по уравнению (173) в этом случае затруднительно и мало информативно, так как оптимизация параметров выполнялась через множество итераций с использованием вручную подобранных весов. Показатели отклонений по растворимости в двухкомпонентных подсистемах также не могут служить индикатором качества модели жидкой фазы, так как параметры описания растворимости (A , B , C , D) напрямую подбирались для этих подсистем.

Таким образом, для анализа использовались термодинамические и калорические свойства жидкой фазы в двух- и трёхкомпонентных системах, а также произведения растворимости ($\ln K_{SP}$), рассчитанные в трёхкомпонентных системах, поскольку эти данные использовались для подбора параметров модели раствора. На Рис. 46 представлено сопоставление экспериментальных и расчётных значений термодинамических свойств (всего 1821 точка).

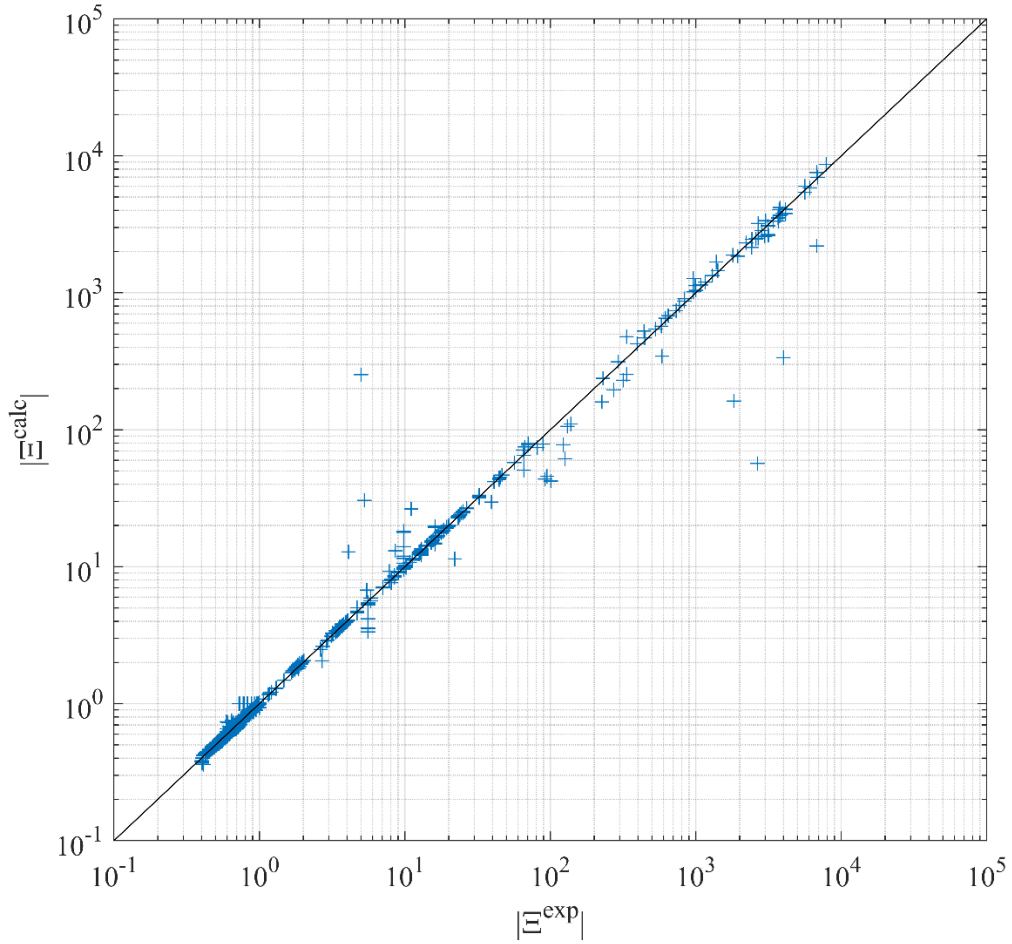


Рисунок 46. Сопоставление экспериментальных (Ξ^{exp}) и расчётных (Ξ^{calc}) значений термодинамических свойств растворов ортофосфатов натрия и калия, включая a_1 , ϕ' , γ_{\pm} , C_p , ${}^{\phi}C_{p,2}$, $\Delta_{\text{dil}}H$, $\ln K_{\text{SP}}$.

Поскольку амплитуды значений различных термодинамических свойств существенно различаются, для анализа использовались отклонения δ'_i (уравнение (181)):

$$\delta'_i = \frac{\Xi_i^{\text{exp}} - \Xi_i^{\text{calc}}}{\Xi_i^{\text{exp}}} \quad (181)$$

Однако в ряде случаев это уравнение приводит к завышенной оценке ошибки. В частности, значения энтальпий разбавления могут проходить через ноль или находиться вблизи нуля, что при делении на $\Delta_{\text{dil}}H_i^{\text{exp}}$ вызывает значительное увеличение δ'_i даже при малых абсолютных отклонениях. В связи с этим нами применялась смешанная оценка δ_i по уравнению (182), при которой отклонения по данным об энтальпиях разбавления Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 из работы [139] и для K_3PO_4 из справочника ТКВ [12] нормировались на среднюю величину $\langle \Delta_{\text{dil}}H^{\text{exp}} \rangle_i$ в наборе данных.

$$\delta_i = \begin{cases} \frac{\Xi_i^{\text{exp}} - \Xi_i^{\text{calc}}}{\Xi_i^{\text{exp}}}, & \text{если } \Xi \neq \Delta_{dil}H \\ \frac{\Xi_i^{\text{exp}} - \Xi_i^{\text{calc}}}{\langle \Xi^{\text{exp}} \rangle_i}, & \text{если } \Xi = \Delta_{dil}H \end{cases} \quad (182)$$

где $\langle \Xi^{\text{exp}} \rangle_i$ – среднее значение Ξ^{exp} по набору данных, к которому принадлежит i -ая точка, то есть по набору данных по данному веществу из данного источника.

В результате расчётов среднее абсолютное относительное отклонение (AARD) составило 2.1%, а среднеквадратичное относительное отклонение (RMSRD) составило 7.4%, что свидетельствует о высоком качестве описания экспериментальных данных. Коэффициент детерминации модели $R^2 = \underline{0.972455}$.

$$\text{AARD} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\delta_i| \quad (183)$$

$$\text{RMSRD} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta_i^2} \quad (184)$$

5.3.2 Распределение отклонений и оценка значимости параметров

Плотность распределения отклонений представлена в форме гистограммы на Рис. 47. Проведённый статистический анализ показал, что распределение остатков не подчиняется нормальному распределению. При этом оно является симметричным и характеризуется «тяжёлыми хвостами», что типично для задач физического моделирования и указывает на наличие отдельных крупных выбросов. Дополнительно установлено, что распределение может быть удовлетворительно аппроксимировано с использованием обобщённого t -распределения Стьюдента (уравнение (185)) (красная пунктирная линия на Рис. 47).

$$f(x) = \frac{\Gamma\left(\frac{\nu+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{\nu}{2}\right)\sigma\sqrt{\pi\nu}} \left(1 + \frac{1}{\nu} \frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2}\right)^{-\frac{\nu+1}{2}} \quad (185)$$

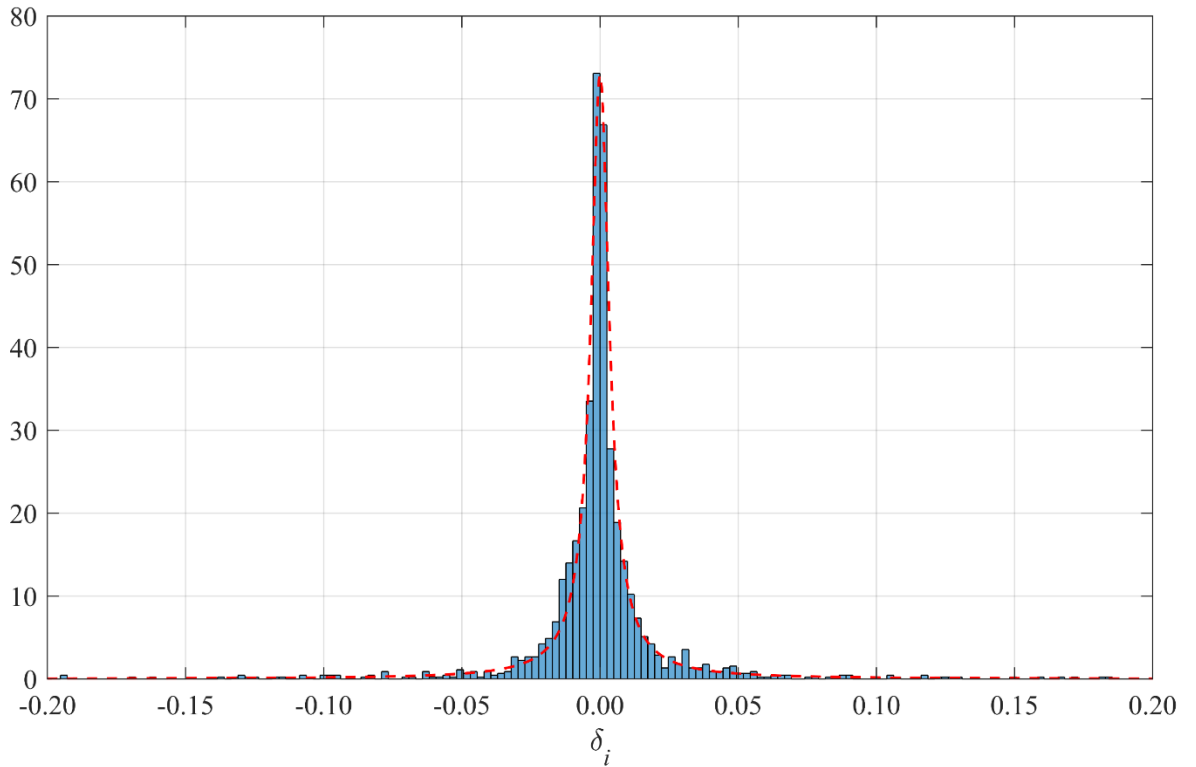


Рисунок 47. Распределение отклонений (δ_i) модели жидкой фазы. Красная пунктирная линия – обобщённое t -распределение Стьюдента с параметрами $\mu = 0.000$, $\nu = 0.845$, $\sigma = 0.00421$.

На промежуточных этапах оптимизации и для вспомогательных моделей доверительные интервалы параметров (ΔY_i) рассчитывали при помощи стандартной процедуры, основанной на приближении о нормальном распределении отклонений.

$$\Delta Y_i = t_{1-\frac{\alpha}{2}, M} \sqrt{\text{Cov}_{ii}} \quad (186)$$

$$\mathbf{Cov} = s^2 (\mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1} \quad (187)$$

$$J_{ij} = \left(\frac{\partial \delta_i}{\partial Y_j} \right) \quad (188)$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \delta_i^2}{N - P} \quad (189)$$

$$M = N - P \quad (190)$$

где $t_{1-\frac{\alpha}{2}, M}$ – квантиль t -распределения со M степенями свободы и уровнем значимости α , \mathbf{Cov} – ковариационная матрица, \mathbf{J} – якобиан отклонений по параметрам модели, N – число данных, P – число параметров модели.

Тем не менее, данная процедура ведёт к неверным оценкам доверительных интервалов в случае, если распределение ошибок сильно отклоняется от нормального распределения, как в настоящей работе. Поскольку эмпирически найденное распределение δ_i может быть описано с помощью обобщённого t -распределения Стьюдента, то можно рассчитать консервативную оценку для доверительных интервалов при помощи уравнения (191).

$$\Delta Y_i = t_{1-\frac{\alpha}{2}, \nu} \sqrt{\text{Cov}_{ii}^{(t)}} \quad (191)$$

$$\mathbf{Cov}^{(t)} = \sigma^2 (\mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1} \quad (192)$$

где ν и σ – параметры распределения.

Однако консервативная оценка доверительных интервалов параметров в данном случае является номинальной, поскольку она не учитывает структуру якобиана модели \mathbf{J} . Особенность комплексной модели растворов ортофосфатов заключается в том, что различные наборы параметров распределены по разным подсистемам таким образом, что невозможно выделить независимые блоки параметров и данных. В результате параметры оказываются взаимозависимыми через сопряжённые системы, в которые они входят. С другой стороны, не все параметры участвуют в описании всех систем, что приводит к появлению в якобиане значительных областей со значениями $J_{ij} = 0$. Таким образом, якобиан, с одной стороны, является плохо обусловленным, а с другой – не может быть приведён к блочно-диагональному виду, чтобы разделить параметры (Рис. 48).

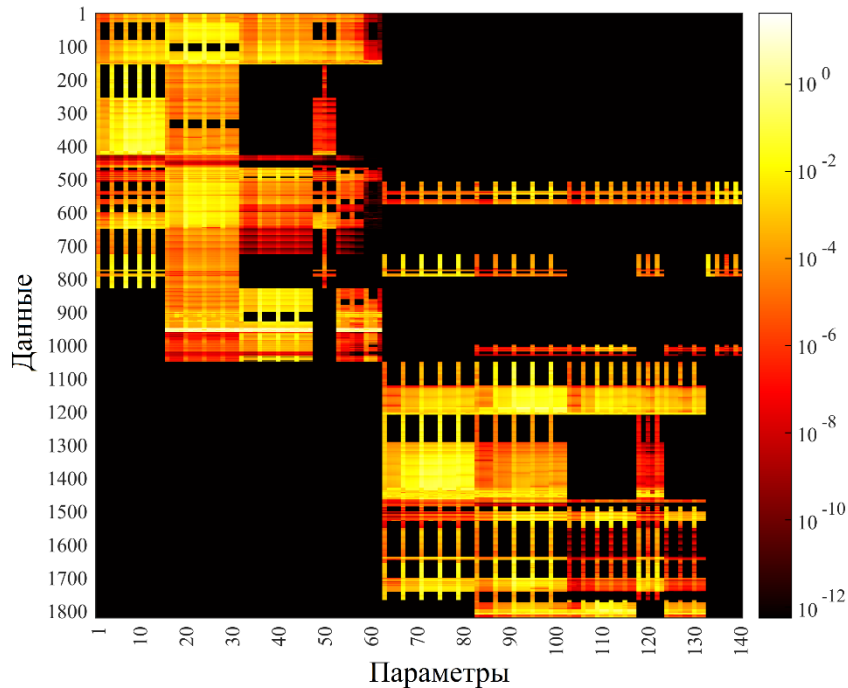


Рисунок 48. «Тепловая карта» якобиана модели \mathbf{J} . Цвет отражает абсолютные значения матричных элементов J_{ij} . Шкала указана на рисунке. Чёрный цвет соответствует $J_{ij} < 10^{-12}$ и $J_{ij} = 0$.

Значительные области недообусловленности ($J_{ij} = 0$) приводят к неадекватному занижению оценок значимости параметров, поскольку формальная значимость рассчитывается в том числе по влиянию параметра на системы, в которые он не входит. Для того чтобы учесть структуру якобиана и получить более корректные доверительные интервалы,

была применена оценка с регуляризацией по Тихонову. В этом случае в матрицу **Cov** вводится дополнительный поправочный вклад, содержащий эмпирический параметр регуляризации λ_0 .

$$\Delta Y_i = t_{1-\frac{\alpha}{2}, \nu} \sqrt{\widetilde{\text{Cov}}_{ii}} \quad (193)$$

$$\widetilde{\text{Cov}} = \sigma^2 (\mathbf{J}^T \mathbf{J} + \lambda_0 \mathbf{I})^{-1} \quad (194)$$

Для снижения вычислительных затрат значение параметра λ_0 подбиралось таким образом, чтобы выполнялось условие, при котором число обусловленности скорректированной обратной матрицы составляло $\text{cond}((\mathbf{J}^T \mathbf{J} + \lambda_0 \mathbf{I})^{-1}) \sim 10^7$. Удовлетворительным оказалось значение $\lambda_0 = 10^{-7}$. В Таблице 7 приведены число значимых параметров, определённое с разной степенью надёжности. Учитывая, что из-за сложности процедуры оптимизации зачастую на промежуточных шагах оптимизации было допущено сохранение избыточного числа параметров, итог не является удивительным.

Таблица 7. Статистические показатели надёжности полученных параметров модели PSC для водно-солевых систем.

Формула доверительного интервала ^a		Модель распределения отклонений	Число статистически значимых параметров из 140
$\Delta Y_i = t_{1-\frac{\alpha}{2}, M} \sqrt{(s^2(\mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1})_{ii}}$	(186)	нормальное	70 (50%)
$\Delta Y_i = t_{1-\frac{\alpha}{2}, \nu} \sqrt{(\sigma^2(\mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1})_{ii}}$	(191)	t-распределение	94 (67%)
$\Delta Y_i = t_{1-\frac{\alpha}{2}, \nu} \sqrt{(\sigma^2(\mathbf{J}^T \mathbf{J} + \lambda_0 \mathbf{I})^{-1})_{ii}}$	(193)	t-распределение	135 (96%)

^a $\nu = 0.845$, $\sigma = 0.00421$, $\lambda_0 = 10^{-7}$.

Примечательно, что при регуляризации практически все полученные параметры статистически значимы. Пять незначимых параметров относятся к различным компонентам температурной зависимости разных параметров PSC. Четыре из них относятся к разным натриевым системам, один – к взаимодействию $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}^+-\text{K}^+-\text{HPO}_4^{2-}$.

Впрочем, следует заметить, что несмотря на статистическую переопределённость («переученность») модели, для неё не было обнаружено никаких аномальных результатов или предсказаний.

6 Заключение

В ходе проведённого расчётно-теоретического исследования были получены следующие основные **результаты**.

1. Получены новые значения стандартных объёмов частиц H_3PO_4^0 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} при бесконечном разбавлении;
2. Предложено теоретически последовательное расширение уравнения состояния Хелгесона–Киркхама–Фловерса, на основе которого получено согласованное описание стандартных свойств частиц H_3PO_4^0 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} в широком диапазоне температур и давлений;
3. Построена термодинамически согласованная модель многокомпонентной водно-солевой системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$, воспроизводящая свойства жидкой фазы, а также фазовые равновесия с её участием в диапазоне от разбавленных до насыщенных растворов, от замерзания до кипения жидкой фазы при стандартном давлении;
4. Построена термодинамическая модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$, применимая в диапазоне составов от чистой воды до чистой кислоты, от температур замерзания до температуры кипения при стандартном давлении;
5. Предложены новые наборы стандартных термодинамических свойств при 298.15 К для виртуальной жидкой H_3PO_4 , кристаллических H_3PO_4 и K_2HPO_4 ; при описании последних использована модель Воронина–Куценка;
6. Предложена физически обоснованная низкотемпературная экстраполяция констант кислотности $\text{p}K_{a,1}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ и $\text{p}K_{a,2}(\text{H}_2\text{SO}_4)$;
7. Предложено для описания свойства фазы $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{NaOH}$ ($0.00 \leq n \leq 0.25$) использовать модель идеального ионного твёрдого раствора внедрения; получены выражение для функций смешения такого раствора.

На основе результатов проведённого исследования могут быть сформулированы следующие **выводы**.

1. Применение модифицированного уравнения состояния Хелгесона–Киркхама–Фловерса с вкладом для полярных молекул обеспечивает согласованное описание стандартных свойств частиц H_3PO_4^0 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} в широком диапазоне температур и давлений.

2. Учёт особенностей низкотемпературного поведения воды и использование адаптированного метода Тонера–Катлинга обеспечивает физически обоснованную экстраполяцию констант кислотности ортофосфорной кислоты ($pK_{a,1}$) и серной кислоты ($pK_{a,2}$).
3. Использование модели Питцера–Симонсона–Клегга в сочетании с уравнением состояния Хелгесона–Киркхама–Фловерса позволяет воспроизводить термодинамические свойства жидкой фазы и фазовые равновесия в системе $H_2O - H^+$, Na^+ , $K^+ || H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} от разбавленных до насыщенных растворов.
4. Описание фазовых равновесий в системе $H_2O - H_3PO_4$ при умеренных температурах возможно в рамках формализма Питцера–Симонсона–Клегга при допущении низкой скорости конденсации ортофосфорной кислоты.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы. Дальнейшее развитие темы настоящего исследования может осуществляться по нескольким направлениям, основными из которых являются расчётное и экспериментальное.

С расчётной точки зрения естественным продолжением представленной работы является расширение разработанной комплексной модели на более сложные и практически значимые системы с большим числом компонентов. Иными словами, речь идёт о включении новых компонентов в водно-солевые системы для получения параметров взаимодействий модели PSC в рамках методологии, разработанной в настоящем исследовании. В контексте задач, связанных с моделированием процессов производства минеральных удобрений, особый интерес представляют системы с участием нитратов, хлоридов и сульфатов натрия и калия, а также растворы с добавлением мочевины.

Кроме того, для получения согласованного описания водно-солевых систем в широком диапазоне температур и давлений, совместимого с основными термодинамическими базами данных, рациональным направлением является уточнение и переоптимизация параметров уравнения состояния НКФ для ортофосфат-анионов ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) с использованием конвенциональной $g_{(НКФ)}$ -функции.

Помимо этого, проведённый литературный обзор и анализ экспериментальных данных, в том числе в ходе моделирования, выявил недостаток надёжных экспериментальных измерений. Несмотря на то, что использование физически обоснованных моделей, основанных на ограниченных надёжных данных, позволяет получать достоверные предсказания в условиях отсутствия эксперимента, расчётные оценки не могут заменить экспериментальные данные по степени точности и воспроизводимости. В связи с этим,

перспективным направлением дальнейшей работы может быть получение новых экспериментальных данных, необходимых для уточнения параметров модели и повышения её точности. Наиболее актуальными областями для дальнейшего экспериментального изучения представляются:

- исследование термодинамических свойств растворов в трёхкомпонентных системах при 298.15 К и при повышенных температурах;
- изучение фазовых равновесий в трёхкомпонентных системах при температурах, отличных от 298.15 К, в первую очередь для калиевых и смешанных систем (моногоидрофосфат–фосфат);
- определение термодинамических свойств растворов моногидрофосфатов натрия и калия при повышенных температурах;
- исследование термодинамических свойств растворов фосфатов натрия при различных содержаниях щёлочи в области повышенных температур;
- получение данных о калорических свойствах натриевых систем при температурах 298.15 К и выше, а также калиевых систем при температурах выше 298.15 К.

7 Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н. Успенской Ирине Александровне за неоценимую помощь, наставления, переданные знания, обсуждение и корректирование плана исследования, внесение правок в текст диссертации и всестороннюю поддержку на всех этапах работы.

Автор также благодарит к.х.н. Коваленко Никиту Андреевича за ценные методические указания, научное консультирование и исключительную помощь при подготовке публикаций по теме диссертации.

Отдельная признательность выражается к.х.н. Курдаковой Светлане Владимировне за сотрудничество, предоставление экспериментальных данных в ходе совместной работы и обсуждение промежуточных результатов моделирования.

Автор признателен к.х.н. Беловой Е. В., к.х.н. Воскову А. Л., к.х.н. Архипину А. С., Нестерову А. В., Моисееву А. Е., Кузовчикову С. В., а также всем остальным сотрудникам, аспирантам и студентам лаборатории химической термодинамики за создание рабочей атмосферы, обсуждение хода исследования, методические замечания и поддержку. Автор благодарит коллектив кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова за помощь, переданные знания и внимание к работе.

Отдельная благодарность выражается близким и друзьям, поддерживавшим автора на разных этапах работы: Васильевой Д. В., Новикову А. В., Девяткиной М. С., к.б.н. Юзефовичу А. П., PhD Гусейнову А.-А. Д.

Автор с благодарностью вспоминает Китаева Л. Е., чьи занятия способствовали формированию интереса к физической химии и повлияли на выбор научного направления.

8 Список литературы

1. Scharge, T. Thermodynamic modelling of high salinary phosphate solutions. I. Binary systems / T. Scharge, A. G. Muñoz, H. C. Moog // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2013. – Vol. 64. – P. 249–256.
2. Scharge, T. Thermodynamic modeling of high salinary phosphate solutions II. Ternary and higher systems / T. Scharge, A. G. Muñoz, H. C. Moog // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2015. – Vol. 80. – P. 172–183.
3. Modeling phase equilibria and speciation in mixed-solvent electrolyte systems / P. Wang, R. D. Springer, A. Anderko, R. D. Young // Fluid Phase Equilibria. – 2004. – Vols. 222–223. – P. 11–17.
4. Weber, C. F. Modeling Thermodynamics and Phase Equilibria for Aqueous Solutions of Trisodium Phosphate / C. F. Weber, E. C. Beahm, J. S. Watson // Journal of Solution Chemistry. – 1999. – Vol. 28. – P. 1207–1238.
5. Christensen, S. G. Modeling of Vapor–Liquid–Solid Equilibria in Acidic Aqueous Solutions / S. G. Christensen, K. Thomsen // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2003. – Vol. 42. – № 18. – P. 4260–4268.
6. Thomsen, K. Modelling af systemer indeholdende $\text{H}_2\text{O} - (\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{H}^+, \text{Ca}^{2+}) - (\text{Cl}^-, \text{HSO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{OH}^-, \text{CO}_2, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-})$ / K. Thomsen. – Søborg, Danmark, 2008. – 27 p.
7. Lukas, H. L. Computational Thermodynamics The Calphad Method / H. L. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman. – Cambridge, UK : Cambridge University Press, 2007. – 313 p.
8. Alkali Metal Orthophosphates / A. S. Kertes, J. Eysseltova, T. P. Dirkse [et al.] // Solubility Data Series : Solubility Data Series. – Oxford, United Kingdom : Elsevier, 1988. – Vol. 31. – 348 p.
9. Marshall, W. L. The system dipotassium hydrogen phosphate-water at high temperatures (100–400°C); Liquid-liquid immiscibility and concentrated solutions / W. L. Marshall, C. E. Hall, R. E. Mesmer // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1981. – Vol. 43. – № 3. – P. 449–455.
10. Урусова, М. А. Фазовая Диаграмма Системы $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ В Области Гетерогенизации Сверхкритических Флюидов / М. А. Урусова, В. М. Валяшко // Журнал общей химии. – 2008. – Т. 53. – № 4. – С. 660–672.

11. Урусова, М. А. Несмесимость Жидких Фаз И Критические Явления Жидкость–Жидкость В Водных Растворах Фосфатов Натрия И Калия / М. А. Урусова, В. М. Валяшко // Журнал неорганической химии. – 2018. – Т. 63. – № 7. – С. 939–942.
12. Иориш, В. С. Термические Константы Веществ (рабочая версия – 2). – URL: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html> (дата обращения: 30.09.2019). – Текст: электронный.
13. The NBS tables of chemical thermodynamic properties: Selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units / D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker [et al.] // Journal of physical and chemical reference data. – 1982. – Vol. 11. – № Supplement No. 2. – 392 p.
14. Erratum: The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units [J. Phys. Chem. Ref. Data 11, Suppl. 2 (1982)] / D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker [et al.] // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1989. – Vol. 18. – № 4. – P. 1807–1812.
15. Chemical Thermodynamics Of Uranium / I. Grenthe, J. Fuger, R. J. M. Konings [et al.]; eds. H. Wanner, I. Forest. – 2. – Paris, France : OECD Publications, 2004. – 715 p.
16. Cox, J. D. CODATA Key Values For Thermodynamics : CODATA Series on Thermodynamic Properties / J. D. Cox, D. D. Wagman, V. A. Medvedev. – New York, USA : Hemisphere, 1989. – 271 p.
17. Rard, J. A. The Standard Chemical-Thermodynamic Properties of Phosphorus and Some of its Key Compounds and Aqueous Species: An Evaluation of Differences between the Previous Recommendations of NBS/NIST and CODATA / J. A. Rard, T. J. Wolery // Journal of Solution Chemistry. – 2007. – Vol. 36. – № 11-12. – P. 1585–1599.
18. Green, L. W. Acid dissociation constants and rates as studied by ultrasonic absorption / L. W. Green, P. Kruus, M. J. McGuire // Canadian Journal of Chemistry. – 1976. – Vol. 54. – № 20. – P. 3152–3162.
19. Larson, J. W. Heat capacities and volumes of dissociation of phosphoric acid (1st, 2nd, and 3rd), bicarbonate ion, and bisulfate ion in aqueous solution / J. W. Larson, K. G. Zeeb, L. G. Hepler // Canadian Journal of Chemistry. – 1982. – Vol. 60. – № 16. – P. 2141–2150.
20. Molal volume and adiabatic compressibility of aqueous phosphate solutions at 25°C / A. Lo Surdo, K. Bernstrom, C. A. Jonsson, F. J. Millero // The Journal of Physical Chemistry. – 1979. – Vol. 83. – № 10. – P. 1255–1262.

21. Barta, L. Interaction model for the volumetric properties of weak electrolytes with application to H_3PO_4 / L. Barta, D. J. Bradley // *Journal of Solution Chemistry*. – 1983. – Vol. 12. – № 9. – P. 631–643.
22. Ballerat-Busserolles, K. Standard Thermodynamic Properties of $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$ over a Wide Range of Temperatures and Pressures / K. Ballerat-Busserolles, J. Sedlbauer, V. Majer // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – Vol. 111. – № 1. – P. 181–190.
23. Apparent molar heat capacities of aqueous solutions of phosphoric acid and sulfur dioxide from 303 to 623 K and a pressure of 28 MPa / A. V. Sharygin, A. Inglese, J. Šedlbauer, R. H. Wood // *Journal of Solution Chemistry*. – 1997. – Vol. 26. – № 2. – P. 183–197.
24. Egan, E. P. Heat Capacity of Phosphoric Acid Solutions, 15 to 80° / E. P. Egan, B. B. Luff, Z. T. Wakefield // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1958. – Vol. 62. – № 9. – P. 1091–1095.
25. Mukerjee, P. On Ion-Solvent Interactions. Part I. Partial Molal Volumes Of Ions In Aqueous Solution / P. Mukerjee // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1961. – Vol. 65. – № 5. – P. 740–744.
26. Millero, F. J. Molal volumes of electrolytes / F. J. Millero // *Chemical Reviews*. – 1971. – Vol. 71. – № 2. – P. 147–176.
27. Bianchi, H. Thermodynamics of aqueous phosphate solutions: Apparent molar heat capacities and volumes of the sodium and tetramethylammonium salts at 25°C / H. Bianchi, P. R. Tremaine // *Journal of Solution Chemistry*. – 1995. – Vol. 24. – № 5. – P. 439–463.
28. Zafarani-Moattar, M. T. Measurement and Correlation of Density for $\text{PEG} + \text{H}_2\text{O} + \text{NaHSO}_4$, NaH_2PO_4 , and Na_2HPO_4 at Three Temperatures / M. T. Zafarani-Moattar, A. Mehrdad // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2000. – Vol. 45. – № 2. – P. 386–390.
29. Veintemillas V., S. Macroscopic and Vibrational Properties of KH_2PO_4 Aqueous Solutions / S. Veintemillas V., F. R. Perez // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1994. – Vol. 187. – № 1. – P. 93–107.
30. Söhnel, O. Densities of aqueous solutions of 18 inorganic substances / O. Söhnel, P. Novotny, Z. Solc // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1984. – Vol. 29. – № 4. – P. 379–382.

31. Woolston, G. E. Apparent Molar Volumes and Standard Partial Molar Volumes of Aqueous Sodium Phosphate Salts at Elevated Temperatures / G. E. Woolston, L. N. Trevani, P. R. Tremaine // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2008. – Vol. 53. – № 8. – P. 1728–1737.
32. Salt effects on the protonation of ortho-phosphate between 10 and 50°C in aqueous solution. A complex formation model / P. G. Daniele, A. De Robertis, C. De Stefano [et al.] // Journal of Solution Chemistry. – 1991. – Vol. 20. – № 5. – P. 495–515.
33. Bates, R. G. First Dissociation Constant of Phosphoric Acid From 0° to 60° C; Limitations of the Electromotive Force Method for Moderately Strong Acids / R. G. Bates // Journal of Research of the National Bureau of Standards. – 1951. – Vol. 47. – № 3. – P. 127–134.
34. Mesmer, R. E. Phosphoric acid dissociation equilibria in aqueous solutions to 300°C / R. E. Mesmer, C. F. Baes // Journal of Solution Chemistry. – 1974. – Vol. 3. – № 4. – P. 307–322.
35. Nims, L. F. The First Dissociation Constant of Phosphoric Acid from 0 to 50° / L. F. Nims // Journal of the American Chemical Society. – 1934. – Vol. 56. – № 5. – P. 1110–1112.
36. Mason, C. M. Electrical Conductivity of Orthophosphoric Acid and of Sodium and Potassium Dihydrogen Phosphates at 25° / C. M. Mason, J. B. Culvern // Journal of the American Chemical Society. – 1949. – Vol. 71. – № 7. – P. 2387–2393.
37. Pitzer, K. S. Thermodynamics of electrolytes. VI. Weak electrolytes including H_3PO_4 / K. S. Pitzer, L. F. Silvester // Journal of Solution Chemistry. – 1976. – Vol. 5. – № 4. – P. 269–278.
38. Rudolph, W. W. Raman- and infrared-spectroscopic investigations of dilute aqueous phosphoric acid solutions / W. W. Rudolph // Dalton Transactions. – 2010. – Vol. 39. – № 40. – P. 9642.
39. Rudolph, W. W. Raman-Spectroscopic Measurements of the First Dissociation Constant of Aqueous Phosphoric Acid Solution from 5 to 301 °C / W. W. Rudolph // Journal of Solution Chemistry. – 2012. – Vol. 41. – № 4. – P. 630–645.
40. Erickson, K. M. High Temperature D_2O Isotope Effects on Hydrolysis and Ionization Equilibria in Water / K. M. Erickson. – Guelph, Canada : The University of Guelph, 2013. – 395 p.
41. Bjerrum, N. Elektrometrische Messungen mit Wasserstoffelektroden in Mischungen von Säuren und Basen mit Salzen; die Dissoziationskonstanten von Wasser, Phosphorsäure, Citronensäure und Glycin / N. Bjerrum, A. Unmack // Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Math.-fys. Medd. – 1929. – Vol. 9. – P. 129.

42. Nims, L. F. The Second Dissociation Constant of Phosphoric Acid from 20 to 50° / L. F. Nims // Journal of the American Chemical Society. – 1934. – Vol. 55. – № 5. – P. 1110–1112.
43. Grzybowski, A. K. The Standard Potential of the Calomel Electrode and its Application in Accurate Physicochemical Measurements. II. Thermodynamics of the Second Ionization of Orthophosphoric Acid / A. K. Grzybowski // The Journal of Physical Chemistry. – 1958. – Vol. 62. – № 5. – P. 555–559.
44. Bates, R. G. pH Values Of Certain Phosphate-Chloride Mixtures, And The Second Dissociation Constant Of Phosphoric Acid From 0° To 60° C / R. G. Bates, S. F. Acree // J. Res. Natl. Bur. Stds. – 1943. – P. 129–155.
45. Ender, F. Elektrochemische und thermodynamische Untersuchungen von Phosphatpuffern in Wasser-Methanolgemischen / F. Ender, W. Teltschik, K. Schäfer // Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1957. – Vol. 61. – № 7. – P. 775–781.
46. Christensen, J. J. Thermodynamics Of Proton Dissociation In Dilute Aqueous Solution. II. Heats Of Proton Dissociation From Ribonucleotides And Related Compounds Determined By A Thermometric Titration Procedure / J. J. Christensen, R. M. Izatt // The Journal of Physical Chemistry. – 1962. – Vol. 66. – № 6. – P. 1030–1034.
47. Haufe, P. Spectrophotometric and potentiometric investigations of the $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$ equilibrium at elevated pressure and temperature / P. Haufe // Journal of Solution Chemistry. – 1985. – Vol. 14. – № 2. – P. 73–85.
48. Partanen, J. I. Re-evaluation of the Second Stoichiometric Dissociation Constants of Phosphoric Acid at Temperatures from (0 to 60) °C in Aqueous Buffer Solutions with or without NaCl or KCl. 1. Estimation of the Parameters for the Hückel Model Activity Coefficient Equat / J. I. Partanen, A. K. Covington // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2005. – Vol. 50. – № 5. – P. 1502–1509.
49. Read, A. J. The first ionization constant from 25 to 200°C and 2000 bar for orthophosphoric acid / A. J. Read // Journal of Solution Chemistry. – 1988. – Vol. 17. – № 3. – P. 213–224.
50. The effect of temperature and pressure on the protonation o-phosphate ions at 348.15 and 398.15 K, and at 1.52 and 12.50 MPa / R. M. Izatt, S. E. Gillespie, J. L. Oscarson [et al.] // Journal of Solution Chemistry. – 1994. – Vol. 23. – № 4. – P. 449–468.
51. Vanderzee, C. E. The Third Dissociation Constant Of Orthophosphoric Acid / C. E. Vanderzee, A. S. Quist // The Journal of Physical Chemistry. – 1961. – Vol. 65. – № 1. – P. 118–123.

52. Entropy Titration. A Calorimetric Method for the Determination of ΔG , ΔH , and ΔS from a Single Thermometric Titration / J. J. Christensen, R. M. Izatt, L. D. Hansen, J. A. Partridge // The Journal of Physical Chemistry. – 1966. – Vol. 70. – № 6. – P. 2003–2010.
53. Conrad, J. Third dissociation constant of phosphoric acid in H_2O and D_2O from 75 to 300 °C at $p = 20.4$ MPa using Raman spectroscopy and a titanium-sapphire flow cell / J. Conrad, P. R. Tremaine // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Vol. 23. – № 17. – P. 10670–10685.
54. Wright, J. M. pH and conductivity of sodium phosphate solutions / J. M. Wright, G. E. VonNieda. – West Mifflin, Pennsylvania, USA, 1979. – 34 p.
55. Treloar, N. C. Raman Study of Phosphate Equilibria in Aqueous Solutions from 25 to 150° / N. C. Treloar. – Leatherhead, Surry, England, United Kingdom, 1973.
56. Preston, C. M. A laser Raman spectroscopic study of aqueous orthophosphate salts / C. M. Preston, W. A. Adams // The Journal of Physical Chemistry. – 1979. – Vol. 83. – № 7. – P. 814–821.
57. Miller, A. G. Raman spectrometric determination of the tribasic sodium phosphate hydrolysis quotient / A. G. Miller, J. W. Macklin // Analytical Chemistry. – 1983. – Vol. 55. – № 4. – P. 684–687.
58. Steger, E. Laser Raman spectroscopic study of aqueous orthophosphate salts. Comment / E. Steger, K. Herzog // The Journal of Physical Chemistry. – 1981. – Vol. 85. – № 12. – P. 1770–1770.
59. Micro-Raman Observation on the HPO_4^{2-} Association Structures in an Individual Dipotassium Hydrogen Phosphate (K_2HPO_4) Droplet / K. A. Syed, S.-F. Pang, Y. Zhang [et al.] // The Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – Vol. 116. – № 6. – P. 1558–1564.
60. Micro-Raman observation on the $H_2PO_4^-$ association structures in a supersaturated droplet of potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4) / K. A. Syed, S.-F. Pang, Y. Zhang, Y.-H. Zhang // The Journal of Chemical Physics. – 2013. – Vol. 138. – № 2. – P. 024901.
61. Dissociation of Phosphoric Acid Solutions at 25° / K. L. Elmore, J. D. Hatfield, R. L. Dunn, A. D. Jones // The Journal of Physical Chemistry. – 1965. – Vol. 69. – № 10. – P. 3520–3525.
62. A New Investigation of Aqueous Orthophosphoric Acid Speciation Using Raman Spectroscopy / M. Cherif, A. Mgaidi, N. Ammar [et al.] // Journal of Solution Chemistry. – 2000. – Vol. 29. – P. 255–269.

63. Selvaratnam, M. Transference numbers of orthophosphoric acid and the limiting equivalent conductance of the H_2PO_4^- ion in water at 25°C / M. Selvaratnam, M. Spiro // Trans. Faraday Soc. – 1965. – Vol. 61. – P. 360–373.
64. El Guendouzi, M. Identification of Anionic Dimer $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ in Potassium Pentahydrogendiphosphate Aqueous Solutions / M. El Guendouzi, L. Ghallali, S. M. Aboufaris El Alaoui // Journal of Solution Chemistry. – 2023. – Vol. 52. – № 8. – P. 910–920.
65. Jiang, C. Thermodynamics of aqueous phosphoric acid solution at 25°C / C. Jiang // Chemical Engineering Science. – 1996. – Vol. 51. – № 5. – P. 689–693.
66. Modelling of the equilibrium properties of the system $\text{H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$: representation of VLE and liquid phase composition / M. Cherif, A. Mgaidi, M. N. Ammar [et al.] // Fluid Phase Equilibria. – 2000. – Vol. 175. – № 1-2. – P. 197–212.
67. Messnaoui, B. Modeling of excess properties and vapor–liquid equilibrium of the system $\text{H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ / B. Messnaoui, T. Bounahmidi // Fluid Phase Equilibria. – 2005. – Vol. 237. – № 1-2. – P. 77–85.
68. Experimental Determination and Modeling of the Speciation of Uranium(VI) in Phosphoric Acid Medium / A. Dartiguelongue, E. Provost, A. Chagnes [et al.] // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2016. – Vol. 34. – № 3. – P. 241–259.
69. Childs, C. W. Equilibria in dilute aqueous solutions of orthophosphates / C. W. Childs // The Journal of Physical Chemistry. – 1969. – Vol. 73. – № 9. – P. 2956–2960.
70. Childs, C. W. Potentiometric study of equilibria in aqueous divalent metal orthophosphate solutions / C. W. Childs // Inorganic Chemistry. – 1970. – Vol. 9. – № 11. – P. 2465–2469.
71. Ивакин, А. А. Равновесия в растворах ортофосфорной кислоты / А. А. Ивакин, Э. М. Воронова // Журнал неорганической химии. – 1973. – Т. 18. – № 4. – С. 885–889.
72. Wood, R. H. Free energies of aqueous mixtures of NaH_2PO_4 and NaClO_4 : Evidence for the species $(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^{-2}$ / R. H. Wood, R. F. Platford // Journal of Solution Chemistry. – 1975. – Vol. 4. – № 12. – P. 977–982.
73. Ferroni, G. Potentiometric studies on association and dissociation equilibria of orthophosphoric acid, in water-KCl 3M medium at 25°C / G. Ferroni // Electrochimica Acta. – 1976. – Vol. 21. – № 4. – P. 283–286.
74. Baril, J. Titration infrarouge de l'acide phosphorique / J. Baril, J.-J. Max, C. Chapados // Canadian Journal of Chemistry. – 2000. – Vol. 78. – № 4. – P. 490–507.

75. Raman study of phosphate dimerization in aqueous KH_2PO_4 solutions using a self-deconvolution method / F. Rull, A. Del Valle, F. Sobron, S. Veintemillas // Journal of Raman Spectroscopy. – 1989. – Vol. 20. – № 9. – P. 625–631.
76. Cerreta, M. K. The structure of aqueous solutions of some dihydrogen orthophosphates by laser Raman spectroscopy / M. K. Cerreta, K. A. Berglund // Journal of Crystal Growth. – 1987. – Vol. 84. – № 4. – P. 577–588.
77. Structure of Dihydrogen Phosphate Ion Aggregates by Raman-Monitored Serial Dilution / J. M. Shaver, K. A. Christensen, J. A. Pezzuti, M. D. Morris // Applied Spectroscopy. – 1998. – Vol. 52. – № 2. – P. 259–264.
78. Electrostatics at the Origin of the Stability of Phosphate-Phosphate Complexes Locked by Hydrogen Bonds / I. Mata, I. Alkorta, E. Molins, E. Espinosa // ChemPhysChem. – 2012. – Vol. 13. – № 6. – P. 1421–1424.
79. Tracing environment effects that influence the stability of anion–anion complexes: The case of phosphate–phosphate interactions / I. Mata, I. Alkorta, E. Molins, E. Espinosa // Chemical Physics Letters. – 2013. – Vol. 555. – P. 106–109.
80. The Paradox of Hydrogen-Bonded Anion–Anion Aggregates in Oxoanions: A Fundamental Electrostatic Problem Explained in Terms of Electrophilic···Nucleophilic Interactions / I. Mata, E. Molins, I. Alkorta, E. Espinosa // The Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – Vol. 119. – № 1. – P. 183–194.
81. Smith, R. M. The Apparent Stability Constants of Ionic Complexes of Various Adenosine Phosphates with Monovalent Cations. / R. M. Smith, R. A. Alberty // The Journal of Physical Chemistry. – 1956. – Vol. 60. – № 2. – P. 180–184.
82. Smith, R. M. Second Supplement : Critical Stability Constants / R. M. Smith, A. E. Martell. – New York, USA : Springer Science, Business Media New York, 1989. – Vol. 6. – 643 p.
83. Pethybridge, A. D. Precise Conductance Measurements on Dilute Aqueous Solutions of Sodium and Potassium Hydrogenphosphate and Dihydrogenphosphate / A. D. Pethybridge, J. D. R. Talbot, W. A. House // Journal of Solution Chemistry. – 2006. – Vol. 35. – № 3. – P. 381–393.
84. Ion Hydration and Association in Aqueous Potassium Phosphate Solutions / A. Eiberweiser, A. Nazet, G. Hefter, R. Buchner // The Journal of Physical Chemistry B. – 2015. – Vol. 119. – № 16. – P. 5270–5281.

85. Eiberweiser, A. Hydration and Ion Pairing of Aqueous Phosphate Solutions as Observed by Dielectric Spectroscopy / A. Eiberweiser. – Regensburg, Deutschland : Universität Regensburg, 2013. – 140 p.
86. Rudolph, W. W. Raman and Infrared Spectroscopic Investigations on Aqueous Alkali Metal Phosphate Solutions and Density Functional Theory Calculations of Phosphate—Water Clusters / W. W. Rudolph, G. Irmer // *Applied Spectroscopy*. – 2007. – Vol. 61. – № 12. – P. 1312–1327.
87. Smith, J. P. Structure of Crystalline Phosphoric Acid / J. P. Smith, W. E. Brown, J. R. Lehr // *Journal of the American Chemical Society*. – 1955. – Vol. 77. – № 10. – P. 2728–2730.
88. Blessing, R. H. New analysis of the neutron diffraction data for anhydrous orthophosphoric acid and the structure of H_3PO_4 molecules in crystals / R. H. Blessing // *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. – 1988. – Vol. 44. – № 4. – P. 334–340.
89. Ross, W. H. The Solubility And Freezing-Point Curves Of Hydrated And Anhydrous Orthophosphoric Acid / W. H. Ross, R. M. Jones // *Journal of the American Chemical Society*. – 1925. – Vol. 47. – № 8. – P. 2165–2170.
90. Smith, A. The Solubilities Of Orthophosphoric Acid And Its Hydrates. A New Hydrate / A. Smith, A. W. C. Menzies // *Journal of the American Chemical Society*. – 1909. – Vol. 31. – № 11. – P. 1183–1191.
91. Wakefield, Z. T. Fertilizer Materials, Melting Points in Orthophosphoric Acid-Pyrophosphoric Acid System / Z. T. Wakefield, E. P. Egan // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 1962. – Vol. 10. – № 4. – P. 344–346.
92. Egan, E. P. Low Temperature Heat Capacity and Entropy of Crystalline Orthophosphoric Acid / E. P. Egan, Z. T. Wakefield // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1957. – Vol. 61. – № 11. – P. 1500–1504.
93. Melchior, J.-P. Proton conduction mechanisms in the phosphoric acid–water system ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--H}_3\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$): a ^1H , ^{31}P and ^{17}O PFG-NMR and conductivity study / J.-P. Melchior, K.-D. Kreuer, J. Maier // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 19. – № 1. – P. 587–600.
94. Munson, R. A. Self-Dissociative Equilibria in Molten Phosphoric Acid / R. A. Munson // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1964. – Vol. 68. – № 11. – P. 3374–3377.
95. Huhti, A.-L. The Composition Of The Strong Phosphoric Acids / A.-L. Huhti, P. A. Gartaganis // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1956. – Vol. 34. – № 6. – P. 785–797.
96. Jameson, R. F. The composition of the “strong” phosphoric acids / R. F. Jameson // *J. Chem. Soc.* – 1959. – P. 752–759.

97. Ohashi, S. The Composition of Strong Phosphoric Acids / S. Ohashi, H. Sugatani // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1957. – Vol. 30. – № 8. – P. 864–867.
98. Munson, R. A. Kinetics of the Ortho—Pyro Interconversion in 100% Phosphoric Acid / R. A. Munson // The Journal of Physical Chemistry. – 1965. – Vol. 69. – № 5. – P. 1761–1762.
99. Luff, B. B. Heat capacity and enthalpy of phosphoric acid / B. B. Luff // Journal of Chemical & Engineering Data. – 1981. – Vol. 26. – № 1. – P. 70–74.
100. Wakefield, Z. T. Heat capacity and enthalpy of phosphoric acid / Z. T. Wakefield, B. B. Luff, R. B. Reed // Journal of Chemical & Engineering Data. – 1972. – Vol. 17. – № 4. – P. 420–423.
101. Chase, M. W. NIST-JANAF Thermochemical Tables / M. W. Chase // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1998. – Vol. Monograph. – № Monograph 9. – P. 1–1951.
102. MacDonald, D. I. Density, electrical conductivity, and vapor pressure of concentrated phosphoric acid / D. I. MacDonald, J. R. Boyack // Journal of Chemical & Engineering Data. – 1969. – Vol. 14. – № 3. – P. 380–384.
103. Brown, E. H. Vapor Pressure of Phosphoric Acids / E. H. Brown, C. D. Whitt // Industrial & Engineering Chemistry. – 1952. – Vol. 44. – № 3. – P. 615–618.
104. Гельбштейн, А. И. Равновесие газовой и жидкой фаз в системе $P_2O_5 - H_2O$ / А. И. Гельбштейн, М. И. Тёмкин // Журнал общей химии. – 1952. – Т. 23. – № 8. – С. 1278–1283.
105. Bakher, Z. Thermodynamic equilibrium study of phosphorus pentoxide-water binary system: The stability and solubility of $10H_3PO_4 \cdot H_2O$ / Z. Bakher, M. Kaddami // Calphad. – 2018. – Vol. 63. – P. 148–155.
106. Platford, R. F. Thermodynamics of aqueous solutions of orthophosphoric acid from the freezing point to 298.15 K / R. F. Platford // Journal of Solution Chemistry. – 1975. – Vol. 4. – № 7. – P. 591–598.
107. Loomis, E. H. Ueber den Gefrierpunkt verdünnter wässriger Lösungen / E. H. Loomis // Annalen der Physik. – 1896. – Vol. 293. – № 3. – P. 495–520.
108. Jones, H. C. Über das Vorhandensein von Hydraten in konzentrierten wässrigen Lösungen von Elektrolyten / H. C. Jones, F. H. Getman // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1904. – Vol. 49U. – № 1. – P. 385–455.
109. Giran, M. H. Nouvelles recherches sur les acides phosphoriques; hydrates et poids moléculaires / M. H. Giran // Annales de chimie et de physique. – 1908. – Vol. 8. – № 14. – P. 565–574.

110. Chambers, V. J. On a minimum in the molecular lowering of the freezing-point of water, produced by certain acids and salts / V. J. Chambers, Frazer J. C. W. // *Am. Chem. J.* – 1900. – Vol. 23. – P. 512–520.
111. Jones, H. C. L. The dissociation of compounds in water as measured by the lowering of the freezing-point, and some investigations with organic compounds / H. C. Jones // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science.* – 1893. – Vol. 36. – № 223. – P. 465–497.
112. Thomsen, J. Die Wärmetönung bei der Bildung der phosphorigen Säure, der Orthophosphorsäure und der unterphosphorigen Säure aus ihren Elementen / J. Thomsen // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.* – 1874. – Vol. 7. – № 2. – P. 996–1002.
113. Berthelot, M. Sur la mesure des basses températures et sur quelques points de fusion / M. Berthelot // *Annales de chimie et de physique.* – 1878. – Vol. 5. – № 14. – P. 441–442.
114. Bassett, H. The phosphates of calcium. Part V. Revision of the earlier space diagram / H. Bassett // *Journal of the Chemical Society (Resumed).* – 1958. – P. 2949.
115. Effects of impurity ions on solubility and metastable zone width of phosphoric acid / Y. Ma, J. Zhu, H. Ren, K. Chen // *Crystal Research and Technology.* – 2009. – Vol. 44. – № 12. – P. 1313–1318.
116. Mighell, A. D. The crystal structure of phosphoric acid hemihydrate, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ / A. D. Mighell, J. P. Smith, W. E. Brown // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry.* – 1969. – Vol. 25. – № 4. – P. 776–781.
117. A refinement of the crystal structure of $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ with neutron diffraction data / B. Dickens, E. Prince, L. W. Schroeder, T. H. Jordan // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry.* – 1974. – Vol. 30. – № 6. – P. 1470–1473.
118. Jones, H. C. Hydrates in Aqueous Solution: Evidence for the Existence of Hydrates in Solution, Their Approximate Composition, and Certain Spectroscopic Investigations Bearing Upon the Hydrate Problem / H. C. Jones. – Washington, D.C., USA : Press of Gibson Bros., 1907. – 264 p.
119. Diffusion coefficients and VLE data of aqueous phosphoric acid / S. Lang, T. J. Kazdal, F. Köhl, M. J. Hampe // *The Journal of Chemical Thermodynamics.* – 2014. – Vol. 68. – P. 75–81.
120. Fontana, B. J. The Vapor Pressure of Water over Phosphoric Acids / B. J. Fontana // *Journal of the American Chemical Society.* – 1951. – Vol. 73. – № 7. – P. 3348–3350.

121. Tarbutton, G. Azeotropy in the System Phosphoric Oxide—Water / G. Tarbutton, M. E. Deming // *Journal of the American Chemical Society*. – 1950. – Vol. 72. – № 5. – P. 2086–2088.
122. Elmore, K. L. Activity of Orthophosphoric Acid in Aqueous Solution at 25° from Vapor Pressure Measurements / K. L. Elmore, C. M. Mason, J. H. Christensen // *Journal of the American Chemical Society*. – 1946. – Vol. 68. – № 12. – P. 2528–2532.
123. Isopiestic Measurements of Water Activity for the $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ System at 298.15 K / H. Yang, Z. Zhao, D. Zeng, R. Yin // *Journal of Solution Chemistry*. – 2016. – Vol. 45. – № 11. – P. 1580–1587.
124. Tammann, G. Dampftensionen Der Lösungen / G. Tammann // *Mémoires De L'académie Impériale Des Sciences De St.-Petersbourg, VII Série*. – 1887. – Vol. XXXV. – № 9. – 172 p.
125. Holmes, H. F. Isopiestic Studies of $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$ at Elevated Temperatures / H. F. Holmes, R. E. Mesmer // *Journal of Solution Chemistry*. – 1999. – Vol. 28. – № 4. – P. 327–340.
126. Determination of Water Vapor Pressure Over Corrosive Chemicals Versus Temperature Using Raman Spectroscopy as Exemplified with 85.5% Phosphoric Acid / M. Rodier, Q. Li, R. W. Berg, N. J. Bjerrum // *Applied Spectroscopy*. – 2016. – Vol. 70. – № 7. – P. 1186–1194.
127. Kablukov, I. A. Die Dampfspannungen der Phosphorsäurelösungen / I. A. Kablukov, K. I. Zagwosdkin // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1935. – Vol. 224. – № 3. – P. 315–321.
128. Dieterici, C. Ueber die Dampfdrucke wässeriger Lösungen bei 0° C. / C. Dieterici // *Annalen der Physik*. – 1893. – Vol. 286. – № 9. – P. 47–87.
129. Mason, C. M. Activity of Orthophosphoric Acid in Aqueous Solutions at 25° from E.m.f. Measurements with the Lead Amalgam—Lead Phosphate Electrode / C. M. Mason, W. M. Blum // *Journal of the American Chemical Society*. – 1947. – Vol. 69. – № 6. – P. 1246–1250.
130. Larson, W. D. The Activity Coefficients of the Undissociated Part of Weak Acids. III. Orthophosphoric Acid. / W. D. Larson // *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*. – 1950. – Vol. 54. – № 3. – P. 310–315.
131. Rumpf, B. Solubility of ammonia in aqueous solutions of phosphoric acid: Model development and application / B. Rumpf, G. Maurer // *Journal of Solution Chemistry*. – 1994. – Vol. 23. – № 1. – P. 37–51.
132. Smith, A. J. Density, Electrical Conductance, and pH of Solutions in the System $\text{CaO--P}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}$ at 25° C / A. J. Smith, E. O. Huffman // *Industrial & Engineering Chemistry Chemical & Engineering Data Series*. – 1956. – Vol. 1. – № 1. – P. 99–117.

133. Shatkay, A. Activity of phosphate ions measured with phosphate electrodes of the second kind / A. Shatkay // *Analytical Biochemistry*. – 1969. – Vol. 29. – № 2. – P. 311–322.
134. Heibronner, E. Die Hammett 'sche Säurefunktion des Systems Phosphorsäure/Wasser / E. Heibronner, S. Weber // *Helvetica Chimica Acta*. – 1949. – Vol. 32. – № 5. – P. 1513–1517.
135. Preston, C. M. A laser Raman spectroscopic study of aqueous phosphoric acid / C. M. Preston, W. A. Adams // *Can. J. Spectrosc.* – 1977. – Vol. 22. – № 6. – P. 125–136.
136. Edwards, O. W. Diffusion of Aqueous Solutions of Phosphoric Acid at 25°C / O. W. Edwards, E. O. Huffman // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1959. – Vol. 63. – № 11. – P. 1830–1833.
137. Карапетьянц, М. Х. Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ / М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц // *Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева*. – 1961. – № 34. – С. 166.
138. Egan, E. P. Heat Of Solution Of Orthophosphoric Acid / E. P. Egan, B. B. Luff // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1961. – Vol. 65. – № 3. – P. 523–526.
139. The enthalpies of dilution of phosphate solutions at 30°C / F. J. Millero, W. C. Duer, E. Shepard, P. V. Chetirkin // *Journal of Solution Chemistry*. – 1978. – Vol. 7. – № 12. – P. 877–889.
140. Luff, B. B. Enthalpy of dilution of superphosphoric acid / B. B. Luff, R. B. Reed, Z. T. Wakefield // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1971. – Vol. 16. – № 3. – P. 342–344.
141. Jones, G. P. The enthalpy of dilution of concentrated orthophosphoric acid / G. P. Jones, D. A. Lee // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1970. – Vol. 2. – № 5. – P. 760–761.
142. Popoff, M. M. Bestimmung der spezifischen Wärme wässriger Lösungen der Phosphorsäure / M. M. Popoff, S. M. Skuratoff, N. N. Feodossjeff // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1933. – Vol. 167A. – № 1. – P. 42–48.
143. Thermodynamic properties of phosphorus compounds. II. Low-temperature heat capacity and entropy of sodium mono-, di-, and tri-phosphates / R. J. L. Andon, J. F. Counsell, J. F. Martin, C. J. Mash // *Journal of Applied Chemistry*. – 1967. – Vol. 17. – № 3. – P. 65–70.
144. Ashcroft, S. J. Thermochemistry of formation of sodium polyphosphates from sodium orthophosphates / S. J. Ashcroft, E. Keen, C. T. Mortimer // *Transactions of the Faraday Society*. – 1969. – Vol. 65. – P. 2851.

145. Шпунт, С. Я. Взаимная водная система монофосфат аммония-нитрат натрия-вода / С. Я. Шпунт // Журнал прикладной химии. – 1940. – Т. 13. – № 10. – С. 24–26.
146. Бугубаев, А. Растворимость фосфорнокислого натрия (однозамещенного) в воде / А. Бугубаев, Б. Иманакунов, М. Жакипов // Сб. научных работ студентов Киргизского гос. университета. – 1954. – Т. 1. – С. 31–38.
147. El Guendouzi, M. Thermodynamic properties of binary aqueous solutions of orthophosphate salts, sodium, potassium and ammonium at $T=298.15\text{K}$ / M. El Guendouzi, A. Benbiyi // Fluid Phase Equilibria. – 2014. – Vol. 369. – P. 68–85.
148. Isopiestic Determination of the Osmotic and Activity Coefficients of the $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1 - y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ System at $T = 298.15\text{ K}$ / T. Ivanović, D. Ž. Popović, J. Miladinović [et al.] // Journal of Solution Chemistry. – 2019. – Vol. 48. – № 3. – P. 296–328.
149. Isopiestic Determination of Osmotic and Activity Coefficients of the $\{y\text{NaH}_2\text{PO}_4 + (1 - y)\text{Na}_2\text{HPO}_4\}(\text{aq})$ System at $T = 298.15\text{ K}$ / T. Ivanović, D. Ž. Popović, J. Miladinović [et al.] // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2020. – Vol. 65. – № 11. – P. 5137–5153.
150. Stokes, J. M. The osmotic and activity coefficients of sodium and potassium dihydrogen phosphate at 25° / J. M. Stokes // Trans. Faraday Soc. – 1945. – Vol. 41. – P. 685–688.
151. Scatchard, G. Isotonic Solutions. II. The Chemical Potential of Water in Aqueous Solutions of Potassium and Sodium Phosphates and Arsenates at 25° / G. Scatchard, R. C. Breckenridge // The Journal of Physical Chemistry. – 1954. – Vol. 58. – № 8. – P. 596–602.
152. Childs, C. Thermodynamics of aqueous sodium and potassium dihydrogen orthophosphate solutions at 25°C / C. Childs, C. Downes, R. Platford // Australian Journal of Chemistry. – 1973. – Vol. 26. – № 4. – P. 863–866.
153. Филиппов, В. К. Фазовые равновесия в системе $\text{Na}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ при 25° / В. К. Филиппов, М. В. Чарыкова // Журнал прикладной химии. – 1991. – Т. 64. – № 1. – С. 3–6.
154. Филиппов, В. К. Термодинамическое изучение систем $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ \parallel \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ при 25° / В. К. Филиппов // Журнал прикладной химии. – 1987. – Т. 60. – № 2. – С. 257–262.
155. Guendouzi, M. El. Study of di-hydrogen (Na; K or NH_4) orthophosphates in aqueous solutions at temperatures from 298.15 K to 353.15 K / M. El Guendouzi, A. Benbiyi // Fluid Phase Equilibria. – 2016. – Vol. 408. – P. 223–231.

156. Holmes, H. F. Aqueous solutions of the mono- and di-hydrogenphosphate salts of sodium and potassium at elevated temperatures. Isopiestic results / H. F. Holmes, J. M. Simonson, R. E. Mesmer // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2000. – Vol. 32. – № 1. – P. 77–96.
157. van den Berg, L. Effect of freezing on the pH and composition of sodium and potassium phosphate solutions: the reciprocal system $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{--Na}_2\text{HPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ / L. van den Berg, D. Rose // *Archives of Biochemistry and Biophysics*. – 1959. – Vol. 81. – № 2. – P. 319–329.
158. Quasichemical Approach to pH Shifts in Frozen Phosphate Buffers / Y. Okada, M. Uyama, M. Harada, T. Okada // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – Vol. 58. – № 39. – P. 18422–18431.
159. Marignac, M. C. Sur Les Chaleurs Spécifiques Des Solutions Salines / M. C. Marignac // *Archives des Sciences Physiques et Naturelles*. – 1876. – Vol. 55. – P. 113–135.
160. Waterfield, C. G. Thermodynamic investigation of disorder in the hydrates of disodium hydrogen phosphate / C. G. Waterfield, L. A. K. Staveley // *Transactions of the Faraday Society*. – 1967. – Vol. 63. – P. 2349–2356.
161. Shiomi, T. On the solubility of disodium hydrogen phosphate in water / T. Shiomi // *Mem. Coll. Sci. Eng., Kyoto Univ.* – 1908. – Vol. 1. – P. 406–413.
162. Loomis, E. H. The freezing-points of dilute aqueous solutions. III. / E. H. Loomis // *Physical Review (Series I)*. – 1897. – Vol. 4. – № 4. – P. 273–296.
163. Husain, S. Das Verhalten von Wasserstoffperoxyd in wäßrigen Alkaliphosphatlösungen / S. Husain // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1929. – Vol. 177. – № 1. – P. 220.
164. Menzies, A. W. C. Disodium monohydrogen phosphate and its hydrates: their solubilities and transition temperatures / A. W. C. Menzies, E. C. Humphrey, E. C. Humphrey // *Original Communications, 8th International Congress of Applied Chemistry, Washington and New York*. – 1912. – Vol. 2. – P. 175.
165. Menzel, H. Über Verbindungen von Alkaliphosphaten mit Wasserstoffperoxyd / H. Menzel, C. Gäbler // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1929. – Vol. 177. – № 1. – P. 187–214.
166. Hammick, D. L. CLXXV.—Disodium hydrogen phosphate dodecahydrate / D. L. Hammick, H. K. Goadby, H. Booth // *J. Chem. Soc., Trans.* – 1920. – Vol. 117. – P. 1589–1592.

167. Gerlach, G. T. Ueber Siedetemperaturen der Salzlösungen und Vergleiche der Erhöhung der Siedetemperaturen mit den übrigen Eigenschaften der Salzlösungen / G. T. Gerlach // Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. – 1887. – Vol. 26. – № 1. – P. 413–530.
168. Legrand, J. Recherches sur les Variations que les Sels dissous en diverses proportions produisent dans le point d'ébullition d l'Eau / J. Legrand // Annales de chimie et de physique. – 1835. – Vol. 59. – № 11. – P. 423–439.
169. Comey, A. M. A Dictionary of chemical solubilities. Inorganic / A. M. Comey. – London, United Kingdom : Macmillan and Company, 1896. – 515 p.
170. Dammer, O. Handbuch der anorganischen Chemie / O. Dammer. – Stuttgart, Deutschland : Ferdinand Enke, 1894. – 966 p.
171. Platford, R. F. Thermodynamics of system water-disodium hydrogen phosphate-diammonium hydrogen phosphate at 25° / R. F. Platford // Journal of Chemical & Engineering Data. – 1974. – Vol. 19. – № 2. – P. 166–168.
172. Solubility and Thermodynamic Properties of Dipotassium or Disodium Hydrogenphosphates in Aqueous Solutions at Various Temperatures / S. M. Aboufaris El Alaoui, L. Ghallali, M. El Guendouzi, A. Benbiyi // Journal of Solution Chemistry. – 2022. – Vol. 51. – № 7. – P. 802–815.
173. Hale, D. V. NASA CR-51363. Phase change materials handbook / D. V. Hale, M. J. Hoover, M. J. Oneill. – 1971. – P. 5-69–5-70.
174. Gawron, K. Properties of some salt hydrates for latent heat storage / K. Gawron, J. Schröder // International Journal of Energy Research. – 1977. – Vol. 1. – № 4. – P. 351–363.
175. Telkes, M. Storage of solar heating/cooling / M. Telkes // Solar Energy Applications Symposium, ASHRAE Meeting, Montreal. – 1974.
176. Temperature Dependence of Thermophysical Properties of Disodium Hydrogenphosphate Dodecahydrate / S. Hirano, T. S. Saitoh, M. Oya, M. Yamazaki // Journal of Thermophysics and Heat Transfer. – 2001. – Vol. 15. – № 3. – P. 340–346.
177. Tillmanns, E. Stoichiometry of trisodium orthophosphate dodecahydrate / E. Tillmanns, W. H. Baur // Inorganic Chemistry. – 1970. – Vol. 9. – № 8. – P. 1957–1958.
178. Tillmanns, E. On the crystal chemistry of salt hydrates. VII. The crystal structures of pseudo trisodium orthoarsenate dodecahydrate and the isomorphous phosphate and vanadate salts / E. Tillmanns, W. H. Baur // Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1971. – Vol. 27. – № 11. – P. 2124–2132.

179. Averbuch-Pouchot, M. T. Crystal structure of Na_3PO_4 / M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif // Journal of Solid State Chemistry. – 1983. – Vol. 46. – № 2. – P. 193–196.
180. Larbot, A. Modèle structural de l'orthophosphate de sodium octahydraté, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ / A. Larbot, J. Durand // Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications. – 1983. – Vol. 39. – № 1. – P. 12–15.
181. Menzel, H. Studien an Alkaliphosphaten und -Arsenaten II: Tertiäres Natriumphosphat / H. Menzel, E. von Sahr // Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. – 1937. – Vol. 43. – № 2. – P. 104–119.
182. Johnston, J. M. Sodium Phosphate Solubility In Electrolyte Solutions At Elevated Temperatures: Impact On Hanford Waste Tank Chemistry / J. M. Johnston. – Pullman, Washington, USA : Washington State University, 2013. – 74 p.
183. Quimby, O. T. The Chemistry of Sodium Phosphates. / O. T. Quimby // Chemical Reviews. – 1947. – Vol. 40. – № 1. – P. 141–179.
184. Apfel, O. Untersuchungen über die Löslichkeit von Alkaliphosphaten / O. Apfel. – Darmstadt, Deutschland : Technische Hochschule Darmstadt, 1911. – 30 p.
185. Дружинин, И. Г. Растворимость систем из фосфатов меди, натрия и воды при 25 и 50° / И. Г. Дружинин, А. А. Тушева // Изв. высш. учебн. зав. СССР, серия химия и хим. технология. – 1967. – Т. 10. – С. 1075.
186. Schroeder, W. C. Solubility Equilibria of Sodium Sulfate at Temperatures from 150 to 350°. III. Effect of Sodium Hydroxide and Sodium Phosphate / W. C. Schroeder, A. A. Berk, A. Gabriel // Journal of the American Chemical Society. – 1937. – Vol. 59. – № 10. – P. 1783–1790.
187. Система NaNO_3 - Na_3PO_4 - H_2O при 25 °С и температуре кипения / М. И. Жихарев, О. Н. Рослякова, М. Р. Петров, В. М. Гришин // Журнал неорганической химии. – 1982. – Т. 27. – № 6. – С. 1568–1570.
188. Растворимость в системах Na_2CO_3 – NaNO_3 – H_2O и Na_2CO_3 – Na_3PO_4 – H_2O при температуре кипения / М. И. Жихарев, В. М. Гришин, М. Р. Петров, О. Н. Рослякова // Журнал неорганической химии. – 1983. – Т. 28. – С. 2698.
189. LaMothe, M. E. Determination of Phosphate Hydrate Transition Temperatures / M. E. LaMothe. – Washington State University, 2017. – 77 p.
190. Nirenberg, Z. Solubility in the system sodium orthophosphate, acetone, and water / Z. Nirenberg, B. Solenchyk, I. Yaron // Journal of Chemical & Engineering Data. – 1977. – Vol. 22. – № 1. – P. 47–48.

191. Dancy, E. A. The behavior of saturated solutions of trisodium phosphate dodecahydrate as heat storage media / E. A. Dancy // *Solar Energy*. – 1984. – Vol. 33. – № 1. – P. 41–48.
192. Hay, M. S. Phosphate Management: FY2010 Results Of Phosphate Precipitation Tests / M. S. Hay, W. D. King. – USA, 2011. – 29 p.
193. Абдулрагимова, Р. А. Изотермы растворимости систем $(\text{NaAlO}_2 + \text{NaOH}) - \text{NaVO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NaAlO}_2 + \text{NaOH}) - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C / Р. А. Абдулрагимова, П. Ф. Рза-заде, А. А. Абдулрагимов // *Доклады АН АзССР*. – 1971. – Т. 27. – № 9. – С. 41–46.
194. Paper To Pigment Dispersions / R. E. Kirk, D. F. Othmer, J. I. Kroschwitz, M. Howe-Grant // *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. – New York, USA : John Wiley & Sons Inc, 1996. – Vol. 18. – 516 p.
195. Wendrow, B. The System Sodium Oxide–Phosphorus Pentoxide–Water / B. Wendrow, K. A. Kobe // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1952. – Vol. 44. – № 6. – P. 1439–1448.
196. Wendrow, B. The Alkali Orthophosphates. Phase Equilibria in Aqueous Solution. / B. Wendrow, K. A. Kobe // *Chemical Reviews*. – 1954. – Vol. 54. – № 6. – P. 891–924.
197. Kobe, K. A. The System Trisodium Phosphate–Sodium Carbonate–Water / K. A. Kobe, A. Leipper // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1940. – Vol. 32. – № 2. – P. 198–203.
198. Selvaraj, D. Solubility in the $\text{Na} + \text{F} + \text{NO}_3$ and $\text{Na} + \text{PO}_4 + \text{NO}_3$ Systems in Water and in Sodium Hydroxide Solutions / D. Selvaraj, R. K. Toghiani, J. S. Lindner // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2008. – Vol. 53. – № 6. – P. 1250–1255.
199. Гюнашян, А. П. О растворимости в системе $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C / А. П. Гюнашян, С. Е. Давтян, С. С. Апян // *Армянский химический журнал*. – 1981. – Т. 35. – № 5. – С. 303–306.
200. Forsythe, W. E. *Smithsonian Physical Tables* / W. E. Forsythe. – 9th Revise. – Washington, D.C., USA : Knovel, 1954. – 785 p.
201. Guendouzi, M. El. Comparative Study of Sodium Phosphate and Sodium Sulfate in Aqueous Solutions at (298.15 to 353.15) K / M. El Guendouzi, M. Aboufaris // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2015. – Vol. 60. – № 8. – P. 2308–2319.
202. D’Ans, J. Die ternären Systeme Alkali-Phosphorsäure-Wasser / J. D’Ans, O. Schreiner // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1911. – Vol. 75U. – № 1. – P. 95–107.
203. Strukov, B. A. Comparative Investigation of the Specific Heat of KH_2PO_4 (KDP) and KD_2PO_4 (DKDP) Single Crystals / B. A. Strukov, M. Amin, V. A. Kopchik // *Physica Status Solidi (b)*. – 1968. – Vol. 27. – № 2. – P. 741–749.

204. Lawless, W. N. Specific heat properties of KH_2PO_4 / W. N. Lawless // *Ferroelectrics*. – 1987. – Vol. 71. – № 1. – P. 149–160.
205. Suzuki, H. Accurate heat capacity data at phase transitions from relaxation calorimetry / H. Suzuki, A. Inaba, C. Meingast // *Cryogenics*. – 2010. – Vol. 50. – № 10. – P. 693–699.
206. Stephenson, C. C. The Heat Capacity of Potassium Dihydrogen Phosphate from 15 to 300°K. The Anomaly at the Curie Temperature / C. C. Stephenson, J. G. Hooley // *Journal of the American Chemical Society*. – 1944. – Vol. 66. – № 8. – P. 1397–1401.
207. Licea, I. High temperature phase transition in KH_2PO_4 / I. Licea, A. Ioanid, A. Dafinei // *Physica Status Solidi (a)*. – 1990. – Vol. 118. – № 1. – P. 131–139.
208. Brown, M. E. High temperature thermal properties of KH_2PO_4 : Phase transitions and decompositions / M. E. Brown, L. Glasser, J. Larson // *Thermochimica Acta*. – 1979. – Vol. 30. – № 1-2. – P. 233–246.
209. Бельчев, Ф. В. Политерма тройной системы: однозамещенный фосфат калия–сульфат калия–вода / Ф. В. Бельчев // *Труды Белорусск. с.-х. академии*. – 1953. – Т. 19. – С. 145–149.
210. Угай, Я. А. Политерма растворимости тройной системы $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{--H}_3\text{BO}_3\text{--H}_2\text{O}$ / Я. А. Угай // *Журнал прикладной химии*. – 1950. – Т. 23. – С. 482–486.
211. Бочкарев, П. Ф. Физико-химические исследования равновесий водной взаимной системы из нитратов и монофосфатов калия и аммония. II. Политерма тройной системы $\text{KNO}_3 - \text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ / П. Ф. Бочкарев // *Труды Вост.-Сибирск. гос. университета*. – 1937. – № 3. – С. 24–30.
212. Бергман, А. Г. Физико-химическое исследование равновесий водной взаимной системы из нитратов, монофосфатов и хлоридов калия и аммония («нитрофоска I»). II. Политерма взаимной системы из нитратов и монофосфатов калия и аммония / А. Г. Бергман, П. Ф. Бочкарев // *Изв. АН СССР сер. хим.* – 1938. – № 1. – С. 237–266.
213. Kabiri-Badr, M. Volumetric and Isopiestic Studies of $(\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4)$ at 25 °C / M. Kabiri-Badr, M. T. Zafarani-Moattar // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1995. – Vol. 40. – № 2. – P. 412–414.
214. Резник, Ф. Я. Термодинамические характеристики водных растворов моно-, ди- и тризамещенных фосфатов калия / Ф. Я. Резник, Л. Н. Витеева, И. Е. Вознесенская // *Тр. НИПИ осн. хим.* – 1974. – Т. 34. – С. 79–81.

215. Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1 - y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}(\text{aq})$ at $T = 298.15 \text{ K}$ / T. Ivanović, D. Ž. Popović, J. Miladinović [et al.] // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2020. – Vol. 142. – P. 105945.
216. Burge, D. E. Osmotic Coefficients In Aqueous Solutions. Studies With The Vapor Pressure Osmometer / D. E. Burge // The Journal of Physical Chemistry. – 1963. – Vol. 67. – № 12. – P. 2590–2593.
217. Chomjakow, K. Die Lösungs- und Verdünnungswärmen von Kalium- und Ammoniumphosphaten / K. Chomjakow, S. Jaworowskaja, P. Schirokich // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1933. – Vol. 167A. – № 1. – P. 35–41.
218. Egan, E. P. Heat of Solution of Monoammonium and Monopotassium Phosphates at 25°C . / E. P. Egan, B. B. Luff // Journal of Chemical & Engineering Data. – 1963. – Vol. 8. – № 2. – P. 181–182.
219. Luff, B. B. Enthalpies of formation, densities, and heat capacities at 25°C in liquid-phase region of the system potassium oxide-phosphorus oxide-water ($\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$) / B. B. Luff, R. B. Reed // Journal of Chemical & Engineering Data. – 1983. – Vol. 28. – № 1. – P. 39–45.
220. Воскресенская, Н. К. Теплоемкость растворов монофосфатов калия и аммония / Н. К. Воскресенская, А. П. Рудков // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. – 1940. – № 5. – С. 795–810.
221. Luff, B. B. Low-temperature heat capacity and entropy of dipotassium orthophosphate / B. B. Luff, R. B. Reed // Journal of Chemical & Engineering Data. – 1978. – Vol. 23. – № 1. – P. 58–60.
222. Barin, I. Thermochemical properties of inorganic substances – Supplement / I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski. – Berlin, Heidelberg, Germany : Springer Berlin Heidelberg, 1977. – 861 p.
223. Barin, I. Thermochemical Data of Pure Substances / I. Barin. – 3. – Weinheim, Germany : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995. – 1885 p.
224. Binnewies, M. Thermochemical Data of Elements and Compounds / M. Binnewies, E. Milke. – Hannover, Germany : WILEY-VCH, 2002. – 928 p.
225. Коган, Б. С. Термодинамические свойства фосфатов калия. 4. Теплоемкости фосфатов калия и фосфорных кислот при повышенных температурах / Б. С. Коган // Журнал физической химии. – 1971. – Т. 45. – № 6. – С. 1571 – № 2623-71 Деп. ВИНТИ.

226. Равич, М. И. Политерма растворимости двукалиевого ортофосфата в воде / М. И. Равич // Калий. – 1936. – № 10. – С. 37–41.
227. Равич, М. И. Политермы растворимости двух- и трехзамещенного ортофосфата калия в воде / М. И. Равич // Изв. АН СССР, сер. хим. – 1938. – № 1. – С. 137–146.
228. Selva, L. Le system binaire: eau phosphate dipotassique / L. Selva // Bull. Soc. Chim. France. – 1947. – P. 261–264.
229. Bourguiba, N. Isothermes 75 °C, des systèmes ternaires limitant le système quaternaire réciproque: H^+ , K^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , H_2O / N. Bourguiba, T. Jouini // Canadian Journal of Chemistry. – 1992. – Vol. 70. – № 8. – P. 2197–2202.
230. Bourguiba, N. Isothermes 25°C, des systèmes ternaires limitant le système quaternaire réciproque: H^+ , K^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , H_2O / N. Bourguiba, T. Jouini // Thermochimica Acta. – 1994. – Vol. 237. – № 1. – P. 187–194.
231. Соколов, С. И. Изотерма совместной растворимости двузамещенных фосфатов калия и аммония при 0° / С. И. Соколов // Калий. – 1937. – № 2. – С. 28–32.
232. Flatt, R. Contribution à l'étude du système quinaire $Ca^{++}-K^+-H^+-NO_3^--PO_4^{---}-H_2O$. I. Le diagramme de solubilité du système quaternaire $Ca^{++}-K^+-H^+-PO_4^{---}-H_2O$ à 25° / R. Flatt, G. Brunisholz, J. Bourgeois // Helvetica Chimica Acta. – 1956. – Vol. 39. – № 3. – P. 841–853.
233. Берг, Л. Г. Изотерма 25° растворимости тройной системы $K_2O-P_2O_5-H_2O$ / Л. Г. Берг // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. – 1938. – № 1. – С. 147–160.
234. Берг, Л. Г. Изотерма 50° растворимости тройной системы $K_2O-P_2O_5-H_2O$ / Л. Г. Берг // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. – 1938. – № 1. – С. 161–166.
235. Планирование эксперимента при исследовании температуры кипения в системе $K_2HPO_4-K_2CO_3-H_2O$ / Л. Б. Ушарова, Е. Л. Яхонтова, С. Л. Ахназарова [и др.] // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1975. – Т. 85. – С. 135–138.
236. Isopiestic Determination of the Osmotic and Activity Coefficients of $K_2HPO_4(aq)$, Including Saturated and Supersaturated Solutions, at $T=298.15\text{ K}$ / D. Ž. Popović, J. Miladinović, M. D. Todorović [et al.] // Journal of Solution Chemistry. – 2011. – Vol. 40. – № 5. – P. 907–920.
237. Kamburova, K. Liquid Fertilizers From Potassium Phosphates – Composition And Properties / K. Kamburova, P. Kirilov, L. Brakalov // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. – 2009. – Vol. 44. – № 3. – P. 249–252.

238. Etude Des Equilibres Solide—Liquide—Vapeur Des Systemes Binaires $K_3PO_4-H_2O$ Et $Mg_3(PO_4)_2-H_2O$ / M. Mazghouni, N. Kbir-Ariguib, J. J. Counioux, A. Sebaoun // *Thermochimica Acta*. – 1981. – Vol. 47. – № 2. – P. 125–139.
239. Allred, P. M. Phase Change Materials For Solar Thermal Energy Storage / P. M. Allred. – Halifax, Canada : Dalhousie University, 2014. – 83 p.
240. Jänecke, E. Das quaternäre System $K_2O-NH_3-P_2O_5-H_2O$ bei 0° und 25° / E. Jänecke // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1927. – Vol. 127U. – № 1. – P. 71–92.
241. Бездель, Л. С. Физико-химические свойства растворов трикалцифосфата / Л. С. Бездель, В. П. Теодорович, В. В. Ипатьев // *Журнал прикладной химии*. – 1959. – Т. 32. – № 11. – С. 2392–2397.
242. Aboufaris El Alaoui, S. M. Water Activities and Equilibrium Phase Behavior for the Binary $K_3PO_4(aq)$, $K_2SO_4(aq)$ and the Ternary $K_3PO_4 + K_2SO_4 + H_2O$ Systems at Various Temperatures from 298.15 to 353.15 K / S. M. Aboufaris El Alaoui, M. El Guendouzi // *Journal of Solution Chemistry*. – 2018. – Vol. 47. – № 1. – P. 47–64.
243. Rohrbaugh, D. K. Analysis Of Trace VX In Acidified VX Hydrolysate Samples / D. K. Rohrbaugh, Y.-C. Yang. – Edgewood, USA, 2009.
244. Берг, Л. Г. Изотерма 25° растворимости тройной системы $K_2O-P_2O_5-H_2O$ / Л. Г. Берг // *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук*. – 1938. – № 1. – С. 147–160.
245. Берг, Л. Г. Двойные соли одно- и двузамещенного ортофосфатов калия / Л. Г. Берг, Г. Б. Бокий // *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук*. – 1940. – № 6. – С. 877–885.
246. Бокий, Г. Б. Кристаллографическое изучение твердых фаз в системе $K_2O-P_2O_5-H_2O$ / Г. Б. Бокий, Э. Е. Буровая // *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук*. – 1938. – № 1. – С. 185–194.
247. Parker, E. G. The Ternary Systems, Potassium-Phosphoric Acid–Water and Ammonia–Phosphoric Acid–Water / E. G. Parker // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1914. – Vol. 18. – № 8. – P. 653–661.
248. Kamburova, K. D. Solubility and Critical Relative Humidity of the System $(KH_2PO_4 + K_2HPO_4 + H_2O)$ at 298.15 K / K. D. Kamburova, P. P. Kirilov // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2010. – Vol. 55. – № 6. – P. 2225–2228.
249. Носков, М. Н. Изучение Фазовых Равновесий В Системе $CO(NH_2)_2-KH_2PO_4-K_2HPO_4-H_2O$ При $25^\circ C$ Оптимизированным Методом Сечений / М. Н. Носков, С. А. Мазунин // *Журнал физической химии*. – 2015. – Т. 89. – № 6. – С. 971–977.
250. Равич, М. И. Изотермы растворимости 0° тройной системы $K_2O-P_2O_5-H_2O$ / М. И. Равич // *Калий*. – 1936. – Т. 10. – С. 33–37.

251. Равич, М. И. Изотерма 0° растворимости в тройной системе $K_2O-P_2O_5-H_2O$ / М. И. Равич // Изв. АН СССР. Отд. мат. и ест. наук. – 1938. – № 1. – С. 167–176.
252. Brunisholz, G. Contribution à l'étude du système quinaire $H^+-Na^+-K^+-Cl^--PO_4^{3-}-H_2O$. I. Généralités et systèmes ternaires $NaCl-KCl-H_2O$, $KCl-KH_2PO_4-H_2O$, $NaCl-NaH_2PO_4-H_2O$ et $NaH_2PO_4-KH_2PO_4-H_2O$ / G. Brunisholz, M. Bodmer // Helvetica Chimica Acta. – 1963. – Vol. 46. – № 7. – P. 2566–2574.
253. Халлиева, Ш. Д. Растворимость в тройных водно-солевых системах $KH_2PO_4-KH_2PO_4-NaH_2PO_4-H_2O$; $NaH_2PO_4-NaCl-H_2O$ и $KH_2PO_4-KCl-H_2O$ при $40^\circ C$ / Ш. Д. Халлиева // Изв. Акад. Наук Туркм. ССР, Сер. Хим. – 1978. – Т. 3. – С. 125–126.
254. Phase Equilibrium for the Ternary System $KH_2PO_4 + NaH_2PO_4 + H_2O$ at 303.15 K / S. Shen, J. Tang, Z. Liu [et al.] // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2015. – Vol. 60. – № 4. – P. 1072–1075.
255. Phase Equilibrium in the Aqueous Ternary System $KH_2PO_4-NaH_2PO_4-H_2O$ at 288.15 and 318.15 K / Y. You, J. Tang, S. Lin, S. Shen // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2017. – Vol. 62. – № 7. – P. 1994–1999.
256. Бабенко, А. М. Изучение растворимости в системе $NaH_2PO_4 - KH_2PO_4 - H_2O$ / А. М. Бабенко, Т. А. Воробьёва // Журнал прикладной химии. – 1975. – Т. 48. – № 11. – С. 2437–2441.
257. Растворимость в системе $NaH_2PO_4+KCl \rightleftharpoons KH_2PO_4+NaCl-H_2O$ при температурах кипения насыщенных растворов / Т. Е. Гирич, Ю. М. Гулямов, С. Н. Ганз, В. В. Баркова // Журнал неорганической химии. – 1981. – Т. 26. – № 9. – С. 2567–2569.
258. Childs, C. W. Thermodynamics of multicomponent electrolyte solutions: Aqueous mixtures of two salts from among $NaCl$, KCl , NaH_2PO_4 , and KH_2PO_4 at $25^\circ C$ / C. W. Childs, C. J. Downes, R. F. Platford // Journal of Solution Chemistry. – 1974. – Vol. 3. – № 2. – P. 139–147.
259. Равич, М. И. Исследование совместной растворимости двузамещенных ортофосфатов натрия и калия / М. И. Равич, З. В. Попова // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. – 1942. – № 5. – С. 268–273.
260. Solid-Liquid Equilibria in the Quaternary System $Na^+, K^+ // HPO_4^{2-}, Cl^- - H_2O$ and Its Subsystems $Na^+ // HPO_4^{2-}, Cl^- - H_2O$, $K^+ // HPO_4^{2-}, Cl^- - H_2O$, and $Na^+, K^+ // HPO_4^{2-} - H_2O$ at 298.2 K / X. Jia, J. Li, Y. Jin [et al.] // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2017. – Vol. 62. – № 11. – P. 3679–3686.

261. Etude par conductimétrie des isothermes 40°C des systèmes ternaires: M_2HPO_4 – M'_2HPO_4 – H_2O ($M, M' = Na, K, NH_4$) / R. Lazrak, M. Nadifiyine, B. Tanouti [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 1995. – Vol. 119. – № 1. – P. 68–75.
262. Counioux, J.-J. The ternary system H_2O – Na_2HPO_4 – K_2HPO_4 : -10, -5 and -0.1°C isotherms / J.-J. Counioux, A. Hammami, R. Tenu // Journal of chemical research. – 1993. – Vol. 2. – P. 64–65.
263. Isopiestic Determination of the Osmotic and Activity Coefficients of the $\{yNa_2HPO_4 + (1 - y)K_2HPO_4\}(aq)$ System at $T = 298.15$ K / D. Ž. Popović, J. Miladinović, J. A. Rard [et al.] // Journal of Solution Chemistry. – 2016. – Vol. 45. – № 9. – P. 1261–1287.
264. Манвелян, М. Г. Исследование растворимости в системе Na_3PO_4 – K_3PO_4 – H_2O при 20°C / М. Г. Манвелян, В. Д. Галстян, С. С. Восканян // Армянский химический журнал. – 1974. – Т. 26. – № 9. – С. 810 – № 2323-74 Деп. ВИНТИ.
265. Таблицы термодинамических свойств // Элементы O, H(D,T), F, Cl, Br, I, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, S, N, P и их соединения : Термодинамические Свойства Индивидуальных Веществ. – Москва : Наука, 1978. – Т. I. – 328 с.
266. Vieillard, P. Thermochemical Properties of Phosphates / P. Vieillard, Y. Tardy // Photosphate Minerals / eds. J. O. Nriagu, P. B. Moore. – Berlin, Heidelberg, Germany : Springer Berlin Heidelberg, 1984. – P. 171–198.
267. Maier, C. G. An Equation For The Representation Of High-Temperature Heat Content Data / C. G. Maier, K. K. Kelley // Journal of the American Chemical Society. – 1932. – Vol. 54. – № 8. – P. 3243–3246.
268. Dinsdale, A. T. SGTE data for pure elements / A. T. Dinsdale // Calphad. – 1991. – Vol. 15. – № 4. – P. 317–425.
269. Voronin, G. F. Universal Method for Approximating the Standard Thermodynamic Functions of Solids / G. F. Voronin, I. B. Kutsenok // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2013. – Vol. 58. – № 7. – P. 2083–2094.
270. Voskov, A. L. CpFit program for approximation of heat capacities and enthalpies by Einstein-Planck functions sum / A. L. Voskov, I. B. Kutsenok, G. F. Voronin // Calphad. – 2018. – Vol. 61. – P. 50–61.
271. Workshop on thermodynamic models and data for pure elements and other endmembers of solutions / M. W. Chase, I. Ansara, A. Dinsdale [et al.] // Calphad. – 1995. – Vol. 19. – № 4. – P. 437–447.

272. Hill, P. G. A Unified Fundamental Equation for the Thermodynamic Properties of H₂O / P. G. Hill // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1990. – Vol. 19. – № 5. – P. 1233–1274.
273. Wagner, W. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use / W. Wagner, A. Pruß // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2002. – Vol. 31. – № 2. – P. 387–535.
274. The IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam / W. Wagner, J. R. Cooper, A. Dittmann [et al.] // Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. – 2000. – Vol. 122. – № 1. – P. 150–184.
275. 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). – Lucerne, Switzerland, 2007.
276. A Formulation for the Static Permittivity of Water and Steam at Temperatures from 238 K to 873 K at Pressures up to 1200 MPa, Including Derivatives and Debye–Hückel Coefficients / D. P. Fernández, A. R. H. Goodwin, E. W. Lemmon [et al.] // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1997. – Vol. 26. – № 4. – P. 1125–1166.
277. Bandura, A. V. The Ionization Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Density / A. V. Bandura, S. N. Lvov // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2006. – Vol. 35. – № 1. – P. 15–30.
278. The International Association for the Properties of Water and Steam, IAPWS R11-07(2019). Revised Release on the Ionization Constant of H₂O. – Banff, Canada, 2019.
279. Fernández-Prini, R. Release on the Refractive Index of Ordinary Water Substance as a Function of Wavelength, Temperature and Pressure / R. Fernández-Prini. – Erlangen, Germany, 1997.
280. Debye, P. Zur Theorie der Elektrolyte / P. Debye, E. Hückel // Physikalische Zeitschrift. – 1923. – Vol. 24. – № 9. – P. 185–206.
281. Pitzer, K. S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations / K. S. Pitzer // The Journal of Physical Chemistry. – 1973. – Vol. 77. – № 2. – P. 268–277.
282. Helgeson, H. C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. I. Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent / H. C. Helgeson, D. H. Kirkham // American Journal of Science. – 1974. – Vol. 274. – № 10. – P. 1089–1198.

283. Bradley, D. J. Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric properties of water and Debye-Hueckel parameters to 350°C and 1 kbar / D. J. Bradley, K. S. Pitzer // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1979. – Vol. 83. – № 12. – P. 1599–1603.
284. Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species at high pressures and temperatures. Effective electrostatic radii, dissociation constants and standard partial molal properties to 1000 °C and 5 kbar / E. L. Shock, E. H. Oelkers, J. W. Johnson [et al.] // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1992. – Vol. 88. – № 6. – P. 803-826.
285. Archer, D. G. The Dielectric Constant of Water and Debye-Hückel Limiting Law Slopes / D. G. Archer, P. Wang // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1990. – Vol. 19. – № 2. – P. 371–411.
286. Voskov, A. L. Fast methods of Debye-Hückel limiting slopes calculation and low-temperature extrapolation based on IAPWS equation of state of water / A. L. Voskov, N. A. Kovalenko // *Fluid Phase Equilibria*. – 2020. – Vol. 507. – P. 112419.
287. Toner, J. D. A Low-Temperature Thermodynamic Model for the Na-K-Ca-Mg-Cl System Incorporating New Experimental Heat Capacities in KCl, MgCl₂, and CaCl₂ Solutions / J. D. Toner, D. C. Catling // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2017. – Vol. 62. – № 3. – P. 995–1010.
288. Angell, C. A. Supercooled Water / C. A. Angell // *Water and Aqueous Solutions at Subzero Temperatures : Water A Comprehensive Treatise* / ed. F. Franks. – New York, USA : Springer Science, 1982. – Vol. 7. – P. 1–81.
289. Mishima, O. Liquid-Phase Transition in Water : NIMS Monographs / O. Mishima. – Tsukuba, Ibaraki, Japan : Springer, 2021. – 107 p.
290. Phase behaviour of metastable water / P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, H. E. Stanley // *Nature*. – 1992. – Vol. 360. – № 6402. – P. 324–328.
291. Abascal, J. L. F. Widom line and the liquid-liquid critical point for the TIP4P/2005 water model / J. L. F. Abascal, C. Vega // *The Journal of Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 133. – № 23. – P. 234502.
292. Density minimum of confined water at low temperatures: a combined study by small-angle scattering of X-rays and neutrons / M. Erko, D. Wallacher, A. Hoell [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – Vol. 14. – № 11. – P. 3852.
293. Experimental Evidence for a Liquid-Liquid Crossover in Deeply Cooled Confined Water / A. Cupane, M. Fomina, I. Piazza [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2014. – Vol. 113. – № 21. – P. 215701.

294. Holten, V. Entropy-driven liquid–liquid separation in supercooled water / V. Holten, M. A. Anisimov // *Scientific Reports*. – 2012. – Vol. 2. – № 1. – P. 713.
295. Holten, V. Equation of State for Supercooled Water at Pressures up to 400 MPa / V. Holten, J. V. Sengers, M. A. Anisimov // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 2014. – Vol. 43. – № 4. – P. 043101.
296. Clegg, S. L. Application of a Multicomponent Thermodynamic Model to Activities and Thermal Properties of 0-40 mol·kg⁻¹ Aqueous Sulfuric Acid from <200 to 328 K / S. L. Clegg, P. Brimblecombe // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1995. – Vol. 40. – № 1. – P. 43–64.
297. Китайгородский, А. И. Смешанные кристаллы / А. И. Китайгородский. – Москва : Наука, 1983. – 280 с.
298. Oates, W. A. Ideal solutions / W. A. Oates // *Journal of Chemical Education*. – 1969. – Vol. 46. – № 8. – P. 501–504.
299. Pelton, A. D. Phase Diagrams And Thermodynamic Modeling Of Solutions / A. D. Pelton. – Amsterdam, Netherlands : Elsevier, 2019. – 383 p.
300. Temkin, M. Mixtures of Fused Salts as Ionic Solutions / M. Temkin // *Acta Physicochimica USSR*. – 1945. – Vol. 20. – № 4. – P. 411–420.
301. Redlich, O. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions / O. Redlich, A. T. Kister // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1948. – Vol. 40. – № 2. – P. 345–348.
302. Majidi, B. Contribution a l'étude du systeme Na₃PO₄-Na₂SO₄ et proprietes de conduction ionique des matériaux de type γ -Na₃PO₄: Na_{3-x}P_{1-x}S_xO₄ (0<x≤0,58) / B. Majidi, J.-F. Brice, H. Kessler // *Materials Research Bulletin*. – 1984. – Vol. 19. – № 12. – P. 1599-1606.
303. Bell, R. N. Hydrates of Trisodium Orthophosphate / R. N. Bell // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1949. – Vol. 41. – № 12. – P. 2901–2905.
304. Baur, W. H. Salt hydrates. X. The crystal structure determinations of heptasodium fluoride bisphosphate 19-hydrate and heptasodium fluoride bisarsenate 19-hydrate and the computer simulation of the isomorphous vanadate salt / W. H. Baur, E. Tillmanns // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1974. – Vol. 30. – № 9. – P. 2218–2224.
305. Ure, C. R. Computer Prediction Of The Iron-Carbon Phase Diagram: The α/γ Equilibrium and the Solubilities of Graphite in Ferrite and Austenite / C. R. Ure. – Christchurch, New Zealand : University of Canterbury, 1987. – 162 p.

306. McLellan, R. B. A quasi-chemical treatment of interstitial solid solutions: Its application to carbon austenite / R. B. McLellan, W. W. Dunn // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1969. – Vol. 30. – № 11. – P. 2631–2637.
307. Zhaoyang, X. A regular thermodynamic model for interstitial iron-carbon solutions / X. Zhaoyang, K. Mokuang, W. Xiaolei // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1994. – Vol. 42. – № 6. – P. 1825–1828.
308. Biddle, J. W. Behavior of supercooled aqueous solutions stemming from hidden liquid–liquid transition in water / J. W. Biddle, V. Holten, M. A. Anisimov // *The Journal of Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 141. – № 7. – P. 074504.
309. Archer, D. G. Thermodynamic Properties of the NaCl + H₂O System. 4. Heat Capacities of H₂O and NaCl(aq) in Cold-Stable and Supercooled States / D. G. Archer, R. W. Carter // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – Vol. 104. – № 35. – P. 8563–8584.
310. Carter, R. W. Heat capacity of NaNO₃(aq) in stable and supercooled states. Ion association in the supercooled solution / R. W. Carter, D. G. Archer // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2000. – Vol. 2. – № 22. – P. 5138–5145.
311. Glass polymorphism and liquid–liquid phase transition in aqueous solutions: experiments and computer simulations / J. Bachler, P. H. Handle, N. Giovambattista, T. Loerting // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 21. – № 42. – P. 23238–23268.
312. Marcus, Y. Electrostriction in Electrolyte Solutions / Y. Marcus // *Chemical Reviews*. – 2011. – Vol. 111. – № 4. – P. 2761–2783.
313. Suzuki, Y. Sudden switchover between the polyamorphic phase separation and the glass-to-liquid transition in glassy LiCl aqueous solutions / Y. Suzuki, O. Mishima // *The Journal of Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 138. – № 8. – P. 084507.
314. Desnoyers, J. E. Electrostriction in Aqueous Solutions of Electrolytes / J. E. Desnoyers, R. E. Verrall, B. E. Conway // *The Journal of Chemical Physics*. – 1965. – Vol. 43. – № 1. – P. 243–250.
315. Perturbation of water structure due to monovalent ions in solution / R. Mancinelli, A. Botti, F. Bruni [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2007. – Vol. 9. – № 23. – P. 2959.

316. Clegg, S. L. Densities and Apparent Molar Volumes of Atmospherically Important Electrolyte Solutions. 1. The Solutes H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , and NH_4Cl from 0 to 50 °C, Including Extrapolations to Very Low Temperature and to the Pure Liquid State, and NaHSO_4 , NaOH , and NH_3 at 25 °C / S. L. Clegg, A. S. Wexler // The Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – Vol. 115. – № 15. – P. 3393–3460.
317. Stewart, A. A Study of the Non-linear Variation in the Temperature of the Water Density Anomaly as a Function of Solute Concentration / A. Stewart. – Dublin, Ireland : National University of Ireland, 2010. – 218 p.
318. Oguni, M. Heat capacities of $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$, and $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2\text{H}_4$, binary solutions: Isolation of a singular component for C_p of supercooled water / M. Oguni, C. A. Angell // The Journal of Chemical Physics. – 1980. – Vol. 73. – № 4. – P. 1948–1954.
319. Tsochantaris, E. Applying SAFT-type models for the anomalous properties of water: Successes and challenges / E. Tsochantaris, X. Liang, G. M. Kontogeorgis // Fluid Phase Equilibria. – 2023. – Vol. 565. – P. 113617.
320. Dolejš, D. Thermodynamics of Aqueous Species at High Temperatures and Pressures: Equations of State and Transport Theory / D. Dolejš // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2013. – Vol. 76. – № 1. – P. 35–79.
321. Helgeson, H. C. Theoretical prediction of the thermodynamic properties of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. III. Equation of state for aqueous species at infinite dilution / H. C. Helgeson, D. H. Kirkham // American Journal of Science. – 1976. – Vol. 276. – № 2. – P. 97–240.
322. Helgeson, H. C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes by high pressures and temperatures. IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 ° / H. C. Helgeson, D. H. Kirkham, G. C. Flowers // American Journal of Science. – 1981. – Vol. 281. – № 10. – P. 1249–1516.
323. Tanger, J. C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures; revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes / J. C. Tanger, H. C. Helgeson // American Journal of Science. – 1988. – Vol. 288. – № 1. – P. 19–98.

324. Shock, E. L. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of inorganic neutral species / E. L. Shock, H. C. Helgeson, D. A. Sverjensky // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1989. – Vol. 53. – № 9. – P. 2157–2183.
325. Born, M. Volumen und Hydratationswärme der Ionen / M. Born // *Zeitschrift für Physik*. – 1920. – Vol. 1. – P. 45–48.
326. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallographica Section A*. – 1976. – Vol. 32. – № 5. – P. 751–767.
327. Akinfiev, N. N. Thermodynamic Properties of NaCl Solutions at Subzero Temperatures / N. N. Akinfiev, M. V. Mironenko, S. A. Grant // *Journal of Solution Chemistry*. – 2001. – Vol. 30. – P. 1065–1080.
328. Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes / E. L. Shock, D. C. Sassani, M. Willis, D. A. Sverjensky // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1997. – Vol. 61. – № 5. – P. 907–950.
329. Plyasunov, A. V. Correlation and prediction of thermodynamic properties of nonelectrolytes at infinite dilution in water over very wide temperature and pressure ranges (2000K and 10GPa) / A. V. Plyasunov // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2015. – Vol. 168. – P. 236–260.
330. Majer, V. Calculation of standard thermodynamic properties of aqueous electrolytes and nonelectrolytes / V. Majer, J. Sedlbauer, R. H. Wood // *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures: Physical Chemistry in Water, Steam and Hydrothermal Solutions* / eds. D. A. Palmer [et al.]. – London, United Kingdom : Elsevier, 2004. – P. 99–147.
331. Sedlbauer, J. A new equation of state for correlation and prediction of standard molal thermodynamic properties of aqueous species at high temperatures and pressures / J. Sedlbauer, J. P. O’Connell, R. H. Wood // *Chemical Geology*. – 2000. – Vol. 163. – № 1-4. – P. 43–63.
332. Plyasunov, A. V. Infinite dilution partial molar properties of aqueous solutions of nonelectrolytes. I. Equations for partial molar volumes at infinite dilution and standard thermodynamic functions of hydration of volatile nonelectrolytes over wide ranges of conditions / A. V. Plyasunov, J. P. O’Connell, R. H. Wood // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2000. – Vol. 64. – № 3. – P. 495–512.

333. Infinite dilution partial molar properties of aqueous solutions of nonelectrolytes. II. equations for the standard thermodynamic functions of hydration of volatile nonelectrolytes over wide ranges of conditions including subcritical temperatures / A. V. Plyasunov, J. P. O'Connell, R. H. Wood, E. L. Shock // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2000. – Vol. 64. – № 16. – P. 2779–2795.
334. Semiempirical equation of state for the infinite dilution thermodynamic functions of hydration of nonelectrolytes over wide ranges of temperature and pressure / A. V. Plyasunov, J. P. O'Connell, R. H. Wood, E. L. Shock // *Fluid Phase Equilibria*. – 2001. – Vols. 183-184. – P. 133–142.
335. Guggenheim, E. A. Specific interaction of ions / E. A. Guggenheim, J. C. Turgeon // *Transactions of the Faraday Society*. – 1955. – Vol. 51. – P. 747–761.
336. Фаулер, Р. Статистическая термодинамика / Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм; ред. В. Г. Левич; пер. И. И. Рогачев, Т. С. Рубинштейн. – Москва : Издательство иностранной литературы, 1949. – 612 с.
337. Pitzer, K. S. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent / K. S. Pitzer, G. Mayorga // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1973. – Vol. 77. – № 19. – P. 2300–2308.
338. Pitzer, K. S. Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes / K. S. Pitzer, G. Mayorga // *Journal of Solution Chemistry*. – 1974. – Vol. 3. – № 7. – P. 539–546.
339. Pitzer, K. S. Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes / K. S. Pitzer, J. J. Kim // *Journal of the American Chemical Society*. – 1974. – Vol. 96. – № 18. – P. 5701–5707.
340. Silvester, L. F. Thermodynamics of electrolytes. 8. High-temperature properties, including enthalpy and heat capacity, with application to sodium chloride / L. F. Silvester, K. S. Pitzer // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1977. – Vol. 81. – № 19. – P. 1822–1828.
341. Harvie, C. E. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C / C. E. Harvie, N. Møller, J. H. Weare // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1984. – Vol. 48. – № 4. – P. 723–751.
342. Archer, D. G. Thermodynamic Properties of the NaBr+H₂O System / D. G. Archer // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1991. – Vol. 20. – № 3. – P. 509–555.

343. Chemical Thermodynamics for Process Simulation / J. Gmehling, M. Kleiber, B. Kolbe, J. Rarey. – 2. – Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2019. – 770 p.
344. May, P. M. Thermodynamic Modeling of Aqueous Electrolyte Systems: Current Status / P. M. May, D. Rowland // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2017. – Vol. 62. – № 9. – P. 2481–2495.
345. Densities and Apparent Molar Volumes of $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ and $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ at Temperatures from 298 K to 573 K and at Pressures up to 30 MPa / M. Obšil, V. Majer, G. T. Hefter, V. Hynek // Journal of Chemical & Engineering Data. – 1997. – Vol. 42. – № 1. – P. 137–142.
346. Criss, C. M. Modeling Heat Capacities of High Valence-Type Electrolyte Solutions with Pitzer's Equations / C. M. Criss, F. J. Millero // Journal of Solution Chemistry. – 1999. – Vol. 28. – P. 849–864.
347. Criss, C. M. Modeling the Heat Capacities of Aqueous 1–1 Electrolyte Solutions with Pitzer's Equations / C. M. Criss, F. J. Millero // The Journal of Physical Chemistry. – 1996. – Vol. 100. – № 4. – P. 1288–1294.
348. Millero, F. J. The estimation of the pK^*HA of acids in seawater using the Pitzer equations / F. J. Millero // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1983. – Vol. 47. – № 12. – P. 2121–2129.
349. Clegg, S. L. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions. Mixtures including unsymmetrical electrolytes / S. L. Clegg, K. S. Pitzer, P. Brimblecombe // The Journal of Physical Chemistry. – 1992. – Vol. 96. – № 23. – P. 9470–9479.
350. Clegg, S. L. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions: generalized equations for symmetrical electrolytes / S. L. Clegg, K. S. Pitzer // The Journal of Physical Chemistry. – 1992. – Vol. 96. – № 8. – P. 3513–3520.
351. Clegg, S. L. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions. Mixtures including unsymmetrical electrolytes. [Erratum to document cited in CA117(22):221099a] / S. L. Clegg, K. S. Pitzer, P. Brimblecombe // The Journal of Physical Chemistry. – 1994. – Vol. 98. – № 4. – P. 1368–1368.
352. Clegg, S. L. Thermodynamics of Multicomponent, Miscible, Ionic Solutions. 2. Mixtures Including Unsymmetrical Electrolytes. [Erratum to document cited in CA 117(22):221099a] / S. L. Clegg, K. S. Pitzer, P. Brimblecombe // The Journal of Physical Chemistry. – 1995. – Vol. 99. – № 17. – P. 6755–6755.

353. Clegg, S. L. Equilibrium partial pressures and mean activity and osmotic coefficients of 0-100% nitric acid as a function of temperature / S. L. Clegg, P. Brimblecombe // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1990. – Vol. 94. – № 13. – P. 5369–5380.
354. Clegg, S. L. Equilibrium partial pressures and mean activity and osmotic coefficients of 0-100% nitric acid as a function of temperature. [Erratum to document cited in CA113(4):30137u] / S. L. Clegg, P. Brimblecombe // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1992. – Vol. 96. – № 16. – P. 6854–6854.
355. Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. I. LiCl+H₂O system / D. Li, D. Zeng, H. Han [et al.] // *Calphad*. – 2015. – Vol. 51. – P. 1–12.
356. Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. II. NaCl+H₂O, KCl+H₂O, MgCl₂+H₂O and CaCl₂+H₂O systems / D. Li, D. Zeng, X. Yin [et al.] // *Calphad*. – 2016. – Vol. 53. – P. 78–89.
357. Balasubramonian, S. Comparison of activity coefficient models for the estimation of uranyl nitrate and nitric acid distribution coefficients in phosphoric solvent / S. Balasubramonian, N. K. Pandey, R. V. Subba Rao // *Progress in Nuclear Energy*. – 2020. – Vol. 128. – P. 103472.
358. Ball, F. X. An NRTL model for representation and prediction of deviation from ideality in electrolyte solutions compared to the models of Chen (1982) and Pitzer (1973) / F. X. Ball, W. Fürst, H. Renon // *AIChE Journal*. – 1985. – Vol. 31. – № 3. – P. 392–399.
359. Li, J. A g^E model for single and mixed solvent electrolyte systems: 1. Model and results for strong electrolytes / J. Li, H.-M. Polka, J. Gmehling // *Fluid Phase Equilibria*. – 1994. – Vol. 94. – P. 89–114.
360. Polka, H.-M. A g^E model for single and mixed solvent electrolyte systems: 2. Results and comparison with other models / H.-M. Polka, J. Li, J. Gmehling // *Fluid Phase Equilibria*. – 1994. – Vol. 94. – P. 115–127.
361. Li, J. g^E Model for Single- and Mixed-Solvent Electrolyte Systems. 3. Prediction of Salt Solubilities in Aqueous Electrolyte Systems / J. Li, Y. Lin, J. Gmehling // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2005. – Vol. 44. – № 5. – P. 1602–1609.
362. Wang, P. A speciation-based model for mixed-solvent electrolyte systems / P. Wang, A. Anderko, R. D. Young // *Fluid Phase Equilibria*. – 2002. – Vol. 203. – № 1-2. – P. 141–176.
363. Comparison of activity coefficient models for electrolyte systems / Y. Lin, A. ten Kate, M. Mooijer [et al.] // *AIChE Journal*. – 2010. – Vol. 56. – № 5. – P. 1334–1351.

364. Brönsted, J. N. Acid and Basic Catalysis / J. N. Brönsted // Chemical Reviews. – 1928. – Vol. 5. – № 3. – P. 231–338.
365. Blandamer, M. J. Heat capacities of solutions. Coupled chemical equilibria / M. J. Blandamer, J. Burgess, J. M. W. Scott // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1984. – Vol. 80. – № 10. – P. 2881–2887.
366. Mains, G. J. General thermodynamic analysis of the contributions of temperature-dependent chemical equilibria to heat capacities of ideal gases and ideal associated solutions / G. J. Mains, J. W. Larson, L. G. Hepler // The Journal of Physical Chemistry. – 1984. – Vol. 88. – № 6. – P. 1257–1261.
367. Jolicoeur, C. Heat capacity of potassium-crown ether complexes in aqueous solution. Manifestations and quantitative treatment of important relaxational heat capacity effects / C. Jolicoeur, L.-L. Lemelin, R. Lapalme // The Journal of Physical Chemistry. – 1979. – Vol. 83. – № 21. – P. 2806–2808.
368. Conti, G. Apparent molar heat capacity of aqueous hydrolyzed and non-hydrolyzed AlCl_3 between 50 and 150°C / G. Conti, P. Gianni, E. Matteoli // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1992. – Vol. 56. – № 12. – P. 4125–4133.
369. Thermodynamics of aqueous carbon dioxide and sulfur dioxide: heat capacities, volumes, and the temperature dependence of ionization / J. A. Barbero, L. G. Hepler, K. G. McCurdy, P. R. Tremaine // Canadian Journal of Chemistry. – 1983. – Vol. 61. – № 11. – P. 2509–2519.
370. Woolley, E. M. Heat capacities of weak electrolytes and ion association reactions: method and application to aqueous MgSO_4 and HIO_3 at 298 K / E. M. Woolley, L. G. Hepler // Canadian Journal of Chemistry. – 1977. – Vol. 55. – № 1. – P. 158–163.
371. Modeling of the thermodynamics of electrolyte solutions to high temperatures including ion association: application to hydrochloric acid / J. M. Simonson, H. F. Holmes, R. H. Busey [et al.] // The Journal of Physical Chemistry. – 1990. – Vol. 94. – № 19. – P. 7675–7681.
372. Zeleznik, F. J. Calculation Of Complex Chemical Equilibria / F. J. Zeleznik, S. Gordon // Industrial & Engineering Chemistry. – 1968. – Vol. 60. – № 6. – P. 27–57.
373. Gordon, S. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications. Part 1: Analysis / S. Gordon, B. J. McBride. – 1994.

374. Coufal, O. Composition and thermodynamic properties of thermal plasma with condensed phases / O. Coufal, O. Živný // *The European Physical Journal D*. – 2011. – Vol. 61. – № 1. – P. 131–151.
375. Sedlbauer, J. Thermodynamic Properties of Dilute NaCl(aq) Solutions near the Critical Point of Water / J. Sedlbauer, R. H. Wood // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – № 31. – P. 11838–11849.
376. Murphy, D. M. Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications / D. M. Murphy, T. Koop // *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*. – 2005. – Vol. 131. – № 608. – P. 1539–1565.
377. Feistel, R. A New Equation of State for H₂O Ice I_h / R. Feistel, W. Wagner // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 2006. – Vol. 35. – № 2. – P. 1021–1047.
378. Thomsen, K. Correlation and prediction of thermal properties and phase behaviour for a class of aqueous electrolyte systems / K. Thomsen, P. Rasmussen, R. Gani // *Chemical Engineering Science*. – 1996. – Vol. 51. – № 14. – P. 3675–3683.
379. Christov, C. Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-OH-Cl-HSO₄-SO₄-H₂O system to high concentration and temperature / C. Christov, N. Moller // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2004. – Vol. 68. – № 6. – P. 1309–1331.
380. Wang, P. Speciation and Phase Equilibria of Aqueous Boric Acid and Alkali Metal Borates from Ambient to Hydrothermal Conditions: A Comprehensive Thermodynamic Model / P. Wang, A. Anderko, P. R. Tremaine // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2023. – Vol. 62. – № 48. – P. 20875–20898.
381. Petrenko, S. V. Thermodynamics of Aqueous NaOH over the Complete Composition Range and to 523 K and 400 MPa / S. V. Petrenko, K. S. Pitzer // *J. Phys. Chem. B*. – 1997. – Vol. 101. – № 18. – P. 3589–3595.
382. Li, Z. Thermodynamics of aqueous KOH over the full range to saturation and to 573 K / Z. Li, K. S. Pitzer // *Journal of Solution Chemistry*. – 1996. – Vol. 25. – № 9. – P. 813–823.
383. Ивановић, Т. Г. Термодинамичка Карактеризација Електролитних Система Са Фосфатним Јонима / Т. Г. Ивановић. – Београд, Србија : Универзитет У Београду, 2021. – 211 с.
384. Roine, A. HSC - DATABASES / A. Roine. – Outotec, 2006.
385. Criss, C. M. The Thermodynamic Properties of High Temperature Aqueous Solutions. IV. Entropies of the Ions up to 200° and the Correspondence Principle / C. M. Criss, J. W. Cobble // *Journal of the American Chemical Society*. – 1964. – Vol. 86. – № 24. – P. 5385–5390.

386. Criss, C. M. The Thermodynamic Properties of High Temperature Aqueous Solutions. V. The Calculation of Ionic Heat Capacities up to 20°C. Entropies and Heat Capacities above 200° / C. M. Criss, J. W. Cobble // Journal of the American Chemical Society. – 1964. – Vol. 86. – № 24. – P. 5390–5393.
387. Plyasunov, A. V. The SIT model parameters for interactions of phosphate ions with Na⁺ and K⁺ ions accounting for dimerization of the H₂PO₄[–] anion / A. V. Plyasunov, E. V. Cherkasova // Applied Geochemistry. – 2025. – Vol. 190. – P. 106477.
388. Solubility Prediction and Measurement of the System KNO₃–LiNO₃–NaNO₃–H₂O / X. Yin, X. Yu, X. Wu [et al.] // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2013. – Vol. 58. – № 6. – P. 1839–1844.
389. Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. III. Li₂SO₄+H₂O, Na₂SO₄+H₂O, K₂SO₄+H₂O, MgSO₄+H₂O and CaSO₄+H₂O systems / D. Li, D. Zeng, X. Yin, D. Gao // Calphad. – 2018. – Vol. 60. – P. 163–176.
390. A Water–Urea–Ammonium Sulfamate system: Experimental investigation and thermodynamic modelling / D. A. Kosova, A. L. Voskov, N. A. Kovalenko, I. A. Uspenskaya // Fluid Phase Equilibria. – 2016. – Vol. 425. – P. 312–323.
391. Experimental Determination of Osmotic Coefficient and Salt Solubility of System NH₄NO₃–NH₄H₂PO₄–H₂O and Their Correlation and Prediction with the Pitzer–Simonson–Clegg Model / W. El fadel, S. El Hantati, Z. Nour [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2023. – Vol. 62. – № 43. – P. 17986–17996.
392. Новиков, А. А. Применение расширенного уравнения состояния Хелгесона–Киркхама–Фловерса для сильнополярных недиссоциированных веществ: свойства мышьяковистой и ортофосфорной кислот при бесконечном разбавлении / А. А. Новиков // Журнал физической химии. – 2022. – Т. 96. – № 12. – С. 1746–1758.
393. Kirkwood, J. G. Theory of Solutions of Molecules Containing Widely Separated Charges with Special Application to Zwitterions / J. G. Kirkwood // The Journal of Chemical Physics. – 1934. – Vol. 2. – № 7. – P. 351–361.
394. Duignan, T. T. A Continuum Model of Solvation Energies Including Electrostatic, Dispersion, and Cavity Contributions / T. T. Duignan, D. F. Parsons, B. W. Ninham // The Journal of Physical Chemistry B. – 2013. – Vol. 117. – № 32. – P. 9421–9429.
395. Clarke, R. G. Amino Acids under Hydrothermal Conditions: Apparent Molar Volumes of Aqueous α-Alanine, β-Alanine, and Proline at Temperatures from 298 to 523 K and Pressures up to 20.0 MPa / R. G. Clarke, P. R. Tremaine // The Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – Vol. 103. – № 24. – P. 5131–5144.

396. A semi-empirical molecular statistical thermodynamic model for calculating standard molar Gibbs energies of aqueous species above and below the critical point of water / S. N. Lvov, D. M. Hall, A. V. Bandura, I. K. Gamwo // *Journal of Molecular Liquids*. – 2018. – Vol. 270. – P. 62–73.
397. Apparent molar volumes and apparent molar heat capacities of aqueous urea, 1,1-dimethylurea, and N,N'-dimethylurea at temperatures from (278.15 to 348.15)K and at the pressure 0.35MPa / B. R. Brown, M. E. Gould, S. P. Ziemer [et al.] // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2006. – Vol. 38. – № 8. – P. 1025–1035.
398. Makarov, D. M. Density and volumetric properties of the aqueous solutions of urea at temperatures from $T = (278 \text{ to } 333) \text{ K}$ and pressures up to 100 MPa / D. M. Makarov, G. I. Egorov // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2018. – Vol. 120. – P. 164–173.
399. Apparent molar heat capacities and volumes of some aqueous solutions of aliphatic amino acids at 288.15, 298.15, 313.15, and 328.15 K / A. W. Hakin, M. M. Duke, S. A. Klassen [et al.] // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1994. – Vol. 72. – № 2. – P. 362–368.
400. Gucker, F. T. The Heats of Dilution, Heat Capacities, and Activities of Urea in Aqueous Solutions from the Freezing Points to 40° / F. T. Gucker, H. B. Pickard // *Journal of the American Chemical Society*. – 1940. – Vol. 62. – № 6. – P. 1464–1472.
401. Hamilton, D. Apparent molar volumes of urea in several solvents as functions of temperature and concentration / D. Hamilton, R. H. Stokes // *Journal of Solution Chemistry*. – 1972. – Vol. 1. – № 3. – P. 213–221.
402. Thermodynamics of proton dissociations from aqueous glycine at temperatures from 278.15 to 393.15 K, molalities from 0 to $1.0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, and at the pressure 0.35 MPa: Apparent molar heat capacities and apparent molar volumes of glycine, glycinium chloride, / S. P. Ziemer, T. L. Niederhauser, E. D. Merkley [et al.] // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2006. – Vol. 38. – № 4. – P. 467–483.
403. Partial molar characteristics of glycine and alanine in aqueous solutions at high pressures calculated from ultrasonic velocity data / T. V. Chalikian, A. P. Sarvazyan, T. Funck [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – Vol. 98. – № 1. – P. 321–328.
404. Diamantonis, N. I. Evaluation of Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) and Perturbed Chain-SAFT Equations of State for the Calculation of Thermodynamic Derivative Properties of Fluids Related to Carbon Capture and Sequestration / N. I. Diamantonis, I. G. Economou // *Energy & Fuels*. – 2011. – Vol. 25. – № 7. – P. 3334–3343.

405. Putintsev, D. N. The theoretical study of dielectric properties of water using the modified Onsager-Kirkwood-Fröhlich theory / D. N. Putintsev, N. M. Putintsev // 2019 IEEE 20th International Conference on Dielectric Liquids (ICDL). – Roma, Italy : IEEE, 2019. – P. 1–5.
406. Hare, D. E. The density of supercooled water. II. Bulk samples cooled to the homogeneous nucleation limit / D. E. Hare, C. M. Sorensen // The Journal of Chemical Physics. – 1987. – Vol. 87. – № 8. – P. 4840–4845.
407. Mishima, O. Volume of supercooled water under pressure and the liquid-liquid critical point / O. Mishima // The Journal of Chemical Physics. – 2010. – Vol. 133. – № 14. – P. 144503.
408. Grindley, T. PVT Properties of Water and Mercury / T. Grindley, J. E. Lind // The Journal of Chemical Physics. – 1971. – Vol. 54. – № 9. – P. 3983–3989.
409. Mishima, O. ‘Melting ice’ I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids / O. Mishima, L. D. Calvert, E. Whalley // Nature. – 1984. – Vol. 310. – № 5976. – P. 393–395.
410. High Density Amorphous Ice from Cubic Ice / T. Loerting, I. Kohl, W. Schustereder [et al.] // ChemPhysChem. – 2006. – Vol. 7. – № 6. – P. 1203–1206.
411. Mishima, O. Reversible first-order transition between two H₂O amorphs at ~0.2 GPa and ~135 K / O. Mishima // The Journal of Chemical Physics. – 1994. – Vol. 100. – № 8. – P. 5910–5912.
412. Mishima, O. An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure / O. Mishima, L. D. Calvert, E. Whalley // Nature. – 1985. – Vol. 314. – № 6006. – P. 76–78.
413. Laliberté, M. A Model for Calculating the Heat Capacity of Aqueous Solutions, with Updated Density and Viscosity Data / M. Laliberté // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2009. – Vol. 54. – № 6. – P. 1725–1760.
414. Preston-Thomas, H. Supplementary Information For The International Temperature Scale Of 1990 / H. Preston-Thomas, P. Bloembergen, T. J. Quinn. – Pavillon de Breteuil, F-92312 Sèvres Organisation intergouvernementale de la Convention du Mètre : Bureau International Des Poids Et Mesures, 1997. – 185 p.
415. Thermodynamic Properties of H₂O-Na₃PO₄ and H₂O-Na₃PO₄-K₃PO₄ Systems: Experimental Study and Modeling / A. A. Novikov, Y. Luo, S. V. Kurdakova [et al.] // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2025. – Vol. 70. – № 3. – P. 1215–1230.

416. Hall, J. A. XIV.—Some analogous phosphates, arsenates, and vanadates / J. A. Hall // *Journal of the Chemical Society, Transactions*. – 1887. – Vol. 51. – P. 94–97.
417. Ingerson, E. Preparation and properties of some compounds in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ / E. Ingerson, G. W. Morey // *American Mineralogist*. – 1943. – Vol. 28. – № 7-8. – P. 448–455.
418. Ghule, A. Thermo-Raman studies on dehydration of $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ / A. Ghule, R. Murugan, H. Chang // *Thermochimica Acta*. – 2001. – Vol. 371. – № 1-2. – P. 127–135.
419. Weil, M. Crystal structure of the deuterated heptahydrate of potassium phosphate, $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{D}_2\text{O}$ / M. Weil, B. Stöger // *Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications*. – 2020. – Vol. 76. – № 2. – P. 177–179.
420. Egan, E. P. Measurements at 15° to 80° C. Density of Aqueous Solutions of Phosphoric Acid / E. P. Egan, B. B. Luff // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1955. – Vol. 47. – № 6. – P. 1280–1281.
421. Munson, R. A. Dielectric Constant of Phosphoric Acid / R. A. Munson // *The Journal of Chemical Physics*. – 1964. – Vol. 40. – № 7. – P. 2044–2046.
422. Thermodynamics of alkali metal orthophosphate water-salt systems. I. Dissociation constants and the $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_3\text{PO}_4$ system: Experimental study and modeling / A. A. Novikov, Y. Luo, S. V. Kurdakova [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2024. – Vol. 401. – P. 124614.
423. Christensen, J. H. Design and Analysis Data—Density of Aqueous Solutions of Phosphoric Acid Measurements at 25°C. / J. H. Christensen, R. B. Reed // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1955. – Vol. 47. – № 6. – P. 1277–1280.
424. Sadeghi, R. Apparent molar volume, isentropic compressibility and conductivity of di-sodium hydrogen phosphate in water and in aqueous solutions of 1-propanol / R. Sadeghi, R. Khoshnavazi, H. Parhizkar // *Fluid Phase Equilibria*. – 2007. – Vol. 260. – № 2. – P. 335–342.
425. Sadeghi, R. Volumetric, isentropic compressibility and electrical conductivity of solutions of tri-sodium phosphate in 1-propanol+water mixed-solvent media over the temperature range of 283.15–303.15K / R. Sadeghi, H. Parhizkar // *Fluid Phase Equilibria*. – 2008. – Vol. 265. – № 1-2. – P. 173–183.
426. International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology. Vol. 3 / eds. C. J. West, N. E. Dorsey, F. R. Bichowsky, A. Klemenc. – Norwich, New York, USA : Knovel, 2003. – 444 p.

427. Abraham, M. H. The thermodynamics of solvation of ions. Part 1.—The heat capacity of hydration at 298.15 K / M. H. Abraham, Y. Marcus // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1986. – Vol. 82. – № 10. – P. 3255–3274.
428. Shock, E. L. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C / E. L. Shock, H. C. Helgeson // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1988. – Vol. 52. – № 8. – P. 2009–2036.
429. Pitzer, K. S. The Heats of Ionization of Water, Ammonium Hydroxide, Carbonic, Phosphoric, and Sulfuric Acids. The Variation of Ionization Constants with Temperature and the Entropy Change with Ionization / K. S. Pitzer // *Journal of the American Chemical Society*. – 1937. – Vol. 59. – № 11. – P. 2365–2371.
430. Irani, R. R. Metal complexing by phosphorus compounds—IX / R. R. Irani, T. A. Taulli // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1966. – Vol. 28. – № 4. – P. 1011–1020.
431. Corti, H. R. Heat capacity and glass transition in P_2O_5 – H_2O solutions: support for Mishima's conjecture on solvent water at low temperature / H. R. Corti, F. J. Norez-Pondal, C. A. Angell // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – Vol. 13. – № 44. – P. 19741.
432. Thermodynamic Dissociation Constant of the Bisulfate Ion from Raman and Ion Interaction Modeling Studies of Aqueous Sulfuric Acid at Low Temperatures / D. A. Knopf, B. P. Luo, U. K. Krieger, T. Koop // *J. Phys. Chem. A*. – 2003. – Vol. 107. – № 21. – P. 4322–4332.
433. Clegg, S. L. Comment on the “Thermodynamic Dissociation Constant of the Bisulfate Ion from Raman and Ion Interaction Modeling Studies of Aqueous Sulfuric Acid at Low Temperatures” / S. L. Clegg, P. Brimblecombe // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2005. – Vol. 109. – № 11. – P. 2703–2706.
434. Reply to “Comment on the ‘Thermodynamic Dissociation Constant of the Bisulfate Ion from Raman and Ion Interaction Modeling Studies of Aqueous Sulfuric Acid at Low Temperatures’” / D. A. Knopf, B. P. Luo, U. K. Krieger, T. Koop // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2005. – Vol. 109. – № 11. – P. 2707–2709.
435. Davies, C. W. E.m.f. studies of electrolytic dissociation. Part I.—Sulphuric acid in water / C. W. Davies, H. W. Jones, C. B. Monk // *Trans. Faraday Soc.* – 1952. – Vol. 48. – P. 921–928.

436. Lietzke, M. H. The Bisulfate Acid Constant From 25 To 225° As Computed From Solubility Data / M. H. Lietzke, R. W. Stoughton, T. F. Young // The Journal of Physical Chemistry. – 1961. – Vol. 65. – № 12. – P. 2247–2249.
437. Novikov, A. A. Thermodynamic Modeling of the $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$ System / A. A. Novikov, N. Kovalenko, I. A. Uspenskaya // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2025. – Vol. 70. – № 9. – P. 3638–3655.
438. Friese, E. Temperature Dependent Thermodynamic Model of the System $\text{H}^+-\text{NH}_4^+-\text{Na}^+-\text{SO}_4^{2-}-\text{NO}_3^--\text{Cl}^--\text{H}_2\text{O}$ / E. Friese, A. Ebel // The Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – Vol. 114. – № 43. – P. 11595–11631.
439. Raoult, F. M. Über die Gefrierpunkte verdünnter wässriger Lösungen / F. M. Raoult // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1888. – Vol. 2U. – № 7. – P. 488–490.
440. Imadsu, A. The solubility of Sodium Dihydrogen Phosphate and the transition point of the hydrates / A. Imadsu // Mem. Coll. Sci. Eng., Kyoto Imp. Univ. – 1912. – Vol. 3. – P. 257–263.
441. Morey, G. W. The System $\text{H}_2\text{O}-\text{NaPO}_3$ / G. W. Morey // Journal of the American Chemical Society. – 1953. – Vol. 75. – № 23. – P. 5794–5797.
442. Rektorik, Z. Kryoskopické hodnoty roztoků kyseliny borité a kyselého fosforečnanu sodného / Z. Rektorik, L. Rybacek, R. Zajicek // Ceskosl. farmac. – 1958. – Vol. 7. – P. 318–320.
443. Робинсон, Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс.; ред. А. Н. Фрумкин, А. Д. Филонова, М. П. Грибова. – Москва : Изд-во иностранной литературы, 1963. – 646 с.
444. Jones, H. C. Dissociation as measured by freezing point lowering and by conductivity-bearing on the hydrate theory / H. C. Jones, J. N. Pearce // Am. Chem. J. – 1907. – Vol. 38. – P. 683–743.
445. Растворимости и свойства растворов систем $\text{KNO}_2-\text{K}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaNO}_2-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при 25 °С / П. И. Проценко, Т. И. Ивлева, В. В. Рублева [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1975. – Т. 48. – С. 1055–1059.
446. Etude a 25 °C des équilibres solide-liquide des Systèmes ternaires: $\text{MgCl}_2-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{PO}_4-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{PO}_4-\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ / M. Mazghouni, R. Rokbani, M. Trabelsi [et al.] // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1981. – Vols. 7-8. – № Pt. 1. – P. 247–252.

447. Gross, J. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules / J. Gross, G. Sadowski // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2001. – Vol. 40. – № 4. – P. 1244–1260.
448. Mulder, G. J. Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water / G. J. Mulder // *Scheikundige verhandelingen en onderzoeken*. – Rotterdam, Nederland, 1864. – Vol. 3. – 194 p.
449. Корф, Д. М. Растворимость в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 25° / Д. М. Корф, А. М. Балясная // *Журнал прикладной химии*. – 1941. – Т. 14. – № 4–5. – С. 476–477.
450. Solid–Liquid Phase Diagram of the Ternary System $\text{NaF--Na}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ at 308.15, 323.15, and 348.15 K / H. Li, L. Guo, L. Luo, Z. Zhou // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2023. – Vol. 68. – № 3. – P. 757–768.
451. Michel, A. Mémoire sur les dissolutions salines / A. Michel, L. Krafft // *Ann. chim. phys.* – 1854. – Vol. 3. – № 41. – P. 471–483.
452. Обухов, А. П. Равновесие в системе $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{+NaCl--H}_2\text{O}$ / А. П. Обухов, М. Н. Михайлова // *Журнал прикладной химии*. – 1935. – Т. 8. – С. 1149–1151.
453. Рослякова, О. Н. Система $\text{NaF -- Na}_3\text{PO}_4 \text{ -- H}_2\text{O}$ при 25° С / О. Н. Рослякова, М. Р. Петров, М. И. Жихарев // *Журнал неорганической химии*. – 1979. – Т. 24. – С. 206–208.
454. Украинцева, Э. А. Взаимодействие фосфатов натрия с концентрированной перекисью водорода / Э. А. Украинцева // *Изв. Сиб. отд. Акад. наук СССР, отд. хим. наук*. – 1961. – Т. 3. – С. 14–25.
455. Tammann, G. Ueber die Dampftensionen von Salzlösungen / G. Tammann // *Annalen der Physik*. – 1885. – Vol. 260. – № 4. – P. 523–569.
456. Халлиева, Ш. Д. Четверная водно-солевая система $(\text{Na}^+, \text{K}^+), (\text{Cl}^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-), \text{H}_2\text{O}$ при 40°С / Ш. Д. Халлиева // *Изв. Акад. Наук Туркм. ССР, Сер. Физ.-Тех., Хим. Геол. Наук*. – 1977. – № 3. – С. 125–128.
457. Sharma, S. D. Phase Change Materials for Low Temperature Solar Thermal Applications / S. D. Sharma, H. Kitano, K. Sagara // *Research Reports of the Faculty of Engineering, Mie University*. – 2004. – Т. 29. – С. 31–64.
458. Термографический фазовый анализа дикалийфосфата и его смесей с монокальцийфосфатом / М. С. Саибова, Н. А. Парпиев, Н. Таубаева, М. Н. Набиев // *Узбекский Химический Журнал*. – 1967. – № 2. – С. 12–16.

- 459. Munson, R. A. Densities and apparent molal volumes of molten phosphoric acid solutions / R. A. Munson, M. E. Lazarus // The Journal of Physical Chemistry. – 1967. – Vol. 71. – № 10. – P. 3242–3244.
- 460. Marcus, Y. Standard Partial Molar Volumes of Electrolytes and Ions in Nonaqueous Solvents / Y. Marcus, G. Hefter // Chemical Reviews. – 2004. – Vol. 104. – № 7. – P. 3405–3452.
- 461. Boyette, S. M. Apparent molar heat capacities of dilute methanol solutions from 298 to temperatures approaching the critical temperature / S. M. Boyette. – Coral Gables, Florida, USA : University of Miami, 1987. – 200 p.

9 Приложения

Приложение А. Модель Питцера–Симонсона–Клегга

$$G_m^{ex} = G_m^{DH} + G_m^S + G_m^{HOE} \quad (A.1)$$

$$\frac{G_m^{DH}}{RT} = -\frac{4A_x}{\rho} I_x \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca} g(\alpha_{ca} I_x^{1/2}) + \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca}^1 g(\alpha_{ca}^1 I_x^{1/2}) \quad (A.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{G_m^S}{RT} = & 2 \sum_a E_a \sum_c \sum_{c < c'} x_c x_{c'} W_{cc'a} + 2 \sum_c E_c \sum_a \sum_{a < a'} x_a x_{a'} W_{aa'c} \\ & + 2 \sum_a E_a \sum_c \sum_{c < c'} x_c x_{c'} \left(\frac{x_c}{\nu_{c(a)}} - \frac{x_{c'}}{\nu_{c'(a)}} \right) U_{cc'a} \\ & + 2 \sum_c E_c \sum_a \sum_{a < a'} x_a x_{a'} \left(\frac{x_a}{\nu_{a(c)}} - \frac{x_{a'}}{\nu_{a'(c)}} \right) U_{aa'c} \\ & + \frac{1}{F} \sum_n x_n \sum_c \sum_a E_c E_a \frac{z_c + z_a}{z_c z_a} W_{nca} + \sum_n x_n \sum_c \sum_a x_c x_a \frac{(z_c + z_a)^2}{z_c z_a} U_{nca} \\ & + 4 \sum_n x_n^2 \sum_c \sum_a x_c x_a V_{nca} + 4 \sum_n x_n \sum_a E_a \sum_c \sum_{c < c'} x_c x_{c'} Q_{ncc'a} \\ & + 4 \sum_n x_n \sum_c E_c \sum_a \sum_{a < a'} x_a x_{a'} Q_{naa'c} \\ & + \frac{1}{F} \sum_n \sum_{n < n'} x_n x_{n'} \sum_c \sum_a E_c E_a \frac{z_c + z_a}{z_c z_a} Y_{nn'ca} \\ & + \sum_a E_a \sum_c \sum_{c' < c''} \sum_{c''} x_c x_{c'} x_{c''} X_{cc'c''a} \\ & + \sum_c E_c \sum_a \sum_{a' < a''} \sum_{a''} x_a x_{a'} x_{a''} X_{aa'a''c} \\ & + F \sum_c \sum_{c < c'} \sum_a \sum_{a < a'} x_c x_{c'} x_a x_{a'} Z_{cc'aa'} \\ & + \sum_n \sum_{n < n'} x_n x_{n'} (w_{nn'} + u_{nn'}(x_n - x_{n'})) + \sum_n \sum_{n' < n''} \sum_{n''} x_n x_{n'} x_{n''} C_{nn'n''} \end{aligned} \quad (A.3)$$

$$\frac{G_m^{HOE}}{RT} = 2 \sum_c \sum_{c < c'} x_c x_{c'} \vartheta_{cc'} + 2 \sum_a \sum_{a < a'} x_a x_{a'} \vartheta_{aa'} \quad (A.4)$$

$$\vartheta_{ij} = \frac{z_i z_j}{4I_x} \left(J(x_{ij}) - \frac{1}{2} J(x_{ii}) - \frac{1}{2} J(x_{jj}) \right) \quad (A.5)$$

$$x_{ij} = 6z_i z_j A_x I_x^{1/2} \quad (A.6)$$

$$J(\xi) = \frac{\xi}{4 + 4.581 \cdot \xi^{-0.7237} \exp(-0.012 \cdot \xi^{0.528})} \quad (A.7)$$

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i x_i z_i^2 \quad (\text{A.8})$$

$$g(\xi) = \frac{2(1 - (1 + \xi)e^{-\xi})}{\xi^2} \quad (\text{A.9})$$

$$E_c = \frac{x_c z_c}{\sum_c x_c z_c}, \quad E_a = \frac{x_a z_a}{\sum_a x_a z_a} \quad (\text{A.10})$$

$$F = \left[\frac{1}{2} \left(\sum_c x_c z_c + \sum_a x_a z_a \right) \right]^{-1} \quad (\text{A.11})$$

$$\nu_{c(a)} = \frac{z_a}{z_c + z_a}, \quad \nu_{a(c)} = \frac{z_c}{z_c + z_a} \quad (\text{A.12})$$

где c, a, n – индексы катионов, анионов и нейтральных молекул, соответственно; A_x – параметр Дебая–Хюккеля для шкалы мольных долей; $\rho, B_{ca}, \alpha_{ca}, B_{ca}^1, \alpha_{ca}^1, W_{cc'a}, W_{aa'c}, U_{cc'a}, U_{aa'c}, W_{nca}, U_{nca}, V_{nca}, Q_{ncc'a}, Q_{naa'c}, Y_{nn'ca}, X_{cc'e'a}, X_{aa'a''c}, Z_{cc'aa'}, w_{nn'}, u_{nn'}, C_{nn'n''}$ – параметры модели (обычно $\rho = 13$).

Приложение Б. Модифицированное уравнение состояния НКФ

$$V^\infty = a_1 + \frac{a_2}{p + \Psi} + \left(a_3 + \frac{a_4}{p + \Psi} \right) \frac{1}{T - \Theta} - \omega_n Q_n \quad (\text{Б.1})$$

$$C_p^\infty = c_1 + \frac{c_2}{(T - \Theta)^2} - \frac{2T}{(T - \Theta)^3} \left(a_3(p - p_r) + a_4 \ln \frac{p + \Psi}{p_r + \Psi} \right) + \omega_n T X_n \quad (\text{Б.2})$$

$$S^\infty = S_{p_r, T_r}^\infty + c_1 \ln \frac{T}{T_r} - \frac{c_2}{\Theta} \left[\frac{1}{T - \Theta} - \frac{1}{T_r - \Theta} + \frac{1}{\Theta} \ln \frac{T_r(T - \Theta)}{T(T_r - \Theta)} \right] + \frac{1}{(T - \Theta)^2} \left(a_3(p - p_r) + a_4 \ln \frac{p + \Psi}{p_r + \Psi} \right) + \omega_n (Y - Y_{p_r, T_r}) \quad (\text{Б.3})$$

$$\Delta_f H^\infty = \Delta_f H_{p_r, T_r}^\infty + c_1(T - T_r) - c_2 \left(\frac{1}{T - \Theta} - \frac{1}{T_r - \Theta} \right) + a_1(p - p_r) + a_2 \ln \frac{p + \Psi}{p_r + \Psi} + \frac{2T - \Theta}{(T - \Theta)^2} \left(a_3(p - p_r) + a_4 \ln \frac{p + \Psi}{p_r + \Psi} \right) + \omega_n (TY - T_r Y_{p_r, T_r} + f_n - f_{n_{p_r, T_r}}) \quad (\text{Б.4})$$

$$\Delta_f G^\infty = \Delta_f G_{p_r, T_r}^\infty - S_{p_r, T_r}^\infty - c_1 \left(T \ln \frac{T}{T_r} + T_r - T \right) - c_2 \left(\left(\frac{1}{T - \Theta} - \frac{1}{T_r - \Theta} \right) \frac{\Theta - T}{\Theta} - \frac{T}{\Theta^2} \ln \frac{T_r(T - \Theta)}{T(T_r - \Theta)} \right) + a_1(p - p_r) + a_2 \ln \frac{p + \Psi}{p_r + \Psi} + \frac{1}{T - \Theta} \left(a_3(p - p_r) + a_4 \ln \frac{p + \Psi}{p_r + \Psi} \right) + \omega_n (f_n - f_{n_{p_r, T_r}} - Y_{p_r, T_r}(T - T_r)) \quad (\text{Б.5})$$

$$f_n = \frac{1 - \varepsilon}{(n + 1)\varepsilon - n} \quad (\text{Б.6})$$

$$Q_n = - \left(\frac{\partial f_n}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{((n + 1)\varepsilon - n)^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_T \quad (\text{Б.7})$$

$$Y_n = - \left(\frac{\partial f_n}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{((n + 1)\varepsilon - n)^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p \quad (\text{Б.8})$$

$$X_n = \left(\frac{\partial Y_n}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial^2 f_n}{\partial T^2} \right)_p = - \frac{2(n + 1)}{((n + 1)\varepsilon - n)^3} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p^2 + \frac{1}{((n + 1)\varepsilon - n)^2} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2} \right)_p \quad (\text{Б.9})$$

где $\Theta = 228$ К, $\Psi = 260$ МПа, $T_r = 298.15$ К, $p_r = 0.1$ МПа, a_i, c_i, ω_n – параметры модели.

Приложение В. Уравнение состояния PC-SAFT

Уравнение состояния PC-SAFT является калорическим уравнением состояния, выражающим энергию Гельмгольца фазы через естественные переменные. Существуют различные модификации и вариации данного уравнения состояния. В настоящей работе использовалась модификация из работы [404]. Следует иметь ввиду, что [404] допущены незначительные опечатки в формулах для дисперсионного вклада (F^{disp}) [447].

$$p = \frac{nRT}{V} - \left(\frac{\partial F^{res}}{\partial V} \right)_{T,n} \quad (B.1)$$

$$F^{res} = F - F^{id} \quad (B.2)$$

$$F^{res} = F^{hs} + F^{chain} + F^{disp} + F^{assoc} \quad (B.3)$$

$$\frac{F^{hs}}{nRT} = m \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad (B.4)$$

$$\frac{F^{chain}}{nRT} = (1 - m) \ln g_{seg} \quad (B.5)$$

$$\frac{F^{disp}}{nRT} = -2\pi\rho_m m^2 \sigma^3 \frac{\epsilon}{kT} I_1(m, \eta) - \pi\rho_m m^3 \sigma^3 \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^2 C_1(m, \eta) I_2(m, \eta) \quad (B.6)$$

$$\frac{F^{assoc}}{nRT} = 4 \left(\ln X - \frac{X}{2} + \frac{1}{2} \right) \quad (B.7)$$

$$X = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8\rho_m \Delta}}{4\rho_m \Delta} \quad (B.8)$$

$$\Delta = \sigma_0^3 g_{seg} \kappa_{AB} \left(\exp\left(\frac{\epsilon_{AB}}{kT}\right) - 1 \right) \quad (B.9)$$

$$g_{seg} = \frac{1 - \eta/2}{(1 - \eta)^3} \quad (B.10)$$

$$\eta = \frac{\pi}{6} m \rho_m \sigma^3 \quad (B.11)$$

$$I_1(m, \eta) = \sum_{k=0}^6 a_k(m) \eta^k, \quad I_2(m, \eta) = \sum_{k=0}^6 b_k(m) \eta^k \quad (B.12)$$

$$a_k(m) = a_{0k} + \frac{m-1}{m} a_{1k} + \frac{(m-1)(m-2)}{m^2} a_{2k} \quad (B.13)$$

$$b_k(m) = b_{0k} + \frac{m-1}{m} b_{1k} + \frac{(m-1)(m-2)}{m^2} b_{2k} \quad (B.14)$$

$$C_1(m, \eta) = \left[1 + m \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4} + (1 - m) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1 - \eta)(2 - \eta)]^2} \right]^{-1} \quad (B.15)$$

$$\eta = \frac{\pi}{6} m \rho_m \sigma^3 \quad (B.16)$$

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - 0.12 \exp\left(-\frac{3\epsilon}{kT}\right) \right) \quad (B.17)$$

где ρ_m – концентрация частиц ($1/\text{см}^3$).

Значения параметров модели представлены в Таблице В.1 и Таблице В.2.

Таблица В.1. Параметры уравнения состояния PC-SAFT для H_2O [404].

$\sigma_0, \text{\AA}$	$\epsilon/k, \text{K}$	$\epsilon_{AB}/k, \text{K}$	$\kappa_{AB}, \text{\AA}^{-3}$	m
2.229	141.66	1804.17	0.2039	2.1945

Таблица В.2. Параметры дисперсионного вклада (F^{disp}) [447].

k	a_{0k}	a_{1k}	a_{2k}	b_{0k}	b_{1k}	b_{2k}
0	0.910563145	-0.308401692	-0.090614835	0.724094694	-0.575549808	0.097688312
1	0.636128145	0.186053116	0.452784281	2.238279186	0.699509552	-0.255757498
2	2.686134789	-2.503004726	0.596270073	-4.002584949	3.892567339	-9.155856153
3	-26.54736249	21.41979363	-1.724182913	-21.00357682	-17.21547165	20.64207597
4	97.75920878	-65.25588533	-4.130211253	26.85564136	192.6722645	-38.80443005
5	-159.5915409	83.31868048	13.77663187	206.5513384	-161.8264617	93.62677408
6	91.29777408	-33.74692293	-8.672847037	-355.6023561	-165.2076935	-29.66690559

Приложение Г. Модель диэлектрической проницаемости воды

В качестве основной модели для предсказаний диэлектрической проницаемости воды при низких температурах использовалась модель Путинцева–Путинцева, основанная на обобщённой теории диэлектрической проницаемости Онзагера–Кирквуда–Фрёлиха. В рамках модели диэлектрическая проницаемость H_2O рассчитывается по уравнению (Г.1).

$$\varepsilon = 1 + \frac{N_A}{V_m \varepsilon_0} \frac{P^2}{kT} L \quad (\text{Г.1})$$

$$L = \frac{2U_{int}}{2U_{int} + RT} \quad (\text{Г.2})$$

$$U_{int} = U_{int,273.15 \text{ К}} - 50.2(T - 273.15) \quad (\text{Г.3})$$

$$U_{int,273.15 \text{ К}} = N_A u_{int,273.15 \text{ К}} \quad (\text{Г.4})$$

где P – эффективный дипольный момент молекулы в диэлектрике.

Значение эффективного поля вычисления путём решения уравнения (Г.5) относительно P .

$$P = \mu_d + \left(\alpha F + \frac{1}{2} \beta F^2 + \frac{1}{6} \gamma F^3 \right) L \quad (\text{Г.5})$$

$$F = \frac{2U_{int}}{PN_A L} \quad (\text{Г.6})$$

Значения параметров модели представлены в Таблице Г.1.

Таблица Г.1. Параметры модели Путинцева–Путинцева [405].

$u_{int,273.15 \text{ К}}, \text{ Дж}$	$\mu_d, \text{ Кл}\cdot\text{м}$	α	β	γ
$0.7105 \cdot 10^{-19}$	$6.1875 \text{e-}30$	$166.308 \cdot 10^{-42}$	$-321.049 \cdot 10^{-52}$	$747.085 \cdot 10^{-62}$

Приложение Д. Калорические свойства двухкомпонентных растворов

Общие уравнения:

$$\Delta_{dil}H(m_{ini} \rightarrow m_{fin}) = H_{m,2}(m_{fin}) - H_{m,2}(m_{ini}) \quad (Д.1)$$

$$c_p = n_1 C_{p,m,1}^o + n_2 {}^\phi C_{p,2} \quad (Д.2)$$

$$L^{ex} = -T^2 \left(\frac{\partial(G_m^{ex}/T)}{\partial T} \right)_{p,n_i} \frac{\sum_i n_i}{n_2} \quad (Д.3)$$

$$\Delta H_{b,k}^\infty = \Delta H_w^o - \Delta H_{a,k}^\infty \quad (Д.4)$$

$$\Delta C_{p,b,k}^\infty = \Delta C_{p,w}^o - \Delta C_{p,a,k}^\infty \quad (Д.5)$$

Система $H_2O - M_3PO_4$:

$$H_{m,2} = 3\Delta_f H_{M^+}^\infty + \Delta_f H_{PO_4^{3-}}^\infty + \alpha \Delta H_{b,3}^\infty + L^{ex} \quad (Д.6)$$

$${}^\phi L_2 = \alpha \Delta H_{b,3}^\infty + L^{ex} \quad (Д.7)$$

$$\Delta H_{b,3}^\infty = \Delta H_w^o - \Delta H_{a,3}^\infty \quad (Д.8)$$

$${}^\phi C_{p,2} = {}^\phi C_{p,2}^f + {}^\phi C_{p,2}^r \quad (Д.9)$$

$${}^\phi C_{p,2}^f = 3C_{p,M^+}^\infty + C_{p,PO_4^{3-}}^\infty + \alpha \Delta C_{p,b,3}^\infty + \left(\frac{\partial L^{ex}}{\partial T} \right)_{p,n_i} \quad (Д.10)$$

$${}^\phi C_{p,2}^r = \left[\Delta H_{b,3}^\infty + \left(\frac{\partial L^{ex}}{\partial \alpha} \right)_{p,T} \right] \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p \quad (Д.11)$$

где α – степень гидролиза аниона PO_4^{3-} .

Система $H_2O - M_2HPO_4$:

$$H_{m,2} = 2\Delta_f H_{M^+}^\infty + \Delta_f H_{HPO_4^{2-}}^\infty + (\alpha_1 - 1)\Delta H_{b,2}^\infty - \alpha_2 \Delta H_{b,3}^\infty + L^{ex} \quad (Д.12)$$

$${}^\phi L_2 = (\alpha_1 - 1)\Delta H_{b,2}^\infty - \alpha_2 \Delta H_{b,3}^\infty + L^{ex} \quad (Д.13)$$

$${}^\phi C_{p,2} = {}^\phi C_{p,2}^f + {}^\phi C_{p,2}^r \quad (Д.14)$$

$${}^\phi C_{p,2}^f = 2C_{p,M^+}^\infty + C_{p,HPO_4^{2-}}^\infty + \alpha_1 \Delta C_{p,b,2}^\infty - \alpha_2 \Delta C_{p,b,3}^\infty + \left(\frac{\partial L^{ex}}{\partial T} \right)_{p,n_i} \quad (Д.15)$$

$${}^\phi C_{p,2}^r = {}^\phi C_{p,2}^{r(1)} + {}^\phi C_{p,2}^{r(2)} \quad (Д.16)$$

$${}^\phi C_{p,2}^{r(1)} = \left[\Delta H_{b,2}^\infty + \left(\frac{\partial L^{ex}}{\partial \alpha_1} \right)_{p,T} \right] \left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial T} \right)_p \quad (Д.17)$$

$${}^\phi C_{p,2}^{r(2)} = \left[-\Delta H_{b,3}^\infty + \left(\frac{\partial L^{ex}}{\partial \alpha_2} \right)_{p,T} \right] \left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial T} \right)_p \quad (Д.18)$$

где α_1 и α_2 – степени гидролиза и реакции с основанием аниона HPO_4^{2-} .

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{MH}_2\text{PO}_4$:

$$H_{m,2} = \Delta_f H_{\text{M}^+}^\infty + \Delta_f H_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^\infty + (\alpha_1 - 1)\Delta H_{a,2}^\infty - \alpha_2\Delta H_{a,1}^\infty + L^{ex} \quad (\text{Д.19})$$

$$\phi L_2 = (\alpha_1 - 1)\Delta H_{a,1}^\infty - \alpha_2\Delta H_{a,2}^\infty + L^{ex} \quad (\text{Д.20})$$

$$\phi C_{p,2} = \phi C_{p,2}^f + \phi C_{p,2}^r \quad (\text{Д.21})$$

$$\phi C_{p,2}^f = C_{p,\text{M}^+}^\infty + C_{p,\text{H}_2\text{PO}_4^-}^\infty + \alpha_1\Delta C_{p,a,2}^\infty - \alpha_2\Delta C_{p,a,1}^\infty + \left(\frac{\partial L^{ex}}{\partial T}\right)_{p,n_i} \quad (\text{Д.22})$$

$$\phi C_{p,2}^r = \phi C_{p,2}^{r(1)} + \phi C_{p,2}^{r(2)} \quad (\text{Д.23})$$

$$\phi C_{p,2}^{r(1)} = \left[\Delta H_{a,2}^\infty + \left(\frac{\partial L^{ex}}{\partial \alpha_1}\right)_{p,T} \right] \left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial T}\right)_p \quad (\text{Д.24})$$

$$\phi C_{p,2}^{r(2)} = \left[-\Delta H_{b,1}^\infty + \left(\frac{\partial L^{ex}}{\partial \alpha_2}\right)_{p,T} \right] \left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial T}\right)_p \quad (\text{Д.25})$$

где α_1 и α_2 – степени диссоциации и гидролиза аниона H_2PO_4^- .

Приложение Е. Энергия Гиббса ионного раствора внедрения

Рассмотрим задачу растворения симметричного электролита в ионном растворе внедрения, в котором имеются эквивалентные вакансии, способные координировать как катионы, так и анионы.

Пусть образующийся твёрдый раствор содержит N_v вакансий, в котором распределены N_+ катионов и N_- анионов. Число способов распределить N_+ катионов и N_- анионов по N_v вакансиям определяется комбинаторным соотношением (Е.1).

$$W = \frac{N_v!}{N_+! N_-! (N_v - N_+ - N_-)!} \quad (\text{Е.1})$$

Для удобства перейдём к выражению числа частиц через количества компонентов твёрдого раствора. Пусть на одну формульную единицу растворителя приходится β вакансий. Тогда число вакансий связано с числом формульных единиц растворителя по уравнению (Е.2).

$$N_v = \beta N_1 \quad (\text{Е.2})$$

Считая, что раствор является электронейтральным, а электролит – симметричным, можно связать число формульных единицы электролита с числами катионов и анионов по уравнению (Е.3).

$$N_2 = N_+ = N_- \quad (\text{Е.3})$$

Энтропия смешения ионного раствора внедрения может быть выражено через уравнение Больцмана.

$$\Delta_{mix} S = k \ln W \quad (\text{Е.4})$$

Для практических расчётов $\ln W$ используем формулу Стирлинга.

$$\ln M! \simeq M \ln M - M \quad (\text{Е.5})$$

$$\ln W = \beta N_1 \ln \beta N_1 - 2N_2 \ln 2N_2 - (\beta N_1 - 2N_2) \ln(\beta N_1 - 2N_2) \quad (\text{Е.6})$$

Для практический расчётов целесообразно перейти к степени заполнения как способу выражения концентрации.

$$\theta = \frac{N_+ + N_-}{N_v} = \frac{2N_2}{\beta N_1} \quad (\text{Е.7})$$

$$2N_2 = \beta N_1 \theta \quad (\text{Е.8})$$

В таком случае выражение для $\ln W$ преобразуется в уравнение (Е.9).

$$\begin{aligned} \ln W &= -\beta N_1 \ln(1 - \theta) - 2N_2 \ln \theta + 2N_2 \ln(1 - \theta), \\ \ln W &= -N_1 \ln(1 - \theta)^\beta + N_2 \ln \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right)^2 \end{aligned} \quad (\text{Е.9})$$

Энтропия смешения, таким образом, выражается уравнениями (E.10)–(E.11).

$$\Delta_{mix}S = -kN_1 \ln(1 - \theta)^\beta - kN_2 \ln\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right)^2 \quad (E.10)$$

$$\Delta_{mix}S_m = -R \left[x_1 \ln(1 - \theta)^\beta + x_2 \ln\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right)^2 \right] \quad (E.11)$$

Мольную долю (x_i) также возможно заменить на степень заполнения.

$$\Delta_{mix}S_m = -R \left[\frac{2}{2 + \beta\theta} \ln(1 - \theta)^\beta + \frac{\beta\theta}{2 + \beta\theta} \ln\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right)^2 \right] \quad (E.12)$$

или $\Delta_{mix}S_m = -R \left[\frac{2\beta}{2 + \beta\theta} \ln(1 - \theta) + \frac{2\beta\theta}{2 + \beta\theta} \ln\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) \right]$

Можно показать, что данное уравнение стремится к нулю в пределах чистого растворителя ($\theta \rightarrow 0$) и полного заполнения ($\theta \rightarrow 1$). Необходимые для этого пределы рассмотрены ниже.

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{2\beta}{2 + \beta\theta} \ln(1 - \theta) = \lim_{\theta \rightarrow 0} \beta \ln(1) = 0 \quad (E.13)$$

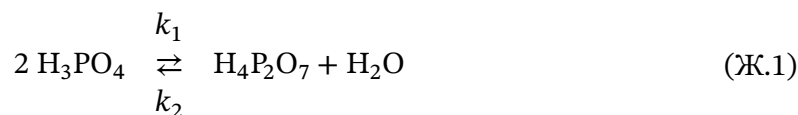
$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{2\beta\theta}{2 + \beta\theta} \ln\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) = \lim_{\theta \rightarrow 0} \beta\theta \ln \theta = 0 \quad (E.14)$$

$$\begin{aligned} \lim_{\theta \rightarrow 1} \left[\frac{2\beta}{2 + \beta\theta} \ln(1 - \theta) + \frac{2\beta\theta}{2 + \beta\theta} \ln\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) \right] &= \lim_{\theta \rightarrow 1} \left[\frac{2\beta}{2 + \beta} \ln(1 - \theta) + \frac{2\beta}{2 + \beta} \ln\left(\frac{1}{1 - \theta}\right) \right] \\ &= \lim_{\theta \rightarrow 1} \left[\frac{2\beta}{2 + \beta} \ln(1 - \theta) - \frac{2\beta}{2 + \beta} \ln(1 - \theta) \right] = \lim_{\theta \rightarrow 1} [0] = 0 \end{aligned} \quad (E.15)$$

Таким образом, выражение для $\Delta_{mix}S_m$ удовлетворяет предельным требованиям для раствора.

Приложение Ж. Кинетическая схема конденсации H_3PO_4 Мансона

Мансон [98] исследовал простую схему (Ж.1) равновесия ортофосфат–пирофосфат, основанную на шкале мольных долей при выражении кинетических уравнений (Ж.2)–(Ж.3).



$$r_1 = k_1 x_{\text{H}_3\text{PO}_4}^2 \quad (\text{Ж.2})$$

$$r_2 = k_2 x_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7} \quad (\text{Ж.3})$$

В контексте концентрированных растворов H_3PO_4 , представляет интерес характерное время установления равновесия в растворе, не содержащем в начальный момент пирофосфорной кислоты ($x_{\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7,0} = 0$). Пусть α – степень превращения, x_0 – начальная концентрация H_3PO_4 ($x_{\text{H}_3\text{PO}_4,0} = x_0$, $x_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - x_0$). Тогда решение кинетического уравнения представимо в виде уравнений (Ж.4)–(Ж.6).

$$t = \int_0^{\alpha(t)} \frac{d\alpha}{2k_1 x_0 (1 - \alpha)^2 - \alpha k_2 \left(1 - x_0 + \frac{\alpha x_0}{2}\right)} \quad (\text{Ж.4})$$

$$t = \frac{1}{\sqrt{B^2 - 4AC}} \ln \left| \frac{2A\alpha + B - \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A\alpha + B + \sqrt{B^2 - 4AC}} \cdot \frac{B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{B - \sqrt{B^2 - 4AC}} \right| \quad (\text{Ж.5})$$

$$A = \frac{x_0}{2} (4k_1 - k_2), \quad B = -(4k_1 x_0 + k_2 (1 - x_0)), \quad C = 2k_1 x_0 \quad (\text{Ж.6})$$

где t – время реакции.

Равновесный выход выражается по уравнению (Ж.7).

$$\alpha^{\text{eq}} = \frac{-B - \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (\text{Ж.7})$$

На основе кондуктометрических измерений Мансон [98] определил константы скорости в диапазоне температур 313–374 К. В настоящей работе для них получены параметры уравнения Аррениуса (см. Таблицу Ж.1).

Таблица Ж.1. Параметры Аррениуса для констант скорости конденсации ортофосфорной кислоты (k_1) и гидролиза пирофосфорной кислоты (k_2).

$k_{01}, \text{мин}^{-1}$	$E_{a,1}, \text{кДж/моль}$	$k_{02}, \text{мин}^{-1}$	$E_{a,2}, \text{кДж/моль}$
$1.083 \cdot 10^{10}$	69.57	$1.844 \cdot 10^9$	83.29

Расчётные значения констант скорости по уравнению Аррениуса сходятся с экспериментальными в пределах погрешности (см. Таблицу Ж.2). Мансон [98] отмечает, что энергия активации реакции гидролиза снижается в водных растворах, причём, она зависит от pH. Реакция гидролиза протекает быстрее в кислой среде, что указывает на возможность специфического кислотного катализа.

Таблица Ж.2. Сопоставление экспериментальных [98] и расчётных значений скорости конденсации ортофосфорной кислоты (k_1) и гидролиза пиродифосфорной кислоты (k_2).

T, К	$k_1, \text{мин}^{-1}$		$k_2, \text{мин}^{-1}$	
	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.
313.15	$(2.31 \pm 0.04) \cdot 10^{-5}$	$2.36 \cdot 10^{-5}$	$(2.64 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$	$2.69 \cdot 10^{-2}$
318.15	$(3.87 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	$3.91 \cdot 10^{-5}$	$(4.05 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	$4.10 \cdot 10^{-2}$
353.15	$(9.85 \pm 1.2) \cdot 10^{-4}$	$8.85 \cdot 10^{-4}$	0.615 ± 0.07	0.555
373.65	$(3.9 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$	$4.20 \cdot 10^{-3}$	1.9 ± 0.4	2.04

Экспериментальных работ по кинетике реакции конденсации в концентрированных растворах найти не удалось.

Другим ограничением схемы Мансона (Ж.1) является то, что она разработана в приближении идеального раствора $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, и может не точно воспроизводить распределение фосфора между ортофосфорной и пиродифосфорной кислотами в водных растворах (см. Рис. Ж.1).

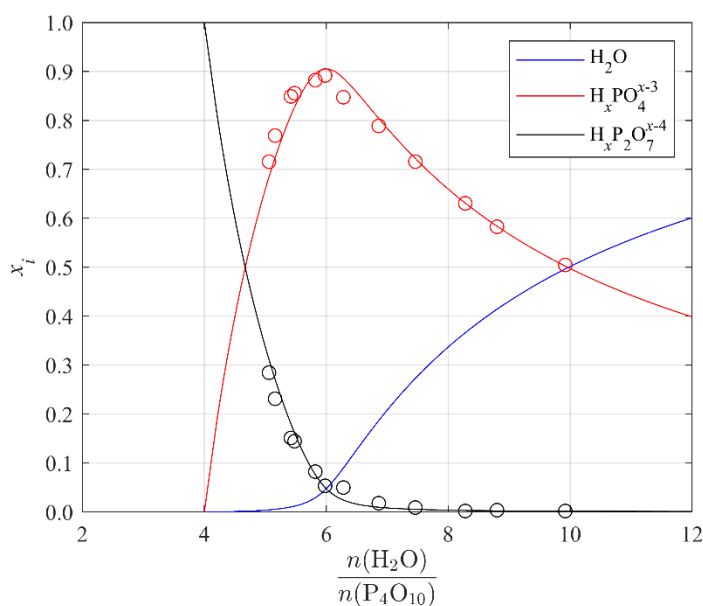


Рисунок Ж.1. Соотношение ортофосфорных и пиродифосфорных форм в растворах $\text{H}_2\text{O} - \text{P}_4\text{O}_{10}$ при 400 К. Символы – экспериментальные данные (^{31}P -ЯМР) [93]. Линии – расчёт из константы равновесия ($K_x = \frac{k_1}{k_2}$), полученной из данных Мансона [98].

Приложение 3. Термокинетическая модель конденсации H_3PO_4

Термокинетическая кривая. Для того, чтобы проверить, действительно ли наблюдавшийся Лаффом [99] сигнал на кривой ДСК является тепловым эффектом конденсации H_3PO_4 , представляется целесообразным изучить, насколько измерения Лаффа соотносятся с кинетическими и термодинамическими характеристиками конденсации. Для этого необходимо построить термокинетическую модель конденсации, получить выражение для теплового сигнала и соотнести его с данными Лаффа.

Если в качестве приближения считать, что $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ образуют идеальный раствор, то эффективная молярная теплоёмкость в ДСК (сигнал $C_{p,m}^{\text{DSC}}$) будет складываться из теплоёмкости исходной кислоты H_3PO_4 , теплоёмкости продуктов реакции и мгновенной эффективной теплоёмкости реакции (C_{eff}).

В данном случае удобнее представить степень превращения H_3PO_4 как 2α , что отличается от обозначений в Приложении Ж.

$$C_{p,m}^{\text{DSC}} = (1 - 2\alpha)C_{p,m,\text{H}_3\text{PO}_4}^\circ + \alpha(C_{p,m,\text{H}_2\text{O}}^\circ + C_{p,m,\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7}^\circ) + C_{eff} \quad (3.1)$$

$$C_{eff} = \frac{dQ}{dT} \quad (3.2)$$

При постоянной скорости нагрева ($\beta_r = 10 \text{ K/мин}$), вклад C_{eff} может быть выражен из мгновенного теплового эффекта (теплового потока) реакции (q).

$$q = \frac{dQ}{dt}, \quad \beta_r = \frac{dT}{dt} \quad (3.3)$$

$$C_{eff} = \frac{q}{\beta_r} \quad (3.4)$$

Мгновенный тепловой эффект зависит от энтальпии и кинетики процесса.

$$q = \Delta_r H^\circ \frac{d\alpha}{dt} \quad (3.5)$$

Для расчёта скорости реакции при нагревании рассмотрим термокинетический процесс конденсации H_3PO_4 , пользуясь схемой Мансона. В случае $x_{\text{H}_3\text{PO}_4,0} = 1$ скорость конденсации определяется уравнением (3.6), которое переходит в уравнение (3.7) при использовании уравнения Аррениуса.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(T)(1 - 2\alpha)^2 - k_2(T)\alpha^2 \quad (3.6)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{01}e^{-E_{a,1}/RT}(1 - 2\alpha)^2 - k_{02}e^{-E_{a,2}/RT}\alpha^2 \quad (3.7)$$

Уравнение (3.7) можно свести к обыкновенному дифференциальному уравнению (3.8) относительно $\alpha(T)$ путём деления скорости реакции на скорость нагрева.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k_{01}}{\beta_r} e^{-E_{a,1}/RT} (1 - 2\alpha)^2 - \frac{k_{02}}{\beta_r} e^{-E_{a,2}/RT} \alpha^2 \quad (3.8)$$

Численное решение дифференциального уравнения (3.8) позволяет получить зависимость степени превращения от температуры $\alpha(T)$. С её помощью оказывается возможным выразить полную зависимость эффективной теплоёмкости ДСК $C_{p,m}^{DSC}$ от температуры.

$$C_{p,m}^{DSC} = [1 - 2\alpha(T)]C_{p,m,H_3PO_4}^{\circ}(T) + \alpha(T)[C_{p,m,H_2O}^{\circ}(T) + C_{p,m,H_4P_2O_7}^{\circ}(T)] + \frac{\Delta_r H^{\circ}}{\beta_r} [k_{01}e^{-E_{a,1}/RT}(1 - 2\alpha(T))^2 - k_{02}e^{-E_{a,2}/RT}\alpha(T)^2] \quad (3.9)$$

Значение стандартной энтальпии реакции $\Delta_r H^{\circ}$ в справочниках ТКВ [12] и NBS [13] различаются. Сопоставление с данными Лаффа [99] показали, что значение NBS [13] лучше соответствует эксперименту. Значения k_{0i} и $E_{a,i}$ получены на основе работы Мансона (см. Приложение Ж). Значение C_{p,H_2O}° рассчитывались из уравнения состояния IAPWS-97F.

Поскольку эффективные теплоёмкости жидких ортофосфорной и пиррофосфорной кислот неизвестны, они могут быть аппроксимированы при помощи температурных полиномов. Лучшее согласие с экспериментом дало простое квадратичное уравнение (3.10).

$$C_{p,m,i}^{\circ} = A_i + B_i T + C_i T^2 \quad (3.10)$$

Для H_3PO_4 статистически значимыми оказались только параметры A_i и B_i , для $H_4P_2O_7$ – только B_i и C_i . Полученные значения приведены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1. Параметры температурной зависимости эффективных мольных теплоёмкостей H_3PO_4 и $H_4P_2O_7$.

Параметр	H_3PO_4	$H_4P_2O_7$
A_i , Дж/(моль·К)	106.57 ± 0.1	–
B_i , Дж/(моль·К ²)	0.16015 ± 0.0001	0.943 ± 0.03
C_i , Дж/(моль·К ³)	–	$-(1.367 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$

Примечательно, что исследуемом диапазоне температур (310–530 К) эффективная теплоёмкость $H_4P_2O_7$ уменьшается с ростом температуры. Неожиданное поведение $C_{p,m,H_4P_2O_7}^{\circ}$ обусловлено несовершенством схемы Мансона, не учитывающей диссоциацию.

В действительности, H_3PO_4 и $H_4P_2O_7$ подвигаются как автодиссоциации, так и диссоциации в образующейся воде, высвобождая ионы H^+ , $H_2PO_4^-$, $H_3P_2O_7^-$. Благодаря Борновскому вкладу теплоёмкость ионов $C_{p,i}^{\infty}$ в растворах стремительно уменьшается с ростом

температуры.¹¹ Это сказывается на теплоёмкости раствора, образующегося при конденсации H_3PO_4 .

Тепловой эффект реакции. Для расчёта интегрального эффекта реакции ΔH в зависимости от соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{P}_4\text{O}_{10}$ на Рис. 12а использовался простой термодинамический расчёт на основе концентрационной константы равновесия, рассчитанной из констант скорости.

$$K_x(T) = \frac{k_1(T)}{k_2(T)} \quad (3.11)$$

При $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{P}_4\text{O}_{10}) > 6$ полагалось, что в начальный момент реакции смесь состоит только из H_2O и H_3PO_4 .

При $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{P}_4\text{O}_{10}) < 6$ полагалось, что в начальный момент реакции смесь состоит только из H_3PO_4 и $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Из константы равновесия рассчитывали степень превращения и затем, с её помощью – эффективный тепловой эффект в расчёте на 1 г смеси.

¹¹ Данное явление хорошо известно для водных растворов. Оно также наблюдается и в полярных неводных растворителях, например, в метаноле [461]. Его можно ожидать и для фосфорных кислот.

Приложение И. Список источников данных для моделирования

Таблица И.1. Источники данных о стандартных свойствах.

Тип данных	Диапазон температур T , К	Диапазон давлений p , МПа	Использование	Источник
H_3PO_4^0				
$C_{p,2}^\infty$	298.15	0.1	+	[19]
$C_{p,2}^\infty$	288 – 623	0.1 – 28	+	[23,24]
$C_{p,2}^\infty$	322.65 – 623.45	1.8 – 29.4	+	[22]
V_2^∞	288.15 – 353.15	0.1	+	[420]
V_2^∞	298.15	0.1	+	[19] ^a
V_2^∞	298.15 – 573.19	0.10 – 28.51	+	[22]
H_2PO_4^-				
$C_{p,2}^\infty$	298.15 – 623.15	$0.1 - p^{sat}$	+	[22]
$C_{p,2}^\infty$	298.15	0.1	+	[427]
$C_{p,2}^\infty$	298.15	0.1	+	[19]
$C_{p,2}^\infty$	298.15	0.1	+	[27]
V_2^∞	298.15	0.1	+	[25]
V_2^∞	283.15 – 298.15	0.1	+	[18]
V_2^∞	298.15 – 373.15	0.1	+	[29]
V_2^∞	298.15	0.1	+	[21]
V_2^∞	298.15	0.1	+	[20]
V_2^∞	298.15	0.1	+	[19]
V_2^∞	298.15	0.1	+	[27]
V_2^∞	298.15 – 318.15	0.1	+	[28]
V_2^∞	473.38 – 597.71	15	+	[31]
V_2^∞	298.15 – 623.15	$0.1 - p^{sat}$	+	[22]
V_2^∞	273.15 – 313.15	0.1	+	[426] ^a
HPO_4^{2-}				
$C_{p,2}^\infty$	298.15	0.10	+	[19]
$C_{p,2}^\infty$	298.15	0.10	–	[27]
V_2^∞	298.15	0.10	+	[25]
V_2^∞	298.15	0.10	+	[20]

Продолжение таблицы И.1.

Тип данных	Диапазон температур T , К	Диапазон давлений p , МПа	Использование	Источник
V_2^∞	298.15	0.10	+	[19]
V_2^∞	313.15 – 353.15	0.10	–	[30]
V_2^∞	298.15	0.10	+	[27]
V_2^∞	298.15 – 318.15	0.10	+	[28]
V_2^∞	283.15 – 303.15	0.10	+	[424] ^a
V_2^∞	473.11 – 570.50	15	+	[31] ^a
PO_4^{3-}				
$C_{p,2}^\infty$	298.15	0.10	+	[19]
$C_{p,2}^\infty$	298.15	0.10	–	[27]
V_2^∞	298.15	0.10	+	[20]
V_2^∞	298.15	0.10	+	[19]
V_2^∞	313.15 – 353.15	0.10	–	[30]
V_2^∞	298.15	0.10	+	[27]
V_2^∞	283.15 – 303.15	0.10	+	[425] ^a
V_2^∞	373.14 – 497.40	15.0	+	[31] ^a

^a Стандартные свойства были оценены на основе экспериментальных данных.Таблица И.2. Источники данных о константах кислотности H_3PO_4 .

Тип данных	Диапазон температур T , К	Диапазон давлений p , МПа	Использование	Источник
$\text{p}K_{a,1}$	273.15 – 298.15	0.1	+	[33]
$\text{p}K_{a,1}$	273.15 – 573.15	$0.1 - p^{\text{sat}}$	+	[34]
$\text{p}K_{a,1}$	273.45 – 298.15	0.1	+	[35]
$\text{p}K_{a,1}$	298.15	0.1	+	[36]
$\text{p}K_{a,1}$	298.15	0.1	+	[37]
$\text{p}K_{a,1}$	298.15 – 473.15	0.1 – 200	+	[49]
$\text{p}K_{a,1}$	283.15 – 323.15	0.1	+	[32]
$\text{p}K_{a,1}$	278.15 – 574.15	0.1	+	[39]
$\text{p}K_{a,1}$	297.65 – 372.85	0.1	+	[38]
$\text{p}K_{a,1}$	298.174 – 571.91	$0.1 - p^{\text{sat}}$	+	[40]
$\text{p}K_{a,2}$	291.15 – 310.15	0.1	+	[41]
$\text{p}K_{a,2}$	293.15 – 323.15	0.1	+	[42]

Продолжение таблицы И.2.

Тип данных	Диапазон температур T , К	Диапазон давлений p , МПа	Использование	Источник
$pK_{a,2}$	278.15 – 323.15	0.1	+	[43]
$pK_{a,2}$	273.15 – 333.15	0.1	+	[44]
$pK_{a,2}$	298.15 – 333.15	0.1	+	[45]
$pK_{a,2}$	298.15	0.1	+	[46]
$pK_{a,2}$	273.15 – 298.15	$0.1 - p^{sat}$	+	[34]
$pK_{a,2}$	373.15 – 473.15	50 – 100	+	[47]
$pK_{a,2}$	283.15 – 323.15	0.1	+	[32]
$pK_{a,2}$	273.15 – 333.15	0.1	+	[48]
$pK_{a,3}$	298.15 – 310.15	0.1	+	[41]
$pK_{a,3}$	298.15	0.1	+	[51]
$pK_{a,3}$	298.15	0.1	+	[52]
$pK_{a,3}$	283.15 – 323.15	0.1	+	[32]
$pK_{a,3}$	298.15 – 573.15	20.4	+	[53]

В ряде исследований представлены данные по свойствам смесей $H_2O - P_4O_{10}$ при концентрациях, где формально не остаётся не связанной воды. В таких случаях в Таблице И.3 приводится максимальная доступная концентрация до 100 мол. % H_3PO_4 . В Таблице И.3 также не учитываются данные о стабильной (не метастабильной) фазовой диаграмме.

Таблица И.3. Источники данных о системе $H_2O - H_3PO_4$.

Тип данных	Диапазон концентраций x , мол. %	Диапазон температур T , К	Использование	Источник
a_1	3.7 – 37.8	373.15	+	[124]
a_1	m_{sat}	298.15	–	[90]
a_1	0.3 – 79.7	298.15	+	[122]
a_1	0.2 – 25.0	298.15	+	[106]
a_1	0.7 – 21.9	298.15 – 373.15	+	[123]
a_1	54.1 – 82.3	307.85 – 428.25	+	[120]
a_1	51.1 – 85.9	358.65 – 497.15	+	[103]
a_1	34.9 – 99.3	402.80 – 442.90	–	[102]
a_1	7.3 – 51.0	312.52 – 431.41	+	[119]
a_1	52.0	328.15 – 483.15	+	[126]

Продолжение таблицы И.3.

Тип данных	Диапазон концентраций x , мол. %	Диапазон температур T , К	Использование	Источник
a_1	62.8 – 99.6	435.15 – 455.15	–	[93]
a_1	1.9 – 16.6	383.15 – 523.15	–	[125]
T_b	51.1 – 99.8	427.35 – 528.45	+	[103]
T_b	49.1 – 94.8	424.07 – 511.85	+	[102]
T_b	0.0 – 68.0	372.55 – 449.17	+	[119]
T_b	10.93 – 99.84	376.15 – 556.15	–	[104]
$T_f(\text{H}_2\text{O})$	0.7	272.36	+	[439]
$T_f(\text{H}_2\text{O})$	0.0 – 0.3	272.802 – 273.143	+	[111]
$T_f(\text{H}_2\text{O})$	0.2 – 3.1	268.937 – 272.876	+	[110]
$T_f(\text{H}_2\text{O})$	2.6 – 23.8	192.15 – 269.85	+	[109]
$T_f(\text{H}_2\text{O})$	188.15	23.5	–	[89]
$T_f(\text{H}_2\text{O})$	0.0 – 1.8	270.953 – 273.150	+	[106]
$T_f(\text{H}_2\text{O})$	0.1 – 14.3	235.15 – 273.05	+	[105]
$T_f(\text{H}_3\text{PO}_4)$	76.8 – 96.2	296.65 – 313.17	+	[89]
$T_f(\text{H}_3\text{PO}_4)$	77.8 – 93.4	298.15 – 310.75	+	[114]
$T_f(\text{H}_3\text{PO}_4)$	86.7 – 99.8	306.78 – 312.00	+	[91]
$T_f(\text{H}_3\text{PO}_4)$	91.4 – 99.8	310.281 – 316.101	+	[94]
Sol.	23.8 – 66.7	192.15 – 302.25	+	[109]
Sol.	32.1 – 66.4	245.15 – 302.15	+	[105]
Sol.	27.5 – 76.0	207.15 – 302.50	+	[114]
Sol.	23.5 – 76.8	188.15 – 302.47	\pm	[89]
Sol.	40.6 – 66.7	273.15 – 302.50	+	[115]
Sol.	37.7 – 66.7	256.85 – 302.50	\pm	[90]

Таблица И.4. Источники данных о двухкомпонентных водно-солевых системах.

Тип данных	Диапазон концентраций m , моль/кг	Диапазон температур T , К	Использование	Источник
$\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_3\text{PO}_4$				
SLE	0.56 – 6.12	273.08 – 272.58	+	[162]
SLE	0.09 – 6.98	273.15 – 379.35	–	[448]
SLE	0.85 – 0.86	298.15	+	[193]
SLE	0.27 – 3.30	273.15 – 348.15	+	[184]

Продолжение таблицы И.4.

Тип данных	Диапазон концентраций m , моль/кг	Диапазон температур T , К	Использование	Источник
$H_2O - Na_3PO_4$				
SLE	4.53 – 9.25	343.15 – 383.15	+	[303]
SLE	1.63 – 3.78	317.27 – 351.63	+	[191]
SLE	1.79 – 1.79	323.15	+	[185]
SLE	1.25 – 4.47	313.15 – 353.15	+	[182]
SLE	0.26 – 3.88	271.94 – 373.15	+	[197]
SLE	0.94 – 0.94	298.15	+	[449]
SLE	0.74 – 1.98	293.15 – 323.15	+	[450]
SLE	0.39 – 0.39	288.15	+	[451]
SLE	0.30 – 1.08	283.15 – 313.15	+	[190]
SLE	0.94 – 6.03	298.15 – 378.15	+	[452]
SLE	0.85 – 0.85	298.15	+	[445]
SLE	0.86 – 0.86	298.15	+	[453]
SLE	3.07 – 5.68	356.15 – 487.15	–	[186]
SLE	0.33 – 0.33	273.15	+	[454]
SLE	0.33 – 5.77	273.15 – 373.15	+	[195,196]
SLE	5.22 – 5.22	385.55	–	[187,188]
a_1	0.01 – 0.70	298.15	+	[151]
a_1	0.10 – 0.68	298.15	+	[147]
a_1	0.10 – 9.00	298.15 – 353.15	+	[201]
a_1	0.38 – 2.76	373.15	+	[124]
a_1	0.50 – 1.99	373.15	+	[200]
a_1	0.51 – 1.47	298.15 – 323.15	+	[415]
$\Delta_{dil}H$	0.016 – 0.498	298.15	+	[139]
C_p	0.02 – 0.18	298.15	+	[19]
C_p	0.06 – 0.46	298.15	+	[27]
$H_2O - K_3PO_4$				
SLE	3.73 – 6.98	280.65 – 318.25	+	[240]
SLE	0.22 – 8.40	244.95 – 333.15	+	[227]
SLE	4.82 – 8.11	298.15 – 323.15	+	[234,244]
SLE	3.74 – 8.11	273.15 – 323.15	+	[196]
SLE	4.37	298.15	+	[232]

Продолжение таблицы И.4.

Тип данных	Диапазон концентраций m , моль/кг	Диапазон температур T , К	Использование	Источник
$H_2O - K_3PO_4$				
SLE	6.20	298.15	–	[214]
SLE	4.85	298.15	+	[445]
SLE	1.04 – 28.94	248.95 – 575.15	\pm	[238]
SLE	4.87	298.15	+	[446]
SLE	8.74	348.15	+	[229]
SLE	4.96	298.15	+	[230]
SLE	7.93	319.96	+	[239]
a_1	0.10 – 0.70	298.15	+	[151]
a_1	0.82 – 6.20	298.15	–	[214]
a_1	6.56 – 44.06	294.15 – 363.15	\pm	[238]
a_1	0.10 – 8.90	298.15 – 353.15	–	[242]
a_1	0.25 – 4.46	288.15 – 308.15	+	[422]
$\Delta_{dil}H$	0.00 – 2.00 ^d	298.15	–	[219]
$\Delta_{dil}H$	0.11 – 5.97	298.15	+	[12]
C_p	0.00 – 2.00 ^d	298.15	+	[219]
C_p	7.93	319.96	+	[239]
C_p	0.57 – 5.51	298.15 – 330.15	–	[241]
T_b	0.99 – 6.72	374.4 – 395.2	–	[241]
$H_2O - Na_2HPO_4$				
SLE	0.102 – 7.564	268.45 – 372.87	+	[8]
SLE	0.010 – 0.100	272.715 – 273.100	+	[162]
SLE	0.021 – 0.112	272.655 – 273.050	+	[163]
SLE	0.050 – 0.100	272.72 – 272.91	+	[164]
SLE	0.104 – 0.104	272.67 – 272.67	+	[165]
SLE	0.104 – 0.104	272.680 – 272.680	+	[166]
SLE	0.050 – 0.100	272.723 – 272.913	+	[118]
T_b	0.00 – 7.93	373.15 – 379.75	+	[168]
T_b	0.00 – 7.78	373.15 – 379.65	+	[167]
a_1	0.10 – 1.10	298.15	+	[151]
a_1	0.23 – 2.12	298.15	+	[171]

Продолжение таблицы И.4.

Тип данных	Диапазон концентраций m , моль/кг	Диапазон температур T , К	Использование	Источник
$\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{HPO}_4$				
a_1	0.10 – 0.83	298.15	+	[147]
a_1	0.41 – 0.87	298.15	+	[149]
a_1	0.17 – 0.79	298.15	–	[1]
a_1	0.53 – 5.97	373.15	+	[124]
a_1	0.74 – 0.95	313.15 – 353.15	–	[172]
a_1	0.64 – 14.27	383.15 – 523.15	\pm	[156]
$\Delta_{dil}H$	0.06 – 0.49	303.15	+	[139]
C_p	0.28 – 0.56	297 – 328	+	[159]
C_p	4.63	323.15	–	[173]
C_p	4.63	T_m	+	[174,175]
$\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{HPO}_4$				
SLE	1.16 – 15.36	259.65 – 335.15	+	[227,250]
SLE	1.13 – 16.17	259.25 – 372.55	+	[228]
SLE	14.34 – 20.87	297.15 – 673.15	\pm	[9]
SLE	9.69 – 14.75	298.15 – 323.15	+	[234,244]
SLE	9.73	298.15	+	[232]
SLE	4.84	273.15	+	[231]
SLE	4.92 – 14.75	273.15 – 323.15	+	[196]
SLE	15.50	348.15	+	[229]
SLE	10.81	298.15	–	[230]
T_b	0.0 – 8.6	373.05 – 386.65	–	[235]
a_1	0.10 – 1.10	298.15	+	[151]
a_1	0.44 – 2.20	298.15	+	[213]
a_1	2.24 – 10.85	298.15	–	[214]
a_1	1.38 – 13.94	298.15	+	[236]
a_1	0.10 – 9.66	298.15	+	[147]
a_1	0.18 – 4.09	298.15	–	[1]
a_1	0.01 – 0.40	310.15	+	[216]
a_1	0.74 – 0.95	313.15 – 353.15	–	[172]
a_1	0.64 – 14.27	383.15 – 523.15	\pm	[156]

Продолжение таблицы И.4.

Тип данных	Диапазон концентраций m , моль/кг	Диапазон температур T , К	Использование	Источник
$\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{HPO}_4$				
$\Delta_{dil}H$	0.06 – 9.99	298.15	+	[12]
C_p	0.98 – 4.27	298.15	+	[99]
$\text{H}_2\text{O} - \text{NaH}_2\text{PO}_4$				
SLE	0.03 – 0.23	272.41 – 273.04	+	[163]
SLE	0.02 – 0.15	272.66 – 273.09	+	[442]
SLE	0.63 – 3.99	263.25 – 271.15	+	[145]
SLE	14.77 – 20.55	331.15 – 372.25	+	[440]
SLE	13.82 – 20.20	333.15 – 373.15	+	[195]
SLE	39.0 – ∞	420.15 – 790.1	\pm	[441]
SLE	3.64 – 18.66	263.30 – 356.20	+	[8]
a_1	0.10 – 6.00	298.15	+	[443]
a_1	1.01 – 6.50	298.15	+	[152]
a_1	0.15 – 6.46	298.15	+	[72]
a_1	0.10 – 7.90	298.15	+	[147]
a_1	0.51 – 1.03	298.15	+	[149]
a_1	0.34 – 2.37	298.15	+	[1]
a_1	2.07 – 7.59	298.15	–	[153,154]
a_1	0.88 – 2.13	373.15	+	[455]
a_1	0.1 – 18.0	313.15 – 353.15	+	[155]
a_1	0.78 – 15.48	383.15 – 523.15	+	[156]
$\Delta_{dil}H$	0.09 – 0.83	303.15	+	[139]
C_p	0.04 – 0.83	298.15	+	[19]
C_p	0.05 – 0.96	298.15	+	[27]
C_p	0.28 – 2.25	297 – 328	+	[159]
$\text{H}_2\text{O} - \text{KH}_2\text{PO}_4$				
SLE	0.98 – 8.19	273.20 – 378.30	+	[8]
SLE	0.31 – 0.97	273.20 – 378.30	+	[211,212]
SLE	0.23 – 0.96	273.20 – 378.30	+	[210]
SLE	0.31 – 0.95	273.20 – 378.30	+	[209]
SLE	0.06 – 0.39	273.20 – 378.30	+	[163]

Продолжение таблицы И.4.

Тип данных	Диапазон концентраций m , моль/кг	Диапазон температур T , К	Использование	Источник
$H_2O - KH_2PO_4$				
SLE	0.01 – 0.20	273.20 – 378.30	+	[162]
SLE	0.49 – 0.96	273.20 – 378.30	+	[118]
a_1	0.10 – 1.80	298.15	+	[150]
a_1	0.10 – 1.83	298.15	+	[147]
a_1	0.85 – 2.19	298.15	+	[152]
a_1	0.69 – 1.99	298.15	+	[213]
a_1	0.10 – 1.30	298.15	+	[151]
a_1	0.21 – 1.85	298.15	+	[1]
a_1	0.10 – 1.98	298.15	+	[214]
a_1	0.51 – 1.56	298.15	+	[148]
a_1	0.10 – 5.00	313.15 – 353.15	+	[155]
a_1	0.79 – 15.15	383.15 – 523.15	\pm	[156]
a_1	0.99 – 6.60	373.15	+	[455]
$\Delta_{dil}H$	0.20 – 1.78	298.15	+	[218]
$\Delta_{dil}H$	0.10 – 1.79	296.15	+	[217]
C_p	0.73 – 1.61	298.15	+	[219]
C_p	0.56 – 2.22	298.15 – 348.15	+	[220]

Таблица И.5. Источники данных о трёхкомпонентных водно-солевых системах.

Тип данных	Диапазон температур T , К	Использование	Источник
$H_2O - Na_3PO_4 - NaOH$			
SLE	298.15 – 373.15	+	[195,196]
SLE	293.15	+	[181]
SLE	298.15	+	[197]
SLE	298.15	\pm	[202]
SLE	298.15 – 323.15	\pm	[198]
SLE	313.15 – 353.15	\pm	[182]
SLE	273.15 – 293.15	–	[199]
SLE	298.15 – 338.15	–	[192]

Продолжение таблицы И.5.

Тип данных	Диапазон температур T , К	Использование	Источник
$\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{K}_3\text{PO}_4$			
SLE	293.15	+	[264]
SLE	298.15	+	[415]
α_1	288.15 – 323.15	+	[415]
$\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{Na}_3\text{PO}_4$			
SLE	298.15	+	[197]
SLE	298.15	+	[202]
SLE	273.15 – 373.15	+	[195]
SLE	283.15	+	[181]
α_1	298.15	–	[151]
$\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{K}_3\text{PO}_4$			
SLE	273.15 – 298.15	–	[240]
SLE	298.15	–	[247]
SLE	298.15	+	[232]
SLE	273.15	\pm	[251]
SLE	298.15	+	[244]
SLE	323.15	+	[234]
SLE	298.15	+	[230]
SLE	348.15	+	[229]
T_b	379.0 – 391.7	–	[241]
α_1	298.15	–	[151]
C_p	298.15	–	[219]
$\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4$			
SLE	273.15 – 298.15	+	[259]
SLE	313.15	\pm	[261]
SLE	298.15	+	[260]
SLE	263.15 – 273.05	–	[262]
α_1	298.15	–	[2]
α_1	298.15	–	[263]
$\text{H}_2\text{O} - \text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$			
SLE	298.15	\pm	[202]
SLE	273.15 – 373.15	+	[195]

Продолжение таблицы И.5.

Тип данных	Диапазон температур T , К	Использование	Источник
$\text{H}_2\text{O} - \text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$			
a_1	298.15	–	[2]
$\text{H}_2\text{O} - \text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4$			
SLE	273.15 – 298.15	–	[240]
SLE	298.15	–	[247]
SLE	298.15	+	[232]
SLE	273.15	\pm	[251]
SLE	298.15	+	[244]
SLE	323.15	+	[234]
SLE	298.15	+	[230]
SLE	348.15	+	[229]
SLE	298.15	+	[249]
SLE	298.15	+	[237,248]
a_1	298.15	+	[237,248]
a_1	298.15	+	[213]
a_1	298.15	–	[2]
a_1	298.15	–	[148]
C_p	298.15	–	[219]
$\text{H}_2\text{O} - \text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$			
SLE	273.15 – 348.15	+	[252]
SLE	288 – 318	\pm	[255]
SLE	303.15	–	[254]
SLE	313.15	+	[456]
SLE	263.15 – 293.15	–	[256]
SLE	397.45	–	[257]
a_1	298.15	+	[258]
a_1	298.15	–	[148]
a_1	298.15	–	[2]

Приложение К. Вспомогательная модель Питцера для раствора H_3PO_4

Объём H_3PO_4^0 при бесконечном разбавлении ($V_{\text{H}_3\text{PO}_4^0}^\infty$) рассчитывался из данных по кажущемуся объёму ($^\phi V_2$) растворённого вещества согласно уравнению (К.2).

$$^\phi V_2 = \frac{V - n_1 V_{m,1}^\circ}{n_2} \quad (\text{К.1})$$

$$^\phi V_2 = \alpha V_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^\infty + (1 - \alpha) V_{\text{H}_3\text{PO}_4^0}^\infty + V^{ex} \quad (\text{К.2})$$

где α – степень диссоциации H_3PO_4 , $V_{m,1}^\circ$ – мольный объём чистой воды, V^{ex} – избыточный объём раствора.

Избыточный объём раствора (V^{ex}) и степень диссоциации (α) рассчитывались при помощи модели Питцера. Для параметров модели была использована эмпирическая зависимость от температуры и давления в соответствии с уравнением (К.3).

$$Y_i = Y_{i0} + Y_{i1}(p - p_r) + (Y_{i2} + Y_{i3}(p - p_r))(T - T_r) \quad (\text{К.3})$$

где Y_i – параметры модели Питцера, Y_{ij} – эмпирические параметры, $T_r = 298.15$ К, $p_r = 0.1$ МПа.

Значения параметров Y_{i0} и Y_{i1} были заимствованы из работ [21,37]. Так как предложенные в этих исследованиях модели ограничены концентрацией до 6 моль/кг, в настоящей работе использовались экспериментальные данные только в пределах данного концентрационного диапазона.

Температурная зависимость $V_{\text{H}_3\text{PO}_4^0}^\infty$ описывалась с помощью эмпирического уравнения (К.4).

$$V_{\text{H}_3\text{PO}_4^0}^\infty = A_1 + \frac{A_2}{(T - 230)^2} \quad (\text{К.4})$$

где A_i – эмпирические параметры.

Значение константы диссоциации ортофосфорной кислоты ($K_{a,1}$), необходимое для вычисления α , рассчитывалось на основе уравнения, предложенного Даниэле с соавт. [32]. В отсутствие более подходящей альтернативы, на данном этапе величина объёма аниона H_2PO_4^- при бесконечном разбавлении была определена из уравнения состояния НКФ с использованием параметров, приведённых в литературе [328]. В рассматриваемом температурном диапазоне расхождения между расчётами по параметрам, полученным в данной работе, и литературными данными невелики, а возникающая ошибка не превышает погрешности определённых значений $V_{\text{H}_3\text{PO}_4^0}^\infty$.

Оптимизация параметров Y_{i2} проводилась нами на основе данных об активностях воды (a_1) при температурах до 383.15 К [106,122–125,127]. Данные Каблукова и Загвоздкина [127], обладающие низкой точностью (Рис. К.1, символы \circ), учитывались с пониженным статистическим весом ($\omega_i = 0.1$). Как следует из Рис. К.1, предложенная модель удовлетворительно описывает приведённые в литературе значения активностей.

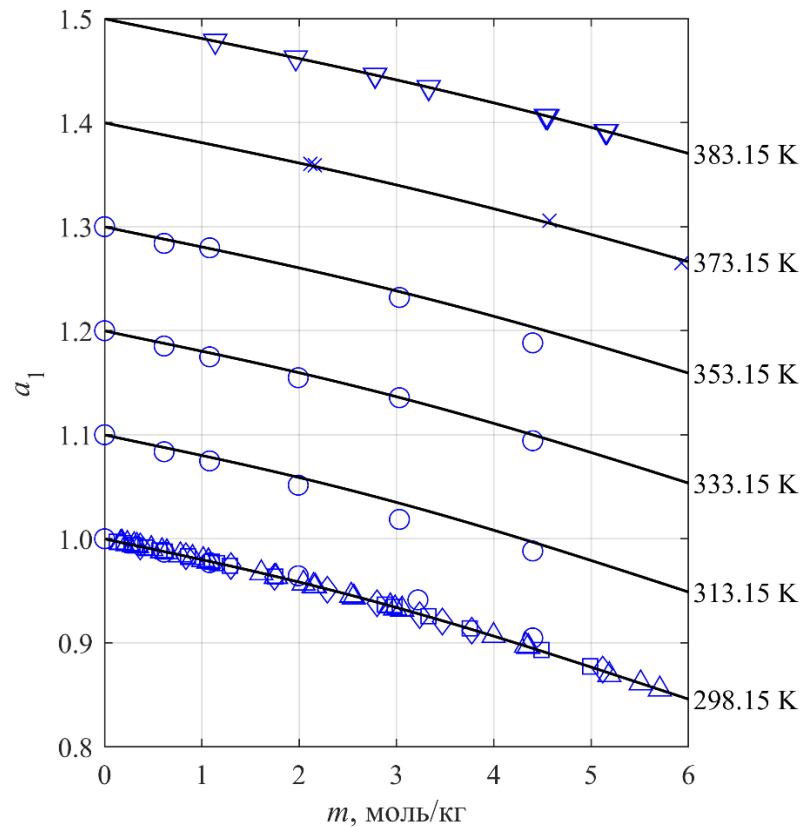


Рисунок К.1. Активность воды в растворах H_3PO_4 при температурах 298.15, 313.15, 333.15, 353.15, 373.15 и 383.15 К (снизу вверх). Символы – экспериментальные данные: \triangle [122], \square [106], \diamond [123], \circ [127], \times [124], ∇ [125]. Линии – расчёт по модели Питцера (настоящая работа). Расчётные линии и экспериментальные данные для каждой последующей температуры выше 298.15 К смещены на +0.1 по вертикали для наглядности.

С учётом погрешностей полученное нами значение $V_{\text{H}_3\text{PO}_4}^\infty = 47.8 \text{ см}^3/\text{моль}$ при комнатной температуре также согласуется с литературными данными (Таблица К.1).

Таблица К.1. Стандартный объём H_3PO_4 .

$V_{\text{H}_3\text{PO}_4}^\infty(298.15 \text{ K}),$ $\text{см}^3/\text{моль}$	Источники
43.3	[18]
48.1	[19]
47.71 47.67	[20]
48.01	[21]
47.5	[22]
47.9	Настоящая работа

Параметры модели приведены в Таблице К.2.

Таблица К.2. Параметры модели Питцера системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ и эмпирической зависимости стандартного объёма H_3PO_4^0 .

Параметры модели Питцера ^a					Стандартный объём		
$Y_i(p, T) = Y_{i0} + Y_{i1}(p - p_r) + (Y_{i2} + Y_{i3}(p - p_r))(T - T_r)$					$V_{\text{H}_3\text{PO}_4^0}^\infty(T)$ $= A_1 + \frac{A_2}{(T - 230)^2}$		
Параметр	Y_{i0}	Y_{i1}		$Y_{i2} \cdot 10^4$	$Y_{i2} \cdot 10^3$	A_1	$A_2 \cdot 10^{-3}$
$\lambda_{\text{H}^+, \text{H}_3\text{PO}_4}$	0.290	$\lambda_{\text{H}^+, \text{H}_3\text{PO}_4}$ + $\lambda_{\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{H}_3\text{PO}_4}$	2.187	0	0	49.09 ± 0.6	-5.380 ± 3
$\lambda_{\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{H}_3\text{PO}_4}$	-0.400						
$\lambda_{\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4}$	0.05031	0.9062		-3.5540 ± 0.2	11.717 ± 8		
$\mu_{\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4}$	0.01095	0.2237		-0.7871 ± 0.02	-4.998 ± 1		
Источник	[37]	[21]		Настоящая работа			

^a $T_r = 298.15 \text{ K}$, $p_r = 0.1 \text{ МПа}$.

Таким образом, полученные в ходе этого моделирования значения $V_{\text{H}_3\text{PO}_4^0}^\infty$ представлены в Таблице К.3.

Таблица К.3. Стандартный объём H_3PO_4^0 , рассчитанный из данных Игана и Лаффа [420].

$T, \text{ К}$	$V_{\text{H}_3\text{PO}_4^0}^\infty, \text{ см}^3/\text{моль}$
289.00	47.547
298.33	47.940
313.97	48.330
333.96	48.595
354.55	48.746

Приложение Л. Вспомогательные модели Питцера объёмных свойств

Таблица Л.1. Стандартные объёмы H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} и параметры объёмных моделей Питцера (уравнение (113)) двухкомпонентных систем.

H ₂ O – KH ₂ PO ₄						
T, К	V _{KH₂PO₄} [∞] , см ³ /моль	V _{K⁺} [∞] , см ³ /моль	V _{H₂PO₄⁻} [∞] , см ³ /моль	B ^V · 10 ³ , кг/(моль·МПа)	C ^V · 10 ⁴ , кг ² /(моль ² ·МПа)	Источник
273.15	33.37	8.33	25.04	2.976	–	[426]
283.15	36.21	8.88	27.33	2.571	–	
293.15	37.90	9.30	28.60	2.340	–	
298.15	38.61	9.48	29.13	2.214	–	
303.15	39.39	9.64	29.75	2.036	–	
313.15	40.35	9.95	30.40	1.805	–	
H ₂ O – Na ₂ HPO ₄						
T, К	V _{Na₂HPO₄} [∞] , см ³ /моль	V _{Na⁺} [∞] , см ³ /моль	V _{HPO₄²⁻} [∞] , см ³ /моль	B ^V · 10 ³ , кг/(моль·МПа)	C ^V · 10 ⁴ , кг ² /(моль ² ·МПа)	Источник
283.15	-1.44	-2.20	2.96	1.908	-4.060	[424]
288.15	0.62	-1.88	4.39	1.615	-3.245	
293.15	2.23	-1.60	5.43	1.407	-2.710	
298.15	3.49	-1.34	6.18	1.246	-2.304	
303.15	4.49	-1.11	6.71	1.113	-1.977	
H ₂ O – Na ₃ PO ₄						
T, К	V _{Na₃PO₄} [∞] , см ³ /моль	V _{Na⁺} [∞] , см ³ /моль	V _{PO₄³⁻} [∞] , см ³ /моль	B ^V · 10 ³ , кг/(моль·МПа)	C ^V · 10 ⁴ , кг ² /(моль ² ·МПа)	Источник
283.15	-42.82	-2.20	-35.49	2.410	-11.600	[425]
288.15	-39.70	-1.88	-33.55	1.750	-7.800	
293.15	-37.17	-1.60	-32.06	1.230	-4.800	
298.15	-35.20	-1.34	-30.98	0.840	-2.800	
303.15	-33.59	-1.11	-30.23	0.460	-0.600	
373	-31.96	1.51	-36.48	0.743	–	[31]
423	-58.89	2.20	-65.49	0.393	–	
473	-101.39	1.86	-106.97	-0.466	–	
497	-142.04	1.03	-145.14	-1.455	–	

Приложение М. Параметры основных моделей

Таблица М.1. Параметры модифицированного уравнения состояния НФК.

	H_3PO_4^0	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
$\Delta_f G^\infty$, кДж/моль	-1142.54	-1130.28	-1089.15	-1018.7
$\Delta_f H^\infty$, кДж/моль	-1288.34	-1296.29	-1292.14	-1277.4
S^∞ , Дж/(моль·К)	158.2	90.43	-33.5	-220.3
a_1 , Дж/(моль·бар)	57.16	49.93	15.194	-294.19
$a_2 \cdot 10^{-2}$, Дж/моль	-12.13	-33.16	4.5426	858.41
$a_3 \cdot 10^{-1}$, Дж·К/(моль·бар)	-68.06	-28.6	22.273	-145.85
$a_4 \cdot 10^{-4}$, Дж·К/моль	10.69	3.572	-11.815	-38.266
c_1 , Дж/(моль·К)	170.8	145	56.68	77.62
$c_4 \cdot 10^{-4}$, Дж·К/моль	-34.69	-55.31	-95.4	-161.73
$\omega_n \cdot 10^{-5}$, Дж/моль	1.896	8.152	14.19	29.756

Таблица М.2. Параметры модели Воронина–Куценка.

Вещество	i	$\alpha_{E,i}$	$\theta_{E,i}$
K_2HPO_4	1	0.403192	63.012830
	2	1.917040	143.23099
	3	1.830520	269.55635
	4	2.031601	734.16401
	5	5.142471	1836.3603
H_3PO_4	1	3.950444	1106.9887
	2	1.584408	422.8923
	3	1.213967	151.2398
	4	0.297540	63.9530

Таблица М.3. Параметры модели Питцера–Симонсона–Клетга (температурная зависимость – по уравнению (62)).

Параметр	Взаимодействующие частицы	T_r	Y_0	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4
α_{ca}	$Na^+ H_2PO_4^-$	298.15	13	0	0	0	0
α^1_{ca}	$Na^+ H_2PO_4^-$	298.15	2	0	0	0	0
B_{ca}	$Na^+ H_2PO_4^-$	298.15	31.45632	-219.611	-164.596	0	0
B^1_{ca}	$Na^+ H_2PO_4^-$	298.15	-79.7023	8.155905	-65.7864	0	0
W_{nca}	$H_2O H_2PO_4^-$	298.15	-12.4606	-58.3713	-46.9149	0	0
U_{nca}	$H_2O H_2PO_4^-$	298.15	-7.28331	-104.403	-71.6654	0	0
V_{nca}	$H_2O H_2PO_4^-$	298.15	7.160653	-0.17297	-1.95021	0	0
α_{ca}	$Na^+ HPO_4^{2-}$	383.15	13	0	0	0	0
α^1_{ca}	$Na^+ HPO_4^{2-}$	383.15	2	0	0	0	0
B_{ca}	$Na^+ HPO_4^{2-}$	383.15	0	0	0	0	0
B^1_{ca}	$Na^+ HPO_4^{2-}$	383.15	64.35894	-1159.9	14.08088	-1798.48	0
W_{nca}	$H_2O HPO_4^{2-}$	383.15	4.429443	-20.4741	64.65689	-151.38	0
U_{nca}	$H_2O HPO_4^{2-}$	383.15	0.905749	136.742	54.18594	-1.56994	0
V_{nca}	$H_2O HPO_4^{2-}$	383.15	-7.48865	-98.2296	-155.442	188.8425	0
α_{ca}	$Na^+ PO_4^{3-}$	353.15	13	0	0	0	0
α^1_{ca}	$Na^+ PO_4^{3-}$	353.15	2	0	0	0	0
B_{ca}	$Na^+ PO_4^{3-}$	353.15	0	0	0	0	0
B^1_{ca}	$Na^+ PO_4^{3-}$	353.15	9.396284	-2545.1	0.115866	-3080.14	0
W_{nca}	$H_2O PO_4^{3-}$	353.15	0.159754	-677.416	-885.871	147.7293	0

Продолжение таблицы М.3.

Пара-метр	Взаимодействующие частицы				T_r	Y_0	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4
U_{nca}	H ₂ O	Na ⁺	PO ₄ ³⁻		353.15	2.061323	-371.711	162.5299	-648.523	0
V_{nca}	H ₂ O	Na ⁺	PO ₄ ³⁻		353.15	-4.62482	-468.158	-2470.42	2167.092	0
$W_{aa'c}$		H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	Na ⁺	298.15	0	-566.185	-515.782	0	0
$U_{aa'c}$		H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	Na ⁺	298.15	8.934394	911.3819	787.1108	0	0
$Q_{naa'c}$	H ₂ O	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	Na ⁺	298.15	0	0	0	0	0
$W_{aa'c}$		HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	313.15	11.46574	322.944	305.6189	0	0
$U_{aa'c}$		HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	313.15	-3.26373	-2337.94	-2173.26	0	0
$Q_{naa'c}$	H ₂ O	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	313.15	0	0	0	0	0
$W_{aa'c}$		OH ⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	298.15	45.87648	559.3405	347.2654	0	0
$U_{aa'c}$		OH ⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	298.15	0	0	0	0	0
$Q_{naa'c}$	H ₂ O	OH ⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	298.15	0	0	0	0	0
$X_{aa'a'c}$	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	OH ⁻	Na ⁺	313.15	-1651.67	0	0	0	0
α_{ca}		K ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻		298.15	13	0	0	0	0
α^1_{ca}		K ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻		298.15	2	0	0	0	0
B_{ca}		K ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻		298.15	23.35515	-302.827	67.2239	-370.538	0
B^1_{ca}		K ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻		298.15	-95.3686	-91.996	-19.1261	206.4863	0
W_{nca}	H ₂ O	K ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻		298.15	-8.20808	83.0305	114.5147	-12.4233	0
U_{nca}	H ₂ O	K ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻		298.15	4.008646	66.88138	45.20138	1.933365	0
V_{nca}	H ₂ O	K ⁺	HPO ₄ ²⁻		298.15	2.321358	-19.8825	-14.6876	-15.2772	0

Продолжение таблицы М.3.

Пара- метр	Взаимодействующие частицы	T_r	Y_0	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4
α_{ca}	$K^+ \quad HPO_4^{2-}$	298.15	13	0	0	0	0
α^1_{ca}	$K^+ \quad HPO_4^{2-}$	298.15	2	0	0	0	0
B_{ca}	$K^+ \quad HPO_4^{2-}$	298.15	23.03633	-50900.7	-89676.8	38911.95	0
B^1_{ca}	$K^+ \quad HPO_4^{2-}$	298.15	35.97826	38665.95	69272.66	-30425	0
W_{nca}	$H_2O \quad K^+ \quad HPO_4^{2-}$	298.15	-1.87208	3052.326	5493.927	-2411.57	0
U_{nca}	$H_2O \quad K^+ \quad HPO_4^{2-}$	298.15	-4.59704	1219.416	2210.381	-955.599	0
V_{nca}	$H_2O \quad K^+ \quad HPO_4^{2-}$	298.15	-3.77385	-3856.23	-6889.31	3003.62	0
α_{ca}	$K^+ \quad PO_4^{3-}$	298.15	13	0	0	0	0
α^1_{ca}	$K^+ \quad PO_4^{3-}$	298.15	2	0	0	0	0
B_{ca}	$K^+ \quad PO_4^{3-}$	298.15	120.6478	1711.795	376.8546	0	0
B^1_{ca}	$K^+ \quad PO_4^{3-}$	298.15	-24.0617	-1872.02	-773.736	0	0
W_{nca}	$H_2O \quad K^+ \quad PO_4^{3-}$	298.15	-11.0217	-99.654	-6.29897	0	0
U_{nca}	$H_2O \quad K^+ \quad PO_4^{3-}$	298.15	-7.44967	-86.5833	28.8015	0	0
V_{nca}	$H_2O \quad K^+ \quad PO_4^{3-}$	298.15	2.31165	197.3086	8.385833	0	0
$W_{aai'c}$	$H_2PO_4^- \quad HPO_4^{2-} \quad K^+$	298.15	-21.1829	-135.32	0	0	0
$U_{aai'c}$	$H_2PO_4^- \quad HPO_4^{2-} \quad K^+$	298.15	-12.1993	-55.3178	0	0	0
$Q_{naai'c}$	$H_2O \quad H_2PO_4^- \quad HPO_4^{2-} \quad K^+$	298.15	6.515324	70.15796	0	0	0
$W_{aai'c}$	$HPO_4^{2-} \quad PO_4^{3-} \quad K^+$	298.15	-7.48866	867.0046	836.6322	0	0
$U_{aai'c}$	$HPO_4^{2-} \quad PO_4^{3-} \quad K^+$	298.15	6.407318	-344.473	-375.252	0	0

Продолжение таблицы М.3.

Пара- метр	Взаимодействующие частицы				T_r	Y_0	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4
$Q_{naa'c}$	H ₂ O	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	K ⁺	298.15	4.18717	-640.744	-605.016	0	0
$W_{cc'a}$		Na ⁺	K ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	298.15	-1.21671	-3.06283	0	0	0
$U_{cc'a}$		Na ⁺	K ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	298.15	0	0	0	0	0
$Q_{ncc'a}$	H ₂ O	Na ⁺	K ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	298.15	0	0	0	0	0
$W_{cc'a}$		Na ⁺	K ⁺	HPO ₄ ²⁻	298.15	-2.11087	-149.801	0	0	0
$U_{cc'a}$		Na ⁺	K ⁺	HPO ₄ ²⁻	298.15	-3.46544	-59.7288	0	0	0
$Q_{ncc'a}$	H ₂ O	Na ⁺	K ⁺	HPO ₄ ²⁻	298.15	0.710051	86.63862	0	0	0
$W_{cc'a}$		Na ⁺	K ⁺	PO ₄ ³⁻	298.15	0	0	0	0	0
$U_{cc'a}$		Na ⁺	K ⁺	PO ₄ ³⁻	298.15	0	0	0	0	0
$Q_{ncc'a}$	H ₂ O	Na ⁺	K ⁺	PO ₄ ³⁻	298.15	0	0	0	0	0
α_{ca}		H ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻		298.15	15.6	0	0	0	0
α^1_{ca}		H ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻		298.15	1.3	0	0	0	0
B_{ca}		H ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻		298.15	-501.37	-1389.71	-2053.68	-422.988	-881.774
B^1_{ca}		H ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻		298.15	188.1491	218.9999	202.0849	709.2621	475.4696
W_{nca}	H ₂ O	H ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻		298.15	-4.89968	-277.563	-593.954	329.1007	18.48405
U_{nca}	H ₂ O	H ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻		298.15	-70.9062	-709.699	-1458.43	484.7166	-140.761
V_{nca}	H ₂ O	H ⁺	HPO ₄ ²⁻		298.15	28.24135	397.5434	851.1055	-298.255	70.87968
W_{nca}	H ₃ PO ₄	H ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻		298.15	0.161688	-262.153	-575.605	318.3265	18.87417
U_{nca}	H ₃ PO ₄	H ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻		298.15	-34.6019	-194.975	-349.599	109.6601	-41.3229

Продолжение таблицы М.3.

Пара- метр	Взаимодействующие частицы		T_r	Y_0	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4
V_{fca}	H ₃ PO ₄	H ⁺	298.15	-14.1684	-324.61	-680.736	342.0392	0.515506
$W_{int'}$	H ₂ O	H ₃ PO ₄	298.15	-4.15526	-111.234	-195.787	89.5563	1.423749
$u_{m'}$	H ₂ O	H ₃ PO ₄	298.15	-1.54212	38.94864	67.16253	-26.2402	0.0989

Таблица М.4. Параметры температурной зависимости параметра раствора растворимости ($\ln K_{SP} = A + B(\frac{T_r}{T} - 1) + C \ln \frac{T}{T_r} + D(\frac{T}{T_r} - 1)$).

Фаза	T_r	A	B	C	D
NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	298.15	-7.0501210	-95.4362603	-190.2038405	103.5272065
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	298.15	-6.3722894	-3.0647155	0.0000000	0.0000000
NaH ₂ PO ₄	298.15	-5.6963006	-235.6729658	-408.7833298	175.8779570
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	298.15	-16.3019897	-2946.5634583	-5980.6294095	3071.9384489
Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O	298.15	-15.2799747	-170.6493763	-143.5130327	0.0000000
Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	298.15	-12.2539420	470.6816500	845.6334911	-382.4263393
Na ₂ HPO ₄	298.15	-6.9404304	30.3094830	0.0000000	0.0000000
Na ₃ PO ₄ ·6H ₂ O	379.75	-24.1162217	-87.6003832	-101.3774339	0.0000000
Na ₃ PO ₄ ·8H ₂ O	333.15	-23.4264000	-432.3334117	-823.2182662	389.5621909
Na ₃ PO ₄ ·½H ₂ O	373.15	-44.4424676	65.5355662	0.0000000	0.0000000
NaH ₂ PO ₄ ·Na ₂ HPO ₄	298.15	-16.6028130	17.4041442	0.0000000	0.0000000
2NaH ₂ PO ₄ ·Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	298.15	-26.6719105	-31.8806446	0.0000000	0.0000000
KH ₂ PO ₄	298.15	-9.0563182	-18.8124383	-10.9351893	0.0000000

Продолжение таблицы М.4.

Фаза	T_r	A	B	C	D
$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	298.15	-10.1862117	-0.6786309	6.2029317	0.0000000
$K_2HPO_4 \cdot 6H_2O$	298.15	-11.5314201	-35.0593221	-20.4562035	0.0000000
$K_3PO_4 \cdot 3H_2O$	298.15	-8.7578656	3.5146903	71.4119026	-77.7442333
$K_3PO_4 \cdot 7H_2O$	298.15	-15.1769493	303.5205877	658.7183221	-345.2251483
$K_3PO_4 \cdot 9H_2O$	298.15	-15.1556976	-25.9991194	-12.3630123	0.0000000
$KH_2PO_4 \cdot 3K_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	298.15	-32.0729924	2.7278106	0.0000000	0.0000000
$KH_2PO_4 \cdot K_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	323.15	-17.7676087	0.0000000	0.0000000	0.0000000
$KH_2PO_4 \cdot K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	298.15	-19.3676382	0.0000000	0.0000000	0.0000000
$NaKHPO_4 \cdot 5H_2O$	298.15	-14.2673438	78.4873817	97.8688022	0.0000000
$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	302.45	-11.4629000	20.5862339	73.7354410	-57.6096956
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O \cdot nNaOH$ ($NaOH$, $\ln K_{SP}^d$)	313.15	-10.3429631	-968.9015892	-962.3372208	0.0000000
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O \cdot nNaOH$ ($Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, $\ln K_{SP}$)	313.15	-23.6891499	108.5709749	119.7506296	0.0000000
$Na_3PO_4 \cdot 7H_2O$ (виртуальн.)	298.15	-10.8826270	-23.5692300	0.0000000	0.0000000

Приложение Н. Нонвариантные точки равновесия

Таблица Н.1. Особые точки, рассчитанные в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_3\text{PO}_4$.

m , моль/кг	T , К	Фазовый состав	Источник
Нонвариантные точки			
0.30	248.9	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{крист.})} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{NaOH}$	Наст. раб.
2.22	321.4	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{NaOH} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Наст. раб.
3.79	346.7	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Наст. раб.
6.86	379.7	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$	Наст. раб.
Температуры плавления (метастаб.)			
4.63	335.4	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Наст. раб.
	348.6	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{7}\text{NaOH}$	Наст. раб.
	343.2	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{7}\text{NaOH}$	[303]
	349.4	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{5}\text{NaOH}$	Наст. раб.
	347.2	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{5}\text{NaOH}$	[303]
6.94	359.0	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Наст. раб.
	359.2	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	[303]
9.25	385.2	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Наст. раб.
	383.2	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (?)$	[303]

Таблица Н.2. Особые точки, рассчитанные в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{K}_3\text{PO}_4$.

m , моль/кг	T , К	Фазовый состав	Источник
Нонвариантные точки			
2.88	248.9	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{крист.})} + \text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Наст. раб.
2.93	249.2		[227]
–	249±1		[238]
3.20	244.4	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{крист.})} + \text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Наст. раб.
3.17	245.0	(метастаб.)	[227]
3.37	259.7	$\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Наст. раб.
8.24	318.7	$\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Наст. раб.
–	318.6		[227]
–	321.0±0.4		[238]
9.24	404.6	$\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$	Наст. раб.

Продолжение таблицы Н.2.

m , моль/кг	T , К	Фазовый состав	Источник
Температуры конгруэнтного плавления			
6.17	284.8	$K_3PO_4 \cdot 9H_2O$ (метастаб.)	Наст. раб.
7.93	318.8	$K_3PO_4 \cdot 7H_2O$	Наст. раб.
7.93	318.2		[457]
7.93	320.0		[239]

Таблица Н.3. Особые точки, рассчитанные в системе $H_2O - Na_2HPO_4$.

m , моль/кг	T , К	Фазовый состав	Источник
Нонвариантные точки			
0.107	272.69	$H_2O_{(крист.)} + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	Наст. раб.
0.104	272.68		[166]
0.104	272.67		[165]
0.108	272.67		[163]
3.02	308.2	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	Наст. раб.
5.64	321.3	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	Наст. раб.
7.59	368.2	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O + Na_2HPO_4$	Наст. раб.
6.74	378.6	$Na_2HPO_4 + H_2O_{(пар)}$	Наст. раб.

Таблица Н.4. Особые точки, рассчитанные в системе $H_2O - K_2HPO_4$.

m , моль/кг	T , К	Фазовый состав	Источник
Нонвариантные точки			
3.33	259.6	$H_2O_{(крист.)} + K_2HPO_4 \cdot 6H_2O$	Наст. раб.
3.34	259.7		[227]
3.32	259.4		[228]
8.61	287.6	$K_2HPO_4 \cdot 6H_2O + K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	Наст. раб.
8.68	287.9		[228]
15.01	321.6	$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O + K_2HPO_4$	Наст. раб.
14.69	321.5		[228]
–	321.2		[457]
16.36	396.1	$K_2HPO_4 + H_2O_{(пар)}$	Наст. раб.
–	398.2		[458]
Температуры конгруэнтного плавления			
9.21	287.9	$K_2HPO_4 \cdot 6H_2O$ (метастаб.)	Наст. раб.
9.21	288.0		[227]

Таблица Н.5. Особые точки, рассчитанные в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{NaH}_2\text{PO}_4$.

m , моль/кг	T , К	Фазовый состав	Источник
Нонвариантные точки			
4.01	263.4	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{крист.})} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Наст. раб.
11.97	314.4	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Наст. раб.
14.64	329.9	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaH}_2\text{PO}_4$	Наст. раб.
26.11	392.3	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$	Наст. раб.

Таблица Н.6. Особые точки, рассчитанные в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{KH}_2\text{PO}_4$.

m , моль/кг	T , К	Фазовый состав	Источник
Нонвариантные точки			
0.97	270.6	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{крист.})} + \text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Наст. раб.
7.85	377.5	$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$	Наст. раб.