

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Новиков Артем Андреевич

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

1.4.4 Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена в лаборатории химической термодинамики кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель — **Успенская Ирина Александровна**
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты — **Тойкка Александр Матвеевич**
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО
Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт химии, кафедра химической термодинамики и
кинетики, заведующий кафедрой химической
термодинамики и кинетики
Киселев Михаил Григорьевич
доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт химии
растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
дирекция, директор института
Путляев Валерий Иванович
кандидат химических наук, ФГБОУ ВО Московский
государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, кафедра неорганической химии,
лаборатория неорганического материаловедения, доцент

Защита диссертации состоится «19» декабря 2025 г. в 17 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.3 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, СХА (преп.).

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, д. 27) и на портале:
<https://dissovet.msu.ru/dissertation/3664>

Автореферат разослан «__» ноября 2025 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета МГУ.014.3
кандидат химических наук, доцент

М.И. Шилина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования обусловлена широким применением ортофосфатов натрия и калия в различных областях химической промышленности – от производства минеральных удобрений, пищевых добавок и бытовой химии до разработки теплоаккумулирующих материалов и очистки сточных вод. При проектировании и оптимизации технологических процессов с их участием возникает потребность в термодинамическом моделировании, обеспечивающем корректное описание многокомпонентных многофазных систем с химическими равновесиями. Однако существующие модели водно-солевых ортофосфатных систем либо ограничены комнатной температурой, либо не учитывают все формы ортофосфатов, либо недостаточно точны. В связи с этим актуальной задачей является построение комплексной термодинамической модели водно-солевых ортофосфатных систем, учитывающей кислотно-основные равновесия и корректно воспроизводящей термодинамические свойства и фазовые равновесия в широком диапазоне температур и концентраций. Под комплексной моделью в данном случае понимается взаимосогласованная система моделей отдельных фаз и состояний.

Таким образом, объектом исследования является многокомпонентная система $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-$, HPO_4^{2-} , 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 взаимной 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.

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.

Научная новизна настоящей работы заключается в следующем:

1. предложено единое комплексное описание термодинамических свойств и фазовых равновесий в подсистемах многокомпонентной системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{H}_2\text{PO}_4^-$, HPO_4^{2-} , 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 К);
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 жидккая 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, энталпию 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».

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–Клэгга в сочетании с модифицированным УС НКФ, воспроизводит термодинамические свойства жидкой фазы, а также все типы фазовых равновесий в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-$, HPO_4^{2-} , 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 $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-$, HPO_4^{2-} , 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 соотнесении с экспериментальными данными.

Публикации. Основное содержание работы изложено в 4 статьях общим объёмом в 6.85 печатных листов, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, индекс-

сируемых в базе ядра Российской индекса научного цитирования «eLibrary Science Index» и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Объём и структура работы. Работа состоит из введения, 4 глав, заключения, раздела 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении приведено обоснование актуальности выбранной темы, определены объекты и предмет исследования, сформулированы цель работы и задачи, которые были поставлены для её достижения, обсуждены новизна и значимость работы.

Обзор литературы

Обзор литературы состоит из пяти параграфов. В первом параграфе обсуждается общее понятие термодинамической модели и описаны сведения, необходимые для её построения. Во втором параграфе приводится литературный обзор экспериментальных данных по термодинамическим свойствам и фазовым равновесиям в исследуемых системах.

В третьем параграфе представлен краткий обзор термодинамических моделей, применяемых для описания основных типов фаз, составляющих исследуемую многокомпонентную водно-солевую систему, и фазовых равновесий. Особое внимание уделяется моделированию свойств воды и водных растворов при низких температурах. Также в данном параграфе затрагивается проблема описания твёрдых ионных растворов.

В четвёртом параграфе проводится обзор частных моделей, предложенных для исследуемых систем. В данном параграфе обсуждаются преимущества и недостатки опубликованных термодинамических моделей. В завершение, в пятом параграфе представлены выводы из обзора литературы.

Комплексная термодинамическая модель изучаемой системы

Данная глава посвящена обсуждению теоретических приближений и термодинамических моделей, выбранных для описания исследуемых водно-солевых систем. Она разделена на четыре параграфа.

Моделирования свойств жидкой фазы. Данный параграф начинается с обоснования выбора основных моделей, из которых формируется описание водных растворов электролитов: уравнения состояния Хелгесона–Киркхама–Фловерса (НКФ) для стандартных свойств растворённых частиц, модели Питцера–Симонсона–Клэгга (ПСС) для избыточных свойств, уравнения состояния IAPWS для свойств чистой воды. После введения следуют пять подразделов.

Первый подраздел посвящён обсуждению **модифицированного уравнения состояния Хелгесона–Киркхама–Фловерса (НКФ)**. Оригинальное уравнение состояния НКФ [1,2] было разработано для описания водных растворов ионов при бесконечном разбавлении, однако в последствии Шок с соавт. [2] предложили обобщить его на нейтральные молекулы. Однако этот подход впоследствии подвергся критике, в частности, за некорректное применение теории Борна к нейтральным частицам, в особенности – к малополярным соединениям.

На наш взгляд, в случае нейтральных частиц альтернативой модели Борна является теория Кирквуда [3]. В ней растворитель рассматривается как непрерывная среда, а полярная молекула или многоатомный ион описываются как система точечных зарядов в полости диэлектрика. Энергия сольватации в этой теории выражается через мультипольное разложение (уравнение (1)), где параметры Q_n определяются геометрией распределения зарядов:

$$\Delta_{solv}G_{el}^{\infty} = \frac{N_A}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{Q_n}{r_{cav}^{2n+1}} \frac{(n+1)(1-\varepsilon)}{(n+1)\varepsilon - n} \quad (1)$$

Для практических приложений она может быть сведена к частным случаям, когда сильнополярная молекула может быть описана как диполь или квадруполь.

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

$$\omega_{(1)} = \frac{N_A}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\mu_{\text{dip}}^2}{r_{cav}^3} \quad (3)$$

$$\Delta_{solv}G_{el}^{\infty}(\text{квадруполь}) = \omega_{(2)} \frac{1-\varepsilon}{3\varepsilon-2} \quad (4)$$

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

$$\bar{\theta}_{\text{quad}} = \sum_{i,j=\{x,y,z\}}^{i \neq j} 4\theta_{ii}^2 + 3(\theta_{ij} + \theta_{ji})^2 - 4\theta_{ii}\theta_{jj} \quad (6)$$

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

В частности, недиссоциированная молекула H_3PO_4^0 может быть с высокой точностью описана как диполь.

Притом, неэлектростатический вклад в энергию сольватации может быть оставлен в том же виде, что и в оригинальном уравнении НКФ.

Во втором подразделе обсуждается процедура **низкотемпературной экстраполяции констант кислотности ($\ln K_a$)**, предложенная в рамках настоящей работы. Основное затруднение состоит в том, что уравнение состояния НКФ ограничено жёсткой привязкой структурного вклада к характеристической температуре $\Theta = 228$ К, что приводит к уходу энергии Гиббса в бесконечность при этой температуре и делает модель неприменимой при $T < 228$ К. Однако эвтектическая точка системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ значительно ниже (~190 К), поэтому для корректных расчётов требуется экстраполяция энергии Гиббса и первой константы кислотности ($pK_{a,1}$). В настоящей работе использован подход, аналогичный методу Тонера и Катлинга [4], с выделением «нормальной» составляющей свойств воды (HDL) и моделированием сольватации частиц в ней. Для этого учитывались два вклада в теплоёмкость: структурный $\Delta C_{p,a,n}^\infty$, сводящийся к собственной теплоёмкости частицы, и электростатический $\Delta C_{p,a,s}^\infty$, зависящий от ϵ_{HDL} . Структурный вклад описывается в рамках приближения о взаимной компенсации изменений при диссоциации кислоты, что позволяет принять $\Delta C_{p,a,n}^\infty$ постоянной. Электростатический вклад рассчитан на основе плотности (d_{HDL}) по уравнению состояния PC-SAFT [5] и диэлектрической проницаемости (ϵ_{HDL}) по модели Путинцева–Путинцева [6], что обеспечивает адекватную оценку свойств HDL-состояния при низких температурах.

В таком случае энергия Гиббса диссоциации кислоты (НА) по первой ступени может быть рассчитана по уравнению (7), а по второй и более высоким ступеням диссоциации – по уравнению (8):

$$\Delta G_{a,\text{HA}}^{\infty}(T) = \Delta_a G_{298.15\text{ K}}^{\infty} - \Delta_a S_{298.15\text{ K}}^{\infty}(T - T_r) - \Delta_a c_0 \left(T \ln \frac{T}{T_r} + T_r - T \right)$$

$$+ \omega_{\text{A}^{-}}^{\text{conv}} \left(\frac{1}{\varepsilon_{(\text{HDL})}} - \frac{1}{\varepsilon_{(\text{HDL})}(T_r)} - \frac{1}{\varepsilon_{(\text{HDL})}^2} \left(\frac{\partial \varepsilon_{(\text{HDL})}}{\partial T} \right)_p \Big|_{T_r} (T - T_r) \right)$$

$$- \omega_{(1),\text{HA}^0} \left(\frac{1 - \varepsilon_{(\text{HDL})}}{2\varepsilon_{(\text{HDL})} + 1} - \frac{1 - \varepsilon_{(\text{HDL})}(T_r)}{2\varepsilon_{(\text{HDL})}(T_r) + 1} \right.$$

$$\left. - \frac{1}{(2\varepsilon_{(\text{HDL})} - 1)^2} \left(\frac{\partial \varepsilon_{(\text{HDL})}}{\partial T} \right)_p \Big|_{T_r} (T - T_r) \right) \quad (7)$$

$$\Delta G_{a,\text{HA}^{z-}}^{\infty}(T) = \Delta_a G_{298.15\text{ K}}^{\infty} - \Delta_a S_{298.15\text{ K}}^{\infty}(T - T_r) - \Delta_a c_0 \left(T \ln \frac{T}{T_r} + T_r - T \right)$$

$$+ (\omega_{\text{A}^{(z+1)-}}^{\text{conv}} - \omega_{\text{HA}^{z-}}^{\text{conv}}) \left(\frac{1}{\varepsilon_{(\text{HDL})}} - \frac{1}{\varepsilon_{(\text{HDL})}(T_r)} \right. \quad (8)$$

$$\left. - \frac{1}{\varepsilon_{(\text{HDL})}^2} \left(\frac{\partial \varepsilon_{(\text{HDL})}}{\partial T} \right)_p \Big|_{T_r} (T - T_r) \right)$$

$$\ln K_{a(k)} = -\Delta G_{a,k}^{\infty}(T)/RT \quad (9)$$

где $\ln K_{a(k)}$ – константа кислотности k -ой частицы, $\Delta_a c_0$ – эмпирический параметр.

Третий подраздел содержит детальное описание **приближений, используемых при расчёте химических равновесий** в растворах ортофосфатов. В работе учитывались только кислотно-основные равновесия, без учёта ионной ассоциации с участием катионов натрия и калия. Ортофосфорная кислота диссоциирует по трём степеням, но для упрощения расчётов использовано приближение доминирующих форм, при котором учитываются две-три основные формы в двухкомпонентных системах и две-четыре в трёхкомпонентных. Это позволяет сократить число равновесий до одного-двух, за исключением дигидрофосфат-моногидрофосфатной системы, где нужно учитывать все четыре равновесия. Метод расчёта химического состава зависит от рН: для кислых растворов учитываются реакции диссоциации с участием H^+ , для щелочных – реакции с OH^- и активностью воды, а в нейтральной области – самодиссоциация воды (см. Таблицу 1).

Расчёты проводились с использованием конвенциональных констант кислотности и основности, вычисленных по энергиям Гиббса образования частиц на основе модифицированного уравнения НКФ и константы самодиссоциации воды (K_w). Корректность модели проверялась сравнением расчётных и экспериментальных значений pH и степеней диссоциации.

Четвёртый подраздел подробно описывает **процедуру вычисления калорических свойств** для растворов электролитов с учётом химических равновесий.

Пятый подраздел посвящён краткому описанию основных **вспомогательных моделей**, использованных для обсчёта объёмных свойств растворов ортофосфатов.

Таблица 1. 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	$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$	H_3PO_4^0	H_2PO_4^-	H^+	$K_{a,1}$
	$\text{H}_2\text{O} - \text{MH}_2\text{PO}_4$	H_2PO_4^-	$\text{H}_3\text{PO}_4^0, \text{HPO}_4^{2-}$	H^+, M^+	$K_{a,1}, K_{a,2}$
	$\text{H}_2\text{O} - \text{M}_2\text{HPO}_4$	HPO_4^{2-}	$\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{PO}_4^{3-}$	M^+, OH^-	$K_{b,2}, K_{b,3}$
	$\text{H}_2\text{O} - \text{M}_3\text{PO}_4$	PO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	M^+, OH^-	$K_{b,3}$
Тройные	$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{MH}_2\text{PO}_4$	$\text{H}_3\text{PO}_4^0, \text{H}_2\text{PO}_4^-$	HPO_4^{2-}	H^+, M^+	$K_{a,1}, K_{a,2}$
	$\text{H}_2\text{O} - \text{MH}_2\text{PO}_4 - \text{M}_2\text{HPO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}$	$\text{H}_3\text{PO}_4^0, \text{PO}_4^{3-}$	H^+, M^+	$K_{a,1}, K_{a,2}, K_{a,3}, K_w$
	$\text{H}_2\text{O} - \text{M}_2\text{HPO}_4 - \text{M}_3\text{PO}_4$	$\text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$	H_2PO_4^-	M^+, OH^-	$K_{b,2}, K_{b,3}$
	$\text{H}_2\text{O} - \text{MH}_2\text{PO}_4 - \text{NH}_2\text{PO}_4$	H_2PO_4^-	$\text{H}_3\text{PO}_4^0, \text{HPO}_4^{2-}$	$\text{H}^+, \text{M}^+, \text{N}^+$	$K_{a,1}, K_{a,2}$
	$\text{H}_2\text{O} - \text{M}_2\text{HPO}_4 - \text{N}_2\text{HPO}_4$	HPO_4^{2-}	$\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{PO}_4^{3-}$	$\text{M}^+, \text{N}^+, \text{OH}^-$	$K_{b,2}, K_{b,3}$
	$\text{H}_2\text{O} - \text{M}_3\text{PO}_4 - \text{N}_3\text{PO}_4$	PO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	$\text{M}^+, \text{N}^+, \text{OH}^-$	$K_{b,3}$

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

Твёрдые фазы. Данный параграф содержит описание моделей, использованных для описания кристаллических фаз, включая индивидуальные вещества и твёрдые растворы.

Для большинства твёрдых фаз были использованы эмпирические температурные зависимости термодинамических произведений растворимости (K_{SP}). Исключениями являются кристаллические безводные ортофосфорная кислота и моногидрофосфат калия, для которых было найдено целесообразным построить полноценные термодинамические модели. В качестве модели для $H_3PO_4(\text{cryst})$ и $K_2HPO_4(\text{cryst})$ была выбрана модель Воронина–Куценка – уравнения (10)–(12).

$$C_p^\circ = \sum_{i=1}^{N_E} \alpha_{E,i} C_E\left(\frac{\theta_{E,i}}{T}\right), \quad C_E(\xi) = \frac{3R\xi^2 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} \quad (10)$$

$$S^\circ = \sum_{i=1}^{N_E} \alpha_{E,i} S_E\left(\frac{\theta_{E,i}}{T}\right), \quad S_E(\xi) = 3R \left[\frac{\xi}{e^\xi - 1} - \ln(1 - e^{-\xi}) \right] \quad (11)$$

$$H^\circ - H_0^\circ_K = \sum_{i=1}^{N_E} \alpha_{E,i} \left[U_E\left(\frac{\theta_{E,i}}{T}\right) - U_0 \right], \quad U_E(\xi) - U_0 = \frac{3RT\xi}{e^\xi - 1} \quad (12)$$

где $\alpha_{E,i}$, $\theta_{E,i}$ – эмпирические параметры, N_E – число функций Планка-Эйнштейна, C_E – функция Планка-Эйнштейна.

Додекагидрат фосфата натрия в равновесии с водным раствором образует твёрдые растворы внедрения по формуле $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O \cdot nNaOH$ ($0.00 \leq n \leq 0.25$). Образование таких растворов обусловлено особенностями структуры кристаллической решётки $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, в которой содержатся полости, способные координировать как катионы Na^+ , так и анионы OH^- . В рамках настоящей работы впервые получена энтропия идеального смешения для растворов внедрения такого типа – уравнение (13).

$$-\frac{\Delta_{mix}S}{k} = N_1 \ln(1 - \theta)^\beta + N_2 \ln\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right)^2 \quad (13)$$

где k – постоянная Больцмана, θ – степень заполнения вакансий, N_i – число формульных единиц i -го компонента.

Считая, что энталпия смешения равна нулю, можно выразить энергию Гиббса идеального смешения по уравнению:

$$\Delta_{mix}G^{id} = RT \left(n_1 \ln(1 - \theta)^\beta + n_2 \ln\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right)^2 \right) \quad (14)$$

где n_i – число моль i -го компонента.

Из уравнения (14) можно получить выражения для химических потенциалов компонентов твёрдого раствора.

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln(1 - \theta)^\beta \quad (15)$$

$$a_1 = (1 - \theta)^\beta \quad (16)$$

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right)^2 \quad (17)$$

$$a_2 = \left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right)^2 \quad (18)$$

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

Согласно литературным сведениям [7] и новым экспериментальным данным в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{K}_3\text{PO}_4$ при 293.15–298.15 К образуются **твёрдые растворы на основе структуры $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$** . Однако кристаллическая структура этих растворов неизвестна. Исходя из структуры $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 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 $(\text{K}_y\text{Na}_{1-y})_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

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 (19).

$$G_m = y\mu_{\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}^\circ + (1 - y)\mu_{\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}^\circ + 3RT(y \ln y + (1 - y) \ln(1 - y)) + 3\Omega y(1 - y) \quad (19)$$

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

Для практических расчётов также 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 (20).

$$G_m = y\mu_{\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}^\circ + (1 - y)\mu_{\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}^\circ + RT(y \ln y + (1 - y) \ln(1 - y)) + \Omega y(1 - y) \quad (20)$$

Фазовые равновесия. Данный параграф содержит краткую сводку основных уравнений, используемых для описания твердожидкостных и парожидкостных равновесий в исследуемых водно-солевых системах. Для описания твердожидкостных равновесий

в большинстве случаев использовались эмпирические температурные зависимости термодинамических произведений растворимости.

$$\ln K_{SP} = A + B\left(\frac{T_r}{T} - 1\right) + C \ln\left(\frac{T}{T_r}\right) + D\left(\frac{T}{T_r} - 1\right) \quad (21)$$

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

Для расчёта давления водяного пара над раствором использовалось известное уравнение (22).

$$p_1 = a_1 p_1^{sat} \quad (22)$$

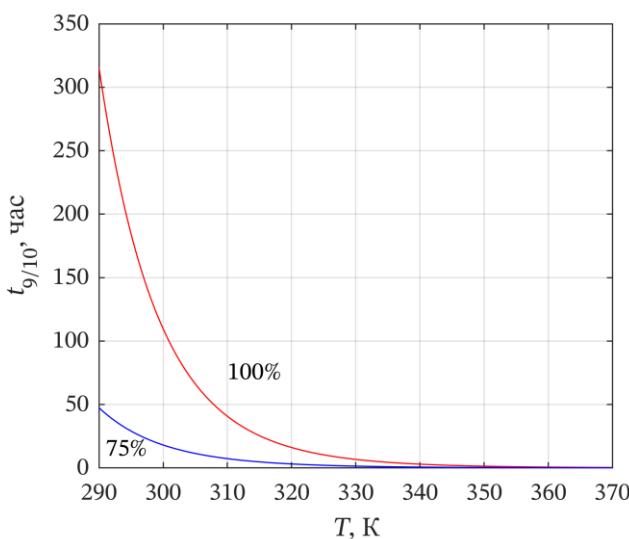
где давление насыщенного пара воды p_1^{sat} рассчитывались по уравнению IAPWS.

Особенности моделирования системы $H_2O - H_3PO_4$. Моделирование данной подсистемы представляет собой сложную задачу, требующую специфичных приближений и модельных решений, и поэтому вынесено в отдельный параграф.

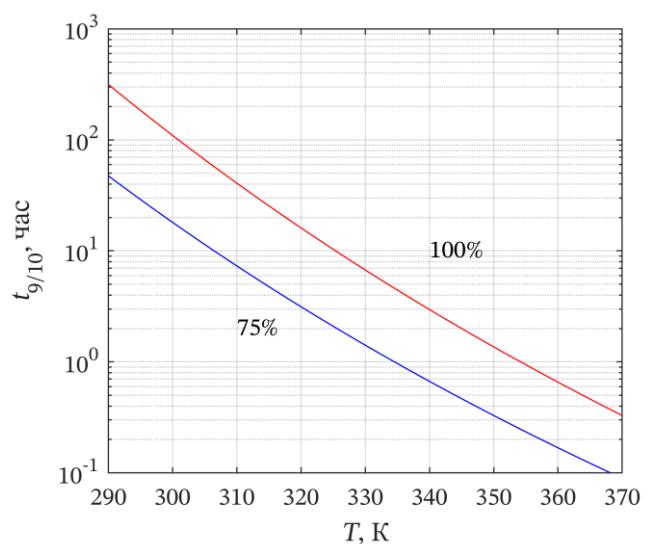
При моделировании водных растворов H_3PO_4 было принято приближение, что кислотно-основные равновесия ограничены первой ступенью диссоциации, а образование анионного ассоциата $H_5P_2O_8^-$ и конденсация H_3PO_4 не учитываются. Недоучёт $H_5P_2O_8^-$ может влиять на воспроизведение pH, но гибкость модели позволяет корректно описывать основные термодинамические свойства раствора без учёта димера.

Хотя в концентрированных растворах H_3PO_4 конденсируется с образованием $H_4P_2O_7$, при умеренных температурах скорость реакции мала (см. Рис. 1), в связи с чем становится возможным моделирование метастабильного состояния в отсутствии протекания реакции.

Сопоставление данных позволяет заключить, что большинство данных в литературе при умеренных температурах относятся к метастабильной фазовой диаграмме. При более высоких температурах это приближение становится менее корректным, что влияет на описание давления пара.



(a)



(б)

Рисунок 1. 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 [8].

Для расчёта линии кристаллизации использовалась температурная зависимость энергии Гиббса плавления, вычисленная из данных по C_p° кристаллической и жидкой H_3PO_4 . Для описания теплоёмкости жидкости были использованы данные Лаффа до 350 К [9], так как выше этой температуры наблюдается эффект конденсации (см. Рис. 2). При построении модели чистой жидкой H_3PO_4 учитывалась влияние самодиссоциации H_3PO_4 .

Теплоёмкость ионов рассчитывалась при помощи уравнения НКФ, избыточные свойства раствора – при помощи модели PSC, а теплоёмкость чистой молекулярной жидкости ($C_{p,\text{H}_3\text{PO}_4(\text{liq})}^\circ$) аппроксимировали линейным уравнением:

$$C_{p,\text{H}_3\text{PO}_4(\text{liq})}^\circ = A + BT \quad (23)$$

где A , B – эмпирические параметры, подобранные на основе экспериментальных данных [9].

Газовая фаза над растворами H_3PO_4 практически полностью состоит из водяного пара, поэтому давление пара в системе фактически определяется активностью воды (a_1) в растворе. Основная сложность состоит в том, что при конденсации H_3PO_4 выделяется дополнительная H_2O . Из-за этого даже над 100% кислотой в газовой фазе содержится в основном вода. Кроме того, при кипении H_3PO_4 разлагается на H_2O и

P_4O_{10} . Таким образом, парожидкостные равновесия в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ следует рассматривать как частный случай более общей системы $\text{H}_2\text{O} - \text{P}_4\text{O}_{10}$.

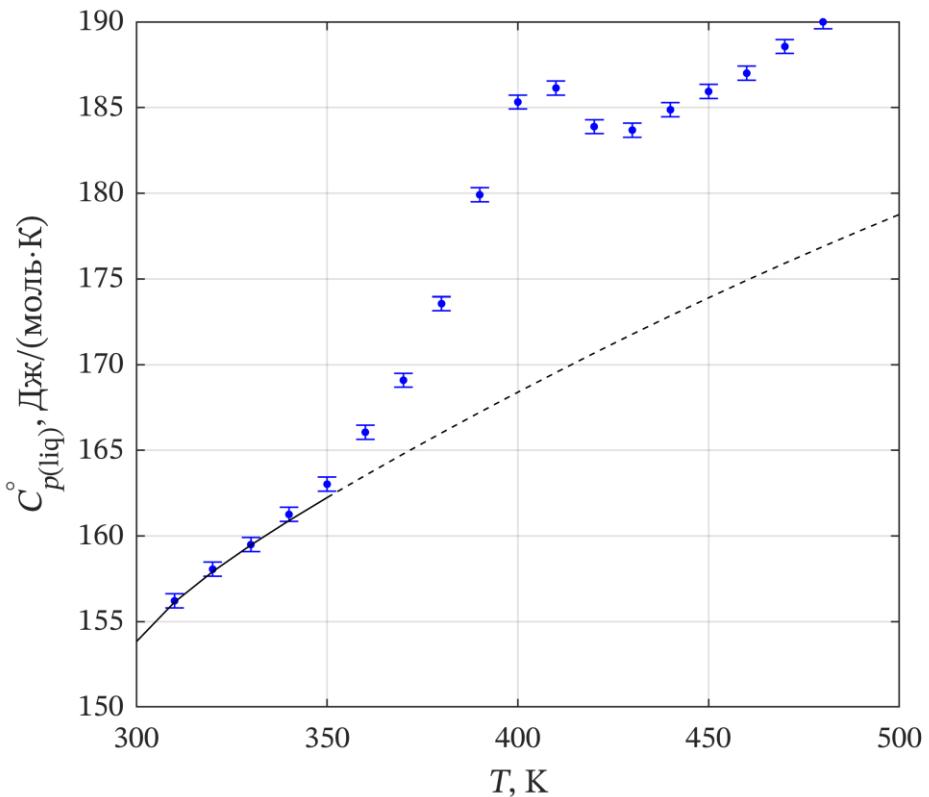


Рисунок 2. Теплоёмкость жидкой H_3PO_4 , полученная экспериментально и рассчитанная по модели, предложенной в настоящей работе. Символы – экспериментальные данные [9]. Чёрная линия – расчёт. Пунктирная линия соответствует метастабильному состоянию.

Использованное в данной работе приближение об отсутствии конденсации приводит к $a_1 = 0$ при $x_1 = 0$ и нулевому давлению пара над чистой кислотой, что не соответствует эксперименту. Для устранения этой проблемы в модель введена виртуальная величина давления насыщенных паров H_3PO_4 (p_2^{sat}) по уравнению Клаузиус–Клапейрона с завышенной энтропией испарения. Это обеспечивает резкий рост виртуального давления пара H_3PO_4 с температурой и сохранение преобладания воды в газовой фазе до точки кипения при 1 атм. Данное решение не имеет физической интерпретации и служит лишь для корректного воспроизведения линии кипения, без обращения к построению полной модели системы $\text{H}_2\text{O} - \text{P}_4\text{O}_{10}$.

Расчётная часть

Данная глава посвящено описанию деталей реализации расчётов, алгоритмам расчёта равновесий и методологии оптимизации параметров комплексной модели.

Все расчёты выполнялись в MATLAB® (версии 2021b–2024a), финальная верификация – в MATLAB 2024a. Для решения нелинейных уравнений и задач оптимизации использовались алгоритмы Левенберга–Маркуарда и метод доверительных областей с отражением на границе (функции *lsqnonlin*, *fsolve*). Дифференциальные уравнения решались методом Рунге–Кутты (пакет *ode*). Статистическая обработка данных также выполнялась в MATLAB.

Коэффициенты активности по модели PSC вычислялись с использованием автоматического дифференцирования на основе двойственных чисел; для других моделей использовались аналитические выражения. Производные по T , p и α находились методом конечных разностей: четырёхточечная схема для первых производных, пятиточечная – для вторых. Равновесный состав раствора определяли из уравнений (24) при фиксированных T и p .

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln K_l^x(p, T) = \sum_j \nu_j^{(l)} \ln a_j(x_i; p, T) \\ l = 1, \dots, L \end{array} \right. \quad (24)$$

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.

Для расчёта границ растворимости точечных фаз и твёрдых растворов использовалось общее уравнение (25).

$$\ln K_{SP,j}(T) = \ln \frac{\prod_i a_i^{\nu_{i(j)}}(x_i; p, T)}{a_j^{(ss)}(y_j; p, T)} \quad (25)$$

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 ($a_j^{(ss)} \equiv 1$ для точечных твёрдых фаз).

Положение линии кипения рассчитывали по уравнению (26).

$$\ln(p_1^{sat}(T)a_1(x_i, T; p_{atm})) = \ln p_{atm} \quad (26)$$

Данные криоскопии, эбуллиоскопии и давления пара пересчитывали в активности компонентов; данные о теплотах растворения и разбавления – в энтальпии разбавления. При наличии использовались данные по теплоёмкости раствора или кажущейся теплоёмкости электролита.

Оптимизация параметров модели выполнялась путём минимизации целевой функции (τ_{opt}) с весами, зависящими от типа данных.

$$\begin{aligned} \tau_{\text{opt}} = & \sum_i^{N_{\text{DT}}} \omega_i \sum_j^{N_{S,i}} \omega_{ij} \sum_k^{N_{P,ij}} \omega_{ijk} \left(\frac{\Xi_{ijk}^{\text{exp}} - \Xi_{ijk}^{\text{calc}}(x_{ijk}^{\text{exp}}, p_{ijk}^{\text{exp}}, T_{ijk}^{\text{exp}})}{\Xi_{ijk}^{\text{exp}}} \right)^2 \\ & + \sum_i^{N_{\text{Sd}}} \sum_j^{N_{S,i}} \omega_{ij} \sum_k^{N_{P,ij}} \omega_{ijk} \left(\ln K_{SP,i}(T_{ijk}^{\text{exp}}) \right. \\ & \left. - \ln \prod_s a_s^{\nu_{s(i)}}(x_{ijk}^{\text{exp}}, p_{ijk}^{\text{exp}}, T_{ijk}^{\text{exp}}) \right)^2 \end{aligned} \quad (27)$$

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} – чисто типов данных, $N_{S,i}$ – число источников данных i -го типа, $N_{P,ij}$ – 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, соответственно, индексы exp и calc означают экспериментальные и расчётные значения.

Наибольший вес присваивался данным, связанным с активностью, поскольку фазовые равновесия критически зависят от них. Калорические данные учитывались с меньшим весом. Для тройных систем основной вклад давали данные по растворимости, так как данные по активности воды в них ограничены. Оптимизация проводилась в два этапа: сначала для стандартных свойств (НКФ), затем для водно-солевых систем с ортофосфатами натрия и калия.

Совместная оптимизация всех параметров невозможна из-за вычислительных затрат, поэтому применялась стратегия итеративной дробной оптимизации на ограниченных наборах данных с их постепенным расширением. Каждый шаг использовал результаты предыдущего, с корректировкой весов и параметров. Итерации включали многочисленные промежуточные расчёты, занимавшие значительное время. Сначала описывались краевые двойные подсистемы (с $\text{H}_3\text{PO}_4, \text{M}_3\text{PO}_4$), затем средние двойные (с $\text{MH}_2\text{PO}_4, \text{M}_2\text{HPO}_4$), после чего проводили оптимизацию параметров тройных взаимодействий с переоптимизацией и валидацией по данным двух- и трёхкомпонентных подсистем.

Обсуждение результатов

Моделирование стандартных термодинамических свойств. Для проведения оптимизации параметров модифицированного уравнения состояния НКФ для

H_3PO_4^0 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} были получены новые данные о стандартных объёмах данных частиц. Для этого был построен ряд вспомогательных моделей в рамках формализма классической модели Питцера.

Модифицированное уравнение состояния НКФ с новыми полученными параметрами корректно описывает данные по H_3PO_4^0 в широком диапазоне условий и лишена нефизичных особенностей оригинальной версии НКФ [10]. Наибольшие отклонения наблюдаются при высоких температурах, что связано с погрешностями экспериментов и расчётов. При приближении к критической точке возрастает неопределённость, снижая надёжность модели.

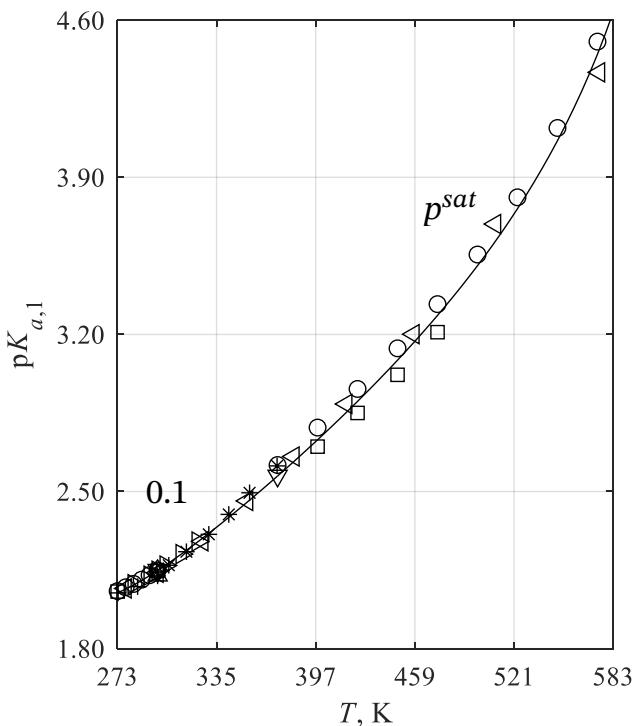
В качестве стандартных термодинамических функций ($\Delta_f G_i^\infty$, $\Delta_f H_i^\infty$, S_i^∞) для расчётов были приняты рекомендуемые значения из справочника NBS [11], которые обеспечивают согласованность с константами кислотности (Рис. 3).

Полученная модель воспроизводит экспериментальные данные по константам кислотности ортофосфорной кислоты и не уступает литературным. Как видно из Рис. 3, наибольшие расхождения наблюдаются при высоких температурах и давлениях.

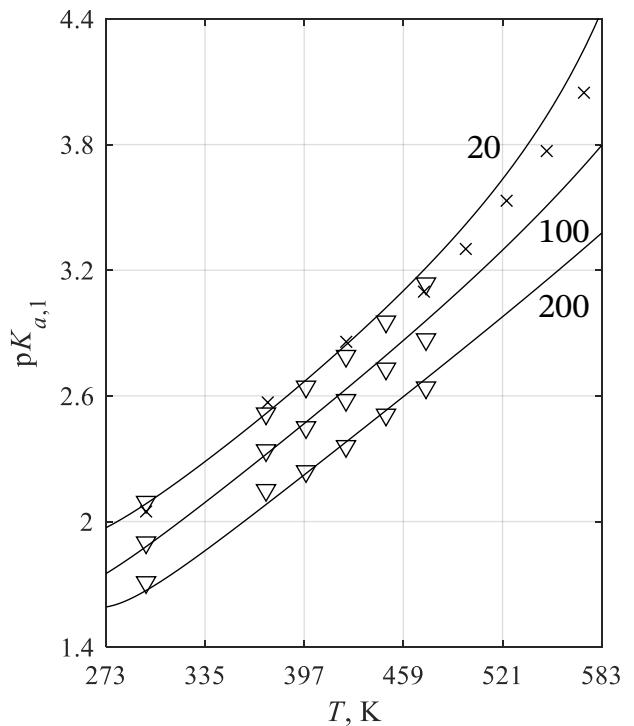
Поскольку в литературе отсутствуют данные по диссоциации H_3PO_4 при низких температурах, предложенная процедура экстраполяции констант кислотности была сначала апробирована на $\text{p}K_{a,2}(\text{H}_2\text{SO}_4)$. Для этого использовались низкотемпературные данные Кнопфа с соавт. [12]. Полученная экстраполяционная модель согласуется с литературными данными в пределах погрешности вплоть до 200 К.

На основе результатов экстраполяции, для $\text{p}K_{a,1}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ получена аппроксимирующая функция, обеспечивающая согласование с уравнением НКФ при 273.15 К. Это позволяет корректно учитывать температурную зависимость $\text{p}K_{a,1}$ ниже точки замерзания воды.

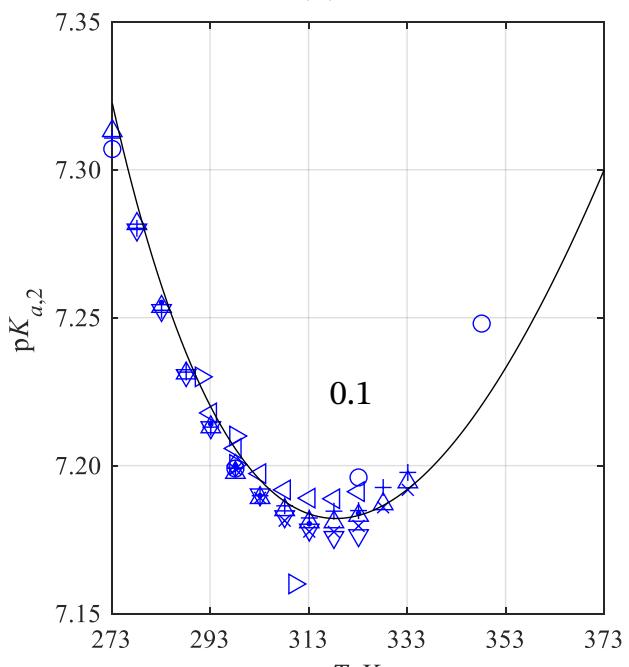
Моделирование водно-солевых систем. Наличие надёжных данных об активностях воды в широком диапазоне температур позволяет получить надёжную модель растворов NaH_2PO_4 . Для растворов Na_2HPO_4 высокотемпературные данные о свойствах раствора ограничен. Тем не менее, модель успешно описывает имеющиеся термодинамические данные, а также калорические свойства и твердожидкостные равновесия. В тройных системах с Na_3PO_4 и NaOH учтено образование твёрдых растворов внедрения $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{NaOH}$. Для смешанных солей на основе NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 установлены температурные зависимости произведений растворимости.



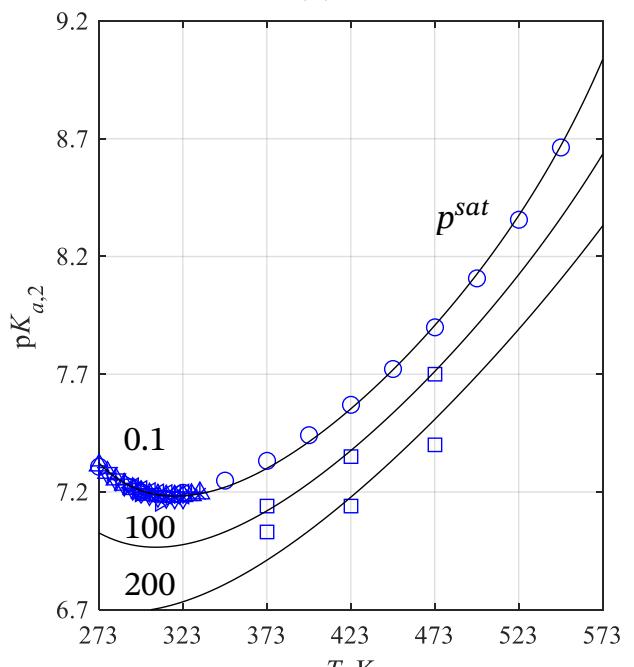
(a)



(б)



(в)



(г)

Рис. 3. 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. Сплошные линии – расчёты по модифицированному уравнению НКФ (настоящая работа).

Для KH_2PO_4 и K_2HPO_4 построены модели, удовлетворительно описывающие фазовые и калорические данные, включая растворимости, pH и энталпии разбавления.

Однако, как и в случае Na_2HPO_4 , точность описания растворов K_2HPO_4 ограничена нехваткой надёжных экспериментов при высоких температурах. Для K_3PO_4 выявлены противоречия между разными источниками по активностям, но новые данные позволили получить согласованное описание активностей и криоскопии. В системе $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4$ успешно описано образование нескольких смешанных солей.

Смешанные системы на основе натриевых и калиевых солей воспроизводятся моделью с высокой точностью. В системе $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{K}_3\text{PO}_4$ показано, что адекватное описание твердо-жидкостных равновесий с участием твёрдых растворов на основе структуры K_3PO_4 достигается при использовании модели смешения по формульным единицам. Эта модель также обеспечивает лучшее согласие с экспериментом по сравнению с регулярным раствором подрешёток.

Статистические показатели модели водно-солевой системы. На Рис. 4 представлено сопоставление экспериментальных и расчётных значений термодинамических свойств (всего 1821 точка).

Поскольку амплитуды значений различных термодинамических свойств существенно различаются, для анализа использовались относительные отклонения. В связи с тем, что энталпии разбавления в ряде случаев имеют значения, близкие или равные нулю, было решено использовать смешанный показатель δ_i , где отклонение по энталпиям нормировалось на средние значения энталпии в наборах данных:

$$\delta_i = \begin{cases} \frac{\Xi_i^{\text{exp}} - \Xi_i^{\text{calc}}}{\Xi_i^{\text{exp}}}, & \text{если } \Xi \neq \Delta_{\text{dil}}H \\ \frac{\Xi_i^{\text{exp}} - \Xi_i^{\text{calc}}}{\langle \Xi^{\text{exp}} \rangle_i}, & \text{если } \Xi = \Delta_{\text{dil}}H \end{cases} \quad (28)$$

где $\langle \Xi^{\text{exp}} \rangle_i$ – среднее значение Ξ^{exp} по набору данных, к которому принадлежит i -ая точка.

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.¹

¹ Статистические показатели определены соотношениями $AARD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\delta_i|$ и $RMSRD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta_i^2}$.

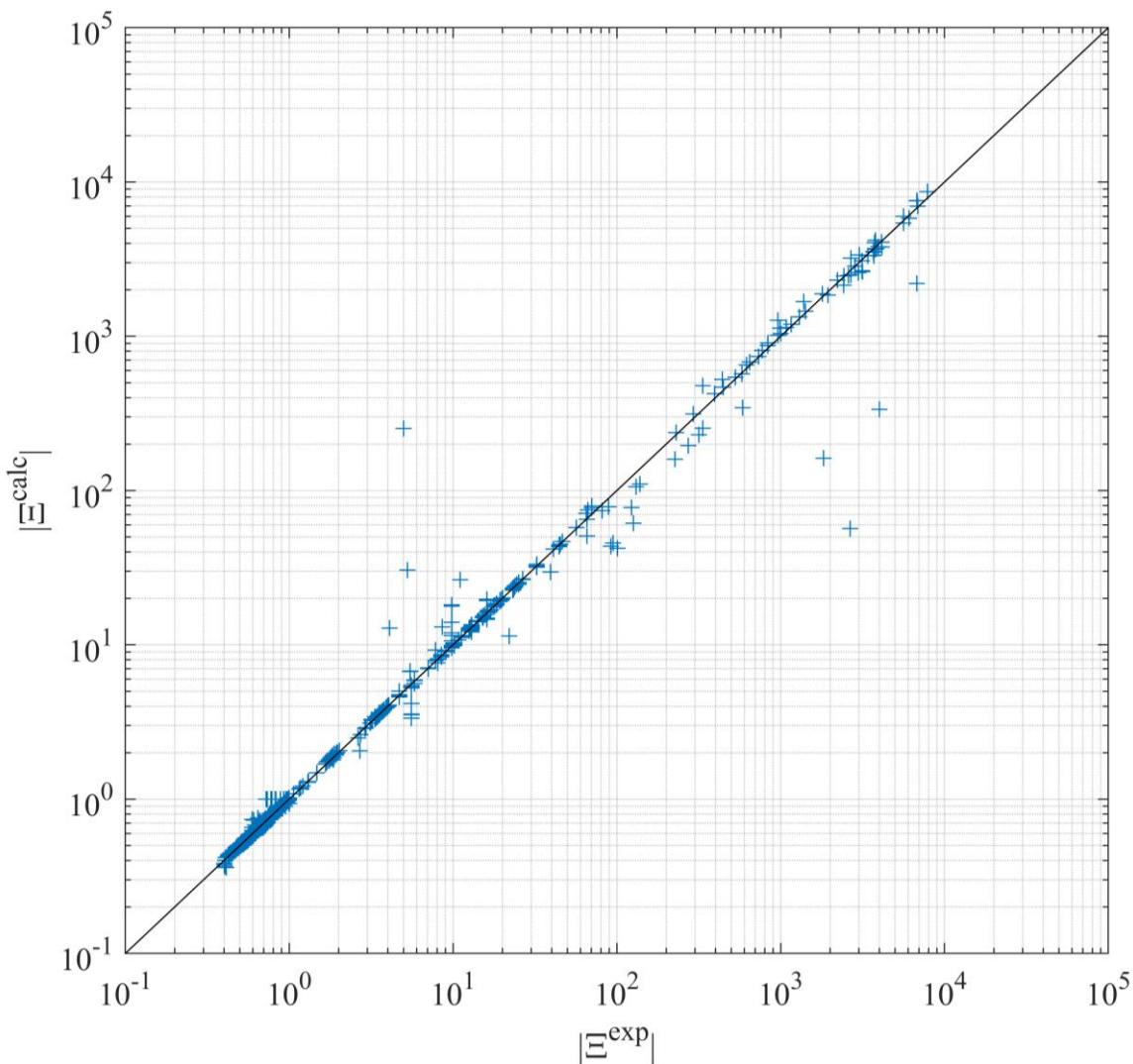


Рисунок 4. Сопоставление экспериментальных (Ξ^{exp}) и расчётных (Ξ^{calc}) значений термодинамических свойств растворов ортофосфатов натрия и калия, включая a_1 , ϕ' , γ_{\pm} , C_p , $\phi C_{p,2}$, $\Delta_{dil}H$, $\ln K_{SP}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведённого исследования получены следующие основные **результаты**.

- Получены новые значения стандартных объёмов частиц H_3PO_4^0 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} при бесконечном разбавлении;
- 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;
- Построена термодинамически согласованная модель многокомпонентной водно-солевой системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$, Na^+ , $\text{K}^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-$, HPO_4^{2-} , 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 $\text{p}K_{a,1}(\text{H}_2\text{SO}_4)$;
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 ($\text{p}K_{a,1}$) и серной кислоты ($\text{p}K_{a,2}$).
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 $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$, Na^+ , $\text{K}^+ \parallel \text{H}_2\text{PO}_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} от разбавленных до насыщенных растворов.
4. Описание фазовых равновесий в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$ 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 исследования возможно по двум направлениям – расчётному и экспериментальному.

С расчётной стороны перспективно расширение разработанной комплексной модели на более сложные многокомпонентные системы, включая новые компоненты водно-солевых систем для определения параметров взаимодействий модели PSC. Особый интерес в контексте процессов производства минеральных удобрений представляют системы с нитратами, хлоридами, сульфатами натрия и калия.

Для согласованного описания водно-солевых систем в широком диапазоне температур и давлений важно уточнение и переоптимизация параметров уравнения состояния НКФ для ортофосфат-анионов (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) с использованием конвенциональной зависимости параметра ω_i для ионов от температуры и давления.

Проведённый анализ выявил недостаток надёжных экспериментальных данных. Несмотря на эффективность физически обоснованных моделей, они не заменяют эксперимент по точности и воспроизводимости. Поэтому перспективным направлением является получение новых данных для уточнения параметров и повышения точности модели. Приоритетны исследования термодинамических свойств и фазовых равновесий трёхкомпонентных систем при 298.15 К и повышенных температурах, особенно для калиевых и натрий-калиевых систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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.
3. 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.

4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Манвелян, М. Г. Исследование растворимости в системе Na₃PO₄ – K₃PO₄ – H₂O при 20°C / М. Г. Манвелян, В. Д. Галстян, С. С. Восканян // Армянский химический журнал. – 1974. – Т. 26. – № 9. – С. 810 – № 2323-74 Деп. ВИНИТИ.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации 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 H₂O – K₃PO₄ 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 H₂O–Na₃PO₄ and H₂O–Na₃PO₄–K₃PO₄ 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 H₂O–Na⁺, K⁺ || HPO₄²⁻, PO₄³⁻ 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)