

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М. В. Ломоносова

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



На правах рукописи

Малютин Алексей Сергеевич

**Термодинамические модели фаз в водно-
солевых системах на основе сульфатов и
нитратов уранила и тория**

1.4.4 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Успенская Ирина Александровна

Москва – 2023

Оглавление

1. Введение.....	5
2. Обзор литературы.....	9
2.1 Представление энергии Гиббса термодинамической системы.....	10
2.2 Предпочтительные термодинамические сведения.....	11
2.3 Представления энергии Гиббса раствора.....	13
2.3.1 Модель Питцера и модель ПСК.....	13
2.4 Обзор литературных данных.....	14
2.4.1 Система $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	15
2.4.2 Система $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$	16
2.4.3 Система $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$	17
2.4.4 Система $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$	18
2.4.5 Система $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	19
2.4.6 Система $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$	20
2.4.7 Система $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$	21
2.4.8 Система $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$	23
2.4.9 Термодинамические модели изучаемых систем, представленные в литературе.....	23
2.4.10 Термодинамические базы данных	25
2.5 Выводы из обзора литературы	28
3. Экспериментальная часть.....	31
3.1 Устройство прибора Aqualab 4TE	31
3.2 Верификация прибора Aqualab 4TE	33
3.3 Материалы и методы.....	34
3.4 Схема эксперимента.....	35
3.5 Определение состава исследуемых растворов	36
3.6 Определение активности воды.....	39

3.7 Оценка погрешностей составов	40
3.8 Результаты эксперимента	42
4. Расчётная часть.....	43
4.1 Выбор аналитических выражений для описания свойств раствора.....	43
4.2 Процедура параметризации модели	44
4.2.1 Постановка оптимизационной задачи.....	44
4.2.2 Температурная зависимость параметров модели.....	45
4.3 Методика расчёта термодинамических свойств и фазовых равновесий	46
4.3.1 Свойства жидкой фазы	46
4.3.2 Расчёт равновесия «жидкость – твёрдое».....	53
4.3.3 Равновесия «жидкость – газ»	53
4.3.4 Химические равновесия.....	54
4.4 Основные аспекты процедуры параметризации моделей	54
4.4.1 Подход CALPHAD	54
4.4.2 Подсистемы $H_2O - HNO_3$ и $H_2O - H_2SO_4$	55
4.4.3 Составляющие растворов	57
4.4.4 Исключённые экспериментальные данные	58
4.5 Результаты и обсуждение	60
4.5.1 Описание системы $H_2O - HNO_3$ в рамках модели Питцера.....	60
4.5.2 Сопоставление моделей Питцера и ПСК.....	64
4.5.3 Термодинамическая модель системы $H_2O - HNO_3 - UO_2(NO_3)_2$	67
4.5.4 Термодинамическая модель системы $H_2O - HNO_3 - Th(NO_3)_4$	72
4.5.5 Термодинамическая модель системы $H_2O - H_2SO_4 - UO_2SO_4$	76
4.5.6 Термодинамическая модель системы $H_2O - H_2SO_4 - Th(SO_4)_2$	80
5. Заключение	85
6. Условные обозначения	87
7. Список литературы	91
8. Приложения	105

Приложение А. Фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	106
Приложение Б. Фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$	108
Приложение В. Фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$	109
Приложение Г. Фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$	110
Приложение Д. Равновесия «жидкость – пар» в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	111
Приложение Е. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	113
Приложение Ж. Равновесие «раствор + лёд + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ » в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	116
Приложение И. Изоконцентрационные сечения фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	117
Приложение К. Равновесия «жидкость – пар» в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$	118
Приложение Л. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$	121
Приложение М. Активность воды в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$	122
Приложение Н. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$	123
Приложение П. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$	124

1. Введение

Одной из **актуальных задач** настоящего времени является разработка новых и оптимизация существующих процессов выделения радионуклидов из природных минералов и техногенных отходов. К числу таких отходов относится, например, фосфогипс, для которого до сих пор не предложено рентабельной схемы утилизации. Широкое применение его в промышленности и сельском хозяйстве осложняется, в числе прочего, наличием радиоактивных примесей, присутствие которых в продуктах переработки техногенного сырья нежелательно или недопустимо [1].

Разработка новых схем выделения и разделения радионуклидов (например, на основе выщелачивания, экстракционного разделения, адсорбции и др.) предполагает расчёт фазовых и химических равновесий в интересующих системах. Для проведения такого рода расчётов необходимы термодинамические модели фаз исследуемых объектов. Поскольку перечисленные процессы в большинстве случаев проводят в кислых растворах, особый интерес представляют термодинамические модели систем, содержащих воду, соли радиоактивных элементов и неорганические кислоты.

Данная работа посвящена изучению термодинамических свойств фаз и фазовых равновесий в некоторых из таких систем: **объектами текущего исследования** стали термодинамические системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$, а **предметом текущего исследования** — их термодинамические модели.

Цель данной работы — предложить термодинамические модели, позволяющие корректно предсказывать термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системах $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$, которые могут быть применены для прогнозирования условий выделения соединений U(VI) и Th(IV) из природного сырья и техногенных отходов.

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) экспериментально определить недостающие термодинамические свойства фаз изучаемых систем в случае обнаружения такой необходимости;

- 3) протестировать различные термодинамические модели раствора и выбрать ту из них, которая наилучшим образом подходит для описания свойств растворов в целевых системах;
- 4) при помощи доступных экспериментальных данных рассчитать параметры выбранной термодинамической модели.

Научная новизна данной работы заключается в следующем:

- 1) впервые построена политермическая модель жидкой фазы подсистемы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ в рамках формализма Питцера, в явном виде учитывающая неполноту диссоциации азотной кислоты;
- 2) экспериментально определена активность воды в сернокислых растворах сульфата уранила различного состава при температурах 298.15 К, 310.65 К и 323.15 К;
- 3) впервые построены взаимосогласованные политермические модели твёрдых и жидких фаз систем $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$, адекватно описывающие имеющиеся экспериментальные данные и обладающие приемлемой предсказательной способностью.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Полученные результаты могут быть использованы для расчёта термодинамических свойств фаз и фазовых равновесий в системах $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$. Кроме того, они могут составить основу для моделирования реальных процессов выделения радионуклидов из многокомпонентных систем, содержащих, помимо прочих веществ, нитраты и сульфаты уранила и тория.

Методология и программное обеспечение, разработанные в ходе данной работы, могут быть применены для построения термодинамической модели произвольной водно-электролитной системы на базе уравнений Питцера и Питцера-Симонсона-Клегга.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 20-33-90322 «Растворы солей уранила: новые экспериментальные методы исследования и термодинамическое моделирование» и частично в рамках проекта РФФИ 18-29-24167 «Физико-химическое моделирование процессов переработки фосфогипса как основа создания новых технологий утилизации техногенных отходов».

Основные положения, выносимые на защиту:

- 1) Учёт в явном виде неполноты диссоциации азотной кислоты необходим для корректного воспроизведения термодинамических свойств высококонцентрированных растворов в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$, по крайней мере, при описании последней в рамках классической модели Питцера;

- 2) Активность воды в растворах $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ при температурах от 298.15 до 323.15 К в широком интервале составов может быть корректно определена гигрометрическим методом;
- 3) Формализм Питцера-Симонсона-Клегга с предложенным набором параметров модели позволяет адекватно воспроизводить термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системах $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ в широком интервале температур и концентраций.

Достоверность результатов обусловлена принятой методологией проведения расчётов, которая базируется на общепризнанных положениях химической термодинамики. Все основные и промежуточные результаты настоящей работы находятся в согласии с существующими экспериментальными данными, полученными независимыми методами и в разных научных коллективах. Достоверность полученных результатов дополнительно подтверждается публикациями в ведущих рецензируемых научных журналах.

Апробация результатов исследования.

Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» (Москва, 2019); XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Санкт-Петербург, 2019); ESAT 2021 – 31st European Symposium on Applied Thermodynamics (France, 2021); V Конгресс с международным участием и Конференция молодых ученых «ТЕХНОГЕН-2021» (Екатеринбург, 2021).

Личный вклад автора заключается в анализе данных литературы, посвящённой исследованию термодинамических свойств систем $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ и их бинарных подсистем; написании компьютерных программ, предназначенных для проведения термодинамических расчётов; непосредственном проведении термодинамических расчётов; постановке и проведении эксперимента по определению активности воды в растворах $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$; обсуждении результатов; подготовке публикаций, докладов и текста диссертации. В работах, опубликованных в соавторстве, вклад Малютин А.С. является основным в части термодинамического моделирования и анализа его результатов в соотношении с экспериментальными данными.

Публикации.

По материалам данной диссертационной работы подготовлено 4 статьи общим объёмом в 2.5 печатных листа, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»:

- 1) Малютин А.С., Коваленко Н.А., Успенская И.А. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ // Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия. — 2020. — Т. 61. — № 2. — С. 83–89. (Импакт-фактор РИНЦ: 0.734)
- 2) Малютин А.С., Коваленко Н.А., Успенская И.А. Термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ // Журнал неорганической химии. — 2020. — Т. 65. — № 5. — С. 711–716. (Импакт-фактор РИНЦ: 1.550)
- 3) Maliutin A.S., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A. Thermodynamic Properties and Phase Equilibria in the $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ System // J. Chem. Eng. Data. — 2022. — Vol. 67. — № 4. — P. 984–993. (JIF: 2.600 WoS)
- 4) Maliutin A.S., Kovalenko N.A., Nesterov A.V., Petrov V.G., Uspenskaya I.A. Thermodynamic Model of the $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ System Incorporating Novel Experimental Data on Water Activity // J. Chem. Eng. Data. — 2023. — Vol. 68. — № 5. — P. 1115–1122. (JIF: 2.600 WoS)

Объём и структура работы.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, расчётной части, заключения, списка цитируемой литературы и 13 приложений. Работа изложена на 124 страницах машинописного текста, основной текст содержит 33 рисунка и 20 таблиц. Список цитируемой литературы включает 162 наименования.

2. Обзор литературы

Основная цель данной работы — построить модели термодинамических систем, основными компонентами которых являются вода, а также нитраты и сульфаты уранила и тория. В общем случае под термодинамической моделью системы понимают функциональную зависимость характеристической функции данной системы от её естественных переменных, которая позволяет рассчитать термодинамические свойства фаз и условия фазового равновесия в пределах ошибки их измерения физически корректно. При решении практических химических задач в качестве характеристической функции обычно выбирают энергию Гиббса, для которой естественными переменными являются температура, давление и количество вещества компонентов [2–4].

Энергию Гиббса системы $G(T, p, n)$ невозможно измерить напрямую, однако математический аппарат термодинамики позволяет вычислить её изменение в ходе различных процессов, имея в распоряжении сведения о некоторых других, измеряемых, свойствах системы. В связи с этим построение любой термодинамической модели начинается со сбора и анализа литературных данных, содержащих требуемые термодинамические сведения об интересующей системе. При отсутствии достаточного количества литературных данных удовлетворительного качества может быть принято решение об экспериментальном определении недостающих термодинамических свойств. Вторым этапом моделирования является выбор общего вида аналитического выражения, которое будет использовано для аппроксимации энергии Гиббса системы. И наконец, третьим этапом моделирования является определение параметров выбранного аналитического выражения на основании имеющихся экспериментальных данных (так называемая «параметризация модели»).

В соответствии с этой последовательностью действий далее в разделе рассмотрены:

- 1) общее выражение для энергии Гиббса произвольной системы;
- 2) основные термодинамические свойства, интересующие исследователей при построении термодинамических моделей водно-электролитных систем;
- 3) основные уравнения, используемые для аппроксимации энергии Гиббса растворов электролитов;
- 4) сведения о доступных литературных данных о термодинамических свойствах фаз систем на основе воды, а также сульфатов и нитратов уранила и тория;
- 5) обзор опубликованных в литературе термодинамических моделей систем $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$.

2.1 Представление энергии Гиббса термодинамической системы

Энергия Гиббса термодинамической системы складывается из энергий Гиббса отдельных входящих в неё фаз в соответствии с формулой (1):

$$G = \sum_i G_m^{(i)} n^{(i)} \quad (1)$$

где $G_m^{(i)}$ — мольная энергия Гиббса, а $n^{(i)}$ — количество i -ой фазы. Таким образом, чтобы построить термодинамическую модель системы, следует параметризовать выражения G_m всех рассматриваемых фаз. Поскольку абсолютное значение мольной энергии Гиббса не может быть определено ни для одной из фаз, при моделировании оперируют относительными величинами ΔG . Переход от абсолютных величин к относительным осуществляется вычитанием из выражения для G так называемого уровня отсчёта свойств — G^0 , который задан на том же пространстве переменных, что и сама функция G . Уровень отсчёта выбирают так, чтобы после его вычитания уравнение (1) могло быть преобразовано к виду, содержащему измеримые величины.

В частности, при моделировании водно-электролитных систем в качестве уровня отсчёта свойств можно выбрать гипотетическую механическую смесь компонентов в жидком состоянии. В таком случае выражение (1) преобразуется к виду (2)

$$\Delta G = \Delta_{mix} G_m^{(1)} n^{(1)} + \sum_{i \neq 1} \Delta_{tr} G_m^{(i)} n^{(i)} \quad (2)$$

В данное выражение входит энергия Гиббса смешения водного раствора $\Delta_{mix} G_m^{(1)}$, выбранного в качестве «основной» фазы, а также параметры стабильности всех остальных фаз $\Delta_{tr} G_m^{(i)}$ относительно механической смеси жидких компонентов. Указанные величины можно рассчитать из экспериментальных данных или с помощью подходящих методов оценки термодинамических функций.

Большое количество современных термодинамических моделей водно-электролитных систем [5–10] построено по схожей схеме, отличающейся от приведённой тем, что за уровень отсчёта свойств принимают бесконечно разбавленный раствор, образованный компонентами системы. При данном подходе выражение для ΔG сохраняет указанный выше вид (уравнение (2)), однако физическая интерпретация величин $\Delta_{mix} G_m^{(1)}$ и $\Delta_{tr} G_m^{(i)}$, входящих в него, изменяется: $\Delta_{mix} G_m^{(1)}$ приобретает смысл энергии Гиббса образования бесконечно разбавленного водного раствора, а $\Delta_{tr} G_m^{(i)}$ становятся параметрами стабильности оставшихся фаз относительно

бесконечно разбавленного состояния. Возможность связать $\Delta_{mix}G_m^{(1)}$ и $\Delta_{tr}G_m^{(i)}$ с измеримыми величинами при этом также сохраняется.

2.2 Предпочтительные термодинамические сведения

Учитывая характеристичность функции $G(T, p, \mathbf{n})$, разумно предположить, что для построения термодинамической модели интересующей системы можно использовать все возможные экспериментальные сведения, каким-либо образом с ней связанные. Однако практика показывает, что при решении этой задачи можно выделить более предпочтительные и менее предпочтительные типы экспериментальных данных. Иначе говоря, экспериментальные данные одного типа могут содержать больше термодинамической информации, необходимой для расчёта термодинамических функций, чем экспериментальные данные другого типа.

В этом аспекте к наиболее информативным типам данных можно отнести различные частные производные энергии Гиббса по естественным переменным ($S, V, C_p, \alpha, \beta, \dots$) для систем, образованных исключительно точечными фазами, и дополнительно — соответствующие функции смешения, если в системе присутствуют растворы. В пределах этой группы «сравнительная полезность» физической величины коррелирует с порядком производной энергии Гиббса, которая данной величине соответствует: чем выше порядок производной, тем менее информативной для построения термодинамической модели считается данная величина. Такое рассмотрение оправдано с практической точки зрения, поскольку для перехода от производной k -го порядка к целевому выражению требуется произвести k интегрирований, а это, помимо прочего, влечёт за собой существенное возрастание неопределённости в значении функции ΔG .

Также для систем с растворами очень ценны экспериментальные данные, напрямую связанные с активностями или коэффициентами активности компонентов: в отдельных случаях такие данные позволяют получить значения энергии Гиббса смешения раствора без решения дифференциальных уравнений.

Сведения об условиях фазовых равновесий «жидкость-газ» (VLE), «жидкость-твёрдое» (SLE) и «жидкость-жидкость» (LLE) также являются информативными, поскольку они отражают взаимосвязь между величинами $G_m^{(i)}$ для сосуществующих в равновесии фаз.

К малоинформативным свойствам системы можно отнести величины, которые связаны с её энергией Гиббса опосредовано, через какие-либо эмпирические или не термодинамические соотношения. К таким свойствам, например, относятся характеристики системы, проявляющиеся

в явлениях переноса: вязкость, коэффициент диффузии и т.д. При построении строго термодинамической (равновесной) модели системы указанные свойства обычно не учитывают.

На практике основным фактором, определяющим многообразие экспериментальных данных, которые будут использованы при построении термодинамической модели, являются те задачи, для решения которых модель предназначается. Например, если модель нацелена на способность предсказывать равновесия типа «жидкость-твёрдое», то разумно при её построении отдавать предпочтение данным о SLE. Данный тезис не означает, что следует пренебрегать другими доступными сведениями, поскольку чем больше имеется граничных условий при параметризации выражения для энергии Гиббса (при условии безупречного качества исходных данных), тем меньше вероятность того, что полученная модель будет производить физически некорректные предсказания. Кроме того, часто встречаются ситуации, когда требуется построить термодинамическую модель, работающую при фиксированном давлении. В этом случае при параметризации теряют актуальность данные, связанные с производной энергии Гиббса системы по давлению — объём (плотность), коэффициенты термического расширения и т.д. [11]

Также важную роль играет надёжность и качество используемых экспериментальных данных. Если различные наборы экспериментальных данных, на основании которых параметризуется модель, термодинамически не согласованы между собой, полученный набор параметров модели может быть не оптимальным, а также увеличивается вероятность получения ошибочных значений интересующих величин при использовании полученной модели на практике [12].

При построении термодинамических моделей водно-солевых систем наибольшее внимание уделяют экспериментальным данным следующих типов [5–10].

- 1) термодинамические свойства, связанные с активностью воды в водном растворе (непосредственно активность воды, парциальное давление пара воды, осмотические коэффициенты, изопиестические соотношения, температура замерзания раствора, температура кипения раствора и некоторые другие);
- 2) данные, позволяющие определить среднеионный коэффициент активности растворённого электролита (как правило, результаты потенциометрических измерений);
- 3) условия равновесий «жидкость-твёрдое»;
- 4) термохимические характеристики растворения и разбавления ($\Delta_{mix}H$, $\Delta_{dil}H$, $\Delta_{mix}C_p, \dots$);
- 5) теплоёмкости точечных фаз;
- 6) объёмные свойства V и ρ (для полибарических моделей);
- 7) сведения о химических равновесиях с участием растворённых соединений.

2.3 Представления энергии Гиббса раствора

В соответствии с (2), при построении термодинамической модели ключевую роль играет выражение для $\Delta_{mix}G_m$ водного раствора. Поскольку $\Delta_{mix}G_m$ традиционно представляют в виде суммы энергии Гиббса образования идеального / бесконечно разбавленного раствора G_m^{ID} с избыточной энергией Гиббса G_m^{EX} (3), в литературе обычно приводят выражения именно для G_m^{EX} , предполагая, что G_m^{ID} задано и известно читателю [13].

$$\Delta_{mix}G_m = G_m^{ID} + G_m^{EX} \quad (3)$$

К наиболее популярным представлениям G_m^{EX} , подходящим для описания водно-электролитных систем, можно отнести модели локального состава (eNRTL, eUNIQUAC) и полиномиальные модели (модель Питцера и различные её модификации). Первая группа моделей привлекает исследователей тем, что позволяет описывать свойства многокомпонентных систем при помощи только параметров бинарных взаимодействий. Достоинством же второй группы моделей является возможность при необходимости увеличивать точность аппроксимации за счёт введения дополнительных параметров [4].

Выбор той или иной модели раствора всегда определяется множеством факторов, среди которых природа описываемой системы, диапазон значений внешних переменных, в котором модель сохраняет предсказательную силу, и т.д. В ходе текущей работы были рассмотрены две полиномиальные модели: классическая модель Питцера и её модификация, модель Питцера-Симонсона-Клегга (ПСК).

2.3.1 Модель Питцера и модель ПСК

Модели Питцера [14–18] и ПСК [19–21] представляют избыточную энергию Гиббса в виде суммы двух вкладов: энергии Гиббса электростатических (дальнодействующих) взаимодействий G_m^{DH} и энергии Гиббса специфических (близкодействующих) взаимодействий G_m^{SR} (4):

$$G_m^{EX} = G_m^{DH} + G_m^{SR} \quad (4)$$

Для учёта первого вклада используется уравнение Питцера-Дебая-Хюккеля (5),

$$\frac{G_m^{DH}}{RT} = -\frac{4AI}{\rho} \ln(1 + \rho I^{1/2}) \quad (5)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — температура, ρ — параметр наибольшего сближения ионов, A — наклон Дебая-Хюккеля (A_x для модели Питцера и A_ϕ — для модели ПСК),

I — ионная сила (выраженная через моляльности или через мольные доли составляющих в зависимости от модели). Вклад G_m^{SR} представляется в виде полиномиального разложения по составу: по моляностям составляющих в случае классической модели Питцера (6), и по мольной доле — в случае модели ПСК (7).

$$\frac{G_m^{SR}}{RT} = \frac{1}{n_w} \sum_{i,j} \lambda_{ij} m_i m_j + \frac{1}{n_w^2} \sum_{i,j,k} \mu_{ijk} m_i m_j m_k \quad (6)$$

$$\frac{G_m^{SR}}{RT} = \sum_{i,j} a_{ij} x_i x_j + \sum_{i,j,k} a_{ijk} x_i x_j x_k + \sum_{i,j,k,l} a_{ijkl} x_i x_j x_k x_l \quad (7)$$

Выражения (6) и (7) в развёрнутом и приведённом виде даны в оригинальных работах [14–18] и [19–21]. Другие интересующие свойства раствора могут быть вычислены из выражений (4)–(7) при помощи известных термодинамических соотношений.

2.4 Обзор литературных данных

В текущем разделе представлены доступные литературные данные о термодинамических свойствах фаз и фазовых равновесиях в системах на основе воды, а также сульфатов и нитратов уранила и тория. Для удобства все данные сгруппированы по подсистемам, начиная с бинарных. Подсистемы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ исключены из рассмотрения вследствие их хорошей изученности и доступности подробных обзоров в литературе. Исчерпывающие сведения о подсистеме $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ можно найти в работах [9,12,22] (Рис. 1), а о подсистеме $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ — в работах [8,23–25] (Рис. 2). Далее в обзоре приведена информация о свойствах изучаемых систем в соответствии с перечнем предпочтительных данных из раздела 2.2.

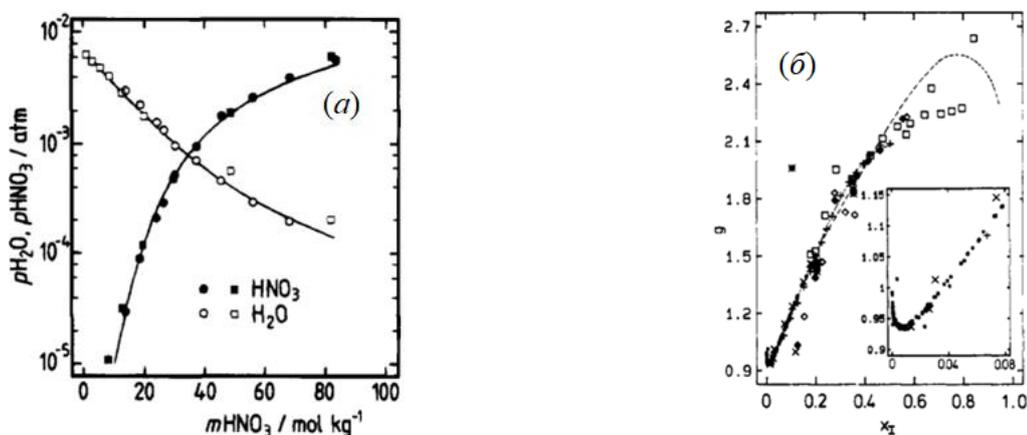


Рисунок 1. Парциальные давления пара компонентов над раствором в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ при 273.15 К [9] (а) и зависимость осмотического коэффициента от мольной доли азотной кислоты при 298.15 К [22] (б).

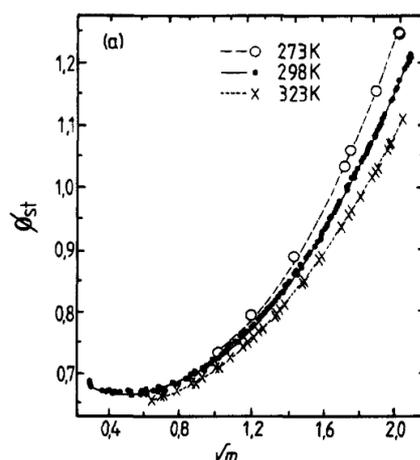


Рисунок 2. Осмотический коэффициент водных растворов серной кислоты различного состава при различных температурах [8].

2.4.1 Система $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

Сведения о термодинамических свойствах раствора в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ представлены в работах [26,27]. Работа [26] является обзором, систематизирующим информацию об активности воды в водном растворе уранилнитрата в зависимости от концентрации при 298.15 К. Критическому анализу было подвергнуто пять первоисточников, надёжными признаны два из них [28,29]. В указанных работах представлены результаты изопиестических экспериментов, проведённых научной группой Робинсона. Помимо анализа литературных данных авторы [26] приводят сглаженную зависимость $a_w(m(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2))$ в диапазоне концентраций уранилнитрата от 0 до 5.5 моль/кг, построенную на основании экспериментальных сведений из работ [28,29]. Работа [27] представляет собой единственное исследование термодинамических свойств раствора уранилнитрата с момента выхода статьи [26]. Авторы [27] измеряли температурную зависимость давления пара воды над насыщенным раствором уранилнитрата. Данные, представленные в статье [27], не согласуются со сведениями, представленными в работе [26].

Данные по растворимости уранилнитрата в воде в полной мере представлены в работах [30–33] и фрагментарно — в работах [34,35,44–49,36–43]. В температурном интервале 255 К (температура эвтектики) – 458 К в системе могут быть устойчивы раствор и четыре кристаллические фазы: лёд, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Сведения из указанных источников систематизированы в справочнике растворимости [50] (Рис. 3).

Много внимания в литературе уделяется гидролизу уранил-иона. Типичным примером исследований в данной области может служить работа [51]. В большинстве случаев авторов подобных работ интересует, в какой именно форме уран присутствует в водных растворах с различной ионной силой и содержанием кислот. Для решения задачи чаще всего используется

деконволюция кривых кислотно-основного титрования и спектроскопия комбинационного рассеяния.

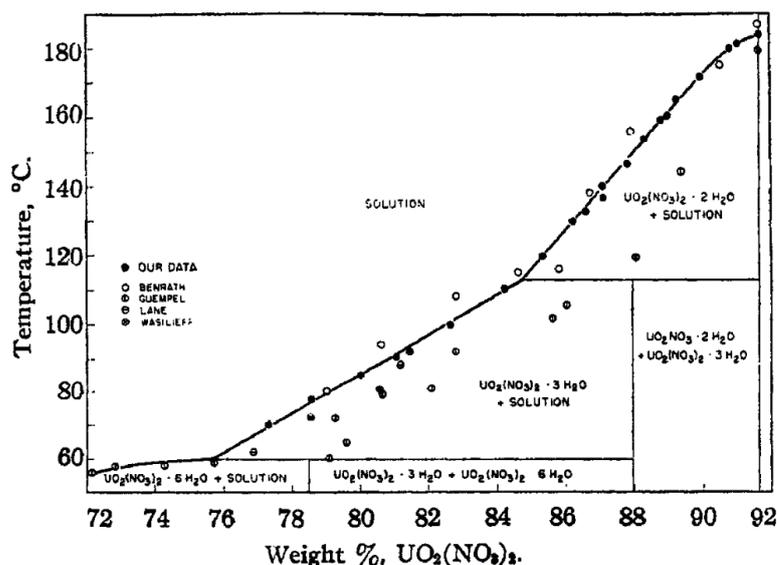


Рисунок 3. Фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ [31].

2.4.2 Система $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ изучена приблизительно в той же степени, что и рассмотренная выше система $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Изучению зависимости активности воды от концентрации нитрата тория в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ посвящены работы [52–55]. В работе [52] приведены значения осмотических коэффициентов водного раствора $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, измеренные изопиестическим методом, в диапазоне концентраций от 0 до 5.2 моль/кг ($T = 298.15$ К). Авторы [53] исследовали разбавленные ($m(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 < 0.2$ моль/кг) водные растворы нитрата тория методом осмометрии при 298, 310 и 323 К. Работа [54] посвящена изучению более концентрированных растворов ($m(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 < 2.6$ моль/кг) при 323.15 К. В рамках работы [55] при помощи манометрического метода было измерено давление паров воды в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ при различных температурах: 298 и 308 К — до моляльности 4.8 моль/кг, 318 К — до моляльности 2.7 моль/кг.

Получить представление о фазовой диаграмме системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ в интервале температур 230 – 430 К можно, проанализировав работы [56–62] и данные справочника [50] (Рис. 4). Согласно этим источникам, в указанном температурном диапазоне можно наблюдать области стабильного существования трёх точечных фаз. Состав двух из них — льда и тетрагидрата нитрата тория — не вызывает разночтений среди исследователей, чего нельзя сказать о составе кристаллогидрата, сосуществующего с раствором при температурах 230 – 385 К. Авторы статей [57,59], а также наиболее свежего исследования [62], называют равновесной твёрдой фазой

гексагидрат нитрата тория, в работе [56] говорится о пентагидрате, а в докладе [58] — о промежуточном гидрате состава $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$. Основная проблема здесь заключается в том, что детали эксперимента во всех указанных выше источниках не позволяют достоверно определить действительный состав интересующей твёрдой фазы. Кроме того, нельзя исключать ситуацию, что в рамках некоторых из указанных исследований были изучены метастабильные состояния.

По числу работ, посвящённых количественному определению степени гидролиза катиона, система $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ значительно уступает системе $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, и тем не менее, подобные исследования представлены в литературе, например, в работе [63].

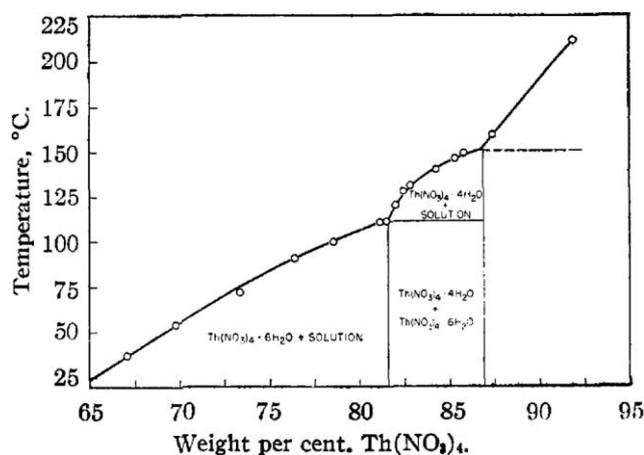


Рисунок 4. Фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ [59].

2.4.3 Система $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$

Бинарная система $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$ вызывает интерес исследователей, в первую очередь, тем, что водный раствор уранилсульфата претерпевает расслаивание при температурах выше 559 К. Этому явлению посвящена серия работ [64–66]. Фазовые равновесия в системе при температурах ниже 553 К описаны в работах [67–74]. В совокупности указанные работы дают представление о фазовой диаграмме системы $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$ в температурном диапазоне 233 – 703 К (Рис. 5). Помимо области расслаивания в системе можно наблюдать области стабильного существования трёх точечных фаз — льда, $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и UO_2SO_4 ; экспериментально изучен также фрагмент области кристаллизации метастабильного дигидрата сульфата уранила. Все указанные выше данные по растворимости, за исключением [68], также приводятся в справочнике [75], изданном под руководством IUPAC–NIST.

Исследованию термодинамических свойств водного раствора уранилсульфата посвящён ряд публикаций. В работах [76,77] приводятся осмотические коэффициенты раствора уранилсульфата при 298.15 К до концентрации 6 моль/кг, полученные изопиестическим методом.

Аналогичные исследования, но проведённые при температуре 372.75 К, описаны в работе [78]. В последнем случае верхняя граница концентраций уранилсульфата составила 5 моль/кг. Температурная зависимость осмотического коэффициента раствора уранилсульфата заданной концентрации (3.42 моль/кг), а также изопиестические соотношения водных растворов уранилсульфата и хлорида натрия для температуры 394.25 К приведены в статье [79]. Изопиестические соотношения этих же растворов при 413.45 К измерены авторами работы [80].

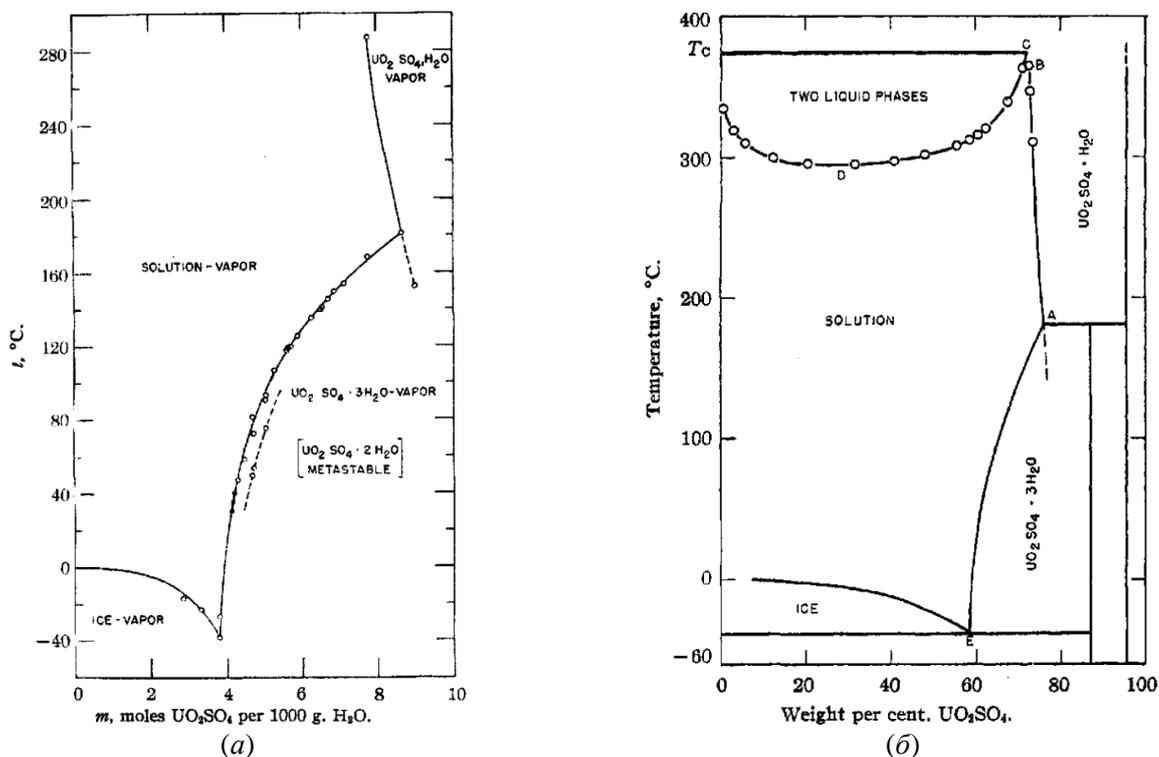


Рисунок 5. Фазовая диаграмма системы $\text{UO}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ согласно работам [67] (а) и [64] (б).

2.4.4 Система $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$

Единственный тип данных, представленный в литературе для бинарной системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$, — это данные о равновесиях «жидкость – твёрдое» [75,81,90,91,82–89]. Отсутствие каких-либо сведений о термодинамических свойствах раствора в рассматриваемой системе, вероятнее всего, связано с крайне низкой растворимостью нитрата тория в воде (иначе говоря, с узким концентрационным интервалом стабильности жидкой фазы), что накладывает существенные ограничения на возможность экспериментального изучения раствора. Экспериментальная фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ представлена на Рис. 6. Хотя в литературе имеются свидетельства существования пяти различных кристаллогидратов сульфата тория (а именно, содержащих 2, 4, 6, 8 и 9 молекул кристаллизационной воды) [75], в интервале температур 273 – 350 К в равновесии с насыщенным водным раствором стабильными являются

нонагидрат, тетрагидрат и, возможно, октагидрат. Первичные экспериментальные данные во многих случаях не позволяют определить, какая именно твёрдая фаза стабильна при температурах, близких к комнатной, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; однако согласно данным [75], предварительно можно считать, что это — $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Октагидрат же, по-видимому, метастабилен по отношению к нонагидрату во всём рассматриваемом интервале температур.

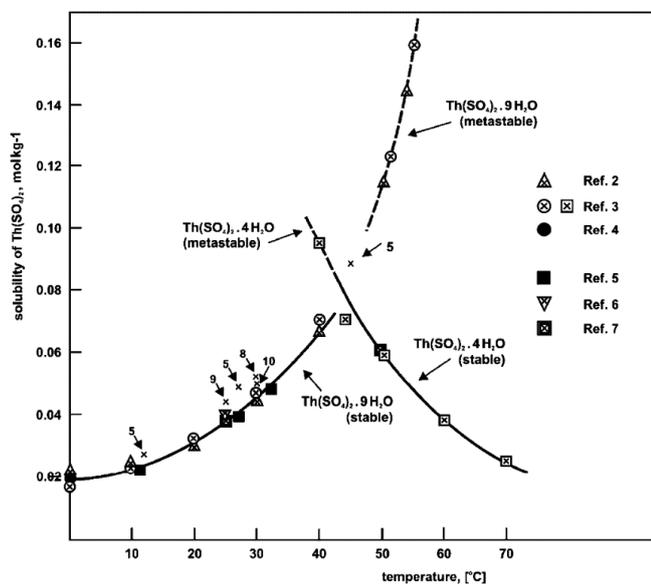


Рисунок 6. Фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ по данным справочника [75].

2.4.5 Система $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

Литературные сведения о термодинамических свойствах раствора в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ относятся только к комнатной температуре [92,93]. Авторы работы [92] измеряли парциальное давление паров воды и азотной кислоты над трёхкомпонентными растворами, авторы работы [93] проводили измерения ЭДС растворов при помощи ион-селективных электродов на H^+ и NO_3^- . Активность воды, рассчитанная авторами работы [93] систематически занижена, по сравнению с рассчитанной на основе данных работы [92]. Авторы современных исследований (например, [94]) отдают предпочтение данным работы [92].

Помимо данных о термодинамических свойствах раствора, в работе [92] приводится растворимость гидрата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в тройной системе при 298.15 К (Рис. 7а). При других температурах данные по равновесиям «кристаллическая фаза – раствор» можно найти в работах [40,46,49,50,95–99]. Указанные сведения представлены в формате изотермических сечений фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, определённых для температур 248.15, 255.15, 263.15, 268.15, 273.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15, 322.25 и 323.15 К [40,46,49,92,96–99], сечений фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ при заданном соотношении

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{HNO}_3$ [36,95], и зависимости координаты эвтонической точки «раствор – лёд – $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ » от температуры [97]. Среди возможных равновесных точечных твёрдых фаз в тройной системе, в дополнение к уже известным из бинарной подсистемы $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ кристаллогидратам нитрата уранила, авторы работы [46] указывают аддукт нитрата уранила с азотной кислотой состава $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HNO}_3$ (Рис. 7б).

Авторы работы [100] определяли теплоты разбавления растворов уранилнитрата при 298.15 К. Основной задачей исследования было выявить влияние гидролиза на теплоты разбавления, поэтому эксперимент проводили с добавлением фиксированного количества азотной кислоты, и следовательно, полученные данные корректно относить именно к тройной системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Содержание уранилнитрата в растворах, для которых проводились измерения, не превышало 0.02 моль/кг.

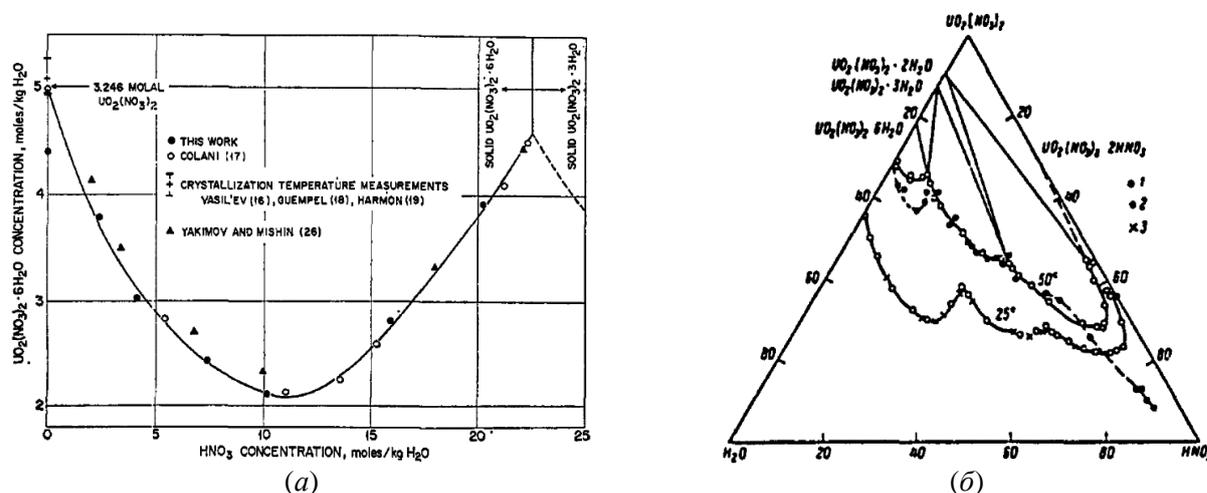


Рисунок 7. Фрагменты изотермических сечений фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$: (а) при 298.15 К [92]; (б) при 298.15 К и 323.15 К [46].

2.4.6 Система $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$

Термодинамические свойства растворов в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ обсуждаются в работах [54,101]. Работы выполнены одной и той же научной группой и дополняют друг друга: полученные данные относятся к разным температурам: 298.15 К в статье [101] и 323.15 К — в статье [54]. В указанных работах были определены парциальные давления паров летучих компонентов раствора $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3$ методом переноса, причём интервал концентраций азотной кислоты составил 0 – 25 моль/кг, а нитрата тория — 0 – 2.5 моль/кг.

Данные о равновесиях «раствор – кристаллическая фаза» в тройной системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ можно найти в работах [56,62,102] (Рис. 8). Во всех трёх работах приводятся фрагменты изотермических сечений фазовой диаграммы рассматриваемой системы, полученные

методом изотермической растворимости: для 298.15 К [56,62,102] и 323.15 К [62]. Как и в случае с бинарной системой $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, в рассматриваемой тройной системе состав твёрдой фазы, кристаллизующейся из растворов со сравнительно небольшим содержанием азотной кислоты, вызывает разночтения: по мнению авторов статьи [56] это — пентагидрат нитрата тория, авторы работы [62] говорят о гексагидрате нитрата тория, а в работе [102] даны только составы насыщенных по нитрату тория растворов без указания состава твёрдой фазы. Априорный анализ корректности результатов того или иного авторского коллектива затруднителен. Однако у исследований [56,62] есть точки соприкосновения. Во-первых, кривые растворимости обсуждаемого кристаллогидрата, приведённые в указанных источниках, совпадают в пределах точности эксперимента. Во-вторых, авторы [56,62] сходятся во мнении насчёт природы твёрдой фазы, сосуществующей в равновесии с более кислыми растворами, утверждая, что ею является $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Тем не менее, предложенные координаты кривых растворимости тетрагидрата нитрата тория не согласуются между собой. Составы же насыщенных растворов, приведённые в работе [102], не согласуются ни с одним из обсуждаемых источников.

Указанная ранее работа [100], помимо теплот разбавления растворов уранилнитрата, содержит также теплоты разбавления растворов нитрата тория. Аналогично, полученные данные корректно относить к тройной системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Максимальное содержание нитрата тория в исследованных растворах составило 0.01 моль/кг, $T = 298.15$ К. В работе [103] приведена теплота разбавления раствора $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ при 303.15 К.

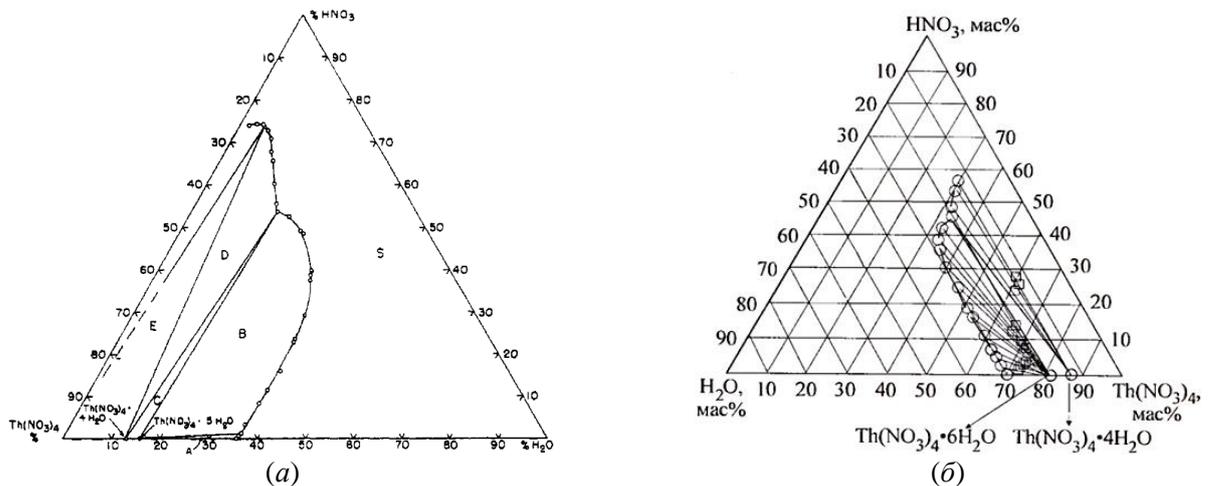


Рисунок 8. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3$: (а) $T = 298.15$ К [56], (б) $T = 323.15$ К [62].

2.4.7 Система $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$

Для тройной системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ в литературе представлены работы, посвящённые изучению изотермического сечения фазовой диаграммы при 298.15 К и давлении

1 бар [74,104,105] (Рис. 9). Составы растворов, насыщенных по сульфату уранила, указанные в рассматриваемых источниках, удовлетворительно согласуются между собой, чего нельзя сказать про состав равновесных с насыщенным раствором твёрдых фаз. В этом отношении только работа [74] не противоречит выводам упомянутого ранее исследования [67], посвящённого изучению фазовых равновесий в бинарной системе $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$. Согласно [74], в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ присутствуют области кристаллизации следующих солей: $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (гидрата, стабильного в бинарной подсистеме $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$ при 298.15 К), $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гидрата, обнаруженного в бинарной подсистеме $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$ в качестве метастабильной твёрдой фазы), а также кислой соли состава $2\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Авторы [105], в свою очередь, говорят о гидратах состава $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и $0.5\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ соответственно. В более раннем исследовании того же коллектива авторов [104] упомянуты гидраты состава $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.

Помимо данных о равновесиях «жидкость – твёрдое», в литературе представлены осмотические коэффициенты для тройного раствора $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ в диапазоне моляльностей до 2.6 моль/кг по серной кислоте и до 1.5 моль/кг по сульфату уранила [77], а также координаты одной изоактиваты [106]. Указанные данные определены для температуры 298.15 К. Кроме того, существует ряд работ, посвящённых исследованию расслаивания жидкой фазы при температурах 550–720 К [107,108], связанных с подобными работами для бинарной подсистемы $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$ [64–66]. Термодимические свойства разбавленных кислых растворов сульфата уранила, а именно, температурная зависимость кажущейся теплоёмкости раствора (в диапазоне 283.15 – 328.15 К), изучена авторами работы [109].

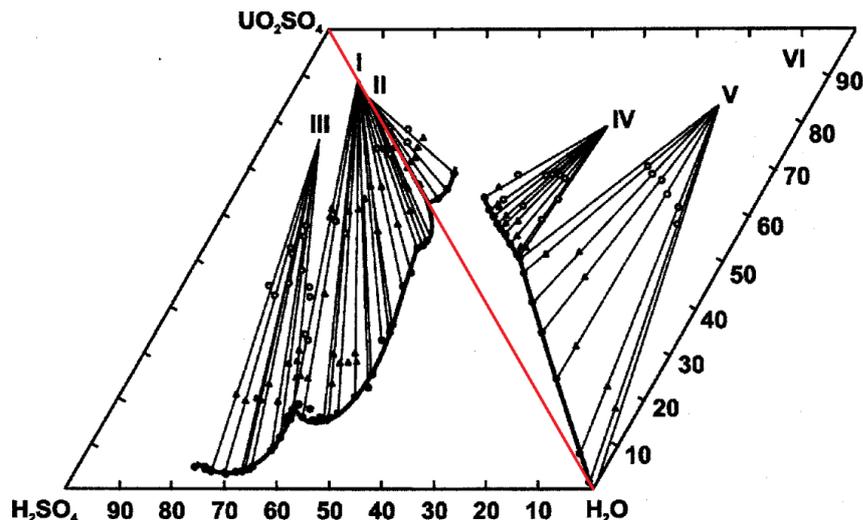


Рисунок 9. Изотермическое ($T = 298.15 \text{ K}$) сечение фазовой диаграммы системы $\text{UO}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (левая половина графика) [105].

2.4.8 Система $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$

Для тройной системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ в литературе описаны только фрагменты изотермических сечений фазовой диаграммы при температурах 293.15 К [87], 298.15 К [86,89] и 303.15 К [87]. Характерной особенностью данной системы является немонотонная зависимость растворимости сульфата тория от концентрации серной кислоты при фиксированной температуре. На каждом из упомянутых сечений наблюдается максимум растворимости, соответствующий значению моляльности H_2SO_4 в 0.3 – 0.5 моль/кг. При дальнейшем увеличении содержания серной кислоты в системе растворимость сульфата тория быстро убывает (Рис. 10). Впрочем, максимальная растворимость сульфата тория в тройной системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ ненамного превышает таковую в бинарной подсистеме $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$, и для изученных сечений составляет приблизительно 0.04 – 0.06 моль/кг. С точки зрения состава твёрдых фаз, равновесных с насыщенным раствором, сведения о системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ не противоречат данным, относящимся к бинарной подсистеме $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$. Аналогично, в тройной системе обнаружены кристаллогидраты $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и/или $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а также $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

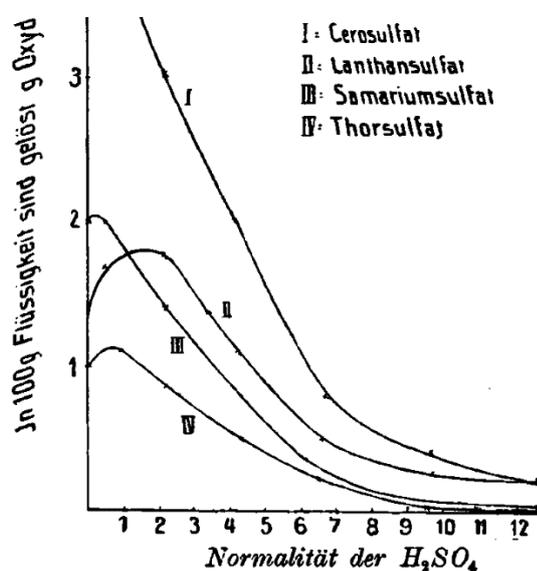


Рисунок 10. Растворимость сульфата тория (кривая IV) в водных растворах серной кислоты при 298.15 К [89].

2.4.9 Термодинамические модели изучаемых систем, представленные в литературе

Ким с соавторами [110] рассчитали бинарные параметры модели Питцера для пары ионов $\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-$ при 298.15 К, взяв за основу литературные данные из работы [26]. Описание

активности уранилнитрата в водном растворе в рамках подхода Дебая-Хюккеля можно найти в работе [111].

Три набора параметров Питцера представлено в литературе для пары ионов $\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-$ при 298.15 К. Первый из них был определён научным коллективом Питцера [15], второй получен Кимом [110], третий – авторами работы [112]. Все указанные наборы параметров были получены при помощи данных об активности воды из статьи [52].

Наиболее современный набор параметров модели Питцера для систем $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, определённых при комнатной температуре, представлен в работе [113].

Описанию системы $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$ посвящены работы [114–116], причём, строго говоря, термодинамическая модель представлена только в работе [116]. В ней авторы рассчитали параметры модели Питцера на основании данных об осмотических коэффициентах при 298.15 К и данных по расслаиванию раствора при повышенных температурах; равновесия «осадок – раствор» описаны не были. При помощи полученной модели авторы на качественном уровне смогли предсказать расслаивание в системе при 573 К, при этом составы сосуществующих фаз воспроизвелись неудовлетворительно. В остальных двух работах предложены выражения для описания концентрационной зависимости среднеионного коэффициента активности при 298.15 К: в работе [114] использовано расширенное уравнение Дебая-Хюккеля, а авторы [115] предложили новую линейную корреляцию.

Существует ряд работ [117–120], в которых системы $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ описаны в рамках различных модификаций моделей Вильсона, NRTL и MSA. Полученные авторами данных работ параметры «бинарного» взаимодействия, в силу специфики указанных моделей, можно применить напрямую для расчёта термодинамических свойств многокомпонентных систем. Тем не менее, указанные параметры применимы только для температуры 298.15 К.

Модели системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ предложены в работах [93] (модель Питцера), [121] (модель Питцера-Симонсона-Клегга) и [122] (BIMSA). Авторы работы [121] опирались на экспериментальные данные из работ [26,92] и определили набор бинарных и тройных параметров модели Питцера-Симонсона-Клегга для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, полагая составляющими раствора частицы H^+ , UO_2^{2+} , NO_3^- и H_2O . Полученный набор параметров удовлетворительно описывает давление пара воды и растворимость $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в диапазоне концентраций азотной кислоты 0 – 14 моль/кг. Все предложенные параметры применимы только для комнатной температуры.

Полноценных термодинамических моделей тройных систем $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ в литературе обнаружить не удалось.

В дополнение к отдельно опубликованным моделям исследователям доступны термодинамические базы данных. Они представляют собой систематизированные наборы сведений о термодинамических свойствах индивидуальных веществ (а также ионов, комплексов и других структурных единиц), представленных в определённом формате [123].

2.4.10 Термодинамические базы данных

Термодинамические базы данных (ТБД) содержат информацию о наборе соединений, представленную в виде совокупности определённых термодинамических функций, характеризующих каждое из них. Использование этих функций в совокупности с математическим аппаратом химической термодинамики позволяет получить интересные свойства конкретного соединения, а также рассчитать равновесный состав системы, в которую оно входит в качестве составляющего. К таким функциям относятся стандартная энергия Гиббса образования $\Delta_f G_m^\circ$, стандартная энтальпия образования $\Delta_f H_m^\circ$, стандартная мольная энтропия S_m° , стандартная мольная теплоёмкость при постоянном давлении $C_{p,m}^\circ$, а также термодинамические константы равновесий химических реакций. Следует отметить, что использование именно указанных функций является общепринятым подходом, но не единственно возможным. Помимо этого, термодинамические базы данных зачастую содержат информацию, позволяющую приводить свойства веществ к нестандартным условиям (например, параметры уравнений состояния).

Существуют термодинамические базы данных, предназначенные специально для расчётов фазовых и химических равновесий в системах с радиоактивными элементами. К их числу относятся NEA-TDB [124], Nagra [125], ThermoChimie-TDB [126], JAEA [127], LLNL, THEREDA [128], NATCHES [129], BASSIST [130], MINTEQ, YMP и некоторые другие.

С точки зрения содержания указанные ТБД очень схожи между собой. Это связано с тем, что большая часть термодинамических данных в них соответствует значениям, рекомендованным Комитетом по данным для науки и техники (CODATA). Свойства веществ, для которых рекомендации CODATA отсутствуют, рассчитаны составителями ТБД на основе литературных данных, или же взяты напрямую из других баз. Соответственно, указанные базы данных различаются между собой набором составляющих и значениями некоторых термодинамических величин. Если рассматривать только термодинамические свойства твёрдых фаз и растворённых частиц, содержащих в составе шестивалентный уран и четырёхвалентный торий, то можно заметить, что во всех указанных базах данных они совпадают. Более того, можно

сказать, что все рассматриваемые базы данных основаны на NEA-TDB, а имеющиеся различия обусловлены спецификой области применения каждой из них. Поэтому существенные особенности всех наиболее популярных баз можно рассматривать на примере NEA-TDB.

В настоящее время NEA-TDB включает сведения о порядка 50 твёрдых фазах и 100 составляющих раствора, содержащих U(VI). К последним относится сам ион UO_2^{2+} (aq), различные продукты его гидролиза, а также комплексные ионы на его основе (карбонатные, сульфатные, фосфатные, нитратные, силикатные, галогенидные и другие). Большинство из этих частиц в базе охарактеризованы константами равновесия химических реакций с их участием. Значения этих констант равновесия составители NEA-TDB определяли согласно следующей схеме [131]:

- 1) проводили исчерпывающий обзор литературы, посвящённой определению состава и концентрации присутствующих в растворе частиц;
- 2) на основании собранных данных рассчитывали термодинамические константы равновесия реакций образования интересующих растворённых частиц;
- 3) проводили критический анализ полученных величин на предмет согласованности их между собой, с другими данными из ТБД и, где возможно, с известными термодинамическими свойствами раствора в целом;
- 4) данные, признанные надёжными и согласующимися, включали в базу.

Всё, описанное выше, с поправкой на количество фаз и составляющих, справедливо также для соединений Th(IV).

Анализ приведённой процедуры отбора данных позволяет выделить два существенных обстоятельства.

Во-первых, большое количество экспериментальных данных не проходит проверку на надёжность и согласованность. В ряде случаев даже возникает ситуация, когда набор экспериментальных данных для какой-либо растворённой частицы имеется, но все эти данные в ходе анализа признаются ненадёжными, и, соответственно, не получают своего отражения в базе данных. Политика разработчиков NEA-TDB не позволяет заполнять «пробелы» в базе сомнительными данными, а также не допускает включения в неё значений, полученных полуэмпирическими методами (в некоторых других базах данных это допускается; так, THEREDA сохраняет сомнительные данные с соответствующей пометкой, а Nagra содержит константы равновесия, рассчитанные из корреляционных соотношений и химической аналогии). Кроме того, при появлении в литературе экспериментальных данных более надёжных, чем уже обработанные, термодинамические базы данных обновляются и корректируются с их учётом. Причём, речь идёт не только о новых сведениях о химическом равновесии, но и о данных по термодинамическим свойствам растворов в целом (активность воды, активность растворённых электролитов и т.д.) и фазовым равновесиям, поскольку эти данные наиболее полно отражают

природу исследуемых систем. Отмеченные факты свидетельствуют о том, что для поддержания уже существующих баз данных в актуальном состоянии необходимо получать новые и надёжные экспериментальные данные.

Во-вторых, в ТБД включают только термодинамические константы химических реакций, в то время как в литературе чаще всего присутствуют данные, позволяющие рассчитать концентрационные константы равновесия. Соответственно, перед использованием этих данных необходимо провести пересчёт концентрационных констант в термодинамические. Этот пересчёт можно осуществить, если известны значения коэффициентов активности всех участников химической реакции. Если принять во внимание, что рассматриваемые реакции протекают с участием электролитов, определение неизвестных коэффициентов активности само по себе становится нетривиальной задачей. Поэтому во избежание данной процедуры сам эксперимент проводят так, чтобы в ходе него можно было бы считать коэффициенты активности участников исследуемой реакции постоянными величинами: реакцию проводят в среде с избытком фонового электролита. При такой постановке эксперимента неизвестные значения коэффициентов активности можно определить косвенными методами. База данных NEA (а также большая часть баз данных, рассмотренных выше) использует для этого уравнение SIT [132], связывающее коэффициенты активности участников исследуемой реакции с концентрацией фонового электролита. Создатели базы данных THEREDA применяют альтернативный подход: их пересчёт основан на использовании модели Питцера [18]. Кроме того, указанная постановка эксперимента обязательно предполагает, что концентрация фонового электролита, хотя и должна заметно превышать концентрацию исследуемого, сама по себе обязана быть не очень высокой (иначе погрешность расчёта термодинамической константы равновесия будет большой, вплоть до того, что рассчитанная константа может оказаться статистически незначимой). Таким образом, большая часть экспериментальных данных по химическим равновесиям, на основе которых построены рассматриваемые ТБД, относятся к области разбавленных растворов. Так что нельзя с уверенностью утверждать, что предсказания этих баз данных будут корректны, если применять их для расчётов равновесий в системах с высокой концентрацией электролитов. Это следует из того, что уравнение SIT само по себе параметризуется при невысоких концентрациях электролитов, а значит, нет гарантии, что его коэффициенты применимы для описания более концентрированных сред. Разработчики рассматриваемых баз данных отмечают этот факт. Так, базу данных ThermoChimie-TDB рекомендуют применять для описания растворов с ионной силой не более 10 моль/кг.

Создатели базы данных THEREDA, используя модель Питцера, по-видимому, делают шаги в направлении решения указанной проблемы, поскольку их подход теоретически может быть распространён на описание высококонцентрированных растворов. Однако с точки зрения

«заполненности» THEREDA пока уступает другим рассмотренным выше ТБД. Это также связано с недостатком экспериментальных данных: модель Питцера более строгая, чем уравнение SIT, однако для надёжной её параметризации нужен большой массив экспериментальных данных. Этот факт отражает общий тренд моделирования многокомпонентных систем: увеличение качества и количества экспериментальных данных с одной стороны позволяет, а с другой стороны, требует, использовать более совершенные термодинамические модели.

2.5 Выводы из обзора литературы

Анализ литературы показывает, что основными источниками термодинамической информации для исследуемых систем $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ являются сведения об активности воды в растворе и данные о равновесиях «жидкость-твёрдое», на которые, по-видимому, и следует делать акцент при построении термодинамических моделей.

Результаты термохимического эксперимента, представленные для каждой из систем, кроме $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$, во-первых, немногочисленны (по одному набору данных на систему), во-вторых, охватывают очень узкий диапазон температур и концентраций и, в-третьих, являются лишь среднеинформативными согласно классификации из пункта 2.2. Соответственно, при моделировании указанных систем термохимические данные учитывать не обязательно.

По ряду причин имеет смысл пренебречь и сведениями о гидролизе ионов UO_2^{2+} и Th^{4+} . Во-первых, все известные данные, количественно характеризующие гидролиз указанных ионов, не являются результатом прямого эксперимента, и потому константы равновесия реакций гидролиза, приведённые, например, в работах [51,63], основаны лишь на одном из возможных вариантов интерпретации истинного состава раствора. Во-вторых, в указанных, а также в других известных подобных работах, сведения о гидролизе выражены не через термодинамические, а через концентрационные константы равновесия, и при этом термодинамическая информация, необходимая для пересчёта одних констант в другие, не приведена. Дополнительно в пользу исключения данных о гидролизе из рассмотрения свидетельствует природа трёхкомпонентных систем, на описании которых текущее исследование сосредоточено. Поскольку системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ содержат сильные кислоты, ожидается, что гидролиз по катионам будет в значительной степени подавлен, и присутствие не учтённых моделями оксокомплексов урана и тория в растворе не будет существенным образом влиять на качество полученных термодинамических описаний. Кроме того, модели Питцера и ПСК позволяют учитывать ионную ассоциацию в растворе в

неявном виде, компенсируя отсутствие неучтённых составляющих большими по модулю отрицательными значениями параметров $\beta_{ca}^{(0)}$, $\beta_{ca}^{(1)}$, $\beta_{ca}^{(2)}$, B_{ca} и B_{ca}^1 [17,18].

Также имеет смысл исключить из рассмотрения данные по расслаиванию жидкой фазы при высоких температурах для систем $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$, поскольку диапазон условий, при которых указанное явление имеет место, не является значимым с точки зрения практического применения модели системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$. Кроме того, термодинамические модели, основанные на аппроксимации избыточной энергии Гиббса раствора зачастую неудовлетворительно работают в околоскритической области, что для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$ было подтверждено авторами работы [116]. Соответственно, следует ожидать, что попытка совместного описания данных по LLE с данными по a_w и SLE, представленными для значительно более низких температур, приведёт к ухудшению описания последних.

Наглядная информация о наличии или отсутствии в литературных источниках экспериментальных данных по a_w и SLE в исследуемых системах представлена в Табл. 1.

Таблица 1. Информация доступности литературных данных для рассматриваемых систем.

Система	$a_w(298)$	$a_w(T)$	SLE(298)	SLE(T)
$\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	+	+	+	+
$\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$	+	+	+	+
$\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$	+	+	+	+
$\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$	–	–	+	+
$\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	+	+	+	+
$\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$	+	+	+	+
$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$	+	–	+	–
$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$	–	–	+	+

$a_w(298)$ — активность воды и связанные величины, измеренные для 298.15 К

$a_w(T)$ — активность воды и связанные величины, измеренные для других температур

SLE(298) — данные по равновесиям «жидкость – твёрдое», измеренные для 298.15 К

SLE(T) — данные по равновесиям «жидкость – твёрдое», измеренные для других температур

«+» — данные представлены

«–» — данные отсутствуют

Термодинамические сведения о системах $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ представлены в литературе в удовлетворительном объёме. Имеющегося набора экспериментальных данных достаточно для построения термодинамической модели указанных систем, применимой в широком интервале температур и концентраций при атмосферном давлении. То же можно сказать и о системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$, с поправкой на узость интервала стабильного существования жидкой фазы в ней. В то же время система $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ изучена в сравнительно малой степени, и для построения её термодинамической модели, сопоставимой по качеству с моделями других интересующих систем, требуется проведение

дополнительного эксперимента. Как минимум, необходимо получить сведения о зависимости активности воды в растворе от концентрации H_2SO_4 и UO_2SO_4 при температурах, отличных от комнатной.

Полные термодинамические модели для систем $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ в литературе не представлены: большинство имеющихся моделей либо применимы только для комнатной температуры, либо в узком диапазоне концентраций (см. разделы 2.4.9 и 2.4.10). Для построения полных моделей могут быть использованы рассмотренные в текущем разделе наборы экспериментальных данных.

Для описания свойств растворов в указанных системах следует отдать предпочтение полиномиальным моделям (модель Питцера и модель ПСК), поскольку такие модели обладают достаточной гибкостью и применимы в широком интервале концентраций. Указанный подход согласуется с направлением развития современных термодинамических баз данных.

3. Экспериментальная часть

Результаты, представленные в данной главе, изложены в работе [133]¹.

В обзоре литературы отмечено, что для построения надёжной термодинамической модели системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ важно иметь сведения о зависимости активности воды от состава раствора при температурах, отличных от 298.15 К. В ходе текущего исследования недостающие данные были получены при помощи прибора Aqualab 4TE.

3.1 Устройство прибора Aqualab 4TE

Прибор Aqualab 4TE является конденсационным гигрометром. Иными словами, прибор определяет относительную влажность воздуха, регистрируя температуру начала конденсации паров воды — точку росы. Внешний вид прибора и устройство измерительной камеры показаны на Рис. 11.

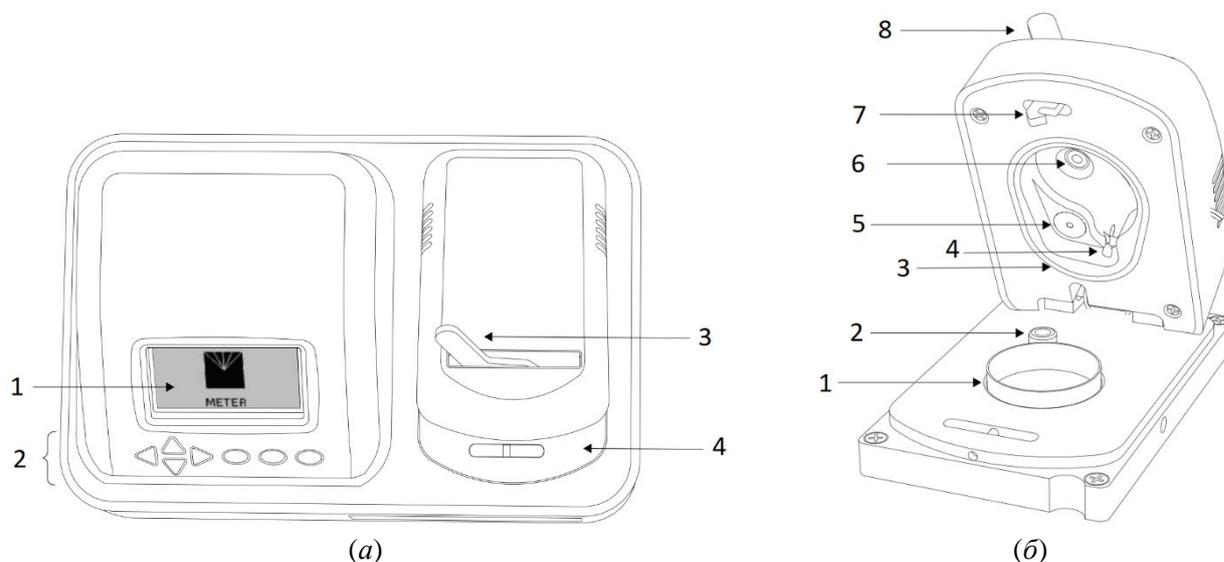


Рисунок 11. Прибор Aqualab 4TE. *а)* Внешний вид: 1 – дисплей, 2 – кнопки управления, 3 – рычаг затвора измерительной камеры, 4 – измерительная камера. *б)* Устройство измерительной камеры: 1 – кювета для образца, 2 – детектор рассеивания, 3 – уплотнительное кольцо, 4 – вентилятор, 5 – зеркало, 6 – термометр, 7 – затвор.

¹ При подготовке данной главы диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [Maliutin A.S., Kovalenko N.A., Nesterov A.V., Petrov V.G., Uspenskaya I.A. Thermodynamic Model of the \$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4\$ System Incorporating Novel Experimental Data on Water Activity // J. Chem. Eng. Data. — 2023. — Vol. 68. — № 5. — P. 1115–1122.](#) (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причём вклад Малютин А.С. составил 70%).

Методика работы на приборе заключается в следующем. Исследуемый раствор в объёме 2-3 мл в специальной кювете 1 помещается в измерительную камеру. Затем производится опускание крышки с уплотнительным материалом 3 и перевод рычага 8 в положение «Измерение». В опущенном состоянии крышка 3 обеспечивает герметичность системы, а вентилятор 4, обеспечивающий циркуляцию газовой фазы внутри измерительной камеры, служит для увеличения скорости установления равновесия между жидкостью и паром. Автоматически включается термостатирование. По достижении равновесия в системе при заданной температуре (которая, согласно спецификации, может быть установлена в диапазоне от 288 до 323 К), зеркало 5 начинает медленно охлаждаться. В определённый момент на поверхности зеркала начинает конденсироваться водяной пар. Появление первых капель росы регистрируется при помощи фотодетектора, сопряжённого с зеркалом. В момент обнаружения росы на зеркале производится регистрация сигналов с двух термопар, первая из которых измеряет температуру зеркала T_1 , а вторая — температуру исследуемого раствора в измерительной ячейке T_2 . При рассмотренном устройстве прибора равновесное давление пара воды над исследуемым раствором при температуре ячейки T_2 равно давлению насыщенного пара чистой воды при температуре T_1 . Соответственно, относительная влажность воздуха (и численно равная ей активность воды в измеряемом растворе) определяется по уравнению (8)

$$a_w = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^s} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^s(T_1)}{p_{\text{H}_2\text{O}}^s(T_2)} \quad (8)$$

где $p_{\text{H}_2\text{O}}$ — парциальное давление паров воды, $p_{\text{H}_2\text{O}}^s$ — давление насыщенного пара воды.

Значения давлений насыщенного пара вычисляются самим прибором, а на дисплей выводится итоговое значение активности воды с разрешением в 4 десятичных знака после запятой.

Согласно спецификации прибора Aqualab 4TE, при правильной эксплуатации прибора, периодической его верификации и калибровке, он позволяет получить значения активности воды с точностью до 0.003 единиц при диапазоне измерения от 1 до 0.02. Перед использованием данного прибора для определения активности воды в растворе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ была проведена его аттестация, показавшая, что прибор соответствует заявленным метрологическим характеристикам. Практика использования данного прибора (и его близких модификаций) другими научными группами для определения активности воды в системах вида $\text{H}_2\text{O} - \text{RCOONa}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{M}^{(1)}\text{Cl}_x - \text{M}^{(2)}\text{Cl}_y$, $\text{H}_2\text{O} - \text{M}^{(1)}(\text{NO}_3)_x - \text{M}^{(2)}(\text{NO}_3)_y$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{IL}$ (IL = «ионная жидкость») дополнительно подтверждает его надёжность [134–137].

3.2 Верификация прибора Aqualab 4TE

Проверка точности показаний прибора Aqualab 4TE заключалась в применении последнего для определения активности воды в стандартных растворах. Верификация прибора включала этапы приготовления стандартных растворов, определения их состава, определения активности воды в них при помощи Aqualab 4TE ($a_w^{набл}$) и сравнения полученных результатов с данными литературы ($a_w^{этал}$). Для того, чтобы указанное сравнение было репрезентативным, при вычислении значений $a_w^{этал}$ использовали только надёжные и признанные термодинамические модели, а составы стандартных растворов, также необходимые для вычисления $a_w^{этал}$, были проанализированы дополнительно и охарактеризованы погрешностями. Методика оценки погрешностей составов детально описана в разделе 3.7.

При проверке корректности работы прибора для определения сравнительно высоких значений активности воды ($a(\text{H}_2\text{O}) > 0.6$) использовали серию стандартных растворов хлорида кальция. Их готовили, растворяя навески $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., СТП ТУ КОМП 2-472-11, «Компонент-реактив») в дистиллированной воде. Концентрацию хлорида кальция в растворах определяли методом титрования с ЭДТА [138]. Значения $a_w^{набл}$ определяли при температурах 298.15 и 323.15 К (см. Табл. 2), а для вычисления эталонных значений $a_w^{этал}$ использовали модель системы $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, опубликованную в источнике [139]. При тестировании корректности работы прибора для определения более низких значений активности воды ($0.6 > a(\text{H}_2\text{O}) > 0.2$) использовали растворы серной кислоты [133].

Результаты верификации представлены на Рис. 12. Можно видеть, что с учётом погрешности определения составов стандартных растворов точность прибора Aqualab 4TE соответствует заявленным характеристикам.

Таблица 2. Активность воды в стандартных растворах хлорида кальция, измеренная в ходе верификации прибора Aqualab 4TE.

$m(\text{CaCl}_2)$, моль/кг	T , К	$a_w^{набл}$
0.90 ± 0.03	298.15	0.955 ± 0.003
2.36 ± 0.07	298.15	0.822 ± 0.003
4.0 ± 0.2	298.15	0.609 ± 0.003
0.90 ± 0.03	323.15	0.958 ± 0.003
2.36 ± 0.07	323.15	0.829 ± 0.003
4.0 ± 0.2	323.15	0.628 ± 0.003

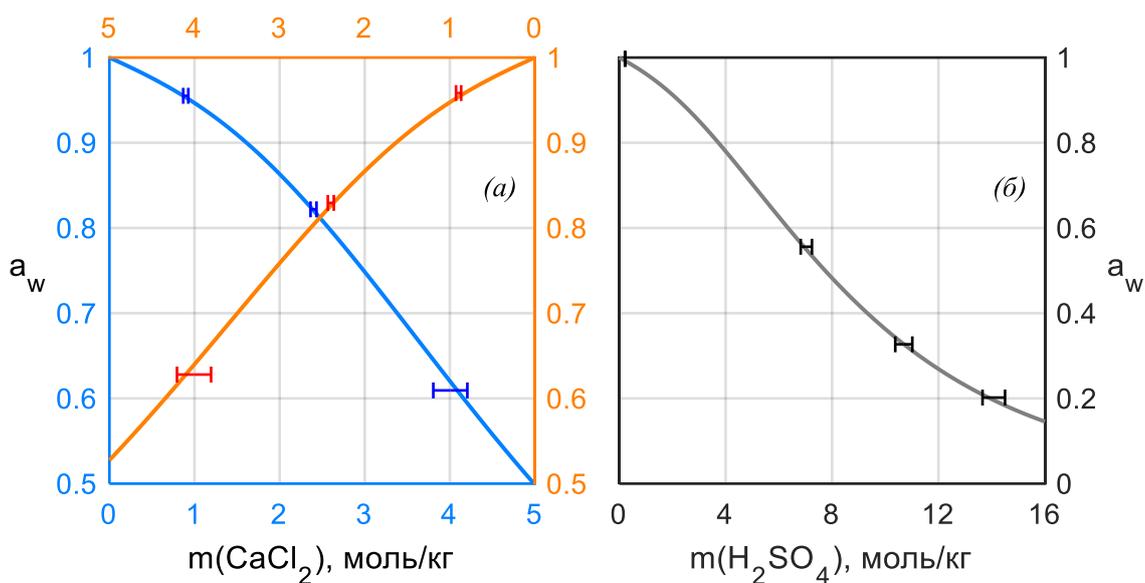


Рисунок 12. Верификация прибора Aqualab 4TE: (а) при помощи растворов CaCl_2 (см. Табл. 2); (б) при помощи растворов H_2SO_4 [133]. Символами обозначены экспериментальные данные, линиями — эталонные значения активности воды: [139] (а), [8] (б). На графике (а): голубая линия, голубые оси и синие символы относятся к температуре $T = 298.15 \text{ K}$; оранжевая линия, оранжевые оси и красные символы относятся к температуре $T = 323.15 \text{ K}$. На графике (б): $T = 298.15 \text{ K}$.

3.3 Материалы и методы

Для приготовления исследуемых тройных растворов $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ использовали серную кислоту (ГОСТ 4204 77), дистиллированную воду и синтезированный уранилсульфат.

Синтез уранилсульфата проводили по следующей методике [140]. К навеске $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ, изготовитель «ИЗОТОП» РФ) добавляли концентрированную серную кислоту, взятую в небольшом избытке, медленно нагревали смесь на песочной бане до 453 K и выдерживали при данной температуре до прекращения выделения белых паров. Остаток растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды. Полученный раствор медленно упаривали на песочной бане. Образовавшийся твёрдый остаток снова нагревали до 453 K и некоторое время выдерживали при этой температуре. Цикл «растворение – упаривание – нагревание до 453 K » повторяли 5 раз. Отсутствие остаточных нитрат-ионов в полученном препарате подтвердили при помощи бензидиновой пробы [138]. Точный химический и фазовый состав полученного продукта на этапе синтеза не определяли.

3.4 Схема эксперимента

Эксперимент проводили по специально разработанной методике, позволяющей, с одной стороны, минимизировать расход сульфата уранила, а с другой стороны, получить набор тройных растворов $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ девяти разных составов в объёме, минимально необходимом для успешного проведения анализа на приборе Aqualab 4TE (~3 мл).

Перед началом эксперимента приготовили четыре стартовых раствора (см. Рис. 13). Первый раствор (A) получали растворением препарата уранилсульфата в минимальном количестве воды. Три оставшихся раствора (B, C, D) представляли собой растворы серной кислоты определённой концентрации, приготовленные разбавлением концентрированной H_2SO_4 . Исследуемые растворы «первой серии» — AB0, AC0, AD0 — готовили смешиванием навесок раствора A с навесками растворов B, C и D соответственно. Исследуемые растворы «второй серии» — AB1, AB2, AC1, AC2, AD1, AD2 — готовили, разбавляя растворы AB0, AC0 и AD0 дистиллированной водой. Разбавления проводили методом точных навесок. Во всех случаях были использованы аналитические весы, определяющие массу с точностью до 10^{-4} г.

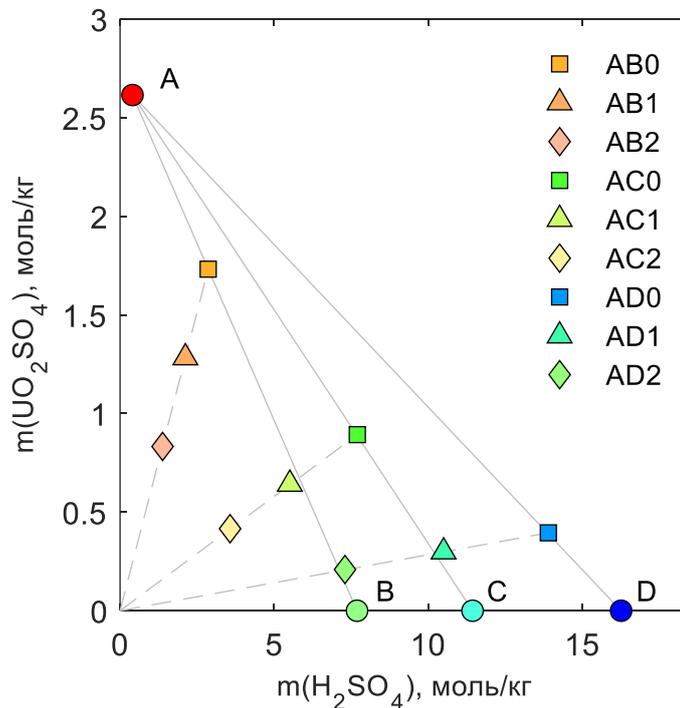


Рисунок 13. Составы исследуемых растворов. Квадраты соответствуют составам растворов 1-й серии, треугольники и ромбы – растворам 2-й серии.

3.5 Определение состава исследуемых растворов

Следующим этапом эксперимента стало определение составов растворов А, В, С, D и расчёт составов всех остальных образцов. Состав раствора А определяли методом гравиметрии, причём анализ проводили как на содержание сульфат-ионов (осаждение хлоридом бария по методике из учебного пособия [138]), так и на содержание уранил-ионов (осаждение раствором аммиака по методике, изложенной в книге [141]). Анализ показал, что в растворе А присутствует некоторый избыток серной кислоты, что закономерно вытекает из процедуры синтеза препарата UO_2SO_4 . Концентрацию серной кислоты в растворах В, С и D определяли методом кислотно-основного титрования при помощи автотитратора Crison TitroMatic 2S Universal. Составы целевых растворов рассчитывали, зная массы навесок исходных растворов и воды, которые были взяты для их приготовления. Подробные методики этих экспериментов приведены ниже. Значимые параметры экспериментов перечислены в Табл. 3.

Гравиметрическое определение содержания U(VI) в растворе А. Для определения содержания урана навеску раствора А массой $m^{(1)}$ г поместили в 500-мл стакан, после чего добавили 100 мл воды, 4 капли концентрированной азотной кислоты и 8 г NH_4NO_3 . После этого по каплям добавили избыток осадителя (5% водный раствор аммиака), что привело к образованию жёлтого осадка. Полученную смесь нагрели до кипения, выдержали при температуре кипения 5 минут и оставили охлаждаться до комнатной температуры. Затем осадок отфильтровали на фильтре «белая лента», промыли 2% раствором NH_4NO_3 , высушили на воздухе, поместили вместе с фильтром в платиновый тигель, предварительно доведённый до постоянной массы, и прокалили при 1170 К в течение 12 часов. В результате было получено $m^{(2)}$ г U_3O_8 .

Гравиметрическое определение содержания S(VI) в растворе А. Для определения содержания серы навеску раствора А массой $m^{(3)}$ г поместили в 500-мл стакан, после чего добавили 200 мл воды, 3 капли 2М раствора HCl и 2 мл концентрированного раствора пикриновой кислоты. Полученный раствор нагрели почти до кипения, и затем медленно по каплям добавили избыток осадителя (5% водный раствор $BaCl_2$). Полученную смесь оставили на 12 часов, после чего осадок $BaSO_4$ отфильтровали на фильтре «синяя лента», промыли дистиллированной водой, подсушили в сушильном шкафу, поместили в доведённый до постоянной массы корундовый тигель, и прокалили также при 1170 К в течение 12 часов. В результате было получено $m^{(4)}$ г $BaSO_4$.

Титриметрическое определение концентрации H_2SO_4 в растворах В, С и D. Навеску раствора X (X = В, С, или D) массой $m^{(X)}$ г помещали в мерную колбу объемом V_{250} (V_{200} в случае раствора В) мл и доводили объем раствора до метки добавлением дистиллированной воды. Затем аликвоту полученного раствора объемом V_{10} мл титровали стандартным раствором NaOH, на что уходило $V_{tit}^{(X)}$ мл титранта. Раствор NaOH был предварительно стандартизован по раствору HCl, который, в свою очередь, был стандартизован по раствору Na_2CO_3 . В ходе стандартизации было установлено, что V_{10} мл раствора Na_2CO_3 эквивалентно V_{HCl} мл раствора HCl, а V_{10} мл раствора HCl эквивалентно V_{NaOH} мл раствора NaOH. Для приготовления раствора Na_2CO_3 , который выступал в роли первичного стандарта, n_{std} моль карбоната натрия помещали в мерную колбу объемом V_{1000} мл, растворяли в небольшом количестве воды и затем доводили объем раствора до метки.

Таблица 3. Параметры экспериментов по определению составов исследуемых растворов.

Параметр	Значение	Погрешность	Единицы измерения	Описание
<i>Гравиметрическое определение содержания U(VI) и S(VI) в растворе А</i>				
$m^{(1)}$	1.7822	0.0002	г	Навеска раствора А, взятая для определения содержания урана
$m^{(2)}$	0.6551	0.0002	г	Масса весовой формы U_3O_8
$m^{(3)}$	1.9020	0.0002	г	Навеска раствора А, взятая для определения содержания серы
$m^{(4)}$	0.6710	0.0002	г	Масса весовой формы $BaSO_4$
<i>Титриметрическое определение концентрации H_2SO_4 в растворах В, С и D</i>				
$m^{(B)}$	2.552	0.002	г	Навеска раствора В, взятая для определения концентрации H_2SO_4
$m^{(C)}$	2.348	0.002	г	Навеска раствора С, взятая для определения концентрации H_2SO_4
$m^{(D)}$	1.717	0.002	г	Навеска раствора D, взятая для определения концентрации H_2SO_4
V_{1000}	1000	0.9	мл	Объем 1000-мл мерной колбы
V_{250}	250	0.4	мл	Объем 250-мл мерной колбы
V_{200}	200	0.4	мл	Объем 200-мл мерной колбы
V_{10}	10	0.04	мл	Объем 10-мл пипетки Мора
V_{NaOH}	9.75	0.05	мл	Объем стандартного раствора NaOH, пошедший на титрование 10.00 мл стандартного раствора HCl
V_{HCl}	10.58	0.05	мл	Объем стандартного раствора HCl, пошедший на титрование 10.00 мл стандартного раствора Na_2CO_3

Параметр	Значение	Погрешность	Единицы измерения	Описание
$V_{\text{titr}}^{(B)}$	11.54	0.05	мл	Объём стандартного раствора NaOH, пошедший на титрование 10.00 мл раствора В
$V_{\text{titr}}^{(C)}$	10.45	0.05	мл	Объём стандартного раствора NaOH, пошедший на титрование 10.00 мл раствора С
$V_{\text{titr}}^{(D)}$	8.88	0.05	мл	Объём стандартного раствора NaOH, пошедший на титрование 10.00 мл раствора D
n_{std}	0.05	0	моль	Количество вещества Na_2CO_3 , взятое для приготовления первичного стандартного раствора
<i>Приготовление исследуемых растворов по массе</i>				
$M^{(A \rightarrow AB0)}$	10.6540	0.0002	г	Навеска раствора А, взятая для приготовления раствора АВ0
$M^{(B \rightarrow AB0)}$	4.7691	0.0002	г	Навеска раствора В, взятая для приготовления раствора АВ0
$M^{(A \rightarrow AC0)}$	4.9143	0.0002	г	Навеска раствора А, взятая для приготовления раствора АС0
$M^{(C \rightarrow AC0)}$	10.0760	0.0002	г	Навеска раствора С, взятая для приготовления раствора АС0
$M^{(A \rightarrow AD0)}$	1.7495	0.0002	г	Навеска раствора А, взятая для приготовления раствора АД0
$M^{(D \rightarrow AD0)}$	12.7804	0.0002	г	Навеска раствора D, взятая для приготовления раствора АД0
$M^{(AB0 \rightarrow AB1)}$	4.7705	0.0002	г	Навеска раствора АВ0, взятая для приготовления раствора АВ1
$M^{(W \rightarrow AB1)}$	0.8721	0.0002	г	Навеска воды, взятая для приготовления раствора АВ1
$M^{(AB0 \rightarrow AB2)}$	3.4626	0.0002	г	Навеска раствора АВ0, взятая для приготовления раствора АВ2
$M^{(W \rightarrow AB2)}$	1.9527	0.0002	г	Навеска воды, взятая для приготовления раствора АВ2
$M^{(AC0 \rightarrow AC1)}$	4.3837	0.0002	г	Навеска раствора АС0, взятая для приготовления раствора АС1
$M^{(W \rightarrow AC1)}$	0.8247	0.0002	г	Навеска воды, взятая для приготовления раствора АС1
$M^{(AC0 \rightarrow AC2)}$	3.2375	0.0002	г	Навеска раствора АС0, взятая для приготовления раствора АС2

Параметр	Значение	Погрешность	Единицы измерения	Описание
$M^{(W \rightarrow AC2)}$	1.7841	0.0002	г	Навеска воды, взятая для приготовления раствора AC2
$M^{(AD0 \rightarrow AD1)}$	4.3647	0.0002	г	Навеска раствора AD0, взятая для приготовления раствора AD1
$M^{(W \rightarrow AD1)}$	0.5557	0.0002	г	Навеска воды, взятая для приготовления раствора AD1
$M^{(AD0 \rightarrow AD2)}$	3.5856	0.0002	г	Навеска раствора AD0, взятая для приготовления раствора AD2
$M^{(W \rightarrow AD2)}$	1.2764	0.0002	г	Навеска воды, взятая для приготовления раствора AD2

3.6 Определение активности воды

Третьим этапом эксперимента стало непосредственно определение активности воды в полученных растворах. Определение проводили при трёх различных температурах — 298.15, 310.65 и 323.15 К. В ходе данного исследования общая методика работы на приборе Aqualab 4TE (см. раздел 3.1) была несколько модернизирована. Во-первых, каждый цикл использования прибора начинали с его чистки, прогрева, верификации, а при необходимости — калибровки. Это требовалось для того, чтобы удостовериться в согласованности экспериментальных данных, полученных в разных циклах, между собой и с внешним стандартом (раствором хлорида натрия, входящим в комплект прибора). Во-вторых, активности воды в исследуемых растворах измеряли последовательно при трёх температурах без извлечения пробы из прибора. Такая схема позволила свести к минимуму количество исследуемого раствора. Измерения проводили по следующей температурной программе: 298.15 К – 310.65 К – 323.15 К – 298.15 К. Было установлено, что разница между значениями активности воды в начале и в конце каждого цикла (при 298.15 К) не превышала заявленную погрешность прибора (± 0.003). В-третьих, по завершении каждого рабочего цикла проводили повторную верификацию прибора. Во всех случаях её результаты оказывались удовлетворительными.

В результате описанных операций была измерена активность воды в растворах $H_2O - H_2SO_4 - UO_2SO_4$ девяти различных составов при трёх различных температурах. Значения активности воды были определены с точностью до 0.003 единиц, что следует из спецификации прибора Aqualab 4TE.

3.7 Оценка погрешностей составов

Для оценки неопределённости в составах исследуемых растворов (а также растворов, использованных в ходе верификации прибора Aqualab 4TE) применяли следующую схему. Молярности компонентов растворов m полагали косвенными величинами, которые выражались через параметры эксперимента y_i и неопределённости в них Δy_i согласно формуле (9):

$$m = m(y_1 \pm \Delta y_1, \dots, y_n \pm \Delta y_n) \quad (9)$$

В качестве параметров эксперимента выступали величины, выделенные полужирным начертанием в разделе 3.5.2 и перечисленные в Табл. 3. При таком подходе для вычисления Δm применимы формулы расчёта погрешности косвенной величины и правило сложения погрешностей (10):

$$\Delta m = \sqrt{\sum_i \left(\left(\frac{\partial m}{\partial y_i} \right) \Delta y_i \right)^2} \quad (10)$$

Выражения (9) в развёрнутой форме представлены в Табл. 4. Значения производных $\frac{\partial m}{\partial y_i}$ получали, применяя к выражениям (9) алгоритмы автоматического дифференцирования, реализованные в среде программирования MATLAB. Величины погрешностей Δy_i (см. Табл. 3) выбирали в зависимости от метода измерения соответствующего параметра. Так, погрешность взятия навески по разности определяли в соответствии с калибровочными сертификатами весов, использованных для взвешивания образцов. Эти погрешности составили ± 0.0002 г при использовании аналитических весов и ± 0.002 г в случае использования лабораторных. При расчёте погрешности разбавления образцов в мерных колбах принимали во внимание два вклада: систематический (связанный с допустимой погрешностью объёма мерной посуды) и случайный. Величины допустимых погрешностей определяли в соответствии с ГОСТ 1770-74, а для учёта случайной ошибки вводили поправку на объём одной капли (0.05 мл). Два указанных вклада суммировались согласно выражению (10), а полученный результат округлялся до одной значащей цифры, но всегда в большую сторону. При оценке неопределённости в объёмах аликвот, отбираемых при помощи пипетки Мора, учитывали только систематический вклад. На этапах эксперимента, подразумевавших использование автотитратора, всем измеренным объёмам титранта сопоставляли эмпирически определённую погрешность, равную 0.05 мл. И наконец, количество вещества Na_2CO_3 , поставлявшегося в виде фиксанала, полагали известным точно.

Таблица 4. Составы исследуемых растворов, выраженные через параметры эксперимента.

Раствор	Молярность компонентов
А	$m(\text{UO}_2\text{SO}_4) = 1000 \frac{C_{U(A)}}{m_{w(A)}}$ $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1000 \frac{C_{S(A)}}{m_{w(A)}}$ <p>где</p> $C_{U(A)} = \frac{3m^{(2)}}{m^{(1)} \cdot M(\text{U}_3\text{O}_8)}$ $C_{S(A)} = \frac{m^{(4)}}{m^{(3)} \cdot M(\text{BaSO}_4)} - C_{U(A)}$ $m_{w(A)} = 1 - C_{U(A)} \cdot M(\text{UO}_2\text{SO}_4) - C_{S(A)} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)$
X X = B, C, D	$m(\text{UO}_2\text{SO}_4) = 0$ $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1000 \frac{V_{\text{titr}} V_{10} V_{250} n_{\text{std}}}{m^{(X)} V_{\text{NaOH}} V_{\text{HCl}} V_{1000} - V_{\text{titr}} V_{10} V_{250} n_{\text{std}} M(\text{H}_2\text{SO}_4)}$
AX0 X = B, C, D	$m(\text{UO}_2\text{SO}_4) = 1000 \frac{C_{U(A)} M^{(A \rightarrow \text{AX}0)}}{m_{w(A)} M^{(A \rightarrow \text{AX}0)} + m_{w(X)} M^{(X \rightarrow \text{AX}0)}}$ $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1000 \frac{C_{S(A)} M^{(A \rightarrow \text{AX}0)} + C_{S(X)} M^{(X \rightarrow \text{AX}0)}}{m_{w(A)} M^{(A \rightarrow \text{AX}0)} + m_{w(X)} M^{(X \rightarrow \text{AX}0)}}$ <p>где</p> $C_{S(X)} = \frac{V_{\text{titr}} V_{10} V_{250} n_{\text{std}}}{m^{(X)} V_{\text{NaOH}} V_{\text{HCl}} V_{1000}}$ $m_{w(X)} = 1 - C_{S(X)} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)$ $C_{U(A)} = \frac{3m^{(2)}}{m^{(1)} \cdot M(\text{U}_3\text{O}_8)}$ $C_{S(A)} = \frac{m^{(4)}}{m^{(3)} \cdot M(\text{BaSO}_4)} - C_{U(A)}$ $m_{w(A)} = 1 - C_{U(A)} \cdot M(\text{UO}_2\text{SO}_4) - C_{S(A)} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)$
AXi X = B, C, D i = 1, 2	$m(\text{UO}_2\text{SO}_4) = 1000 \frac{C_{U(\text{AX}0)} M^{(\text{AX}0 \rightarrow \text{AX}i)}}{m_{w(\text{AX}0)} M^{(\text{AX}0 \rightarrow \text{AX}i)} + M^{(W \rightarrow \text{AX}i)}}$ $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1000 \frac{C_{S(\text{AX}0)} M^{(\text{AX}0 \rightarrow \text{AX}i)}}{m_{w(\text{AX}0)} M^{(\text{AX}0 \rightarrow \text{AX}i)} + M^{(W \rightarrow \text{AX}i)}}$ <p>где</p>

Раствор	Моляльность компонентов
	$C_{U(AXO)} = \frac{C_{U(A)} M^{(A \rightarrow AXO)}}{M^{(A \rightarrow AXO)} + M^{(X \rightarrow AXO)}}$ $C_{S(AXO)} = \frac{C_{S(A)} M^{(AXO \rightarrow AXi)} + C_{S(X)} M^{(X \rightarrow AXO)}}{M^{(AXO \rightarrow AXi)} + M^{(X \rightarrow AXO)}}$ $m_{w(AXO)} = 1 - C_{U(AXO)} \cdot M(UO_2SO_4) - C_{S(AXO)} \cdot M(H_2SO_4)$ $C_{U(A)} = \frac{3m^{(2)}}{m^{(1)} \cdot M(U_3O_8)}$ $C_{S(A)} = \frac{m^{(4)}}{m^{(3)} \cdot M(BaSO_4)} - C_{U(A)}$ $C_{S(X)} = \frac{V_{titr} V_{10} V_{250} n_{std}}{m^{(X)} V_{NaOH} V_{HCl} V_{1000}}$

Условные обозначения. Описание основных параметров приведено в Табл. 3; $m(UO_2SO_4)$ – моляльность сульфата уранила, моль/кг; $m(H_2SO_4)$ – моляльность серной кислоты, моль/кг; $M(U_3O_8)$ – молярная масса U_3O_8 , 842.079 г/моль; $M(BaSO_4)$ – молярная масса $BaSO_4$, 233.383 г/моль; $M(UO_2SO_4)$ – молярная масса UO_2SO_4 , 366.083 г/моль; $M(H_2SO_4)$ – молярная масса H_2SO_4 , 98.072 г/моль; V_{200} замещает V_{250} при $X = B$.

3.8 Результаты эксперимента

Результаты эксперимента по измерению активности воды в растворах $H_2O - H_2SO_4 - UO_2SO_4$ представлены в Табл. 5.

Таблица 5. Активность воды в растворах $H_2O - H_2SO_4 - UO_2SO_4$.

Раствор	UO_2SO_4		H_2SO_4		$a(H_2O)$		
	m	Δm	m	Δm	$T = 298.15$	$T = 310.65$	$T = 323.15$
	моль/кг				К		
AB0	1.732	0.005	2.86	0.03	0.770	0.779	0.788
AC0	0.893	0.007	7.7	0.1	0.425	0.440	0.456
AD0	0.395	0.006	13.9	0.3	0.158	0.171	0.183
AB1	1.283	0.003	2.12	0.02	0.851	0.858	0.863
AB2	0.833	0.002	1.38	0.02	0.917	0.921	0.924
AC1	0.642	0.004	5.51	0.06	0.602	0.615	0.630
AC2	0.416	0.002	3.57	0.04	0.775	0.782	0.788
AD1	0.299	0.004	10.5	0.2	0.288	0.303	0.317
AD2	0.209	0.002	7.3	0.1	0.483	0.498	0.511

Неопределённость в значениях активности воды составляет ± 0.003 единицы.

4. Расчётная часть

Положения, описанные в данной главе, сформулированы в работах [142–144]².

4.1 Выбор аналитических выражений для описания свойств раствора

Анализ литературы показал, что для описания свойств жидкой фазы в системах $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ следует использовать классическую модель Питцера, либо её модификацию, модель ПСК. Для того чтобы определить, какая из моделей является более предпочтительной для целей данного исследования, было принято решение провести валидацию обеих моделей на тестовой системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, выбрать наиболее подходящую, а затем использовать её для описания свойств всех остальных систем.

Процедура сравнения двух моделей предполагала использование общего набора экспериментальных данных, а также одинаковой методологии параметризации (см. разделы 4.2 – 4.3). При этом, в качестве критериев выбора модели служили следующие характеристики:

- 1) точность воспроизведения известных термодинамических свойств системы;
- 2) ширина интервала температур и составов, в пределах которого модель заведомо работоспособна;
- 3) способность модели производить экстраполяцию значений требуемых свойств без возникновения физически необоснованных аномалий;
- 4) полнота охвата доступных экспериментальных данных;
- 5) количество параметров и их статистическая значимость.

² При подготовке данной главы диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Малютин А.С., Коваленко Н.А., Успенская И.А. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ // Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия. — 2020. — Т. 61. — № 2. — С. 83–89. (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причём вклад Малютина А.С. составил 80%); Малютин А.С., Коваленко Н.А., Успенская И.А. Термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ // Журнал неорганической химии. — 2020. — Т. 65. — № 5. — С. 711–716. (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причём вклад Малютина А.С. составил 80%); Maliutin A.S., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A. Thermodynamic Properties and Phase Equilibria in the $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ System // J. Chem. Eng. Data. — 2022. — Vol. 67. — № 4. — P. 984–993. (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причём вклад Малютина А.С. составил 80%).

При сравнении двух моделей с позиции точности описания экспериментальных данных обращали внимание на следующие признаки. Если обе модели воспроизводили термодинамическое свойство в пределах погрешности его определения, то они считались равноценными. Если обе модели не были способны воспроизвести конкретное свойство в пределах погрешности его измерения, то преимущество получала та модель, для которой отклонение рассчитанного значения свойства от экспериментально определённого оказывалось меньше. В промежуточном случае преимущество получала модель, позволявшая описать термодинамическое свойство с экспериментальной погрешностью. То, какая именно характеристика принималась за меру согласия эксперимента с расчётом, определялось типом экспериментальных данных, на примере которого сравнение производилось.

4.2 Процедура параметризации модели

4.2.1 Постановка оптимизационной задачи

Определение параметров модели проводили методом наименьших квадратов. Сущность данного метода заключается в составлении целевой функции OF и определении координат её минимума. В применении к задачам текущего исследования функция OF имеет следующий вид (11):

$$OF(\mathbf{a}) = \sum_Y \sum_i \omega_i \left(Y_i^{\text{exp}} - Y_i^{\text{calc}}(\mathbf{P}(\mathbf{a}_k)) \right)^2 \quad (11)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{P} &= \{P_k\} \\ \mathbf{a}_k &= \{a_{1,k}, a_{2,k}, a_{3,k}, a_{4,k}, a_{5,k}\} \end{aligned} \right\} P_k = a_{1,k} + a_{2,k}T + a_{3,k}T^2 + a_{4,k}/T + a_{5,k} \ln T \quad (12)$$

В выражении (11), Y_i^{exp} – термодинамическое свойство системы, используемое в ходе параметризации; Y_i^{calc} – модельная репрезентация того же термодинамического свойства, ω_i – весовой множитель; \mathbf{P} – вектор параметров модели; \mathbf{a}_k – вектор коэффициентов температурной зависимости параметров модели; индекс i нумерует экспериментальные точки, составляющие конкретный набор экспериментальных данных Y . Минимизация функции OF производится на пространстве, сформированном совокупностью всех коэффициентов температурной зависимости $a_{i,k}$ (выражение 12).

В ходе данной работы в качестве параметров модели \mathbf{P} выступали параметры Питцера (или ПСК) и параметры стабильности кристаллических фаз относительно раствора $\Delta_{tr}G_m^{(i)}$. Кроме того, при работе с системой $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ вектор \mathbf{P} содержал константу равновесия химической реакции, протекающей между составляющими раствора (см. далее раздел 4.4.1).

Для полученных оптимальных значений коэффициентов \mathbf{a} рассчитывали доверительные интервалы для 95% вероятности по следующим формулам (13):

$$\begin{aligned}\Delta a_j &= t_{0.05, \nu} \sqrt{C_{jj} s_R^2} \\ C_{lj} &= (J^T J)^{-1} \\ J_{lj} &= \left(\frac{\partial OF_l}{\partial a_j} \right)\end{aligned}\quad (13)$$

где $t_{0.05, \nu}$ – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности 95% при ν степенях свободы, C – ковариационная матрица, s_R^2 – остаточная дисперсия, J – якобиан функции OF , индекс l соответствует порядковым номерам всех экспериментальных точек, а индекс j нумерует все возможные коэффициенты a .

4.2.2 Температурная зависимость параметров модели

С точки зрения термодинамического моделирования, набор параметров модели считается оптимальным, если он позволяет воспроизвести известные термодинамические свойства системы с точностью эксперимента. Поскольку данному условию может удовлетворять несколько наборов параметров, обычно на регрессионную задачу накладывают дополнительные ограничения. В ходе текущего исследования дополнительное ограничение было сформулировано следующим образом: при прочих равных условиях, оптимальным набором параметров считается тот, который содержит меньшее число элементов. Иными словами, в ходе данной работы выбирали наименьший возможный набор параметров для описания свойств системы при фиксированной температуре и наиболее простые температурные зависимости в целом. Перед началом оптимизации все возможные параметры модели \mathbf{P}_k записывали в виде наиболее общей температурной зависимости (12) (см. раздел 4.2), полагая все коэффициенты $a_{1,k} - a_{5,k}$ равными нулю. Затем эмпирически определяли, за какими из коэффициентов можно сохранить нулевые значения так, чтобы, после нахождения при помощи регрессии оптимальных значений оставшихся коэффициентов, была обеспечена требуемая точность описания свойств системы. Одним из критериев такого отбора была статистическая значимость параметров, которую можно

оценить на основе их доверительных интервалов, рассчитываемых по формуле (13). Если значение коэффициента $a_{i,k}$ по модулю не превосходило абсолютной величины его доверительного интервала, то данный коэффициент считался статистически незначимым, и схема, требующая его введение, подлежала пересмотру. Тем не менее, статистическая значимость коэффициента никогда не являлась решающим фактором отбора по той причине, что для решаемой оптимизационной задачи ковариационная матрица C не является диагональной, из чего следует, что величина доверительного интервала для конкретного коэффициента $a_{i,k}$ зависит, в частности, от численных значений других коэффициентов. По этой же причине оптимальные значения всех коэффициентов $a_{i,k}$ в данной работе приводятся с запасными (незначимыми) цифрами.

4.3 Методика расчёта термодинамических свойств и фазовых равновесий

4.3.1 Свойства жидкой фазы

Выражение для избыточной энергии Гиббса раствора как в модели Питцера, так и в модели ПСК, выведено в предположении о диссоциации электролитов. Это означает, что в качестве составляющих раствора, наряду с молекулами воды, рассматриваются катионы, анионы, и, возможно, незаряженные частицы, не являющиеся молекулами H_2O . Соответственно, интересующие термодинамические свойства раствора можно рассчитать, зная выражения для активности воды и коэффициентов активности других указанных составляющих. Данные величины связаны с избыточной энергией Гиббса и её производными по составу раствора известными термодинамическими соотношениями [13]. Применение данных соотношений к выражениям (4) – (7) позволяет получить приведённые далее формулы (14) – (21).

Согласно классической модели Питцера,

$$\begin{aligned}
 a_w &= \exp\left(-\frac{M(H_2O)\phi \sum m_i}{1000}\right) \\
 \phi &= 1 + \frac{2}{\sum m_i} \left(\frac{-A_\phi I^{\frac{3}{2}}}{1 + b\sqrt{I}} + \sum_c \sum_a m_c m_a (\beta_{ca}^\phi + ZC_{ca}^\phi) \right. \\
 &+ \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \left(\Phi_{cc'}^\phi + \sum_a m_a \psi_{cc'a} \right) + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \left(\Phi_{aa'}^\phi + \sum_c m_c \psi_{aa'c} \right)
 \end{aligned} \tag{14}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{nc} + \sum_n \sum_a m_n m_a \lambda_{na} + 0.5 \sum_n \sum_{n'} m_n m_{n'} \lambda_{nn'} \\
& + 6 \sum_n \sum_c \sum_a m_n m_c m_a \mu_{nca} + 3 \sum_n \sum_c \sum_{c'} m_n m_c m_{c'} \mu_{ncc'} \\
& + 3 \sum_n \sum_a \sum_{a'} m_n m_a m_{a'} \mu_{naa'} + 3 \sum_n \sum_{n'} \sum_c m_n m_{n'} m_c \mu_{nn'c} \\
& + 3 \sum_n \sum_{n'} \sum_a m_n m_{n'} m_a \mu_{nn'a} + \sum_n \sum_{n'} \sum_{n''} m_n m_{n'} m_{n''} \mu_{nn'n''})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_M & = z_M^2 F + \sum_a m_a (2\beta_{Ma} + Z C_{Ma}) + \sum_c m_c \left(2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{Mca} \right) \\
& + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \psi_{Maa'} + |z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{Mn} \\
& + 6 \sum_n \sum_a m_n m_a \mu_{nMa} + 3 \sum_n \sum_c m_n m_c \mu_{nMc} + 3 \sum_n \sum_{n'} m_n m_{n'} \mu_{nn'M}
\end{aligned} \tag{15}$$

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_X & = z_X^2 F + \sum_c m_c (2\beta_{cX} + Z C_{cX}) + \sum_a m_a \left(2\Phi_{Xa} + \sum_c m_c \psi_{Xac} \right) \\
& + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{Xn} \\
& + 6 \sum_n \sum_c m_n m_c \mu_{ncX} + 3 \sum_n \sum_a m_n m_a \mu_{nXa} + 3 \sum_n \sum_{n'} m_n m_{n'} \mu_{nn'X}
\end{aligned} \tag{16}$$

где

$$\begin{aligned}
I & = 0.5 \sum m_i z_i^2 \\
Z & = \sum m_i |z_i| \\
F & = -A_\phi \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \right) + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} \\
& + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \\
\beta_{ca} & = \beta_{ca}^{(0)} + \beta_{ca}^{(1)} g(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{ca}^{(2)} g(\alpha_2 \sqrt{I}) \\
\beta_{ca}^\phi & = \beta_{ca}^{(0)} + \beta_{ca}^{(1)} \exp(-\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{ca}^{(2)} \exp(-\alpha_2 \sqrt{I})
\end{aligned} \tag{17}$$

$$C_{ca} = \frac{C_{ca}^\phi}{2\sqrt{|z_c z_a|}}$$

$$g(x) = \frac{2(1 - (1+x)\exp(-x))}{x^2}$$

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}$$

$$\Phi'_{ij} = {}^E\theta'_{ij}$$

В рамках модели ПСК,

$$a_w = x_w \gamma_w$$

$$\ln \gamma_w = \ln \gamma_w^{DH} + \ln \gamma_w^{HOE} + \ln \gamma_w^{SR}$$

$$\ln \gamma_w^{DH} = \frac{2A_x I_x^{3/2}}{1 + \rho \sqrt{I_x}} + \sum_c \sum_{c'} x_c x_a B_{ca} e^{-\alpha \sqrt{I_x}} + \sum_c \sum_{c'} x_c x_a B_{ca}^1 e^{-\alpha_1 \sqrt{I_x}}$$

$$\ln \gamma_w^{HOE} = -2 \sum_{c < c'} x_c x_{c'} (\vartheta_{cc'} + I_x \vartheta'_{cc'}) - 2 \sum_{a < a'} x_a x_{a'} (\vartheta_{aa'} + I_x \vartheta'_{aa'})$$

$$\ln \gamma_{N=w}^{SR} = -2 \sum_a E_a \sum_{c < c'} x_c x_{c'} W_{cc'a} - 2 \sum_c E_c \sum_{a < a'} x_a x_{a'} W_{aa'c}$$

$$-4 \sum_a E_a \sum_{c < c'} x_c x_{c'} \left(\frac{x_c}{v_{c(a)}} - \frac{x_{c'}}{v_{c'(a)}} \right) U_{cc'a}$$

$$-4 \sum_c E_c \sum_{a < a'} x_a x_{a'} \left(\frac{x_a}{v_{a(c)}} - \frac{x_{a'}}{v_{a'(c)}} \right) U_{aa'c}$$

$$+ \frac{1}{F} \sum_c \sum_a \frac{E_c E_a (z_c + z_a)}{z_c z_a} (W_{Nca} - \sum_n x_n W_{nca})$$

$$+ \sum_c \sum_a \frac{x_c x_a (z_c + z_a)^2}{z_c z_a} (U_{Nca} - 2 \sum_n x_n U_{nca})$$

$$+ 4 \sum_c \sum_a x_c x_a (2x_n V_{Nca} - 3 \sum_n x_n^2 V_{nca})$$

$$+ 4 \sum_a E_a \sum_{c < c'} x_c x_{c'} (Q_{Ncc'a} - 2 \sum_n x_n Q_{ncc'a})$$

$$+ 4 \sum_c E_c \sum_{a < a'} x_a x_{a'} (Q_{Naa'c} - 2 \sum_n x_n Q_{naa'c})$$

$$+ \frac{1}{F} \sum_c \sum_a \frac{E_c E_a (z_c + z_a)}{z_c z_a} \left(\sum_n x_n Y_{Nnca} - 2 \sum_{n < n'} x_n x_{n'} Y_{nn'ca} \right)$$

$$- 2 \sum_a E_a \sum_{c < c' < c''} x_c x_{c'} x_{c''} X_{cc'c''a}$$

(18)

$$\begin{aligned}
& -2 \sum_c E_c \sum_{a < a' < a''} \sum_{a''} x_a x_{a'} x_{a''} X_{aa'a''c} \\
& -2^F \sum_c \sum_{c'} \sum_{a < a'} \sum_{a'} x_c x_{c'} x_a x_{a'} Z_{cc'aa'} \\
& + \sum_n 'x_n ((1 - x_N) w_{Nn} + (2(x_N - x_n)(1 - x_N) + x_n) u_{Nn}) \\
& - \sum_{n < n'} 'x_n x_{n'} (w_{nn'} - 2u_{nn'}(x_n - x_{n'}) - (1 - 2x_N) C_{Nnn'}) \\
& - 2 \sum_{n < n'} 'x_n x_{n'} \sum_{n''} 'x_n x_{n'} x_{n''} C_{nn'n''} - (w_{N,1} - u_{N,1})
\end{aligned}$$

$$\ln \gamma_M = \ln \gamma_M^{DH} + \ln \gamma_M^{HOE} + \ln \gamma_M^{SR}$$

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_M^{DH} &= -z_M^2 A_x \left(\frac{2}{\rho} \ln(1 + \rho \sqrt{I_x}) + \sqrt{I_x} \frac{1 - 2I_x/z_M^2}{1 + \rho \sqrt{I_x}} \right) + \sum_a x_a B_{Ma} g(\alpha \sqrt{I_x}) \\
& - \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca} \left(\frac{z_M^2 g(\alpha \sqrt{I_x})}{2I_x} + \left(1 - \frac{z_M^2}{2I_x} \right) e^{-\alpha I_x} \right) + \sum_a x_a B_{Ma}^1 g(\alpha_1 \sqrt{I_x}) \\
& - \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca}^1 \left(\frac{z_M^2 g(\alpha_1 \sqrt{I_x})}{2I_x} + \left(1 - \frac{z_M^2}{2I_x} \right) e^{-\alpha_1 I_x} \right) \\
\ln \gamma_M^{HOE} &= 2 \sum_c 'x_c \left(\vartheta_{Mc} - x_M \left(\vartheta_{Mc} + \vartheta'_{Mc} \left(I_x - \frac{z_M^2}{2} \right) \right) \right) \\
& - 2 \sum_{c < c'} 'x_c x_{c'} \left(\vartheta_{cc'} + \vartheta'_{cc'} \left(I_x - \frac{z_M^2}{2} \right) \right) \\
& - 2 \sum_{a < a'} 'x_a x_{a'} \left(\vartheta_{aa'} + \vartheta'_{aa'} \left(I_x - \frac{z_M^2}{2} \right) \right)
\end{aligned} \tag{19}$$

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_M^{SR} &= 2 \sum_a E_a \left(\sum_c 'x_c W_{Mca} - \sum_{c < c'} \sum_{c'} x_c x_{c'} W_{cc'a} \right) \\
& - 2 \sum_c (E_c - {}^M E_c) \sum_{a < a'} \sum_{a'} x_a x_{a'} W_{aa'c} \\
& + 2 \sum_a E_a \left(\sum_c 'x_c \left(\frac{2x_M}{v_{M(a)}} - \frac{x_c}{v_{c(a)}} \right) U_{Mca} - 2 \sum_{c < c'} \sum_{c'} x_c x_{c'} \left(\frac{x_c}{v_{c(a)}} - \frac{x_{c'}}{v_{c'(a)}} \right) U_{cc'a} \right) \\
& - 2 \sum_c (2E_c - {}^M E_c) \sum_{a < a'} \sum_{a'} x_a x_{a'} \left(\frac{x_a}{v_{a(c)}} - \frac{x_{a'}}{v_{a'(c)}} \right) U_{aa'c}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_n x_n \sum_a E_a \left(\frac{z_M + z_a}{z_a} W_{nMa} - \left(\frac{z_M}{2} + \frac{1}{F} \right) \sum_c \frac{E_c(z_c + z_a)}{z_c z_a} W_{nca} \right) \\
& + \sum_n x_n \sum_a x_a \left(\frac{(z_M + z_a)^2}{z_M z_a} U_{nMa} - 2 \sum_c \frac{x_c(z_c + z_a)^2}{z_c z_a} U_{nca} \right) \\
& + 4 \sum_n x_n^2 \sum_a x_a (V_{nMa} - 3 \sum_c x_c V_{nca}) \\
& + 4 \sum_n x_n \sum_a E_a \left(\sum_c 'x_c Q_{nMca} - 2 \sum_{c < c'} \sum_{c'} x_c x_{c'} Q_{ncc'a} \right) \\
& - 4 \sum_n x_n \sum_c (2E_c - {}^M E_c) \sum_{a < a'} \sum_{a'} x_a x_{a'} Q_{naa'c} \\
& + \sum_{n < n'} \sum_{n'} x_n x_{n'} \sum_a E_a \left(\frac{z_M + z_a}{z_a} Y_{nn'Ma} - \left(\frac{z_M}{2} + \frac{2}{F} \right) \sum_c \frac{E_c(z_c + z_a)}{z_c z_a} Y_{nn'ca} \right) \\
& + \sum_a E_a \left(\sum_{c < c'} \sum_{c'} 'x_c x_{c'} X_{Mcc'a} - 2 \sum_{c < c'} \sum_{c' < c''} \sum_{c''} x_c x_{c'} x_{c''} X_{cc'c''a} \right) \\
& - \sum_c (2E_c - {}^M E_c) \sum_{a < a'} \sum_{a' < a''} \sum_{a''} x_a x_{a'} x_{a''} X_{aa'a''c} \\
& + \sum_{a < a'} \sum_{a'} x_a x_{a'} (F \sum_c 'x_c Z_{Mcaa'} - (3F - {}^M F) \sum_{c < c'} \sum_{c'} x_c x_{c'} Z_{cc'aa'}) \\
& - \sum_{n < n'} \sum_{n'} x_n x_{n'} (w_{nn'} + 2u_{nn'}(x_n - x_{n'})) - 2 \sum_{n < n'} \sum_{n' < n''} \sum_{n''} x_n x_{n'} x_{n''} C_{nn'n''} \\
& - \sum_a E_a \left(\left(1 - \frac{E_M}{2} \right) \frac{z_M + z_a}{z_a} W_{1,Ma} - \frac{z_M}{2} \sum_c ' \frac{E_c(z_c + z_a)}{z_c z_a} W_{1,ca} \right)
\end{aligned}$$

$$\ln \gamma_X = \ln \gamma_X^{DH} + \ln \gamma_X^{HOE} + \ln \gamma_X^{SR}$$

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_X^{DH} &= -z_X^2 A_x \left(\frac{2}{\rho} \ln(1 + \rho \sqrt{I_x}) + \sqrt{I_x} \frac{1 - 2I_x/z_X^2}{1 + \rho \sqrt{I_x}} \right) + \sum_c x_c B_{cX} g(\alpha \sqrt{I_x}) \\
& - \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca} \left(\frac{z_X^2 g(\alpha \sqrt{I_x})}{2I_x} + \left(1 - \frac{z_X^2}{2I_x} \right) e^{-\alpha I_x} \right) + \sum_a x_a B_{cX}^1 g(\alpha_1 \sqrt{I_x}) \\
& - \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca}^1 \left(\frac{z_X^2 g(\alpha_1 \sqrt{I_x})}{2I_x} + \left(1 - \frac{z_X^2}{2I_x} \right) \exp(-\alpha_1 I_x) \right) \\
\ln \gamma_X^{HOE} &= 2 \sum_a 'x_a (\vartheta_{Xa} - x_X (\vartheta_{Xa} + \vartheta'_{Xa} (I_x - \frac{z_X^2}{2}))) \\
& - 2 \sum_{c < c'} \sum_{c'} 'x_c x_{c'} (\vartheta_{cc'} + \vartheta'_{cc'} (I_x - \frac{z_X^2}{2}))
\end{aligned} \tag{20}$$

$$\begin{aligned}
& -2 \sum_{a < a'} 'x_a x_{a'} (\vartheta_{aa'} + \vartheta'_{aa'} (I_x - \frac{z_x^2}{2})) \\
& \ln \gamma_X^{SR} = 2 \sum_c E_c \left(\sum_a 'x_a W_{Xac} - \sum_{a < a'} x_a x_{a'} W_{aa'c} \right) \\
& -2 \sum_a (E_a - {}^X E_a) \sum_{c < c'} x_c x_{c'} W_{cc'a} \\
& + 2 \sum_c E_c \left(\sum_a 'x_a \left(\frac{2z_X}{v_{X(c)}} - \frac{x_a}{v_{a(c)}} \right) U_{Xac} - 2 \sum_{a < a'} x_a x_{a'} \left(\frac{x_a}{v_{a(c)}} - \frac{x_{a'}}{v_{a'(c)}} \right) U_{aa'c} \right) \\
& - 2 \sum_a (2E_a - {}^X E_a) \sum_{c < c'} x_c x_{c'} \left(\frac{x_c}{v_{c(a)}} - \frac{x_{c'}}{v_{c'(a)}} \right) U_{cc'a} \\
& + \sum_n x_n \sum_c E_a \left(\frac{z_X + z_c}{z_c} W_{ncX} - \left(\frac{z_X}{2} + \frac{1}{F} \right) \sum_a \frac{E_a (z_c + z_a)}{z_c z_a} W_{nca} \right) \\
& + \sum_n x_n \sum_c x_c \left(\frac{(z_X + z_c)^2}{z_X z_c} U_{ncX} - 2 \sum_a \frac{x_a (z_c + z_a)^2}{z_c z_a} U_{nca} \right) \\
& + 4 \sum_n x_n^2 \sum_c x_c (V_{ncX} - 3 \sum_a x_a V_{nca}) \\
& + 4 \sum_n x_n \sum_c E_c \left(\sum_a 'x_a Q_{nXac} - 2 \sum_{a < a'} x_a x_{a'} Q_{naa'c} \right) \\
& - 4 \sum_n x_n \sum_a (2E_a - {}^X E_a) \sum_{c < c'} x_c x_{c'} Q_{ncc'a} \\
& + \sum_{n < n'} x_n x_{n'} \sum_c E_c \left(\frac{z_X + z_c}{z_c} Y_{nn'cX} - \left(\frac{z_X}{2} + \frac{2}{F} \right) \sum_a \frac{E_a (z_c + z_a)}{z_c z_a} Y_{nn'ca} \right) \\
& + \sum_c E_c \left(\sum_{a < a'} 'x_a x_{a'} X_{Xaa'c} - 2 \sum_{a < a' < a''} x_a x_{a'} x_{a''} X_{aa'a''c} \right) \\
& - \sum_a (2E_a - {}^X E_a) \sum_{a < a' < a''} x_c x_{c'} x_{c''} X_{cc'c''a} \\
& + \sum_{c < c'} x_c x_{c'} \left(F \sum_a 'x_a Z_{cc'Xa} - (3F - {}^X F) \sum_{a < a'} x_a x_{a'} Z_{cc'aa'} \right) \\
& - \sum_{n < n'} x_n x_{n'} (w_{nn'} + 2u_{nn'}(x_n - x_{n'})) - 2 \sum_{n < n' < n''} x_n x_{n'} x_{n''} C_{nn'n''} \\
& - \sum_c E_c \left(\left(1 - \frac{E_X}{2} \right) \frac{z_c + z_X}{z_c} W_{1,cX} - \frac{z_X}{2} \sum_a \frac{E_a (z_c + z_a)}{z_c z_a} W_{1,ca} \right)
\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
I_x &= \frac{1}{2} \sum_i x_i z_i^2 \\
\vartheta_{ij} &= \frac{z_i z_j}{4I_x} (J(x_{ij}) - \frac{1}{2}J(x_{ii}) - \frac{1}{2}J(x_{jj})) \\
x_{ij} &= 6z_i z_j A_x \sqrt{I_x} \\
J(x_{ij}) &= \frac{x_{ij}}{4 + 4.581x_{ij}^{-0.7237} \exp(-0.012x_{ij}^{0.528})} \\
\vartheta'_{ij} &= \frac{d\vartheta_{ij}}{dI_x} = -\frac{\vartheta_{ij}}{I_x} + \frac{z_i z_j}{8\sqrt{I_x}} \left(x_{ij} J'(x_{ij}) - \frac{1}{2} x_{ii} J'(x_{ii}) - \frac{1}{2} x_{jj} J'(x_{jj}) \right) \\
J'(x_{ij}) &= \frac{dJ(x_{ij})}{dx_{ij}} \\
E_c &= x_c z_c / \sum_c x_c z_c \quad E_a = x_a z_a / \sum_a x_a z_a \\
F &= 2 / \left(\sum_c x_c z_c + \sum_a x_a z_a \right) \\
v_{c(a)} &= \frac{v_+}{v_+ + v_-} \quad v_{a(c)} = \frac{v_-}{v_+ + v_-}
\end{aligned} \tag{21}$$

При детальном рассмотрении выражений (14) – (21) можно выделить четыре группы входящих в них величин:

- 1) переменные состава — молярности составляющих m_i в уравнениях Питцера и мольные доли составляющих x_i в уравнениях ПСК;
- 2) переменные, характеризующие стехиометрию электролитов — заряды ионов z_i и стехиометрические индексы v_+ , v_- ;
- 3) фиксированные параметры модели — величины, имеющие постоянные табулированные значения, либо известные способы вычисления *a priori*: b , ρ , A_ϕ , A_x , ${}^E\theta_{ij}$ и ${}^E\theta'_{ij}$.
- 4) варьируемые параметры модели — величины, индивидуальные для каждой системы, численное значение которых подлежит определить в процессе оптимизации ($\beta_{ca}^{(0)}$, $\beta_{ca}^{(1)}$, $\alpha_{ca}^{(1)}$, $\beta_{ca}^{(2)}$, $\alpha_{ca}^{(2)}$, C_{ca} , $\Phi_{cc'}$, $\Phi_{aa'}$, $\Psi_{cc'a}$, $\Psi_{aa'c}$, λ_{nc} , λ_{na} , $\lambda_{nn'}$, μ_{nca} , $\mu_{ncc'}$, $\mu_{naa'}$, $\mu_{nn'c}$, $\mu_{nn'a}$ и $\mu_{nn'n''}$ — в случае модели Питцера и B_{ca} , α_{ca} , B_{ca}^1 , $\alpha_{1,ca}$, W_{nca} , U_{nca} , V_{nca} , $W_{cc'a}$, $U_{cc'a}$, $W_{aa'c}$, $U_{aa'c}$, $Q_{ncc'a}$, $Q_{naa'c}$, $Y_{nn'ca}$, $X_{cc'c''a}$, $X_{aa'a''c}$, $Z_{cc'aa'}$, $w_{nn'}$, $u_{nn'}$ и $C_{nn'n''}$ — для модели ПСК.).

Катионы, анионы и незаряженные частицы обозначены символами M , X и N и пронумерованы подстрочными индексами c , a , n соответственно. Подстрочный индекс i

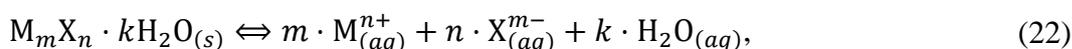
относится ко всем составляющим в совокупности за исключением молекул воды. Сами молекулы воды обозначены индексом w .

В ходе текущего исследования для вычисления значений электростатических вкладов высшего порядка ${}^E\theta_{ij}$ и ${}^E\theta'_{ij}$ использовали уравнения, приведённые в работе [18]. Коэффициенты Дебая-Хюккеля A_ϕ и A_x рассчитывали при помощи подхода, разработанного и адаптированного для среды MATLAB авторами работы [145]. Параметры b и ρ , согласно общепринятым правилам, полагали равными 1.2 и 13 соответственно.

4.3.2 Расчёт равновесия «жидкость – твёрдое»

Как отмечалось ранее, во всех рассматриваемых в данной работе системах отсутствуют твёрдые растворы. Иными словами, все возможные твёрдые фазы в них являются точечными В связи с этим учёт данных о координатах SLE производили по следующей методике [5].

Равновесие между кристаллической фазой и раствором рассматривали как химическую реакцию следующего вида (22)



где $M_m X_n \cdot k H_2 O$ — кристаллогидрат, содержащий в составе m катионов, n анионов и k молекул воды.

Условие равновесия данной химической реакции можно записать в виде (23)

$$\ln K = m \cdot \ln a(M_{(aq)}^{n+}) + n \cdot \ln a(X_{(aq)}^{m-}) + k \cdot \ln a(H_2 O), \quad (23)$$

где K — константа равновесия реакции (22), связанная с параметром стабильности, введённом в пункте 2.1 (24):

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K. \quad (24)$$

При таком рассмотрении рассчитанные по модели координаты фазового равновесия «жидкость-твёрдое» можно определить, решив уравнение (23) относительно состава системы.

4.3.3 Равновесия «жидкость – газ»

При работе над термодинамическими моделями систем, содержащих азотную кислоту, возникала необходимость расчёта равновесного давления паров HNO_3 над раствором. Для этого так же, как и в предыдущем случае, рассматривали химическую реакцию вида (25)



условие равновесия для которой формулировали в виде соотношения (26):

$$\ln K_H = \ln a(\text{H}_{(aq)}^+) + \ln a(\text{NO}_{3(aq)}^-) - \ln \tilde{p}(\text{HNO}_3), \quad (26)$$

где K_H — соответствующая константа равновесия.

Приведённое давление азотной кислоты $\tilde{p}(\text{HNO}_3)$ выражается из уравнения (26) напрямую. Следует отметить, что уравнение данного вида подразумевает, что свойства газовой фазы описываются уравнением состояния идеального газа. Для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ при атмосферном давлении данное предположение подтверждено экспериментально [146].

4.3.4 Химические равновесия

Учёт неполной диссоциации азотной кислоты и серной кислоты по второй ступени проводили по аналогичной схеме. Для этого рассматривали химические реакции (27) – (28)



в совокупности с соответствующими условиями равновесия (29) – (30)

$$\ln K_N = \ln a(\text{HNO}_{3(aq)}) - \ln a(\text{H}_{(aq)}^+) - \ln a(\text{NO}_{3(aq)}^-) \quad (29)$$

$$\ln K_S = \ln a(\text{HSO}_{4(aq)}^-) - \ln a(\text{H}_{(aq)}^+) - \ln a(\text{SO}_{4(aq)}^{2-}) \quad (30)$$

Решение уравнений (29) – (30) относительно мольных долей составляющих совместно с уравнениями материального баланса позволяло определить равновесный состав жидкой фазы, требуемый на всех других этапах расчёта.

4.4 Основные аспекты процедуры параметризации моделей

4.4.1 Подход CALPHAD

Построение термодинамических моделей систем $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ производили в соответствии с

«принципом пирамиды» или методом CALPHAD [147], согласно которому термодинамическое описание трёхкомпонентной системы следует начинать с построения термодинамических моделей бинарных подсистем. Соответственно, в первую очередь строили (или адаптировали литературные) модели для подсистем $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$, $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$, а затем переходили к определению параметров тройного взаимодействия, необходимых для описания целевых трёхкомпонентных систем. В ряде случаев (когда количество экспериментальных точек для той или иной бинарной подсистемы оказывалось недостаточным) параметры модели, полученные в результате расчёта, проведённого согласно принципу пирамиды для бинарных систем, рассматривали как начальное приближение для поиска оптимальных значений параметров, которые, в свою очередь, находили, используя в ходе параметризации все доступные экспериментальные данные, относящиеся к целевой трёхкомпонентной системе и её подсистемам. Последнее имело место для тройных систем $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, при описании которых независимо обрабатывали только данные по подсистеме $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$.

4.4.2 Подсистемы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работах [133,142]³.

Подсистема $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ изучена в литературе очень подробно: для неё существует множество термодинамических описаний, в том числе несколько, базирующихся на классической модели Питцера [110,148,149] и на модели ПСК [9,22,121]. Анализ указанных источников показывает, что классическая модель Питцера не очень хорошо подходит для описания термодинамических свойств рассматриваемой подсистемы. Одним из ограничений в этом отношении является шкала концентраций, которая используется в модели Питцера для представления состава жидкой фазы — шкала моляльностей. Особенности её предельного поведения в общем случае не позволяют описывать термодинамические свойства растворов

³ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Малютин А.С., Коваленко Н.А., Успенская И.А. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ // Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия. — 2020. — Т. 61. — № 2. — С. 83–89. (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причём вклад Малютина А.С. составил 80%); Maliutin A.S., Kovalenko N.A., Nesterov A.V., Petrov V.G., Uspenskaya I.A. Thermodynamic Model of the $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ System Incorporating Novel Experimental Data on Water Activity // J. Chem. Eng. Data. — 2023. — Vol. 68. — № 5. — P. 1115–1122. подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причём вклад Малютина А.С. составил 70%).

электролитов чрезмерно высокой концентрации [19]. Модель ПСК лишена данного недостатка. Второе ограничение связано с тем, что в большей части указанных выше работ предполагается полная диссоциация азотной кислоты, что соответствует действительности только при больших разбавлениях [150–152]. Рассмотрение полной диссоциации азотной кислоты в совокупности с описанием системы в рамках классической модели Питцера позволяет получить термодинамическую модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$, сохраняющую предсказательную способность при содержании азотной кислоты в растворе не более 6 моль/кг [148,153]. Использование же выражений ПСК, также без учёта образования ионной пары $\text{HNO}_3(\text{aq})$, позволяет существенно расширить концентрационный интервал применимости модели, отодвигая его верхнюю границу до значения 87 моль/кг [9]. В работе [22] показано, что при использовании уравнений ПСК можно получить термодинамическое описание свойств растворов $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ с содержанием азотной кислоты вплоть до 100%, однако для этого требуется искать выражение для избыточной энергии Гиббса в виде кусочно-непрерывной функции. Данная функция строится из выражения G_m^{EX} , характерного для модели ПСК, при $x(\text{HNO}_3) \leq 0.6$ и эмпирического полинома при $x(\text{HNO}_3) > 0.6$.

В работе [149] для описания системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ используется классическая модель Питцера, однако её авторы в качестве дополнительного составляющего раствора рассматривают недиссоциированную молекулу азотной кислоты $\text{HNO}_3(\text{aq})$ и в результате получают термодинамическую модель системы, работающую при содержании азотной кислоты в растворе до 30 моль/кг (определённую, однако, только при 298.15 К). Исследований, в которых бы комбинировалось использование уравнений ПСК и введение составляющего $\text{HNO}_3(\text{aq})$, нам обнаружить не удалось.

С учётом имеющихся экспериментальных данных по тройным системам $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ для целей текущего исследования требуется модель подсистемы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$, работающая при концентрациях азотной кислоты, значительно превышающих 6 моль/кг. Соответственно, в ходе данной работы использовали следующую схему. Работая в рамках формализма Питцера, составляющими жидкой фазы полагали частицы H_2O , H^+ , NO_3^- и HNO_3 . При определении параметров модели отталкивались от результатов работы [149], дорабатывая предложенное в ней описание до политермического. Следует отметить, что параметры модели Питцера, приведённые в работе [149], также подвергли реоптимизации, поскольку в ходе текущего исследования был обнаружен более полный набор экспериментальных данных, содержащих информацию о системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ при 298.15 К. При работе в рамках формализма ПСК, модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$, базирующаяся на составляющих H_2O , H^+ и NO_3^- , была взята из источника [9] без изменений. ПСК-модель [22] была исключена из

рассмотрения, поскольку для построения модели трехкомпонентной системы предпочтительно использовать непрерывное аналитическое выражения для энергии Гиббса [12].

В ходе построения моделей систем $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ в рамках формализма ПСК требовалось определить, какую из литературных моделей подсистемы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ [8,25] следует положить в основу термодинамического описания. Выбор остановили на модели из работы [8], применимой при температурах 200 – 328 К и концентрации серной кислоты до 40 моль/кг. Данная модель не является наиболее полным и наиболее современным описанием системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ в рамках формализма ПСК, уступая в этом отношении модели из работы [25]. Тем не менее, модель [8] в отличие от модели [25] не предсказывает не существующего в действительности расслаивания раствора серной кислоты при температурах 298 – 323 К (см. Рис. 14). Используемая в ходе текущего исследования модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ учитывает неполную диссоциацию серной кислоты по второй ступени.

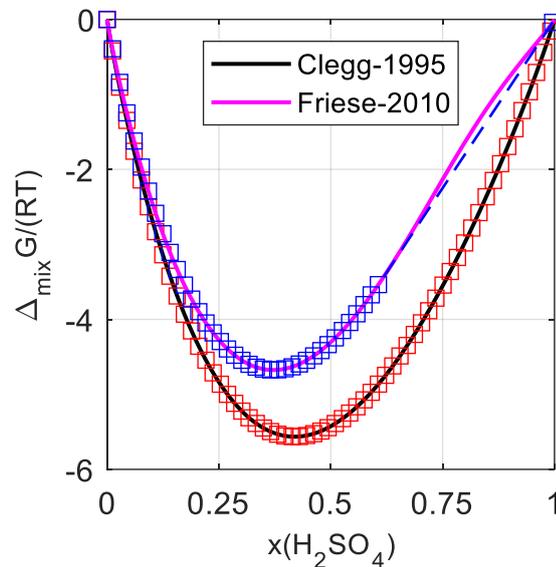


Рисунок 14. Зависимость энергии Гиббса смешения раствора $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ от мольной доли серной кислоты согласно моделям Friese-2010 ([25]) и Clegg-1995 ([8]) при 298.15 К. Символами и пунктирной линией обозначены выпуклые оболочки [154].

4.4.3 Составляющие растворов

Ранее было отмечено, что в ходе построения термодинамических моделей систем $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$, с одной стороны, пренебрегали любыми химическими реакциями с участием ионов UO_2^{2+} и Th^{4+} , а с другой — учитывали неполноту диссоциации азотной и серной кислот. В результате, в настоящей работе для представления состава раствора указанных систем были использованы

частицы из следующего набора: H_2O , H^+ , UO_2^{2+} , Th^{4+} , NO_3^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} , HNO_3 . Перечисленные составляющие и рассматриваемые подсистемы соотнесены в Табл. 6.

Таблица 6. Модельные представления о качественном составе исследуемых растворов.

Подсистема	Составляющие раствора
$\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$	H_2O , H^+ , NO_3^- , $(\text{HNO}_3)^*$
$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$	H_2O , H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-}
$\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$,	H_2O , UO_2^{2+} , NO_3^-
$\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$	H_2O , Th^{4+} , NO_3^-
$\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$	H_2O , UO_2^{2+} , SO_4^{2-}
$\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$	H_2O , Th^{4+} , SO_4^{2-}
$\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	H_2O , H^+ , UO_2^{2+} , NO_3^- , $(\text{HNO}_3)^*$
$\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$	H_2O , H^+ , Th^{4+} , NO_3^-
$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$	H_2O , H^+ , UO_2^{2+} , HSO_4^- , SO_4^{2-}
$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$	H_2O , H^+ , Th^{4+} , HSO_4^- , SO_4^{2-}

* Составляющее присутствовало в случае использования классической модели Питцера

4.4.4 Исключённые экспериментальные данные

Несколько наборов экспериментальных данных по активности воды и SLE в интересующих системах было исключено из процесса параметризации моделей ещё на этапе анализа литературы. Список исключённых наборов данных с объяснением причин исключения приведён далее.

В обзоре литературы показано, что для подсистемы $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ имеется три набора данных по активности воды [27–29], причём наборы [28,29] относятся к комнатной температуре, а [27] — к более широкому температурному диапазону (280 – 320 K). Также в обзоре литературы отмечено, что эти наборы данных противоречат друг другу. Разночтения заключаются, во-первых, в составе насыщенного раствора и, что более существенно, в значениях активности воды. Работы [28,29] следует считать более надёжными в силу следующих причин. С одной стороны, авторы работ [28,29] измеряли активность воды изопиестическим методом, который является более точным, чем применённый авторами [27] гигрометрический. Во-вторых, авторы работ [27] не определяли точный состав раствора, которому они сопоставляют измеренную активность воды и лишь ограничились утверждением о том, что исследуемый раствор был насыщенным. При этом численные значения составов раствора, приведённые в работе [27], взяты из обычного справочника по растворимости. С учётом этого, при построении термодинамической модели

подсистемы $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, набор экспериментальных данных [27] исключили из рассмотрения как сомнительный.

Из рассмотренных в обзоре литературы сведений о равновесиях «жидкость-твёрдое» в подсистеме $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ при оптимизации были задействованы все, кроме представленных в работах [34,35]; последние расценивались как очевидные промахи. Растворимость $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, приведённая в них, отличается от данных других работ на 1.6 и 3.2 моль/кг соответственно.

Три набора литературных данных по SLE, относящихся к тройной подсистеме $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, также не были использованы в ходе параметризации модели. Причиной исключения этих наборов стал неподобающий формат представления результатов эксперимента. Так, в работе [95], посвящённой изучению изотермического сечения фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ при 298.15 К, составы насыщенных по нитрату уранила растворов приведены шкале молярностей при отсутствии — как в самом источнике, так и в литературе в целом — сведений о плотностях исследованных растворов, что делает невозможным пересчёт к другим концентрационным шкалам. А в работах [36,98], содержащих информацию о нескольких сечениях фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, отсутствуют сведения о составе равновесных твёрдых фаз. Впрочем, результаты работ [36,98] были использованы в качестве «контрольных данных» уже после того, как модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ была построена.

В процессе построения модели системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ не были задействованы данные из работы [102], которые, как отмечено ранее, расходятся со всеми остальными экспериментально определёнными сечениями фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ при 298.15 К.

Среди известных данных о равновесиях «жидкость – твёрдое» для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$ явными промахами являются сведения из работы [70]. Растворимость $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, приведённая в [70], занижена по сравнению с ожидаемой примерно в 10 раз.

При работе над моделью системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ не были использованы данные по активности воды [106] и сведения о SLE [105]. Исключение данных источника [106] объясняется тем, что приведённая в нём изоактивата системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ при 298.15 К представлена в трудноразрешимом графическом виде (см. Рис. 15). Изотерма растворимости в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ при 298.15 К из работы [105], в свою очередь, была исключена из рассмотрения, поскольку приведённые в [105] данные не согласуются со сведениями, известными о бинарной подсистеме $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$ в отношении состава равновесных твёрдых фаз (см. раздел 2.4.7).

Из числа данных, известных для тройной системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$, в ходе моделирования не была использована информация о растворимости из источника [89], в котором составы растворов, находящихся в равновесии с твёрдыми фазами, приведены в молярной шкале. Тем не менее, указанные литературные данные удалось использовать для валидации расчёта, положив, что плотность тройных растворов $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ равна плотности бинарных растворов $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ с соответствующим содержанием воды. Принятие данного предположения (основанного на том, что сульфат тория обладает крайне низкой растворимостью как в воде, так и в растворах H_2SO_4) позволило использовать литературную зависимость плотности водного раствора серной кислоты от его состава [155] для пересчёта молярных концентраций [89] в приемлемые для моделирования единицы измерения.

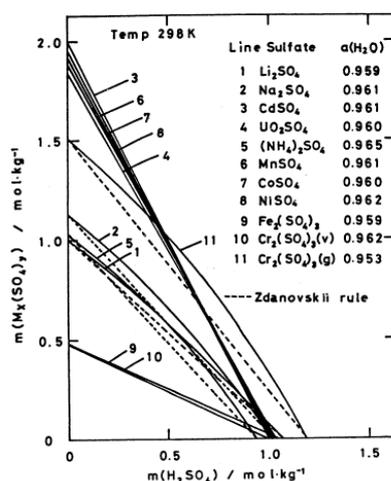


Fig. 1 The equi- $a(\text{H}_2\text{O})$ lines for the aqueous solution systems of $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{M}_x(\text{SO}_4)_y$ at 298 K.

Рисунок 15. Изаоактивата в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ при 298.15 K (кривая 4) [106].

4.5 Результаты и обсуждение

4.5.1 Описание системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ в рамках модели Питцера

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работах [142,143]⁴.

⁴ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Малютин А.С., Коваленко Н.А., Успенская И.А. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ // Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия. — 2020. — Т. 61. — № 2. — С. 83–89. (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причём вклад Малютина А.С. составил 80%); Малютин А.С., Коваленко Н.А., Успенская И.А. Термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ // Журнал неорганической химии. — 2020. — Т. 65. — № 5. — С. 711–716. (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причём вклад Малютина А.С. составил 80%).

В ходе текущего исследования была построена основанная на формализме Питцера термодинамическая модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$, удовлетворительно описывающая термодинамические свойства раствора азотной кислоты в интервале концентраций от 0 до 40 моль/кг и диапазоне температур от 293 до 343 К при атмосферном давлении. Для параметризации модели были использованы литературные данные, перечисленные в Табл. 7.

Таблица 7. Литературные данные, использованные для параметризации термодинамической модели системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$.

Т, К	Тип данных	N	Источник
293.15	a_w	5	[146,156]
293.15	$p(\text{HNO}_3)$	5	[146,156]
298.15	a_w	51	[46,157–160]
298.15	$p(\text{HNO}_3)$	76	[46,92,157–159,161]
308.15	a_w	10	[46]
308.15	$p(\text{HNO}_3)$	10	[46]
323.15	a_w	22	[158,159]
323.15	$p(\text{HNO}_3)$	22	[158,159]
348.15	a_w	20	[158,159]
348.15	$p(\text{HNO}_3)$	20	[158,159]
298.15	α	46	[151,152]

N – количество экспериментальных точек

a_w – активность воды в растворе

$p(\text{HNO}_3)$ – парциальное давление пара азотной кислоты над раствором

α – степень диссоциации азотной кислоты

С точки зрения ширины концентрационной области определения полученная модель превосходит другие термодинамические описания, выполненные в рамках формализма Питцера [110,148,149], в том числе модель [149], которая так же, как и представленная здесь, учитывает неполную диссоциацию азотной кислоты. Расширить концентрационную область определения модели [149] при комнатной температуре удалось за счёт включения в параметризацию дополнительных сведений о равновесиях «жидкость-пар» [160], не учтённых авторами указанной работы. Современным термодинамическим описаниям системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ [9,22], выполненным в рамках формализма ПСК, текущая модель несколько уступает как в плане температурно-концентрационного интервала применимости, так и в плане охвата экспериментальных сведений: при построении последних, помимо прочего, были учтены данные по условиям равновесия «жидкость-твёрдое», имеющим место при пониженных температурах, а также данные по термохимии разбавления растворов. Тем не менее, представленная в текущем исследовании модель, в отличие от моделей [9,22], способна корректно предсказывать степень диссоциации азотной кислоты при 298.15 К, а также оперирует меньшим количеством

параметров. Качество описания экспериментальных данных полученной моделью проиллюстрировано на Рис. 16 – 18, рассчитанные параметры модели (включая константы равновесия K_H и K_N) приведены в Табл. 8.

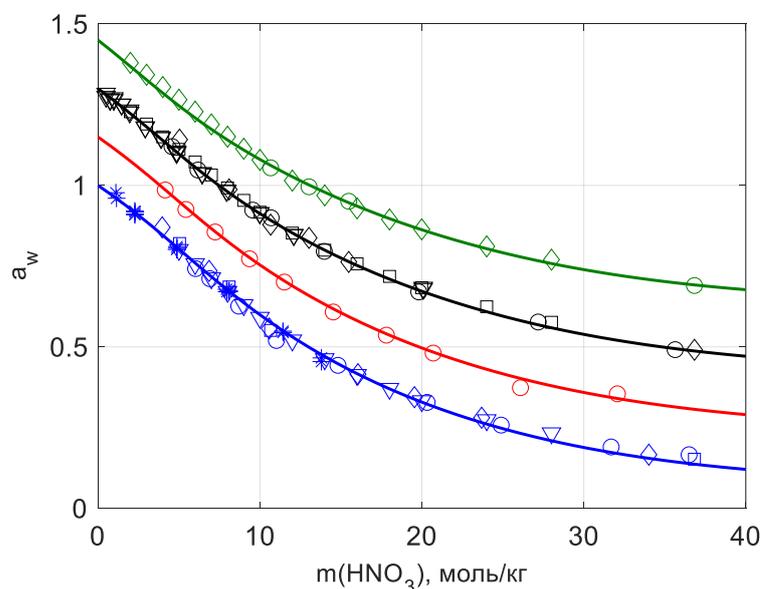


Рисунок 16. Зависимость активности воды от моляльности азотной кислоты в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$. Символы — литературные данные, линии — результаты расчёта. \circ, \circ, \circ — [46], \diamond — [157], \square, \diamond, \circ — [158], $\nabla, \square, \diamond$ — [159], $*$ — [160], ∇ — [54]. Цветом обозначена температура: синий — 298.15 К, красный — 308.15 К, чёрный — 323.15 К, зелёный — 348.15 К. Каждый следующий график ($T > 298.15$ К) поднят относительно каждого предыдущего на 0.15 единицы.

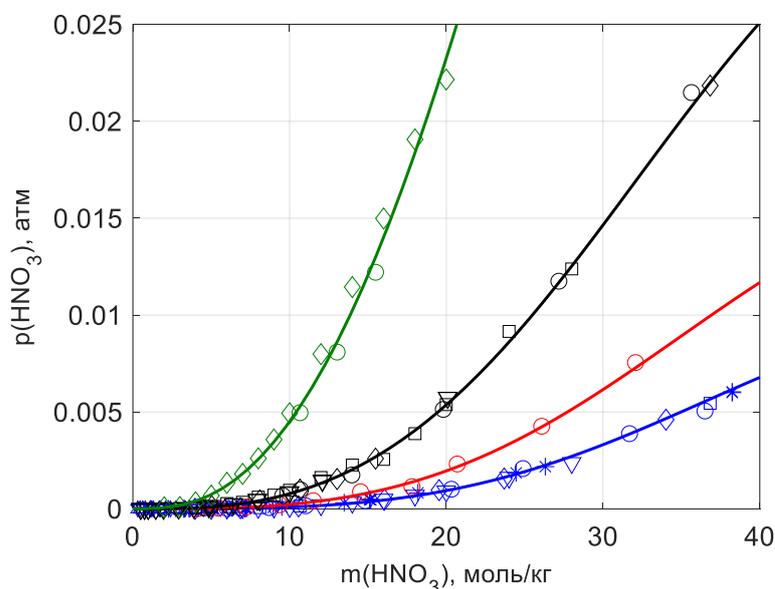


Рисунок 17. Зависимость парциального давления паров азотной кислоты от состава в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$. Символы — литературные данные, линии — результаты расчёта. \circ, \circ, \circ — [46], \diamond — [157], \square, \diamond, \circ — [158], $\nabla, \square, \diamond$ — [159], $*$ — [160], ∇ — [54]. Цветом обозначена температура: синий — 298.15 К, красный — 308.15 К, чёрный — 323.15 К, зелёный — 348.15 К.

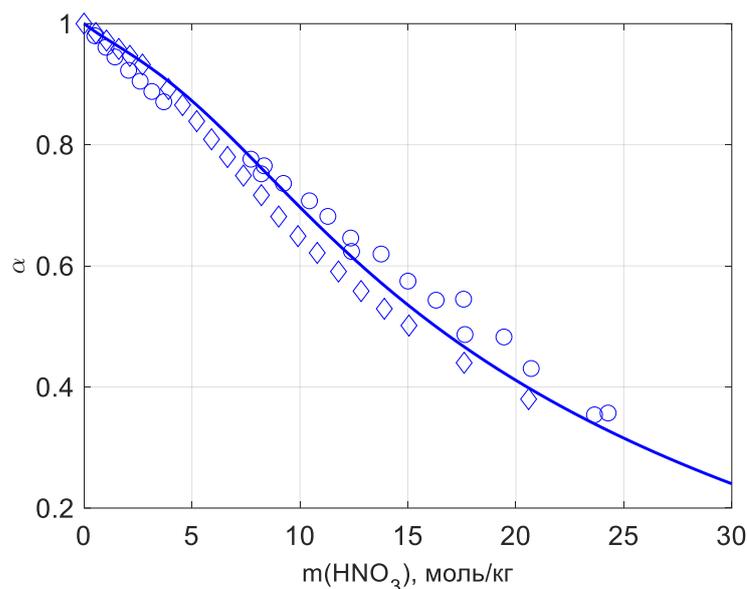


Рисунок 18. Степень диссоциации азотной кислоты в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ при 298.15 К. Символы — литературные данные, линия — результаты расчёта. \circ — [151], \diamond — [152].

Из Табл. 8 видно, что, во-первых, задействованы не все параметры модели Питцера, присутствующие в выражениях (18) – (21), и, во-вторых, большинство из параметров найдены в виде линейной функции от температуры. И то, и другое отражает специфику решения оптимизационной задачи (см. раздел 4.2.2).

Таблица 8. Параметры термодинамической модели системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$.

Параметр P_k^*	a_1	a_2	a_3
$\alpha_{\text{H}^+/\text{NO}_3^-}^{(1)}$	2	0	0
$\beta_{\text{H}^+/\text{NO}_3^-}^{(0)}$	$-5.13461 \cdot 10^{-2}$	$5.06953 \cdot 10^{-4}$	0
$\beta_{\text{H}^+/\text{NO}_3^-}^{(1)}$	-5.96119	$2.20607 \cdot 10^{-2}$	0
$C_{\text{H}^+/\text{NO}_3^-}$	$-1.25404 \cdot 10^{-2}$	$4.40640 \cdot 10^{-5}$	0
$\lambda_{\text{HNO}_3/\text{HNO}_3}$	$1.15172 \cdot 10^{-1}$	$-2.26345 \cdot 10^{-4}$	0
$\mu_{\text{HNO}_3/\text{HNO}_3/\text{HNO}_3}$	$-1.74772 \cdot 10^{-4}$	$-2.27703 \cdot 10^{-7}$	0
$\lambda_{\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-}$	$-3.12974 \cdot 10^{-1}$	0	0
$\lambda_{\text{HNO}_3/\text{H}^+}$	$3.99467 \cdot 10^{-1}$	0	0
$\ln K_N$	$-7.11310 \cdot 10^{-1}$	$-7.84360 \cdot 10^{-3}$	0
$\ln K_H$	$-5.34716 \cdot 10^1$	$1.96680 \cdot 10^{-1}$	$-1.91623 \cdot 10^{-4}$

* $P_k = a_1 + a_2 T + a_3 T^2$

Полученные параметры модели Питцера наряду с параметрами модели ПСК из источника [9] в дальнейшем использовали для воспроизведения свойств системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в рамках подзадачи по сопоставлению указанных формализмов.

4.5.2 Сопоставление моделей Питцера и ПСК

Чтобы выбрать, какому из двух подходов, Питцера или ПСК, следует отдать предпочтение в ходе текущего исследования, в рамках упомянутых моделей описали систему $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и провели сравнительный анализ двух получившихся описаний. При этом, обе термодинамические модели строили согласно одной и той же методологии с учётом ранее изложенных принципов. Это позволяет считать, что проверка проводилась в равных условиях. При построении тестовых моделей использовали не все доступные термодинамические данные. Это, в частности, обусловлено тем, что термодинамическое описание системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ в рамках модели Питцера, которое легло в основу одного из сравниваемых подходов, определено для диапазона температур 293 – 348 К и концентраций азотной кислоты до 40 моль/кг. Поскольку модель Питцера (как и ПСК) относится к классу формально-математических, невозможно гарантировать, что она будет производить корректные предсказания при значительном выходе за границы интервала условий, в котором она была параметризована. Литературные данные, на основании которых были построены тестовые модели перечислены в Табл. 9.

Таблица 9. Литературные данные, использованные для параметризации тестовых моделей системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

T , К	Тип данных	N	Источник
Подсистема $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$			
298.15	a_w	70	[28,29]
265 – 333	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	57	[50]
Подсистема $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$			
298.15	a_w	43	[92]
298.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	44	[46,49,92,99]

N – количество экспериментальных точек

a_w – активность воды в растворе

SLE(X) – условия равновесия «кристаллическая фаза X – раствор»

По завершении параметризации сравниваемых моделей проанализировали согласие указанных экспериментальных данных с рассчитанными величинами. При анализе данных по активности воды критерием согласия d служили абсолютные отклонения рассчитанной активности воды от экспериментальной при заданном составе и температуре (31):

$$d = |a_w^{exp}(T, m) - a_w^{calc}(T, m)|. \quad (31)$$

При рассмотрении данных по SLE согласие рассчитанных координат фазового равновесия с экспериментальными характеризовали при помощи расстояния между каждой

экспериментальной точкой и рассчитанной кривой. Расстояние d между точкой (x_0, y_0) и кривой $f(x, y)$, находящимися в одной плоскости Oxy , находили по формуле (32):

$$d = \min \left\{ \sqrt{\left(\frac{x-x_0}{[x]}\right)^2 + \left(\frac{y-y_0}{[y]}\right)^2} \right\} \forall x, y: f(x, y) = 0, \quad (32)$$

где оператор «[]» обозначает размерность величины.

Результаты сравнительного анализа полученных моделей представлены в Табл. 10 и проиллюстрированы на Рис. 19 – 21.

Таблица 10. Количественные характеристики согласия тестовых моделей с данными литературы.

Тип данных	N	$\sum d^P$	$\sum d^{PSC}$	\bar{d}^P	\bar{d}^{PSC}	d_{max}^P	d_{max}^{PSC}	Источник
Система $H_2O - UO_2(NO_3)_2$								
$a_w(298)$	70	0.376	0.149	0.0054	0.0021	0.0107	0.0047	[28,29]
SLE	57	8.779	6.673	0.1540	0.1171	0.7593	0.8177	[50]
Система $H_2O - HNO_3 - UO_2(NO_3)_2$								
$a_w(298)$	43	0.510	0.457	0.0119	0.0106	0.0460	0.0380	[92]
SLE	40	3.748	5.880	0.0937	0.1470	0.2124	0.4392	[46,49,92,99]

N – количество экспериментальных точек

d – мера согласия данных эксперимента и расчёта, см. выражения (31), (32)

$\sum d^{MODEL}$ – суммарное d , рассчитанное в рамках модели MODEL (P = Питцер, PSC = ПСК)

\bar{d}^{MODEL} – среднее d , рассчитанное в рамках модели MODEL

d_{max}^{MODEL} – максимальное d , рассчитанное в рамках модели MODEL

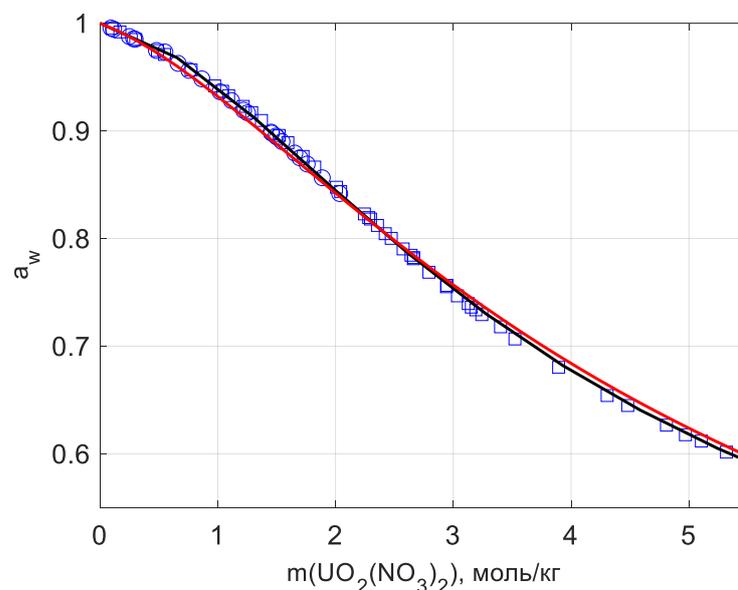


Рисунок 19. Активность воды в системе $H_2O - UO_2(NO_3)_2$ при 298.15 К. Красная линия — расчёт в рамках модели Питцера, чёрная линия — расчёт в рамках модели ПСК, символы — литературные данные [28,29].

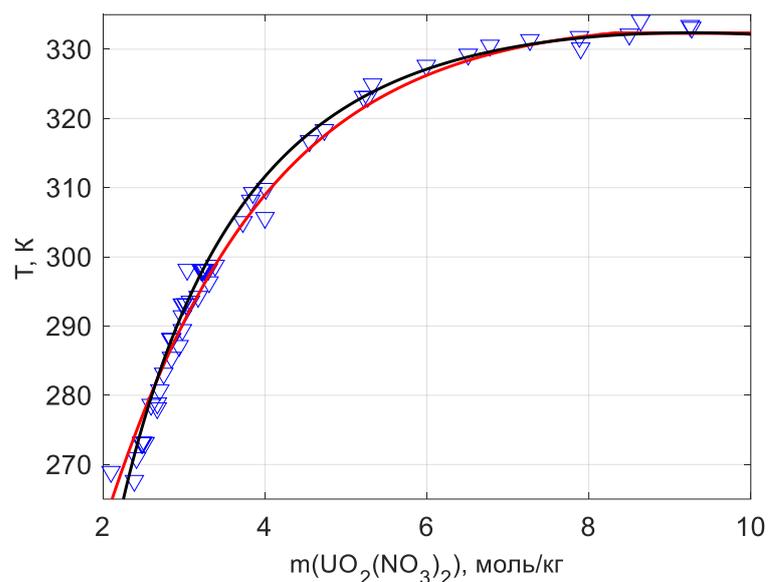


Рисунок 20. Растворимость $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Красная линия — расчёт в рамках модели Питцера, чёрная линия — расчёт в рамках модели ПСК, символы — литературные данные [50].

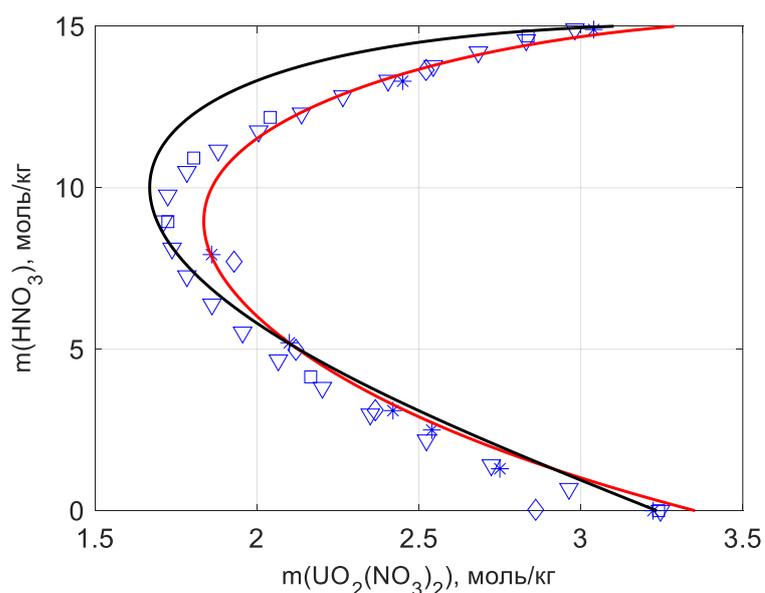


Рисунок 21. Растворимость $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ при 298.15 К. Красная линия — расчёт в рамках модели Питцера, чёрная линия — расчёт в рамках модели ПСК, символы — литературные данные: \square — [49], \diamond — [99], \circ — [92], * — [46].

Анализ приведённых сведений позволяет сделать вывод о том, что два сравниваемых подхода практически равноценны с точки зрения согласия с экспериментальными данными. Тем не менее, модель ПСК в большинстве случаев несколько точнее воспроизводит литературные данные по активности воды и по координатам SLE. С точки зрения концентрационного и температурного интервала применимости, лучшие результаты показывает подход ПСК (хотя бы за счёт бинарной подсистемы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$). Сравнительный анализ описаний с точки зрения суммарного количества параметров приведён в Табл. 11.

Таблица 11. Количество параметров тестовых моделей.

Подсистема	$N(\mathbf{P})^{Pitzer}$	$N(\mathbf{a})^{Pitzer}$	$N(\mathbf{P})^{PSC}$	$N(\mathbf{a})^{PSC}$
H ₂ O – HNO ₃	9	15	5	21
H ₂ O – UO ₂ (NO ₃) ₂	4	4	5	5
H ₂ O – HNO ₃ – UO ₂ (NO ₃) ₂	3	3	3	3
Суммарно H ₂ O – HNO ₃ – UO ₂ (NO ₃) ₂	16	22	13	29

$N(\mathbf{P})^{MODEL}$ – количество параметров для модели MODEL

$N(\mathbf{a})^{MODEL}$ – количество коэффициентов температурной зависимости параметров для модели MODEL

Из Табл. 11 (1-й и 3- столбцы) видно, что для описания одинакового набора данных (кроме того, с приблизительно одинаковой точностью) при помощи формализма ПСК требуется меньшее количество параметров, чем при помощи классических уравнений Питцера. Суммарное количество коэффициентов \mathbf{a} (2-й и 4-й столбцы) здесь не является значимым критерием, поскольку в сравнение попали модели подсистемы H₂O – HNO₃, параметризованные для температурных интервалов различной ширины: 293 – 348 К в случае модели Питцера, 183 – 328 К — для модели ПСК.

С точки зрения оставшихся критериев сравнения, перечисленных в пункте 4.1 (способность к экстраполяции свойств и охват экспериментальных данных), сравниваемые модели являются практически равноценными.

Весомым преимуществом модели ПСК является ранее отмеченная способность приемлемо описывать свойства высококонцентрированных водных растворов азотной кислоты без необходимости введения ионной пары HNO_{3(aq)}.

Таким образом, по результатам проведённого анализа можно сделать вывод о том, что формализм ПСК является более предпочтительным для решения задач текущего исследования, чем формализм Питцера. В связи с этим в дальнейшем исследование сконцентрировано на описании исследуемых систем в рамках модели ПСК.

4.5.3 Термодинамическая модель системы H₂O – HNO₃ – UO₂(NO₃)₂

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работе [144]⁵.

⁵ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Maliutin A.S., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A. Thermodynamic Properties and Phase Equilibria in the H₂O – HNO₃ – Ca(NO₃)₂ – UO₂(NO₃)₂ System // J. Chem. Eng. Data. — 2022. — Vol. 67. — № 4. — P. 984–993. (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причём вклад Малютина А.С. составил 80%).

Тестовую модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, построенную в рамках формализма ПСК расширили, включив в оптимизационную задачу все экспериментальные данные, отобранные в ходе анализа литературы (см. Табл. 12).

Таблица 12. Литературные данные, использованные для параметризации термодинамической модели системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

T , К	Тип данных	N	Источник
Подсистема $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$			
298.15	a_w	70	[28,29]
253.15 – 273.15	SLE(H_2O)	19	[32,33,36,42]
253.15 – 333.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	64	[32,33,44–49,36–43]
335.15 – 389.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	20	[30–33,41]
393.15 – 460.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	20	[30,31,48]
Подсистема $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$			
298.15	a_w	139	[92,93]
298.15	$p(\text{HNO}_3)$	43	[92]
228.15 – 254.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$)	11	[97]
248.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	6	[97]
255.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	5	[97]
263.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	9	[96,97]
263.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	7	[96]
263.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	1	[96]
273.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	26	[96,97,99]
273.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	17	[96,99]
273.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	3	[96]
278.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	67	[98,99]
278.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	24	[98]
278.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	10	[98]
288.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	7	[99]
293.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	11	[97,99]
298.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	44	[46,49,92,99]
298.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	15	[46,49,99]
298.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	11	[46,49]
303.35	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	9	[96]
303.35	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	12	[96]
303.35	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	3	[96]
308.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	14	[46,99]
308.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	11	[46]
308.15	SLE($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	5	[46]

T, K	Тип данных	N	Источник
323.15	SLE(UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O)	16	[46,96,99]
323.15	SLE(UO ₂ (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O)	24	[46,96]
323.15	SLE(UO ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O)	13	[46,96]

N – количество экспериментальных точек

a_w – активность воды в растворе

$p(\text{HNO}_3)$ – парциальное давление пара азотной кислоты над раствором

SLE(X) – условия равновесия «кристаллическая фаза X – раствор»

На основании приведённых данных был рассчитан набор параметров ПСК $\alpha_{\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$, $B_{\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$, $W_{\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$, $U_{\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$, $V_{\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$, $W_{\text{H}^+/\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$, $U_{\text{H}^+/\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$ и $Q_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+/\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$, описывающих термодинамические свойства раствора H₂O – HNO₃ – UO₂(NO₃)₂ при температурах 248.15 – 323.15 К в широком интервале составов. Кроме того, были определены температурные зависимости параметров стабильности для трёх твёрдых фаз, присутствующих в рассматриваемой системе: UO₂(NO₃)₂·6H₂O, UO₂(NO₃)₂·3H₂O и UO₂(NO₃)₂·2H₂O (см. Табл. 13).

Среди прочего, в ходе построения модели было установлено, что данные об активности воды при 298.15 К в подсистеме H₂O – HNO₃ – UO₂(NO₃)₂, предложенные авторами работы [93], будучи включёнными в оптимизационную задачу, не позволяют решить её должным образом. Иначе говоря, указанный набор данных не согласуется, как минимум, со всеми наборами данных по равновесиям «жидкость – твёрдое», известными для комнатной температуры. В то же время, аналогичные данные из работы [92], напротив, показывают хорошее согласие с данными по растворимости. Отмеченный факт можно считать косвенным подтверждением корректности экспериментальных данных, приведённых в [92]; он же позволяет усомниться в корректности результатов [93]. В конечном счёте, при определении параметров модели системы H₂O – HNO₃ – UO₂(NO₃)₂ данные работы [93] были исключены из процесса оптимизации.

Таблица 13. Параметры термодинамической модели системы H₂O – HNO₃ – UO₂(NO₃)₂, построенной в рамках формализма ПСК.

Параметр P_k *	a_1	a_2	a_3	a_4
$\alpha_{\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$	11.5	0	0	0
$B_{\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$	$-3.58696 \cdot 10^2$	0	0	0
$W_{\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$	$-1.37799 \cdot 10^1$	0	0	0
$U_{\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$	$-2.69307 \cdot 10^1$	0	0	0
$V_{\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$	$3.65632 \cdot 10^1$	0	0	0
$W_{\text{H}^+/\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$	$3.64288 \cdot 10^2$	0	$-1.45562 \cdot 10^4$	$-5.67984 \cdot 10^1$
$U_{\text{H}^+/\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$	5.59096	0	0	0
$Q_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+/\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$	$-8.68443 \cdot 10^2$	0	$3.76973 \cdot 10^4$	$1.31660 \cdot 10^2$

Параметр P_k *	a_1	a_2	a_3	a_4
$\ln K(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$-2.76082 \cdot 10^2$	0	$8.52047 \cdot 10^3$	$4.19110 \cdot 10^1$
$\ln K(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$	$-4.58468 \cdot 10^1$	0	$1.42680 \cdot 10^3$	6.26891
$\ln K(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$	$-5.45494 \cdot 10^2$	$-1.09542 \cdot 10^{-1}$	$1.88831 \cdot 10^4$	$8.98803 \cdot 10^1$

$$* P_k = a_1 + a_2 T + a_3 / T + a_4 \ln T$$

Параметры бинарного взаимодействия $\alpha_{\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$, $B_{\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$, $W_{\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$, $U_{\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$, $V_{\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-}$ в ходе оптимизации полагали не зависящими от температуры. Указанное предположение обусловлено тем, что с одной стороны, формализм ПСК не предлагает теоретически обоснованной температурной зависимости для параметров модели, а с другой стороны, количества известных экспериментальных данных о свойствах раствора в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, относящихся к температурам, отличным от комнатной, не достаточно для корректного восстановления искомой температурной зависимости эмпирическим путём. Однако даже несмотря на указанное допущение, коэффициенты активности составляющих изменяются с температурой за счёт входящей в их выражение величины A_x . Факт того, что набором не зависящих от температуры параметров возможно одновременно описать и активность воды при 298.15 К, и понижение температуры замерзания растворов, дополнительно подтверждает корректность принятого подхода (см. Рис. 22 – 23). Тем не менее, появление в будущем дополнительного набора экспериментальных данных по активности воды в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ при различных температурах может повлечь за собой необходимость реоптимизации полученных в ходе текущего исследования параметров модели.

Полученная в ходе данной работы термодинамическая модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ превосходит другие известные описания данной системы в рамках модели ПСК ([121]). Первое преимущество настоящей модели заключается в способности воспроизводить полную фазовую диаграмму бинарной подсистемы $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (Рис. 23, Приложение А). Во-вторых, данная модель позволяет корректно рассчитать поверхность растворимости $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в тройной системе при температурах ниже 323.15 К (Рис. 24, Приложение Е). Кроме того, при построении текущей модели был задействован большой объём разнообразных экспериментальных данных о термодинамических свойствах раствора. К недостаткам полученной модели можно отнести тот факт, что она не позволяет корректно предсказывать координаты растворимости $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в тройной системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Возможно, данную проблему в будущем получится решить либо за счёт дополнительного экспериментального исследования, направленного на уточнение координат растворимости указанного кристаллогидрата, либо усложнением модели за счёт включения в модель жидкой фазы значимых, но не учтённых составляющих (например, $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$).

Обобщая вышесказанное, в ходе данного исследования была получена термодинамическая модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, позволяющая корректно воспроизводить термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системе в широком интервале температур (228.15 – 463.15 К) при условии, что концентрация азотной кислоты в растворе не превышает определённого значения (соответствующего содержанию азотной кислоты в эвтонической точке для кристаллогидратов $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

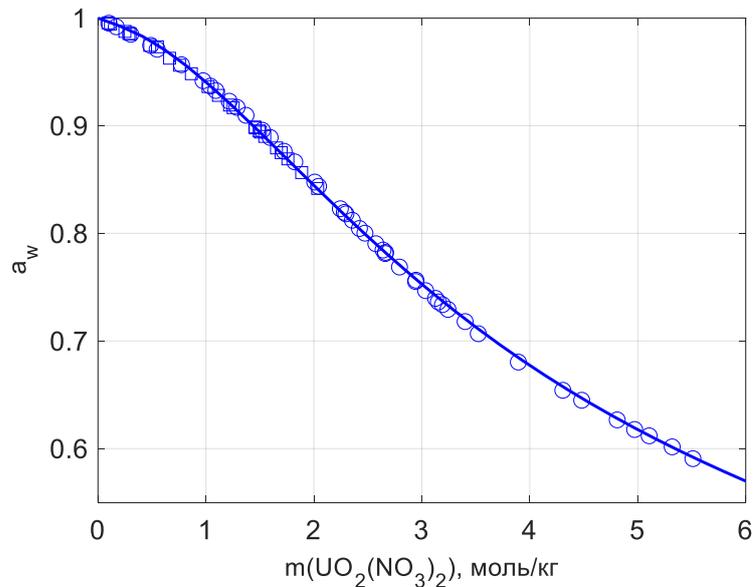


Рисунок 22. Активность воды в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ при 298.15 К. Символы — экспериментальные данные: \square — [28], \circ — [29], линии — результат расчёта.

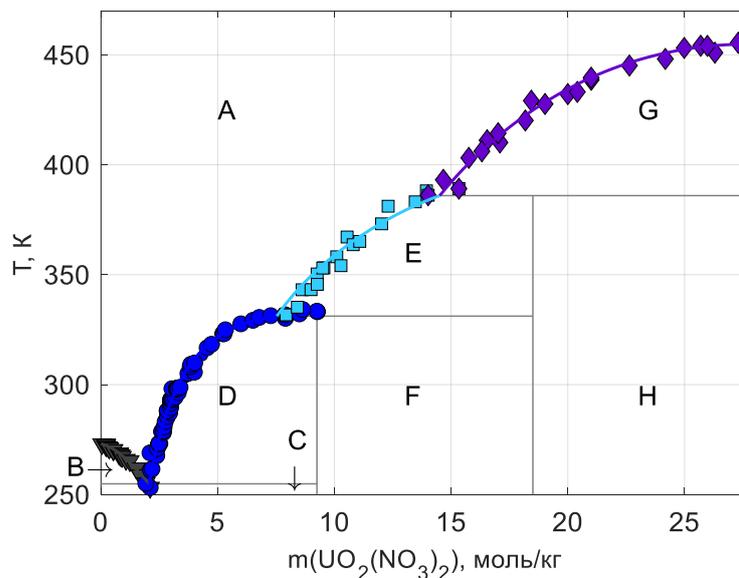


Рисунок 23. Фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Символы — литературные данные, линии — результаты расчёта. Области: А — раствор, В — раствор + лёд, С — лёд + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, D — раствор + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, E — раствор + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, F — $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, G — раствор + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H — $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. См. также Приложение А.

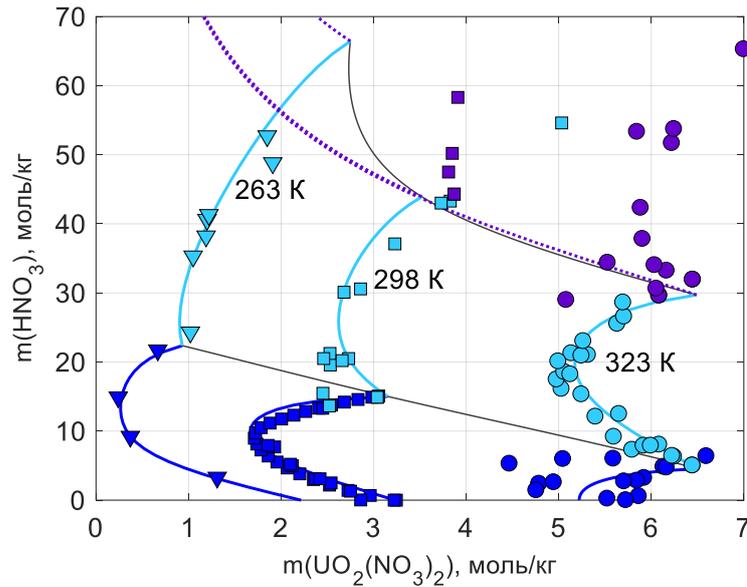


Рисунок 24. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Символы — литературные данные, линии — результат расчёта. Синий цвет — равновесие раствор + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, голубой цвет — равновесие раствор + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, фиолетовый цвет — равновесие раствор + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. См. также Приложение Е.

4.5.4 Термодинамическая модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$

Термодинамическую модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ строили на основании литературных данных, приведённых в Табл. 14.

Таблица 14. Литературные данные, использованные для параметризации термодинамической модели системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

T , К	Тип данных	N	Источник
Подсистема $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$			
298.15	a_w	76	[52,55]
308.15	a_w	30	[55]
318.15	a_w	17	[55]
323.15	a_w	33	[53,54]
235 – 273.15	SLE(H_2O)	61	[57,61]
297 – 395	SLE($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	29	[56–62]
384 – 431	SLE($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	9	[58,59]
Подсистема $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$			
298.15	a_w	86	[101]
298.15	$p(\text{HNO}_3)$	86	[101]
298.15	SLE($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	36	[56,62]
298.15	SLE($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	9	[56,62]
323.15	a_w	48	[54]

T, K	Тип данных	N	Источник
323.15	$p(\text{HNO}_3)$	48	[54]
323.15	$\text{SLE}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$	13	[62]
323.15	$\text{SLE}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$	4	[62]

N – количество экспериментальных точек

a_w – активность воды в растворе

$p(\text{HNO}_3)$ – парциальное давление пара азотной кислоты над раствором

$\text{SLE}(X)$ – условия равновесия «кристаллическая фаза X – раствор»

Перед расчётом параметров модели было необходимо решить описанную в обзоре литературы проблему, а именно, определиться с составом твёрдой фазы, которая стабильно сосуществует с растворами, разбавленными по азотной кислоте, в температурном интервале 240 – 380 К. Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что обсуждаемая твёрдая фаза — точечная, и, кроме того, единственная в указанном диапазоне условий. Тем не менее, определить её состав, основываясь только на данных первоисточников, не представляется возможным. В связи с этим, в ходе построения модели системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ было принято решение протестировать наиболее вероятные из предложенных вариантов её состава ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) на предмет согласованности с другими экспериментальными сведениями. Для сопоставления подходов построили две тестовые модели, различающиеся предполагаемым составом рассматриваемой твёрдой фазы. Анализ полученных моделей показал следующее. Во-первых, координаты сольвуса обсуждаемого кристаллогидрата можно описать совместно со всеми данными по равновесиям «жидкость – пар» при 298.15 К с приблизительно одинаковой точностью в рамках обоих подходов. Во-вторых, только в рамках предположения о пентагидрате удаётся корректно воспроизвести линию растворимости $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 298.15 К, определённую авторами работы [56]. Кроме того, параметры модели, основанной на предположении о стабильности пентагидрата, удалось определить на значительно более широком температурном интервале. Применимость «гексагидратной» модели была ограничена температурой 323.15 К, выше которой она производила некорректные предсказания, в то время как «пентагидратная» модель сохраняла работоспособность вплоть до 430 К, покрывая тем самым интервал стабильности $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в бинарной подсистеме $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Полученные результаты свидетельствуют о том, что предположение о стабильности $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ лучше согласуется с имеющимися экспериментальными данными, чем предположение о стабильности $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Данный вывод, однако, нельзя считать строгим доказательством того, что обсуждаемая твёрдая фаза в действительности является пентагидратом нитрата тория, поскольку этот вывод базируется на большом количестве модельных допущений. По-видимому, однозначно разрешить этот вопрос можно только при помощи проведения

дополнительного, более точного, эксперимента. Тем не менее, в рамках текущего исследования, существование $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ было принято в качестве рабочей гипотезы.

Как и в случае с системой $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, при построении текущей модели были обнаружены наборы данных, которые, не будучи исключенными из оптимизационной задачи изначально, показали несогласованность с другими экспериментальными данными уже в ходе её решения. Для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ таковыми стали сведения о SLE в бинарной подсистеме $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ из работы [57], а также координаты растворимости $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в тройной подсистеме при 298.15 и 323.15 К, предложенные в работе [62].

Полученные параметры термодинамической модели системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ приведены в Табл. 15. Согласие модели с экспериментальными данными проиллюстрировано при помощи Рис. 25 – 27, а также Приложений Б, К, Л.

Таблица 15. Параметры термодинамической модели системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

Параметр P_k *	a_1	a_2	a_3	a_4
$\alpha_{\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}$	2	0	0	0
$B_{\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}$	$4.03075 \cdot 10^4$	0	$-3.05058 \cdot 10^4$	$-6.64649 \cdot 10^3$
$\alpha_{\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}^{(1)}$	0.7	0	0	0
$B_{\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}^{(1)}$	$-1.19300 \cdot 10^5$	0	$6.15685 \cdot 10^3$	$2.00122 \cdot 10^4$
$W_{\text{H}_2\text{O}/\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}$	$-8.62180 \cdot 10^3$	0	$-1.90027 \cdot 10^4$	$1.45766 \cdot 10^3$
$U_{\text{H}_2\text{O}/\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}$	$2.79204 \cdot 10^3$	0	$-5.71848 \cdot 10^4$	$-4.41641 \cdot 10^2$
$V_{\text{H}_2\text{O}/\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}$	$4.95103 \cdot 10^3$	0	$-1.00485 \cdot 10^5$	$-7.99589 \cdot 10^2$
$W_{\text{H}^+/\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}$	$-1.58557 \cdot 10^3$	4.16840	0	0
$U_{\text{H}^+/\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}$	$-3.42843 \cdot 10^2$	$9.40446 \cdot 10^{-1}$	0	0
$Q_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+/\text{Th}^{4+}/\text{NO}_3^-}$	$-7.61591 \cdot 10^2$	2.05415	0	0
$\ln K(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$	$2.00820 \cdot 10^3$	0	$-9.20305 \cdot 10^4$	$-3.01230 \cdot 10^2$
$\ln K(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$	$-9.37925 \cdot 10^2$	$-5.97247 \cdot 10^{-1}$	$6.91597 \cdot 10^3$	$1.89399 \cdot 10^2$

* $P_k = a_1 + a_2T + a_3/T + a_4 \ln T$

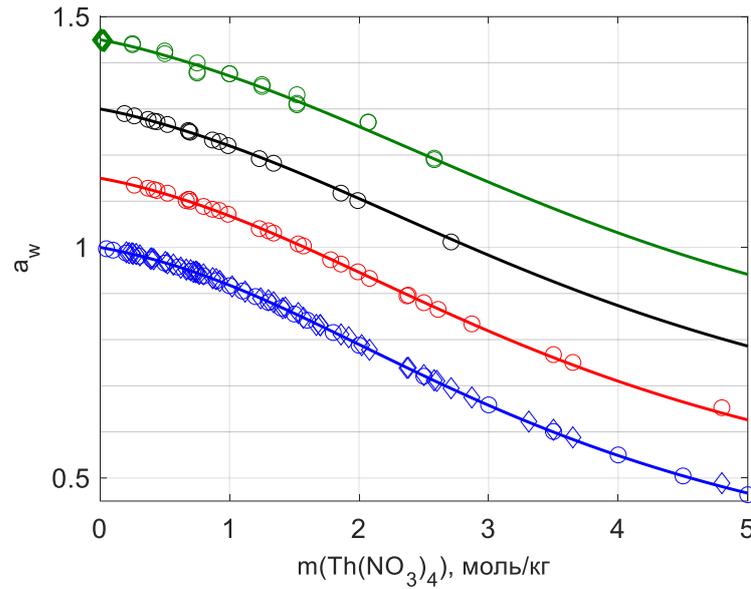


Рисунок 25. Зависимость активности воды от моляльности нитрата тория в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Символы — литературные данные, линии — результаты расчёта. \circ — [52], \diamond , \circ , \diamond — [55], \circ — [53,54]. Цветом обозначена температура: синий — 298.15 К, красный — 308.15 К, чёрный — 318.15 К, зелёный — 323.15 К. Каждый следующий график ($T > 298.15$ К) поднят относительно каждого предыдущего на 0.15 единиц.

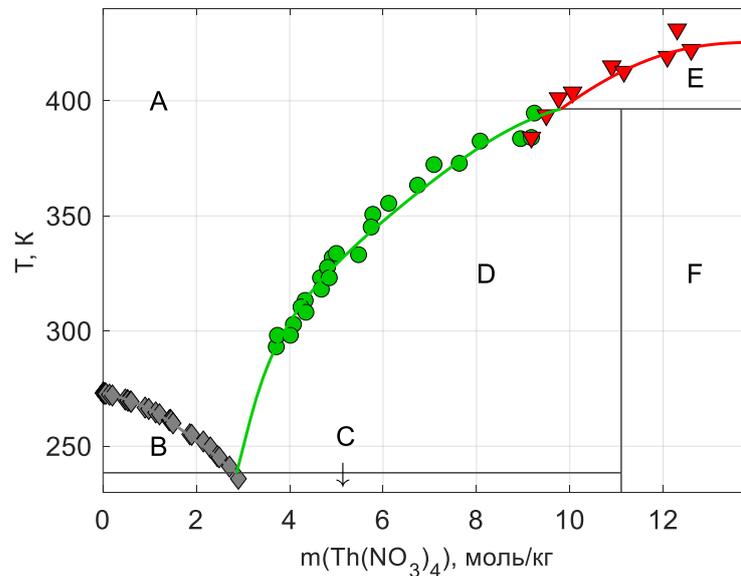


Рисунок 26. Фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Символы — литературные данные, линии — результаты расчёта. Области: А – раствор, В – раствор + лёд, С – лёд + $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, D – раствор + $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, E – раствор + $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. См. также Приложение Б.

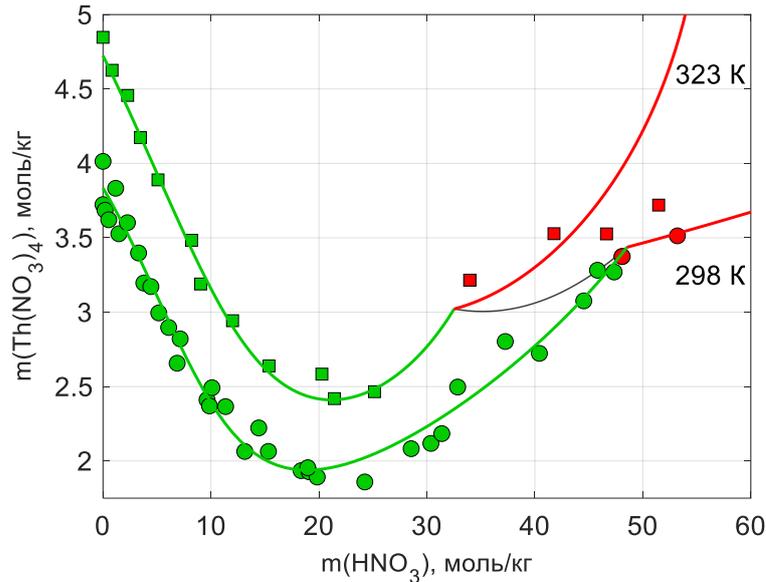


Рисунок 27. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Символы — экспериментальные данные, линии — результат расчёта. Светло-зелёный цвет — равновесие раствор + $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, красный цвет — равновесие раствор + $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. См. также Приложение Л.

4.5.5 Термодинамическая модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работе [133]⁶.

Экспериментальные данные, использованные для построения термодинамической модели системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ перечислены в Табл. 16.

Таблица 16. Экспериментальные данные, использованные для параметризации термодинамической модели системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$.

T , К	Тип данных	N	Источник
Подсистема $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$			
298.15	a_w	38	[76,77]
372.75	a_w	6	[78]
393.25	a_w	9	[79]
413.45	a_w	24	[80]
235 – 273.15	SLE(H_2O)	29	[67–69]

⁶ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [Maliutin A.S.](#), [Kovalenko N.A.](#), [Nesterov A.V.](#), [Petrov V.G.](#), [Uspenskaya I.A.](#) Thermodynamic Model of the $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ System Incorporating Novel Experimental Data on Water Activity // J. Chem. Eng. Data. — 2023. — Vol. 68. — № 5. — P. 1115–1122. (подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причём вклад Малютин А.С. составил 70%).

T, K	Тип данных	N	Источник
235 – 460	SLE(UO ₂ SO ₄ ·3H ₂ O)	27	[67,71–74]
Подсистема H ₂ O – H ₂ SO ₄ – UO ₂ SO ₄			
298.15	a_w	39	[77], Табл. 5
298.15	SLE(UO ₂ SO ₄ ·3H ₂ O)	9	[74]
298.15	SLE(UO ₂ SO ₄ ·2H ₂ O)	14	[74]
298.15	SLE(2UO ₂ SO ₄ ·H ₂ SO ₄ ·5H ₂ O)	14	[74]
310.65	a_w	9	Табл. 5
323.15	a_w	9	Табл. 5

N – количество экспериментальных точек

a_w – активность воды в растворе

SLE(X) – условия равновесия «кристаллическая фаза X – раствор»

В ходе построения модели бинарной подсистемы H₂O – UO₂SO₄ выяснилось, что экспериментальные данные об условиях равновесия «раствор – кристаллическая фаза» слабо согласуются с некоторыми наборами экспериментальных данных по активности воды в растворе. Кроме того, тщательный анализ первоисточников не позволил априорно охарактеризовать какой-либо из наборов данных как сомнительный и, соответственно, исключить из оптимизационной задачи. Использование же всей совокупности данных привело к невозможности описать их в полном объёме одним набором параметров. Так, например, при увеличении значений весовых множителей, которые в целевой функции относятся к данным по активности воды при 413.45 К, удаётся получить параметры модели, способные воспроизвести их с хорошей точностью. Однако полученные параметры не позволяют удовлетворительно описать данные по растворимости UO₂SO₄·3H₂O, а также требуют необоснованного усложнения температурной зависимости, чтобы сохранялась возможность корректно строить кривые $a_w(m)$ при других температурах. Компромиссным решением проблемы стал набор параметров, позволяющий с хорошей точностью предсказывать активность воды и растворимость UO₂SO₄·3H₂O, работающий при температуре не выше 400 К (см. Табл. 17; Рис. 28 – 29, Приложение В).

Таблица 17. Параметры термодинамической модели системы H₂O – UO₂SO₄.

Параметр P_k *	a_1	a_2	a_3	a_4
$\alpha_{UO_2^{2+}/SO_4^{2-}}$	13	0	0	0
$B_{UO_2^{2+}/SO_4^{2-}}$	$3.08022 \cdot 10^4$	$1.07028 \cdot 10^1$	$-7.22940 \cdot 10^5$	$-5.53804 \cdot 10^3$
$W_{H_2O/UO_2^{2+}/SO_4^{2-}}$	$3.19381 \cdot 10^3$	$7.63060 \cdot 10^{-1}$	$-9.92450 \cdot 10^4$	$-5.42393 \cdot 10^2$
$U_{H_2O/UO_2^{2+}/SO_4^{2-}}$	$-2.42354 \cdot 10^3$	$-5.53440 \cdot 10^{-1}$	$7.73520 \cdot 10^4$	$4.10971 \cdot 10^2$
$V_{H_2O/UO_2^{2+}/SO_4^{2-}}$	$-4.48370 \cdot 10^3$	-1.05738	$1.32515 \cdot 10^5$	$7.62684 \cdot 10^2$
$\ln K(UO_2SO_4 \cdot 3H_2O)$	$-3.41793 \cdot 10^3$	$-8.32550 \cdot 10^{-1}$	$1.03432 \cdot 10^5$	$5.80550 \cdot 10^2$

* $P_k = a_1 + a_2T + a_3/T + a_4 \ln T$

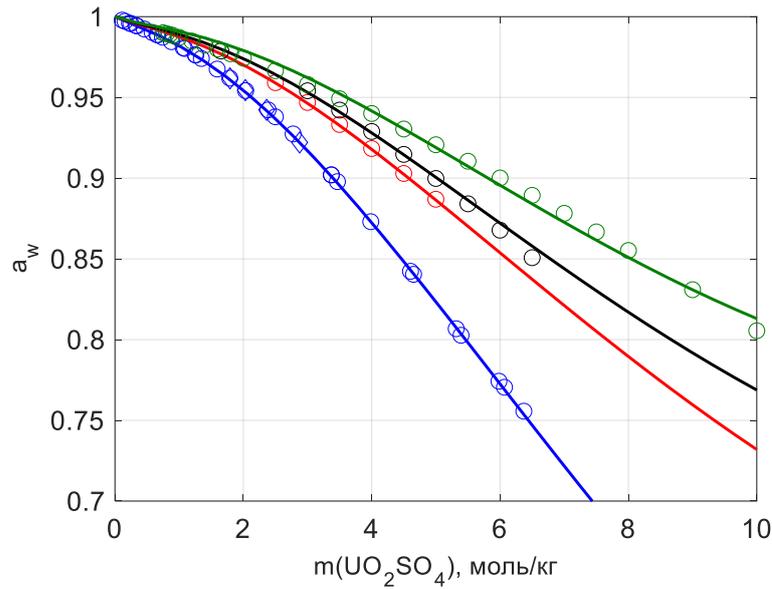


Рисунок 28. Зависимость активности воды от моляльности сульфата уранила в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$. Символы — литературные данные, линии — результаты расчёта. \circ — [76], \diamond — [77], \circ — [78], \circ — [79], \circ — [80]. Цветом обозначена температура: синий — 298.15 К, красный — 372.75 К, чёрный — 393.25 К, зелёный — 413.45 К.

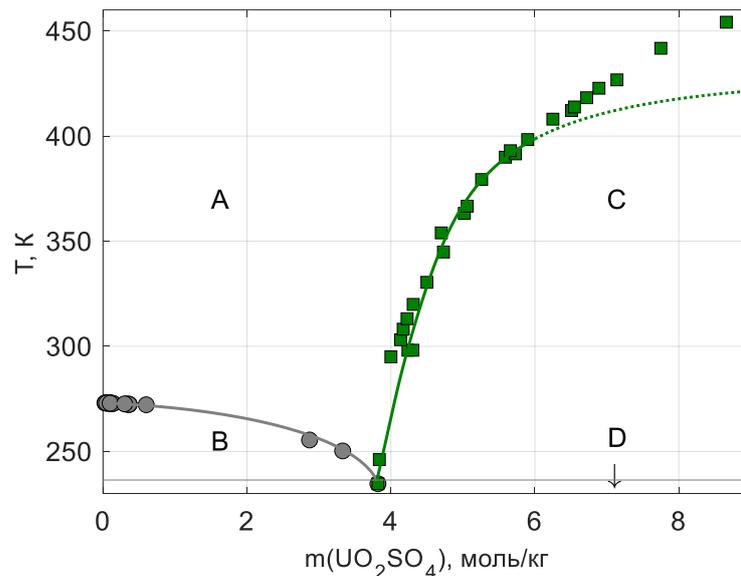


Рисунок 29. Фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$. Символы — литературные данные, линии — результаты расчёта. Области: А — раствор, В — раствор + лёд, С — раствор + $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, D — лёд + $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. См. также Приложение В.

Интересная особенность параметризации подсистемы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ заключалась в физической интерпретации параметров, которые потребовалось задействовать, чтобы описать экспериментальные сведения. В отличие от рассмотренных ранее случаев, когда для построения модели тройной системы оптимизации подвергались исключительно параметры тройного взаимодействия, в данном случае потребовалось включить в оптимизацию также бинарные параметры, соответствующие взаимодействию ионов UO_2^{2+} и HSO_4^- . Это связано со спецификой

модельного представления состава раствора в бинарных подсистемах. Принятие допущения о полной диссоциации сульфата уранила в водном растворе в совокупности с пренебрежением гидролизом UO_2^{2+} влечёт за собой невозможность образования гидросульфат-иона в подсистеме $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$, в то время как в подсистеме $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ гидросульфат-ион является одной из доминирующих частиц. В ходе оптимизации проверили, какие из обособленных совокупностей параметров (бинарные $\text{UO}_2^{2+}/\text{HSO}_4^-$, тройные $\text{H}^+/\text{UO}_2^{2+}/\text{HSO}_4^-$, тройные $\text{H}^+/\text{UO}_2^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$, тройные $\text{UO}_2^{2+}/\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ и четверной $\text{H}^+/\text{UO}_2^{2+}/\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$) необходимо учитывать для корректного воспроизведения экспериментальных свойств тройной системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$. Выяснилось, что для достижения цели значимы все перечисленные наборы параметров, кроме последнего. В результате, для описания свойств тройного раствора задействовали 14 параметров модели ПСК ($\alpha_{\text{UO}_2^{2+}/\text{HSO}_4^-}$, $B_{\text{UO}_2^{2+}/\text{HSO}_4^-}$, $W_{\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_2^{2+}/\text{HSO}_4^-}$, $V_{\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_2^{2+}/\text{HSO}_4^-}$, $U_{\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_2^{2+}/\text{HSO}_4^-}$, $W_{\text{H}^+/\text{UO}_2^{2+}/\text{HSO}_4^-}$, $U_{\text{H}^+/\text{UO}_2^{2+}/\text{HSO}_4^-}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+/\text{UO}_2^{2+}/\text{HSO}_4^-}$, $W_{\text{H}^+/\text{UO}_2^{2+}/\text{SO}_4^{2-}}$, $U_{\text{H}^+/\text{UO}_2^{2+}/\text{SO}_4^{2-}}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+/\text{UO}_2^{2+}/\text{SO}_4^{2-}}$, $W_{\text{UO}_2^{2+}/\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-}$, $U_{\text{UO}_2^{2+}/\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-}$, $Q_{\text{UO}_2^{2+}/\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-}$). В процессе построения модели указанные параметры полагали не зависящими от температуры, однако даже при таком рассмотрении удалось удовлетворительно описать политермические данные по активности воды (см. Рис. 30). В дополнение к параметрам ПСК определили параметры стабильности твёрдых фаз $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при 298.15 К (Рис. 31).

Полученный набор параметров модели системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ приведён в Табл. 18.

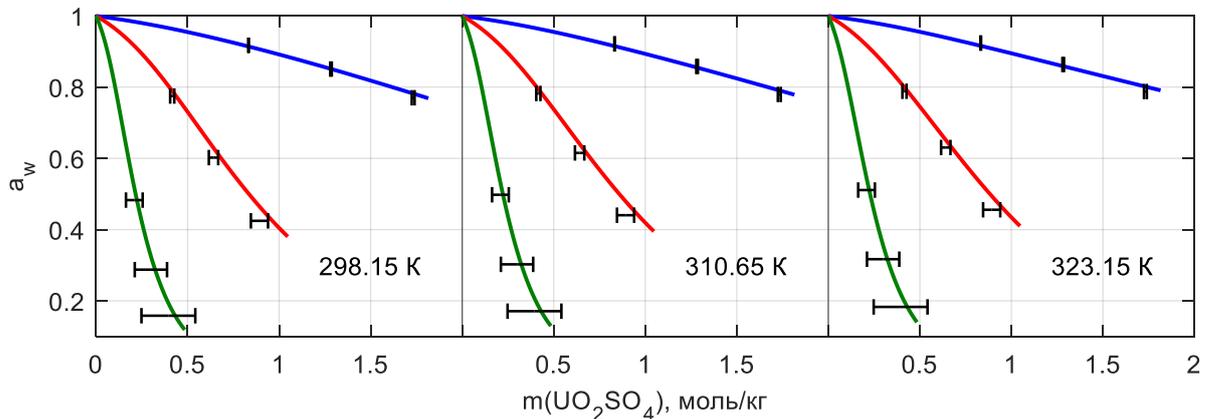


Рисунок 30. Активность воды в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$. Символы — экспериментальные данные (Табл. 5), линии — результаты расчёта. Цветами обозначены сечения с фиксированным соотношением молярностей компонентов $r \equiv m(\text{UO}_2\text{SO}_4)/m(\text{H}_2\text{SO}_4)$: синий — $r = 1.732/2.86$, красный — $r = 0.893/7.7$, зелёный — $r = 0.395/13.9$.

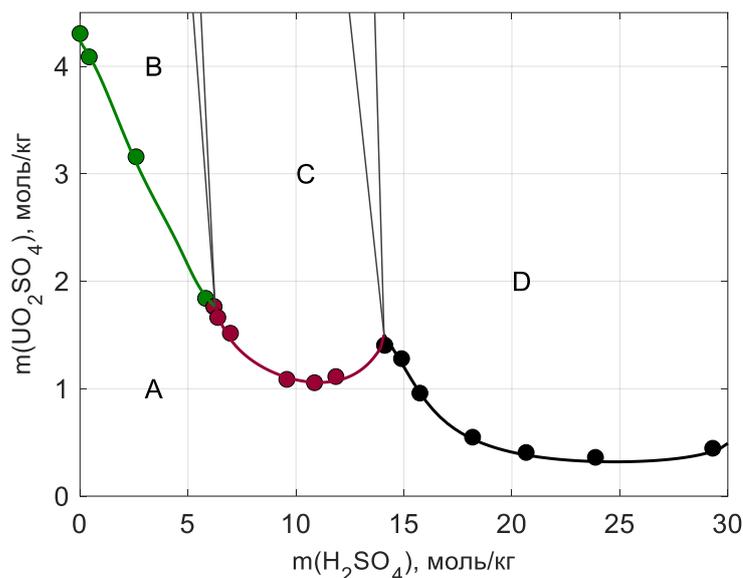


Рисунок 31. Изотермическое сечение ($T = 298.15$ K) фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$. Символы — литературные данные, линии — результаты расчёта. Области: А — раствор, В — раствор + $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, С — раствор + $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, D — раствор + $2\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. См. также Приложение Н.

Таблица 18. Параметры термодинамической модели системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$.

Параметр P_k	Значение	Параметр P_k	Значение
$\alpha_{\text{UO}_2^{2+}/\text{HSO}_4^-}$	13	$W_{\text{H}^+/\text{UO}_2^{2+}/\text{SO}_4^{2-}}$	$-2.44036 \cdot 10^1$
$B_{\text{UO}_2^{2+}/\text{HSO}_4^-}$	1.58019	$U_{\text{H}^+/\text{UO}_2^{2+}/\text{SO}_4^{2-}}$	$-9.47498 \cdot 10^{-3}$
$W_{\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_2^{2+}/\text{HSO}_4^-}$	-6.43634	$Q_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+/\text{UO}_2^{2+}/\text{SO}_4^{2-}}$	$1.83659 \cdot 10^1$
$U_{\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_2^{2+}/\text{HSO}_4^-}$	6.18525	$W_{\text{UO}_2^{2+}/\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-}$	9.33579
$V_{\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_2^{2+}/\text{HSO}_4^-}$	$1.30725 \cdot 10^1$	$U_{\text{UO}_2^{2+}/\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-}$	$1.29778 \cdot 10^1$
$W_{\text{H}^+/\text{UO}_2^{2+}/\text{HSO}_4^-}$	$9.60603 \cdot 10^{-1}$	$Q_{\text{UO}_2^{2+}/\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-}$	-2.09020
$U_{\text{H}^+/\text{UO}_2^{2+}/\text{HSO}_4^-}$	$3.44051 \cdot 10^1$	$\ln K_{298.15}(\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$	$-1.08590 \cdot 10^1$
$Q_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+/\text{UO}_2^{2+}/\text{HSO}_4^-}$	-4.87298	$\ln K_{298.15}(2\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$	$-2.59788 \cdot 10^1$

4.5.6 Термодинамическая модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$

Экспериментальные данные, которые использовали для определения параметров термодинамической модели системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$, приведены в Табл. 19.

Таблица 19. Экспериментальные данные, использованные для параметризации термодинамической модели системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$.

T, K	Тип данных	N	Источник
Подсистема $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$			
273 – 328	SLE($\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	23	[81–86,88,89]
285 – 318	SLE($\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	6	[87,88,90,91]
313 – 343	SLE($\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	5	[83,84]
Подсистема $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$			
293.15	SLE($\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	4	[87]
298.15	SLE($\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	8	[86]
303.15	SLE($\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	11	[87]
303.15	SLE($\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	4	[87]

N – количество экспериментальных точек

SLE(X) – условия равновесия «кристаллическая фаза X – раствор»

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ имеет ряд характерных особенностей, повлиявших на стратегию построения её термодинамической модели.

Во-первых, для её бинарной подсистемы $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ полностью отсутствуют литературные данные по зависимости активности воды от состава раствора при фиксированной температуре. Данные такого рода ценны, поскольку они наилучшим образом обуславливают оптимизационную задачу, описанную в разделе 4.2.1. В частности, наличие таких данных позволяет избежать ситуации, когда признанные оптимальными значения параметров модели производят немонотонную зависимость $a_w(m(\text{Th}(\text{SO}_4)_2))$, что для бинарной системы эквивалентно наличию областей расслаивания раствора. Подобные артефакты могут образовываться при параметризации модели только на основании данных по SLE вследствие того, что задача восстановления формы поверхностей энергии Гиббса по виду проекции линий их сопряжения на плоскость термодинамических переменных имеет не единственное решение. Соответственно, для того чтобы их избежать, при моделировании растворов в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ на целевую функцию (11) были наложены дополнительные ограничения, эквивалентные требованию неположительности производной активности воды по количеству вещества сульфата тория.

Во-вторых, при описании свойств тройной подсистемы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$, по аналогии с системой $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$, потребовалось определить параметры бинарного взаимодействия для пары ионов Th^{4+} и HSO_4^- . Однако вследствие низкой растворимости сульфата тория в воде и в сернокислых растворах, для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ указанными параметрами удалось ограничиться. Иначе говоря, имеющиеся экспериментальные данные удалось корректно воспроизвести, сохранив нулевыми значения параметров $W_{\text{H}^+/\text{Th}^{4+}/\text{HSO}_4^-}$,

$$U_{H^+/Th^{4+}/HSO_4^-}, \quad Q_{H_2O/H^+/Th^{4+}/HSO_4^-}, \quad W_{H^+/Th^{4+}/SO_4^{2-}}, \quad U_{H^+/Th^{4+}/SO_4^{2-}}, \quad Q_{H_2O/H^+/Th^{4+}/SO_4^{2-}}, \\ W_{Th^{4+}/SO_4^{2-}/HSO_4^-}, U_{Th^{4+}/SO_4^{2-}/HSO_4^-} \text{ и } Q_{Th^{4+}/SO_4^{2-}/HSO_4^-}.$$

В-третьих, было обнаружено, что при описании свойств жидкой фазы в системе $H_2O - H_2SO_4 - Th(SO_4)_2$ достаточно задействовать только параметры ПСК, отвечающие за электростатические взаимодействия между парами ионов Th^{4+}/SO_4^{2-} и Th^{4+}/HSO_4^- (см. выражение (5)), что согласуется с представлением о применимости уравнения Питцера-Дебая-Хюккеля к исследуемым растворам. Придерживаясь описанного подхода, можно на приемлемом уровне воспроизвести известные термодинамические свойства, и тем не менее, более точное описание системы может быть получено за счёт включения в модель бинарных параметров близкодействующего взаимодействия. В данной работе представлены результаты применения второго подхода.

Отдельно следует отметить расхождение в литературных данных относительно стабильности фаз в системе $H_2O - H_2SO_4 - Th(SO_4)_2$. Согласно [75], стабильными твёрдыми фазами в бинарной подсистеме $H_2O - Th(SO_4)_2$ в интервале температур 273 – 343 К можно считать $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ и $Th(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, а метастабильной — $Th(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (см. Рис. 6). Однако указанное рассмотрение не согласуется с экспериментальными данными по растворимости в тройной подсистеме $H_2O - H_2SO_4 - Th(SO_4)_2$ при 303.15 К [87], если считать последние строго равновесными: согласно этим сведениям, стабильной фазой является октагидрат. Само по себе сочетание описанных экспериментальных фактов не вызывает замешательства, если принять во внимание кинетические затруднения кристаллообразования, характерные для системы $H_2O - H_2SO_4 - Th(SO_4)_2$ [75], а также учесть, что фазы $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ и $Th(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ на практике трудноразличимы. Тем не менее, при построении модели системы $H_2O - H_2SO_4 - Th(SO_4)_2$ требовалось принять одно из двух противоречащих допущений. Для решения проблемы был проведён численный эксперимент, по результатам которого предпочтение отдали первому допущению, положив, таким образом, что растворимость октагидрата сульфата тория, приведённая в работе [87], характеризует метастабильное фазовое равновесие. Кроме того, подобный же разбор потребовался для данных по растворимости при 298.15 К из работы [86], в которой природа равновесной твёрдой фазы вообще не указана. Анализ показал, что в данном случае равновесной твёрдой фазой, скорее всего, является нонагидрат сульфата тория.

Значения полученных параметров модели приведены в Табл. 20. Можно видеть (Рис. 32 – 33, Приложение Г, П), что полученная модель отлично воспроизводит экспериментальные данные, положенные в её основу. Кроме того, в хорошем согласии с расчётом находятся экспериментальные кривые растворимости из работы [89], которые не были включены в оптимизационную задачу (см. Приложение П), что является независимым показателем высокого

качества модельного описания. Полученный набор параметров применим для описания свойств системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ в интервале температур 273 – 343 К.

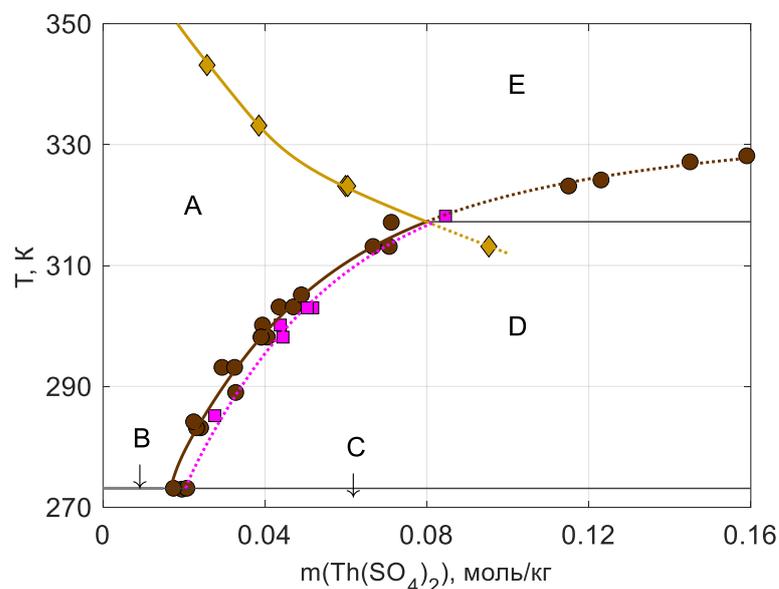


Рисунок 32. Фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$. Символы — литературные данные, линии — результаты расчёта. Области: А – раствор, В – раствор + лёд, С – лёд + $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, D – раствор + $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, E – раствор + $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Пунктиром обозначены линии метастабильных равновесий. Лиловый цвет соответствует равновесию «раствор + $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ». См. также Приложение Г.

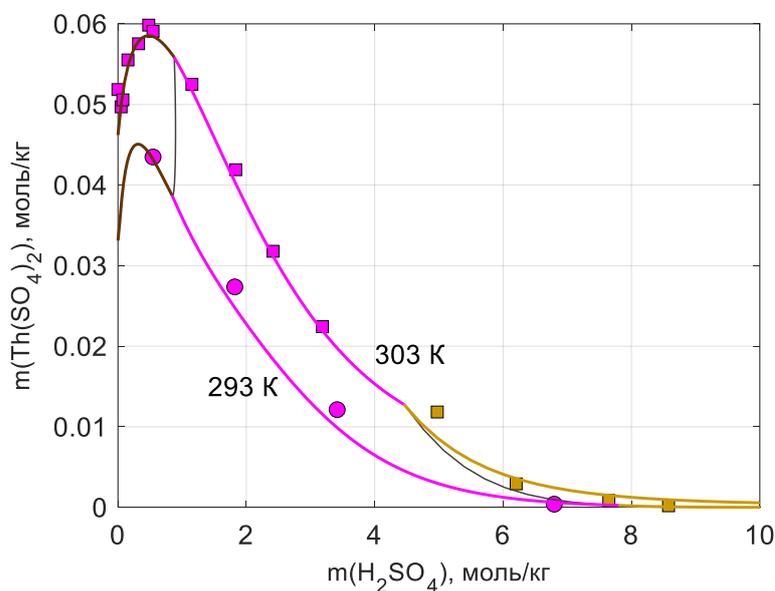


Рисунок 33. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$. Символы — экспериментальные данные, линии — результат расчёта. Коричневый цвет — равновесие раствор + $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, лиловый цвет — равновесие раствор + $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, бежевый цвет — равновесие раствор + $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. См. также Приложение П.

Таблица 20. Параметры термодинамической модели системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$.

Параметр P_k *	a_1	a_2	a_3	a_4
$\alpha_{\text{Th}^{4+}/\text{HSO}_4^-}$	13	0	0	0
$B_{\text{Th}^{4+}/\text{HSO}_4^-}$	$6.35013 \cdot 10^6$	0	$-2.75655 \cdot 10^8$	$-9.51938 \cdot 10^5$
$\alpha_{\text{Th}^{4+}/\text{HSO}_4^-}^{(1)}$	2	0	0	0
$B_{\text{Th}^{4+}/\text{HSO}_4^-}^{(1)}$	$2.33409 \cdot 10^6$	0	$-1.00911 \cdot 10^8$	$-3.50150 \cdot 10^5$
$\alpha_{\text{Th}^{4+}/\text{SO}_4^{2-}}$	13	0	0	0
$B_{\text{Th}^{4+}/\text{SO}_4^{2-}}$	$-1.18887 \cdot 10^5$	0	$9.39667 \cdot 10^3$	$2.07144 \cdot 10^4$
$\alpha_{\text{Th}^{4+}/\text{SO}_4^{2-}}^{(1)}$	2	0	0	0
$B_{\text{Th}^{4+}/\text{SO}_4^{2-}}^{(1)}$	$-4.38672 \cdot 10^4$	0	$3.24130 \cdot 10^6$	$5.84924 \cdot 10^3$
$V_{\text{H}_2\text{O}/\text{Th}^{4+}/\text{HSO}_4^-}$	$-6.89172 \cdot 10^5$	0	$2.97664 \cdot 10^7$	$1.03426 \cdot 10^5$
$V_{\text{H}_2\text{O}/\text{Th}^{4+}/\text{SO}_4^{2-}}$	$8.78984 \cdot 10^1$	0	$4.59242 \cdot 10^3$	-7.65010
$\ln K(\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$	$4.98353 \cdot 10^2$	$2.60078 \cdot 10^{-1}$	$-9.22572 \cdot 10^3$	$-1.01125 \cdot 10^2$
$\ln K(\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$	$-4.51462 \cdot 10^4$	$-1.17292 \cdot 10^1$	$1.28797 \cdot 10^6$	$7.77417 \cdot 10^3$
$\ln K(\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$	$-3.23831 \cdot 10^2$	0	$1.11430 \cdot 10^4$	$4.48040 \cdot 10^1$

* $P_k = a_1 + a_2 T + a_3/T + a_4 \ln T$

5. Заключение

Итогом представленного исследования стало выполнение всех поставленных задач и достижение его цели. Основные **результаты** работы заключаются в следующем.

- 1) Измерена активность воды в растворе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ в широком диапазоне составов при температурах 298.15 К, 310.65 К, 323.15 К.
- 2) Определены параметры модели Питцера для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$, позволяющие описать термодинамические свойства водного раствора HNO_3 в интервале концентраций от 0 до 40 моль/кг и диапазоне температур от 293.15 до 348.15 К с учётом неполной диссоциации азотной кислоты.
- 3) Построена термодинамическая модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, позволяющая корректно воспроизводить термодинамические свойства фаз и растворимость $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в азотнокислом растворе в интервале температур 228.15 – 463.15 К.
- 4) Построена термодинамическая модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, работоспособная в интервале температур 235.15 – 430.15 К и широком диапазоне составов.
- 5) Построена термодинамическая модель системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$; эта модель описывает термодинамические свойства фаз и растворимость кристаллических фаз в интервале температур 230.15 – 400.15 К для бинарной подсистемы $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и в интервале температур 298.15 – 323.15 К — для тройной системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$.
- 6) Определены параметры термодинамической модели системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$, пригодные для предсказания термодинамических свойств фаз и фазовых равновесий в интервале температур 273.15 – 343.15 К.

Кроме того, проведённое исследование позволяет сформулировать следующие **выводы**.

- 1) Учёт в качестве составляющего недиссоциированной молекулы HNO_3 при описании термодинамических свойств раствора $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ в рамках модели Питцера позволяет корректно воспроизвести экспериментальные данные в более широком интервале составов.

- 2) В равновесии с насыщенным раствором в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ в интервале температур 240.15 – 380.15 К, стабильным является пентагидрат нитрата тория.
- 3) Свойства растворов в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ можно описать с позиции теории Дебая-Хюккеля (во втором приближении), однако лучшие результаты получаются при учёте специфических взаимодействий между ионами Th^{4+} и SO_4^{2-} .
- 4) Термодинамическое описание тройных систем $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{M}_x(\text{SO}_4)_y$ ($\text{M}^{2y/x+} = \text{UO}_2^{2+}$, Th^{4+}) в рамках модели ПСК, при котором предполагается, что $\text{M}_x(\text{SO}_4)_y$ в растворе диссоциирует полностью, а серная кислота подвержена неполной диссоциации по второй ступени, требует оптимизации параметров бинарного взаимодействия для пары ионов $\text{M}^{2y/x+}$ и HSO_4^- .
- 5) Допущение о полной диссоциации электролитов в рамках формализма Питцера-Симонсона-Клегга является одной из возможных причин расхождения расчётных и экспериментальных значений растворимости кристаллогидрата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в тройной системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

Дальнейшая разработка темы может быть осуществлена по нескольким направлениям. В первую очередь, это — проведение экспериментальных исследований, направленных на получение дополнительного массива термодинамических данных о системах $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ и их бинарных подсистемах, результаты которых могут быть использованы для уточнения (при необходимости) полученных в ходе представленной работы параметров термодинамических моделей. Кроме того, дальнейшего изучения требует подход к описанию термодинамических свойств системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$, заключающийся в комбинировании формализма Питцера-Симонсона-Клегга с явным учётом неполноты диссоциации азотной кислоты в концентрированных растворах. В свою очередь, результаты представленного исследования, а именно, полученные данные по активности воды в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$, параметры термодинамических моделей систем $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$, результаты критического анализа данных литературы, а также программное обеспечение, формируют надёжную материальную и методологическую базу для решения указанных задач.

6. Условные обозначения

Список условных обозначений и сокращений не охватывает раздел №3 «Экспериментальная часть». Все обозначения, используемые в разделе №3, пояснены в тексте работы.

Сокращения

LLE — равновесия жидкость – жидкость

SLE — равновесия жидкость – твёрдое тело

SLE(X) — равновесия жидкость – твёрдое тело с участием кристаллической фазы X

VLE — равновесия жидкость – газ

ПСК (PSC) — модель Питцера-Симонсона-Клегга

ТБД — термодинамические базы данных

Греческие символы

α (прямое начертание) — изобарный коэффициент расширения

α (курсив) — степень диссоциации (азотной кислоты)

β (прямое начертание) — изотермический коэффициент сжимаемости

λ_{ij} — обобщённый параметр бинарного взаимодействия в модели Питцера

μ_{ijk} — обобщённый параметр тройного взаимодействия в модели Питцера

ρ (прямое начертание) — плотность

ρ (курсив) — параметр наибольшего сближения ионов

ω_i — весовой множитель

Латинские символы

A — обозначение для A_ϕ и A_x в совокупности

A_ϕ — коэффициент («наклон») Дебая-Хюккеля в шкале моляльностей

A_x — коэффициент («наклон») Дебая-Хюккеля в шкале мольных долей

a_{ij} — обобщённый параметр бинарного взаимодействия в модели ПСК

a_{ijk} — обобщённый параметр тройного взаимодействия в модели ПСК

a_{ijkl} — обобщённый параметр взаимодействия четвёртого порядка в модели ПСК

$a(X)$ — активность составляющего X

a_w — активность воды

\mathbf{a} — совокупность коэффициентов температурной зависимости всех параметров модели

- $a_{i,k}$, — i -й коэффициент температурной зависимости для параметра P_k
 Δa_j — абсолютная погрешность j -го коэффициента температурной зависимости
 C_{jj} — ковариационная матрица
 C_p — изобарная теплоёмкость
 $C_{p,m}^\circ$ — стандартная молярная изобарная теплоёмкость
 d — показатель согласия
 $\Delta_{dil}H$ — энтальпия разбавления
 $\Delta_f H_m^\circ$ — стандартная молярная энтальпия образования
 I — ионная сила, общее обозначение
 I_m — ионная сила в шкале моляльностей
 I_x — ионная сила в шкале мольных долей
 J_{ij}, J — якобиан целевой функции OF
 k — порядок производной
 K — константа равновесия реакции растворения кристаллической фазы
 K_H — константа равновесия реакции растворения газообразной азотной кислоты
 K_D — константа равновесия реакции диссоциации азотной кислоты
 K_S — константа равновесия реакции диссоциации серной кислоты по второй ступени
 G — энергия Гиббса
 G^0 — энергия Гиббса состояния, принятого за уровень отсчёта
 $G_m^{(i)}$ — молярная энергия Гиббса i -ой фазы
 ΔG — изменение энергии Гиббса
 $\Delta_f G_m^\circ$ — стандартная молярная энергия Гиббса образования
 $\Delta_{mix} G_m$ — молярная энергия Гиббса смешения
 G_m^{ID} — молярная энергия Гиббса образования идеального / бесконечно разбавленного раствора
 G_m^{EX} — молярная избыточная энергия Гиббса
 G_m^{DH} — вклад дальнедействующих взаимодействий в энергию Гиббса смешения
 G_m^{SR} — вклад близкодействующих взаимодействий в энергию Гиббса смешения
 $\Delta_{tr} G_m^{(i)}$ — параметр стабильности i -ой фазы относительно уровня отсчёта G^0
 m_i — моляльность i -го составляющего
 n — совокупность количеств вещества компонентов системы
 $n^{(i)}$ — количество i -ой фазы
 n_w — количество вещества H_2O
 N — количество экспериментальных точек

OF — целевая функция

p — давление

$p(\text{HNO}_3)$ — парциальное давление азотной кислоты

$\tilde{p}(\text{HNO}_3)$ — приведённое давление азотной кислоты

P — совокупность всех параметров модели P_k

P_k — k -ый параметр модели

R — универсальная газовая постоянная

S — энтропия

S_m° — стандартная мольная энтропия

s_R^2 — остаточная дисперсия

$t_{0.05, \nu}$ — коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности 95%

T — температура

V — объём

x_i — мольная доля i -го составляющего

$x(\text{HNO}_3)$ — мольная доля азотной кислоты как компонента

Y_i^{exp} — термодинамическое свойство, определённое из эксперимента

Y_i^{calc} — термодинамическое свойство, рассчитанное при помощи модели

Специфические обозначения, входящие в выражения (15) – (22)

$\ln \gamma_M$ — натуральный логарифм коэффициента активности катиона M

$\ln \gamma_X$ — натуральный логарифм коэффициента активности аниона X

$\ln \gamma_w$ — натуральный логарифм коэффициента активности воды

ϕ — осмотический коэффициент в шкале моляльностей

b — параметр электростатического взаимодействия

$M(\text{H}_2\text{O})$ — молярная масса воды

m_a — моляльность аниона a

$m_{a'}$ — моляльность аниона, отличного от a

m_c — моляльность катиона c

$m_{c'}$ — моляльность катиона, отличного от c

m_n — моляльность не заряженного составляющего n ($n \neq \text{H}_2\text{O}$)

$m_{n'}$ — моляльность не заряженного составляющего, отличного от n ($n \neq \text{H}_2\text{O}$)

$m_{n''}$ — моляльность не заряженного составляющего, отличного от n и n' ($n \neq \text{H}_2\text{O}$)

Z_M — зарядовое число катиона M

Z_X — зарядовое число аниона X

v_+ — стехиометрический индекс при катионе

v_- — стехиометрический индекс при анионе

x_a — мольная доля аниона a

$x_{a'}$ — мольная доля аниона, отличного от a

$x_{a''}$ — мольная доля аниона, отличного от a и a'

x_c — мольная доля катиона c

$x_{c'}$ — мольная доля катиона, отличного от c

$x_{c''}$ — мольная доля катиона, отличного от c и c'

x_n — мольная доля не заряженного составляющего n

$x_{n'}$ — мольная доля не заряженного составляющего, отличного от n

$x_{n''}$ — мольная доля не заряженного составляющего, отличного от n и n'

$\beta_{ca}^{(0)}, \beta_{ca}^{(1)}, \alpha_{ca}^{(1)}, \beta_{ca}^{(2)}, \beta_{ca}^{(2)}, \alpha_{ca}^{(2)}, C_{ca}, \Phi_{cc'}, \Phi_{aa'}, \psi_{cc'a}, \psi_{aa'c}, \lambda_{nc}, \lambda_{na}, \lambda_{nn'}, \mu_{nca}, \mu_{ncc'}, \mu_{naa'}, \mu_{nn'c}, \mu_{nn'a}, \mu_{nn'n''}$ — параметры модели Питцера

$B_{ca}, \alpha_{ca}, B_{ca}^1, \alpha_{1,ca}, W_{nca}, U_{nca}, V_{nca}, W_{cc'a}, U_{cc'a}, W_{aa'c}, U_{aa'c}, Q_{ncc'a}, Q_{naa'c}, Y_{nn'ca}, X_{cc'c''a}, X_{aa'a''c}, Z_{cc'aa'}, w_{nn'}, u_{nn'}, C_{nn'n''}$ — параметры модели ПСК

7. Список литературы

1. Saadaoui E. et al. Phosphogypsum: potential uses and problems – a review // *Int. J. Environ. Stud.* — 2017. — Vol. 74. — № 4. — P. 558–567.
2. Atkins P., de Paula J., Keeler J. *Atkins' Physical Chemistry*. 12th ed. Oxford: Oxford University Press, 2022. — 992 p.
3. Pitzer K.S. *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. CRC Press, 1991. — 552 p.
4. Еремин В.В. и др. *Основы физической химии (учебное пособие в 2-х частях)*. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. — 320 с.
5. Toner J.D., Catling D.C. 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. Chem. Eng. Data.* — 2017. — Vol. 62. — № 3. — P. 995–1010.
6. Li D. et al. Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. IV. Thermodynamic framework and program implementation for multicomponent systems // *Calphad*. 2020. — Vol. 71. — P. 101806.
7. Novikov A.A. et al. Thermodynamic Properties and Phase Equilibria in the H₂O–Ca(NO₃)₂ System // *J. Chem. Eng. Data.* — 2021. — Vol. 66. — № 5. — P. 1839–1855.
8. Clegg S.L., Brimblecombe P. 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 // *J. Chem. Eng. Data.* — 1995. — Vol. 40. — № 1. — P. 43–64.
9. Carslaw K.S., Clegg S.L., Brimblecombe P. A Thermodynamic Model of the System HCl–HNO₃–H₂SO₄–H₂O, Including Solubilities of HBr, from <200 to 328 K // *J. Phys. Chem.* — 1995. — Vol. 99. — № 29. — P. 11557–11574.
10. Tanveer S., Chen C.C. Thermodynamic modeling of aqueous Ca²⁺–Na⁺–K⁺–Cl⁻ quaternary system // *Fluid Phase Equilib.* — 2016. — Vol. 409. — P. 193–206.
11. Романовский Юрий Александрович. Термодинамическое моделирование водных систем, содержащих сульфаты и хлориды лития, натрия и калия. Москва: Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова, 2020. — 78 с.

12. Максимов А.И. Фазовые равновесия в системе вода - азотная кислота - трибутилфосфат. Москва: Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова, 2014. — 103 с.
13. Wolery T.J. On the thermodynamic framework of solutions (with special reference to aqueous electrolyte solutions) // *Am. J. Sci.* — 1990. — Vol. 290. — № 3. — P. 296–320.
14. Pitzer K.S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations // *J. Phys. Chem.* — 1973. — Vol. 77. — № 2. — P. 268–277.
15. Pitzer K.S., Mayorga G. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent // *J. Phys. Chem.* — 1973. — Vol. 77. — № 19. — P. 2300–2308.
16. Pitzer K.S., Mayorga G. Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes // *J. Solution Chem.* — 1974. — Vol. 3. — № 7. — P. 539–546.
17. Pitzer K.S., Kim J.J. Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes // *J. Am. Chem. Soc.* — 1974. — Vol. 96. — № 18. — P. 5701–5707.
18. Pitzer K.S. Thermodynamics of electrolytes. V. effects of higher-order electrostatic terms // *J. Solution Chem.* — 1975. — Vol. 4. — № 3. — P. 249–265.
19. Pitzer K.S., Simonson J.M. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic systems: theory and equations // *J. Phys. Chem.* — 1986. — Vol. 90. — № 13. — P. 3005–3009.
20. Clegg S.L., Pitzer K.S. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions: generalized equations for symmetrical electrolytes // *J. Phys. Chem.* — 1992. — Vol. 96. — № 8. — P. 3513–3520.
21. Clegg S.L., Pitzer K.S., Brimblecombe P. Thermodynamics of Multicomponent, Miscible, Ionic Solutions. 2. Mixtures Including Unsymmetrical Electrolytes // *J. Phys. Chem.* — 1992. — Vol. 96. — № 7. — P. 9470–9479.
22. Clegg S.L., Brimblecombe P. Equilibrium partial pressures and mean activity and osmotic coefficients of 0-100% nitric acid as a function of temperature // *J. Phys. Chem.* — 1990. — Vol. 94. — № 13. — P. 5369–5380.
23. Sippola H., Taskinen P. Thermodynamic Properties of Aqueous Sulfuric Acid // *J. Chem. Eng. Data.* — 2014. — Vol. 59. — № 8. — P. 2389–2407.

24. Clegg S.L., Rard J.A., Pitzer K.S. Thermodynamic properties of 0–6 mol·kg⁻¹ aqueous sulfuric acid from 273.15 to 328.15 K // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* — 1994. — Vol. 90. — № 13. — P. 1875–1894.
25. Friese E., Ebel A. T Temperature Dependent Thermodynamic Model of the System H⁺ – NH₄⁺ – Na⁺ – SO₄²⁻ – NO₃⁻ – Cl⁻ – H₂O // *J. Phys. Chem. A.* — 2010. — Vol. 114. — № 43. — P. 11595–11631.
26. Goldberg R.N. Evaluated activity and osmotic coefficients for aqueous solutions: bi-univalent compounds of lead, copper, manganese, and uranium // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* — 1979. — Vol. 8. — № 4. — P. 1005–1050.
27. Apelblat A., Korin E. Vapour pressures of saturated aqueous solutions of ammonium iodide, potassium iodide, potassium nitrate, strontium chloride, lithium sulphate, sodium thiosulphate, magnesium nitrate, and uranyl nitrate from T = (278 to 323) K // *J. Chem. Thermodyn.* — 1998. — Vol. 30. — № 4. — P. 459–471.
28. Robinson R.A., Wilson J.M., Ayling H.S. The Activity Coefficients of Some Bivalent Metal Nitrates in Aqueous Solution at 25° from Isopiestic Vapor Pressure Measurements // *J. Am. Chem. Soc.* — 1942. — Vol. 64. — № 6. — P. 1469–1471.
29. Robinson R.A., Lim C.K. 403. The osmotic and activity coefficients of uranyl nitrate, chloride, and perchlorate at 25° // *J. Chem. Soc.* — 1951. — P. 1840–1843.
30. Benrath A. Über die Löslichkeit von Salzen und Salzgemischen bei Temperaturen oberhalb von 100°. IV // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* — 1942. — Vol. 249. — № 3. — P. 245–250.
31. Marshall W.L., Gill J.S., Secoy C.H. The Uranyl Nitrate – Water System Above 60° // *J. Am. Chem. Soc.* — 1951. — Vol. 73. — № 4. — P. 1867–1869.
32. Васильев А.М. Растворимость в системе UO₂(NO₃)₂ - H₂O. // *Журнал Русского физико-химического общества. Часть химическая.* — 1910. — Т. 42. — С. 570–581.
33. Guempel O. Heterogeneous equilibria in mixtures of water, ether and a metallic salt // *Bull. des Soc. Chim. Belges.* — 1929. — Vol. 38. — P. 443–477.
34. De Connink O. Le système nitrate d'uranyle - eau // *Comptes rendus l'Académie des Sci.* 1900. — Vol. 131. — P. 1219–1220.

35. Misciattelli P. Uno studio sulla solubilità del nitrato di uranile // Gazz. Chim. Ital. — 1930. — Vol. 60. — P. 839–842.
36. Harmon M.K. Report HW-10137. Freezing Point Data for UNH - H₂O - HNO₃ Systems. 1947. — 10 p.
37. De Keyser W.L., Cypres R., Herrmann M. La solubilité du nitrate d'uranyle dans les solvants organiques // Bull. Cent. Phys. Nucl. Univ. Libr. Bruxelles. — 1950. — Vol. 17. — P. 101–114.
38. Katzin L.I., Sullivan J.C. The system uranyl nitrate-water-organic solvent // J. Phys. Colloid Chem. — 1951. — Vol. 55. — P. 346–374.
39. Warner R.K. Solubility of uranyl nitrate hexahydrate in organic solvents // Aust. J. Appl. Sci. 1953. — Vol. 4. — P. 581–589.
40. Report HW-31000. Purex Technical Manual. Richland, WA (United States), 1955.
41. Перова А.П. Политермы тройной системы UO₂(NO₃)₂-KNO₃-H₂O // Журнал неорганической химии. — 1956. — Т. 1. — С. 330–336.
42. Перова А.П. Взаимная растворимость в системе UO₂(NO₃)₂-KNO₃-H₂O при низких температурах // Журнал неорганической химии. — 1956. — Т. 1. — С. 323–329.
43. Большаков К.А., Коровин С.С. Растворимость в четверной взаимной системе UO₂(NO₃)₂ + H₂C₂O₄ ⇌ UO₂C₂O₄ + H₂(NO₃)₂ при 25° // Журнал неорганической химии. — 1957. — Т. 2. — С. 1940–1950.
44. Якимов М.А., Носова Н.Ф. Взаимная растворимость в водных растворах, содержащих уранилнитрат и нитраты других элементов // Вестник Ленинградского Университета. — 1962. — Т. 4. — С. 106–114.
45. Якимов М.А. и др. Взаимодействия компонентов в системах типа MnO₃ - UO₂(NO₃)₂ - H₂O // Радиохимия. — 1963. — Т. 5. — № 1. — С. 73–80.
46. Якимов М.А., Мишин В.Я. Исследование гетерогенных равновесий в тройной системе UO₂(NO₃)₂-HNO₃-H₂O // Радиохимия. — 1964. — Т. 6. — С. 543–548.
47. Якимов М.А., Носова Н.Ф., Гришин В.А. Изучение совместной растворимости нитрата уранила и нитратов щелочноземельных элементов в воде. // Журнал неорганической химии. — 1958. — Т. 3. — № 2. — С. 504–507.

48. Nethaway M.O., Lang G.P. USAEC Report Report MCW-1412. 1958.
49. Colani A. Le système nitrate d'uranyle-acide nitrique-eau // Bull. Soc. Chim. Fr. — 1926. — Vol. 39. — P. 1243–1245.
50. Siekierski S. Actinide nitrates // Solubility data series. 1994. — P. 1–381.
51. Gianguzza A. et al. Hydrolysis and chemical speciation of dioxouranium(VI) ion in aqueous media simulating the major ion composition of seawater // Mar. Chem. — 2004. — Vol. 85. — № 3–4. — P. 103–124.
52. Robinson R.A., Levien B.J. The Vapour Pressures of Potassium Ferricyanide and Thorium Nitrate Solutions at 25° // Trans. Proc. R. Soc. New Zeal. — 1946. — Vol. 76. — P. 295–299.
53. Lemire R.J., Sagert N.H., Lau D.W.P. Osmotic coefficients of water for thorium nitrate solutions at 25, 37, and 50°C // J. Chem. Eng. Data. — 1984. — Vol. 29. — № 3. — P. 329–331.
54. Lemire R.J., Brown C.P., Campbell A.B. Vapor pressures of nitric acid and water in the systems nitric acid-water and nitric acid-thorium(IV) nitrate-water at 50 °C // J. Chem. Eng. Data. — 1985. — Vol. 30. — № 4. — P. 421–424.
55. Apelblat A., Azoulay D., Sahar A. Properties of aqueous thorium nitrate solutions. Part 2.—Water activities and osmotic and activity coefficients of thorium nitrate at 25, 35 and 45°C // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1973. — Vol. 69. — P. 1624–1627.
56. Ferraro J.R., Katzin L.I., Gibson G. The System Thorium Nitrate-Water-Nitric Acid at 25° and the Hydrates of Thorium Nitrate // J. Am. Chem. Soc. — 1954. — Vol. 76. — № 3. — P. 909–911.
57. Misciattelli P. Uno studio sulla solubilità del nitrato di torio // Gazz. Chim. Ital. — 1930. — Vol. 60. — P. 833–838.
58. Templeton C.C. Atomic Energy Commission Document, AECU-1721. 1950.
59. Marshall W.L., Gill J.S., Secoy C.H. The Thorium Nitrate-Water System Above 20° // J. Am. Chem. Soc. — 1951. — Vol. 73. — № 10. — P. 4991–4992.
60. Курнакова А.Г., Николаев А.В. Диаграммы растворимости нитратов уранила и тория с высаливателями // Журнал неорганической химии. — 1958. — Т. 3. — № 4. — С. 1028–1036.

61. Apelblat A., Azoulay D., Sahar A. Properties of aqueous thorium nitrate solutions. Part 1.— Densities, viscosities, conductivities, pH, solubility and activities at freezing point // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* — 1973. — Vol. 69. — P. 1618–1623.
62. Волк В.И., Вахрушин А.Ю., Мамаев С.Л. Растворимость в системе $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25 и 50°C // *Радиохимия.* — 1999. — Т. 41. — № 3. — С. 212–214.
63. Pan K., Hseu T.M. A Physico-chemical Study on the Hydrolysis of Thorium Nitrate // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* — 1955. — Vol. 28. — № 3. — P. 162–164.
64. Secoy C.H. The System Uranyl Sulfate-Water. II. Temperature-Concentration Relationships Above 250° // *J. Am. Chem. Soc.* — 1950. — Vol. 72. — № 8. — P. 3343–3345.
65. Jones E. V., Marshall W.L. Aqueous systems at high temperature emperature – IV // *J. Inorg. Nucl. Chem.* — 1961. — Vol. 23. — № 3–4. — P. 287–293.
66. Marshall W.L. et al. Aqueous systems at high temperature – VII // *J. Inorg. Nucl. Chem.* — 1962. — Vol. 24. — № 8. — P. 995–1000.
67. Secoy C.H. The System Uranyl Sulfate – Water. I. Temperature–Concentration Relationships Below 300° // *J. Am. Chem. Soc.* — 1948. — Vol. 70. — № 10. — P. 3450–3452.
68. Apelblat A. Cryoscopic studies of the uranyl sulfate-water, uranyl nitrate-water, and uranyl nitrate-nitric acid-water systems // *J. Solution Chem.* — 1999. — Vol. 28. — № 6. — P. 769–776.
69. Dittrich C. Die Uranylsalze vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus betrachtet // *Zeitschrift für Phys. Chemie.* — 1899. — Vol. 29U, — № 1. — P. 449–490.
70. DeConinck O. Sur certains sels d'uranium // *Ann. Chim. Phys.* — 1903. — Vol. 28. — № 7. — P. 5–15.
71. Ebelmen M. Solubilité de plusieurs sels d'uranium dans l'eau // *Ann. Chim. Phys.* — 1842. — Vol. 5. — P. 189–193.
72. Helmholtz, Friedlander. Manhattan Project Report LAMS 30.
73. Сержкина Л.Б., Шелякина А.П., Сержкин В.Н. Система сульфат магния - сульфат уранила - вода при 25° // *Журнал неорганической химии.* — 1979. — Т. 24. — № 5. — С. 1371–1374.

74. Colani A. Une étude du sulfate d'uranyle // Bull. Soc. Chim. Fr. — 1928. — Vol. 43. — P. 754–762.
75. Hála J., Miyamoto H. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 84. Solubility of Inorganic Actinide Compounds // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 2007. — Vol. 36. — № 4. — P. 1417–1736.
76. Robinson R.A. The vapour pressure of aqueous solutions of beryllium sulphate and of uranyl sulphate at 25° // J. Chem. Soc. — 1952. — P. 4543–4544.
77. Киргинцев А.Н., Лукьянов А.В. Изучение тройных растворов изопиестическим методом IX. Растворы с сильным химическим взаимодействием // Радиохимия. — 1967. — Т. 9. — № 1. — С. 62–67.
78. Patterson C.S., Gilpatrick L.O., Soldano B.A. The osmotic behaviour of representative aqueous salt solutions at 100° // J. Chem. Soc. — 1960. — P. 2730–2734.
79. Soldano B.A., Patterson C.S. Osmotic behaviour of aqueous salt solutions at elevated temperatures. Part II // J. Chem. Soc. — 1962. — P. 937–940.
80. Soldano B.A., Meek M. Isopiestic vapour-pressure measurements of aqueous salt solutions at elevated temperatures. Part III // J. Chem. Soc. — 1963. — P. 4424–4426.
81. Demarcay E. Sur le sulfate de thorium // Comptes rendus Hebd. des séances l'Académie des Sci. — 1883. — Vol. 96. — P. 1859–1862.
82. Cleve P.T. Cleve P.T. Sur le sels de thorium // Bull. Soc. Chim. Fr. — 1874. — Vol. 21. — P. 115–121.
83. Roozeboom H.W.B. Die Beziehungen zwischen dem wasserfreien Thoriumsulfat und seinen Hydraten, und die Verzögerungserscheinungen bei der Hydratierung und Dehydratierung dieses Salzes // Zeitschrift für Phys. Chemie. — 1890. — Vol. 5U. — № 1. — P. 198–216.
84. Чун Х.-В., Федоров П.И. Исследования тройной системы $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ // Журнал неорганической химии. — 1961. — Т. 6. — С. 971–976.
85. Barre M. Sur certains sulfates doubles de thorium // Comptes rendus l'Académie des Sci. — 1910. — Vol. 150. — P. 1599–1602.
86. Barre M. Sur la solubilité du sulfate de thorium dans l'acide sulfurique et dans les solutions de sulfate de lithium // Bull. Soc. Chim. Fr. — 1912. — Vol. 11. — P. 646–648.

87. Koppel I., Holtkamp H. Theorie der Fabrikation von Thoriumsalzen // Zeitschrift fuer Anorg. Chemie. — 1910. — Vol. 67. — P. 266.
88. Wyrouboff G. Enquêtes sur les solutions // Bull. Soc. Chim. Fr. — 1901. — Vol. 25. — P. 105–130.
89. Wirth F. Beiträge zur Chemie und Technik des Thors und der seltenen Erden // Zeitschrift für Anorg. Chemie. — 1912. — Vol. 76. — № 1. — P. 174–200.
90. Rosenheim A., Zickermann J. Gleichgewicht im System $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Th}(\text{SO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$ // Zeitschrift fuer Anorg. und Allg. Chemie. — 1932. — Vol. 208. — № 1. — P. 95–99.
91. Caven R.M. The system manganese sulphate–thorium sulphate–water at 30°. A new type of double salt // J. Chem. Soc. — 1932. — P. 2417–2420.
92. Davis W. et al. Activities of the Three Components in the System Water-Nitric Acid-Uranyl Nitrate Hexahydrate at 25°C // J. Phys. Chem. — 1965. — Vol. 69. — № 6. — P. 1904–1914.
93. Shentu Y.-M., Li Y.-G. Determination and calculation of activity coefficients for $\text{HNO}_3\text{-UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ system // Acta Chim. Sin. — 1993. — Vol. 51. — № 2. — P. 131–137.
94. Ochkin A. V. et al. Calculation of the activity of uranyl nitrate and nitric acid in the $\text{H}_2\text{O-HNO}_3\text{-UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-TBP}$ -diluent system using Zdanovskii's rule // Radiochemistry. — 2016. — Vol. 58. — № 3. — P. 280–286.
95. Hart R.G., Morris G.O. Progress in Nuclear Energy. Series III. Volume 2. London, 1958. — P. 544–545.
96. Gaunt J., Bastien I.J., Adelman M. Phase Equilibrium Studies for the Ternary System Uranyl Nitrate – Nitric Acid – Water // Can. J. Chem. — 1963. — Vol. 41. — № 2. — P. 527–530.
97. Christensen H.T., Holmberg K. Separation of Uranium and Fission Product Elements by Eutectic Freezing of Uranyl Nitrate Hexahydrate // Nukleonik. — 1968. — Vol. 11. — P. 165–170.
98. Deigele E. Untersuchung der Löslichkeit von Uranylnitrat in Salpetersäure in verschiedenen Konzentrationen bei einer Temperatur von 5°C. Ludwig-Maximilians-Universität München, 1983. — 56 p.
99. Volk V.I. et al. Cocrystallization of Uranyl and Plutonyl Nitrate Hexahydrates // At. Energy. — 2018. — Vol. 124. — № 5. — P. 315–320.

100. Lange E., Miederer W. Verdünnungswärmen der hydrolysierenden Elektrolyte AlCl_3 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ und $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ bei 25°C // Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie. — 1957. — Vol. 61. — № 3. — P. 407–409.
101. Lemire R.J., Brown C.P. Component activities in the system thorium nitrate-nitric acid-water at 25°C // J. Solution Chem. — 1982. — Vol. 11. — № 3. — P. 203–220.
102. Николаев А.В., Рябинин А.И., Афанасьев Ю.А. Изотермы растворимости в системах $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-Th}(\text{NO}_3)_4\text{-(1.5M)HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25° // Известия Сибирского Отделения Академии Наук СССР. Серия химических наук. — 1966. — Т. 1. — С. 129–131.
103. Apelblat A., Sahar A. Properties of aqueous thorium nitrate solutions. Part 3.—Partial molal heat capacities and heats of dilution at 30°C // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1975. — Vol. 71. — P. 1667–1670.
104. Cordfunke E.H.P. The system uranyl sulphate-water—I // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1969. — Vol. 31. — № 5. — P. 1327–1335.
105. Cordfunke E.H.P. The system uranyl sulphate-water—II // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1972. — Vol. 34. — № 5. — P. 1551–1561.
106. Awakura Y. et al. Activities of water and solutes of the aqueous H_2SO_4 solutions containing UO_2SO_4 , CdSO_4 , Li_2SO_4 and Na_2SO_4 . // Shigen-to-Sozai. — 1990. — Vol. 106. — № 2. — P. 99–103.
107. Marshall W.L., Gill J.S. Aqueous systems at high temperature—XI // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1963. — Vol. 25. — № 8. — P. 1033–1040.
108. Marshall W.L., Gill J.S. Effect of pressure on liquid-liquid immiscibility of high temperature aqueous solution mixtures of uranyl sulfate and sulfuric acid, $280\text{--}450^\circ\text{C}$, $75\text{--}1800$ bars // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1974. — Vol. 36. — № 10. — P. 2303–2312.
109. Nguyen-Trung C., Hovey J.K. Thermodynamics of complexed aqueous uranyl species. 1. Volume and heat capacity changes associated with the formation of uranyl sulfate from 10 to 55°C and calculation of the ion-pair equilibrium constant to 175°C // J. Phys. Chem. — 1990. — Vol. 94. — P. 7852–7865.

110. Kim H.T., Frederick W.J. Evaluation of Pitzer ion interaction parameters of aqueous electrolytes at 25°C. 1. Single salt parameters // *J. Chem. Eng. Data.* — 1988. — Vol. 33. — № 2. — P. 177–184.
111. Meier P.C. Two-parameter Debye-Hückel approximation for the evaluation of mean activity coefficients of 109 electrolytes // *Anal. Chim. Acta.* — 1982. — Vol. 136. — P. 363–368.
112. Simoes M.C. et al. Estimation of the Pitzer Parameters for 1–1, 2–1, 3–1, 4–1, and 2–2 Single Electrolytes at 25 °C // *J. Chem. Eng. Data.* — 2016. — Vol. 61. — № 7. — P. 2536–2554.
113. Lassin A. et al. Modeling the Solution Properties and Mineral–Solution Equilibria in Radionuclide-Bearing Aqueous Nitrate Systems: Application to Binary and Ternary Systems Containing U, Th, or Lanthanides at 25 °C // *J. Chem. Eng. Data.* — 2020. — Vol. 65. — № 7. — P. 3613–3626.
114. Lietzke M.H., Stoughton R.W. The Calculation of Activity Coefficients from Osmotic Coefficient Data // *J. Phys. Chem.* — 1962. — Vol. 66. — № 3. — P. 508–509.
115. Fang Z. A Thermodynamic Model on a Linear Rule between the Molal Concentration Exponential and the Osmotic Coefficients on Mole Fraction Base in Electrolyte Solutions and its Application // *J. Appl. Solut. Chem. Model.* — 2015. — Vol. 4. — № 4. — P. 194–212.
116. Yang J., Pitzer K.S. Thermodynamics of aqueous uranyl sulfate to 559 K // *J. Solution Chem.* — 1989. — Vol. 18. — № 2. — P. 189–199.
117. Simonin J.-P., Bernard O., Blum L. Real Ionic Solutions in the Mean Spherical Approximation. 3. Osmotic and Activity Coefficients for Associating Electrolytes in the Primitive Model // *J. Phys. Chem. B.* — 1998. — Vol. 102. — № 22. — P. 4411–4417.
118. Haghtalab A., Shojaeian A., Mazloumi S.H. Nonelectrolyte NRTL-NRF model to study thermodynamics of strong and weak electrolyte solutions // *J. Chem. Thermodyn.* — 2011. — Vol. 43. — № 3. — P. 354–363.
119. Mazloumi S.H., Shojaeian A. Modified nonelectrolyte Wilson-NRF: A new model for strong and weak electrolyte solutions // *J. Mol. Liq.* — 2019. — Vol. 277. — P. 714–725.
120. Boukhalfa N., Méniat A.-H. Thermodynamic Modeling of Aqueous Electrolytes Type 2-1 // *Procedia Eng.* — 2016. — Vol. 148. — P. 1121–1129.

121. Yu Y.-X., Zhang Q.-Y., Gao G.-H. Thermodynamics of the System $\text{HNO}_3\text{-UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ at 298.15 K // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* — 2000. — Vol. 245. — № 3. — P. 581–587.
122. Ruas A. et al. Uranyl(VI) Nitrate Salts: Modeling Thermodynamic Properties Using the Binding Mean Spherical Approximation Theory and Determination of “Fictive” Binary Data // *J. Phys. Chem. B.* — 2006. — Vol. 110. — № 7. — P. 3435–3443.
123. van de Walle A., Nataraj C., Liu Z.-K. The Thermodynamic Database Database // *Calphad.* — 2018. — Vol. 61. — P. 173–178.
124. Martinez J.S. et al. The new electronic database of the NEA Thermochemical Database Project // *Appl. Geochemistry.* — 2019. — Vol. 107. — P. 159–170.
125. Thoenen T. et al. The PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07 // *PSI Bericht Nr. 14-04.* — 2014.
126. Grivé M. et al. Thermodynamic data selection applied to radionuclides and chemotoxic elements: An overview of the ThermoChimie-TDB // *Appl. Geochemistry.* — 2015. — Vol. 55. — P. 85–94.
127. Yamaguchi T. et al. An attempt to select thermodynamic data and to evaluate the solubility of radioelements with uncertainty under HLW disposal conditions // *Radiochim. Acta.* — 2014. — Vol. 102. — № 11. — P. 999–1008.
128. Moog H.C. et al. Disposal of nuclear waste in host rock formations featuring high-saline solutions – Implementation of a thermodynamic reference database (THEREDA) // *Appl. Geochemistry.* — 2015. — Vol. 55. — P. 72–84.
129. Cross J.E., Ewart F.T. HATCHES — A Thermodynamic Database and Management System // *Radiochim. Acta.* — 1991. — Vol. 52–53. — № 2. — P. 421–422.
130. Bion L. BASSIST: an applied thermodynamic database for radionuclide chemistry // *Radiochim. Acta.* — 2003. — Vol. 91. — № 11. — P. 633–638.
131. Guillaumont R. et al. Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium. Paris: OECD Publishing, 2020.
132. Grenthe I. et al. Guidelines for the Extrapolation To Zero Ionic Strength. Paris: OECD Publishing, 2013.

133. Maliutin A.S. et al. Thermodynamic Model of the $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ System Incorporating Novel Experimental Data on Water Activity // *J. Chem. Eng. Data.* — 2023. — Vol. 68. — № 5. — P. 1115–1122.
134. Choi M.Y., Chan C.K. Continuous Measurements of the Water Activities of the $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ System // *J. Chem. Eng. Data.* — 2002. — Vol. 47. — № 6. — P. 1526–1531.
135. Kamburova K.D., Kirilov P.P. Solubility and Critical Relative Humidity of the System ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) at 298.15 K // *J. Chem. Eng. Data.* — 2010. — Vol. 55. — № 6. — P. 2225–2228.
136. Vataščin E., Dohnal V. Thermophysical properties of aqueous solutions of the 1-ethyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide ionic liquid // *J. Chem. Thermodyn.* 2015. Vol. 89. P. 169–176.
137. Vataščin E., Havlová M., Dohnal V. Phase equilibria and volumetric and viscosity behavior of the aqueous double salt ionic liquid $[\text{EMIM}][\text{SCN}]_x[\text{MeSO}_3]_{(1-x)}$ // *Fluid Phase Equilib.* — 2021. — Vol. 548. — P. 113199.
138. Фадеева В.И., Иванов В.М., Шеховцова Т.Н. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов. М.: Высшая школа, 2003. — 463 с.
139. Li D. et al. Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. II. $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ systems // *Calphad.* — 2016. — Vol. 53. — P. 78–89.
140. Роде Е.Я., Головлева З.С. Дегидратация и пиролиз сульфатов урана // *Доклады Академии Наук СССР.* — 1968. — Т. 181. — № 2. — С. 364–367.
141. Виноградов А.П. Аналитическая химия урана. М.: Издательство Академии Наук СССР, 1962. — 433 с.
142. Малютин А.С., Коваленко Н.А., Успенская И.А. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ // *Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия.* — 2020. — Т. 61. — № 2. — С. 83–89.

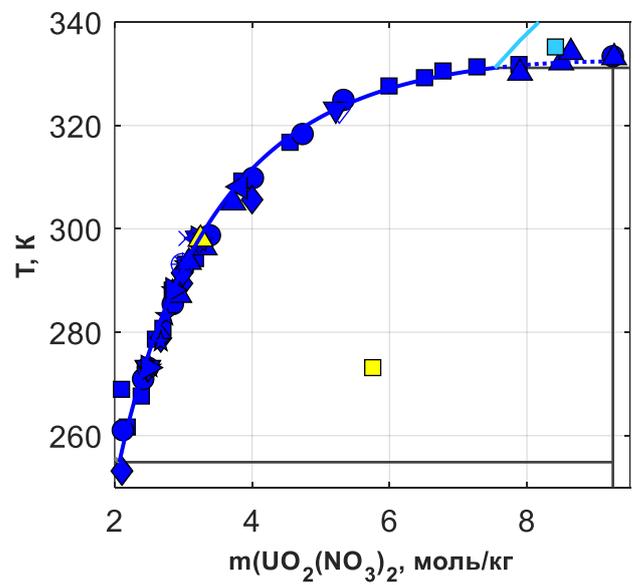
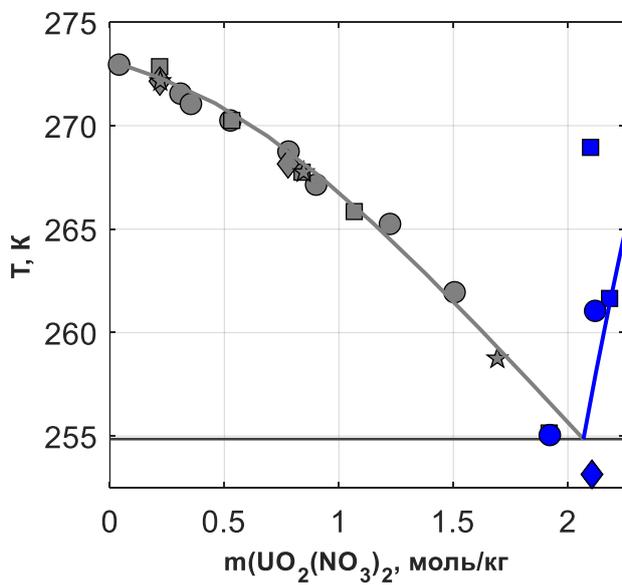
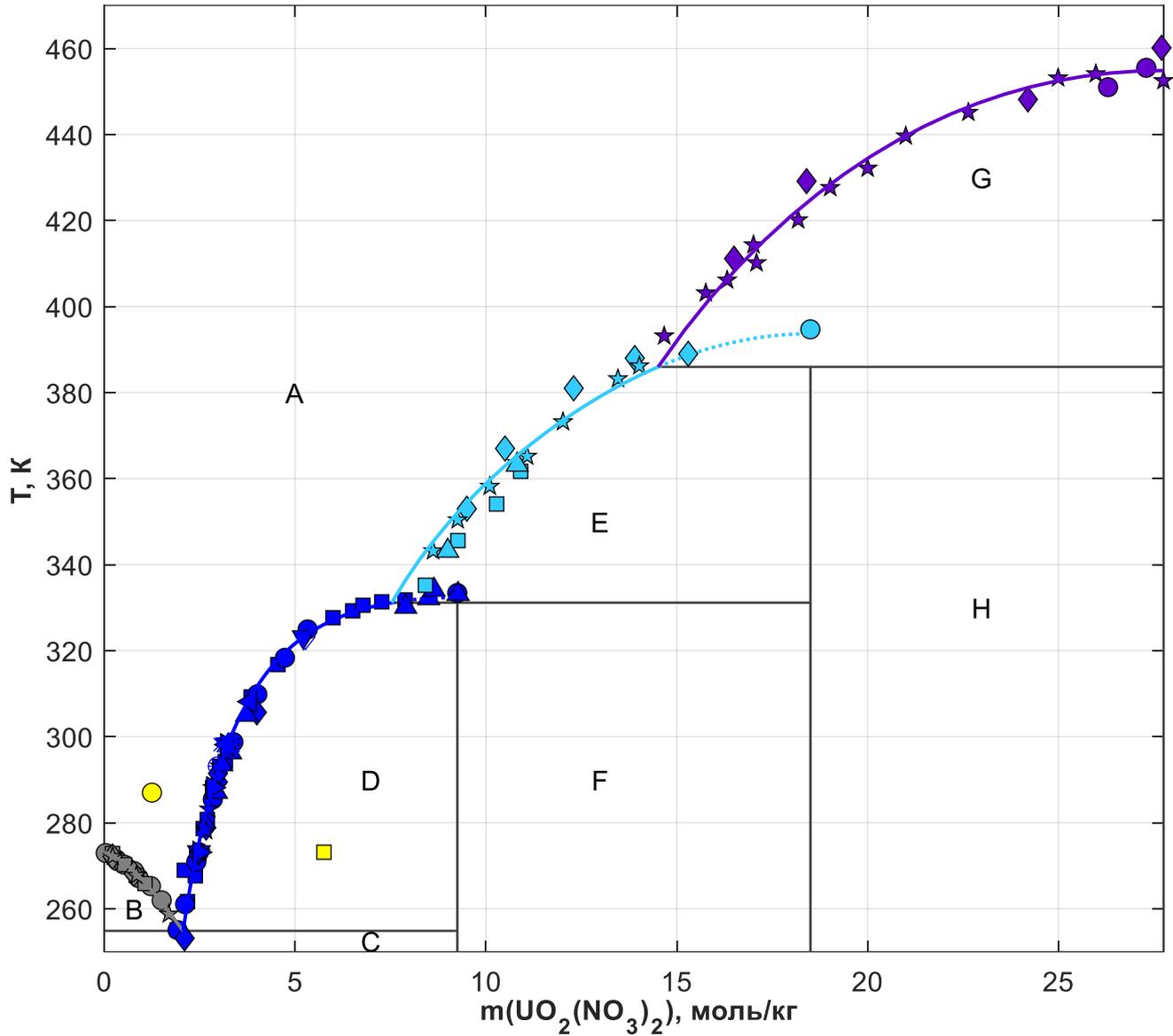
143. Малютин А.С., Коваленко Н.А., Успенская И.А. Термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ // Журнал неорганической химии. — 2020. — Т. 65. — № 5. — С. 711–716.
144. Maliutin A.S., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A. Thermodynamic Properties and Phase Equilibria in the $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ System // J. Chem. Eng. Data. — 2022. — Vol. 67. — № 4. — P. 984–993.
145. Voskov A.L., Kovalenko N.A. Fast methods of Debye-Hückel limiting slopes calculation and low-temperature extrapolation based on IAPWS equation of state of water // Fluid Phase Equilib. — 2020. — Vol. 507. — P. 112419.
146. Филиппов В.К., Ки Т., Якимов М.А. К вопросу об идеальности пара в бинарной системе $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ // Журнал прикладной химии. — 1969. — Т. 42. — № 4. — С. 937–939.
147. Spencer P.J. A brief history of CALPHAD // Calphad. — 2008. — Vol. 32. — № 1. — P. 1–8.
148. Marion G.M. A molal-based model for strong acid chemistry at low temperatures (<200 to 298 K) // Geochim. Cosmochim. Acta. — 2002. — Vol. 66. — № 14. — P. 2499–2516.
149. Lach A. et al. A Pitzer Parametrization to Predict Solution Properties and Salt Solubility in the $\text{H-Na-K-Ca-Mg-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ System at 298.15 K // J. Chem. Eng. Data. — 2018. — Vol. 63. — № 3. — P. 787–800.
150. Redlich O., Nielsen L.E. Raman Spectrum and Molecular Vibrations of Nitric and Deuteronitric Acids // J. Am. Chem. Soc. — 1943. — Vol. 65. — № 4. — P. 654–660.
151. Hood G.C., Redlich O., Reilly C.A. Ionization of strong electrolytes. III. Proton magnetic resonance in nitric, perchloric, and hydrochloric acids // J. Chem. Phys. — 1954. — Vol. 22. — № 12. — P. 2067–2071.
152. Davis W., De Bruin H.J. New activity coefficients of 0–100 per cent aqueous nitric acid // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1964. — Vol. 26. — № 6. — P. 1069–1083.
153. Kim H.T., Frederick W.J. Evaluation of Pitzer ion interaction parameters of aqueous mixed electrolyte solutions at 25°C. 2. Ternary mixing parameters // J. Chem. Eng. Data. — 1988. — Vol. 33. — № 3. — P. 278–283.

154. Воронин Г.Ф. Новые возможности термодинамического расчета и построения диаграмм состояния гетерогенных систем // Журнал физической химии. — 2003. — Т. 77. — № 10. С. 1874–1883.
155. Clegg S.L., Wexler A.S. 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 // J. Phys. Chem. A. — 2011. — Vol. 115. — № 15. — P. 3393–3460.
156. Wilson G.L., Miles F.D. The partial pressures of nitric acid-water mixtures from 0° - 20° C // Trans. Faraday Soc. — 1940. — Vol. 35. — № 356. — P. 356–363.
157. Flatt R., Benguerel F. Sur l'équilibre liquide-vapeur du système binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ à 25° // Helv. Chim. Acta. — 1962. — Vol. 45. — № 6. — P. 1765–1772.
158. Burdick C.L., Freed E.S. The equilibrium between nitric oxide, nitrogen peroxide, and aqueous solution of nitric acid // J. Am. Chem. Soc. — 1921. — Vol. 43. — P. 518–530.
159. Haase R., Dücker K.H., Küppers H.A. Activity coefficients and dissociation constants of aqueous nitric acid and perchloric acid solutions // Berichte der Bunsen-Gesellschaft. — 1965. — Vol. 69. — № 2. — P. 97–109.
160. Moiseev A.E. et al. Thermodynamic Properties of Ternary Solutions in the Water-Nitric Acid-Rare Earth Nitrate (Pr, Nd, Sm) Systems at 298.15 K // J. Chem. Eng. Data. — 2016. — Vol. 61. — № 9. — P. 3295–3302.
161. Tang I.N., Munkelwitz H.R., Lee J.H. Vapor-liquid equilibrium measurements for dilute nitric acid solutions // Atmos. Environ. — 1988. — Vol. 22. — № 11. — P. 2579–2585.
162. Lin W. et al. Solid-Liquid Equilibria of Ternary Systems $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{UF}_4 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ at 298 K // Proceedings of the 23rd Pacific Basin Nuclear Conference, Volume 1. — 2023. — P. 480–489.

8. Приложения

Раздел «Приложения» содержит материалы, которые иллюстрируют согласие результатов расчёта, выполненного при помощи предложенных в настоящей работе термодинамических моделей, с литературными данными, на основании которых указанные модели были построены. Данный раздел не включает графики зависимости активности воды от состава раствора для бинарных подсистем, поскольку последние детально разобраны в основном тексте работы.

Приложение А.
Фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$



● Васильев-1910	▲ Nethaway-1958	□ HW-31000 (1955)	● Васильев-1910
■ Guempel-1929	▼ Якимов-1958	◇ Перова-1956(2)	◆ Benrath-1942
◆ Harmon-1947	► Якимов-1962	☆ Большаков-1957	★ Marshall-1951
★ Перова-1956(1)	◄ Якимов-1964	▽ Якимов-1963	▲ Перова-1956(2)
■ Guempel-1929	+ Colani-1926	▲ Wang-2023	◆ Benrath-1942
● Васильев-1910	* De Keyser-1950	● De Connink-1900	★ Marshall-1951
◆ Harmon-1947	× Katzin-1951	■ Misciattelli-1930	● Nethaway-1958
★ Перова-1956(1)	○ Warner-1953	■ Guempel-1929	

Области и цвета

A – раствор (p-p)

B – p-p + лёд

C – лёд + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

D – p-p + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

E – p-p + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

F – $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

G – p-p + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

H – $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

■	– граница области B
■	– граница области D
■	– граница области E
■	– граница области G
■	– исключённые данные

Источники

Васильев-1910 [32]

Guempel-1929 [33]

Harmon-1947 [36]

Перова-1956(1) [42]

Nethaway-1958 [48]

Якимов-1958 [47]

Якимов-1962 [44]

Якимов-1964 [46]

Colani-1926 [49]

De Keyser-1950 [37]

Katzin-1951 [38]

Warner-1953 [39]

HW-31000 (1955) [40]

Перова-1956(2) [41]

Большаков-1957 [43]

Якимов-1963 [45]

Wang-2023 [162]

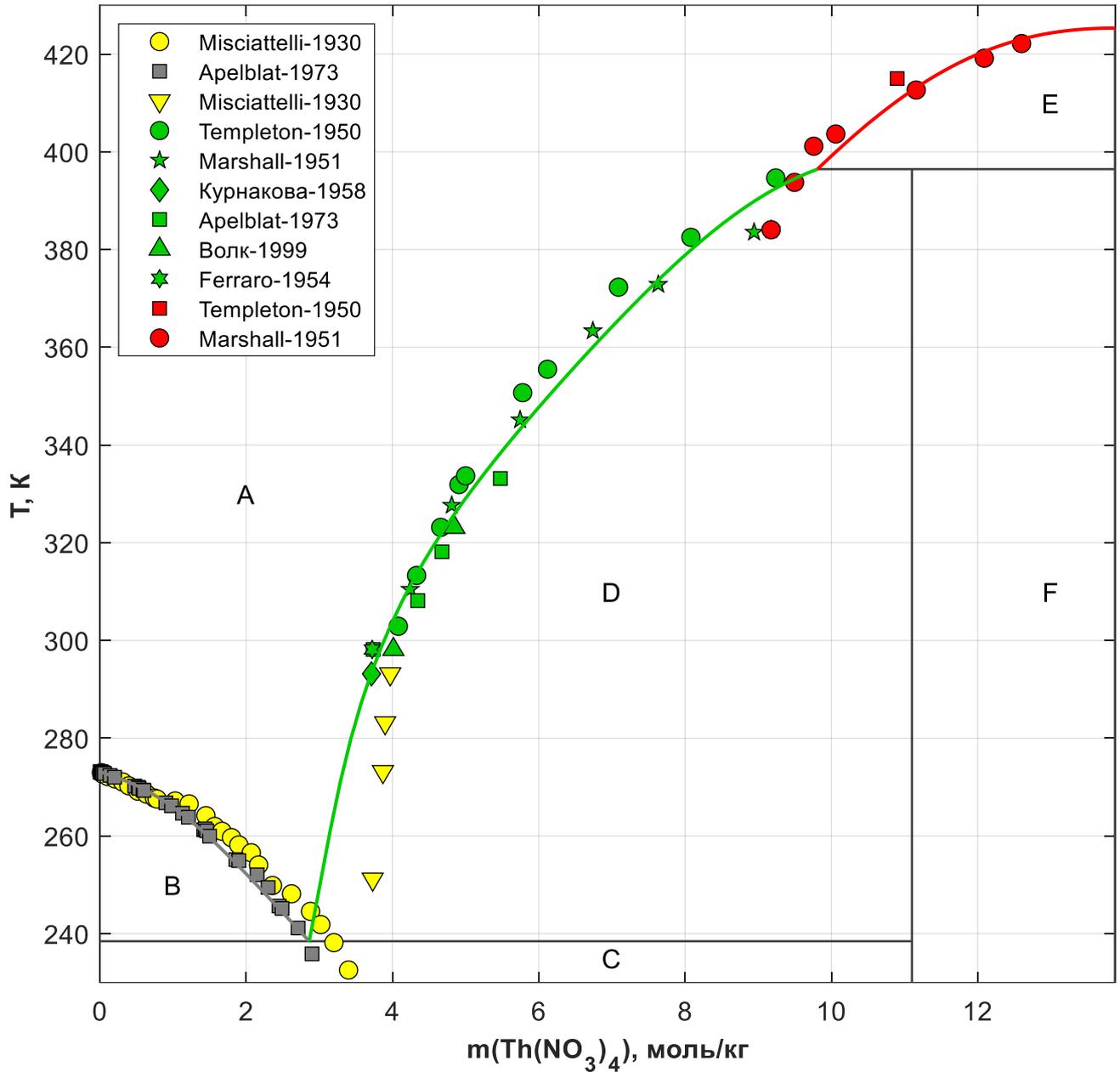
De Connink-1900 [34]

Misciattelli-1930 [35]

Benrath-1942 [30]

Marshall-1951 [31]

Приложение Б.
Фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$



Области и цвета

A – раствор (p-p)
 B – p-p + лёд
 C – лёд + $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 D – p-p + $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 E – p-p + $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 F – $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

— граница области B
 — граница области D
 — граница области E
 — исключённые данные

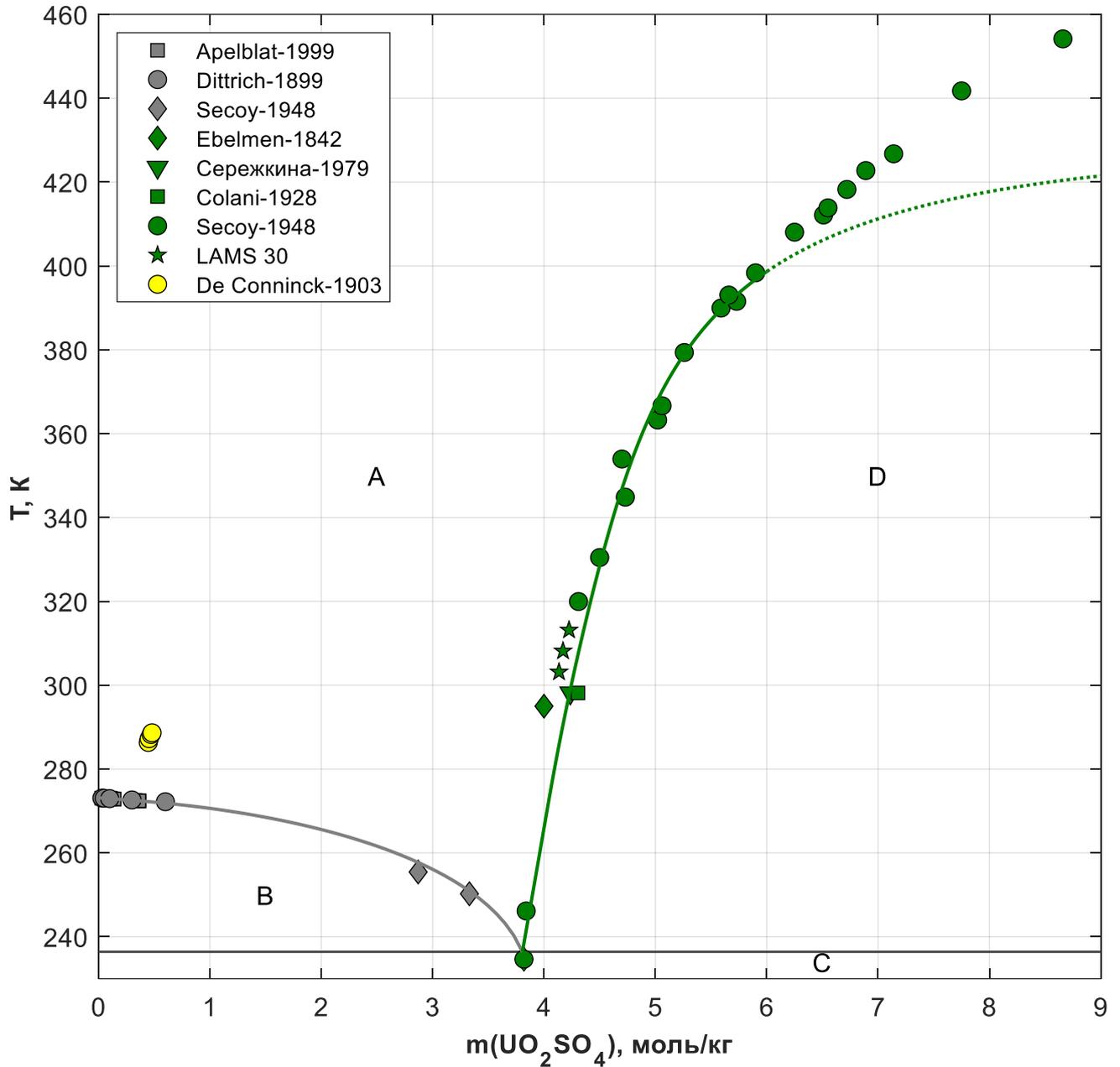
Источники

Misciattelli-1930 [57]
 Apelblat-1973 [55]
 Templeton-1950 [58]

Marshall-1951 [59]
 Курнакова-1958 [60]
 Волк-1999 [62]

Ferraro-1954 [56]

Приложение В.
Фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2\text{SO}_4$



Области и цвета

A – раствор (p-p)

B – p-p + лёд

C – лёд + $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

D – p-p + $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

■ – граница области B

■ – граница области D

● – исключённые данные

Источники

Apelblat-1999 [68]

Dittrich-1899 [69]

Secoy-1948 [67]

Ebelmen-1842 [71]

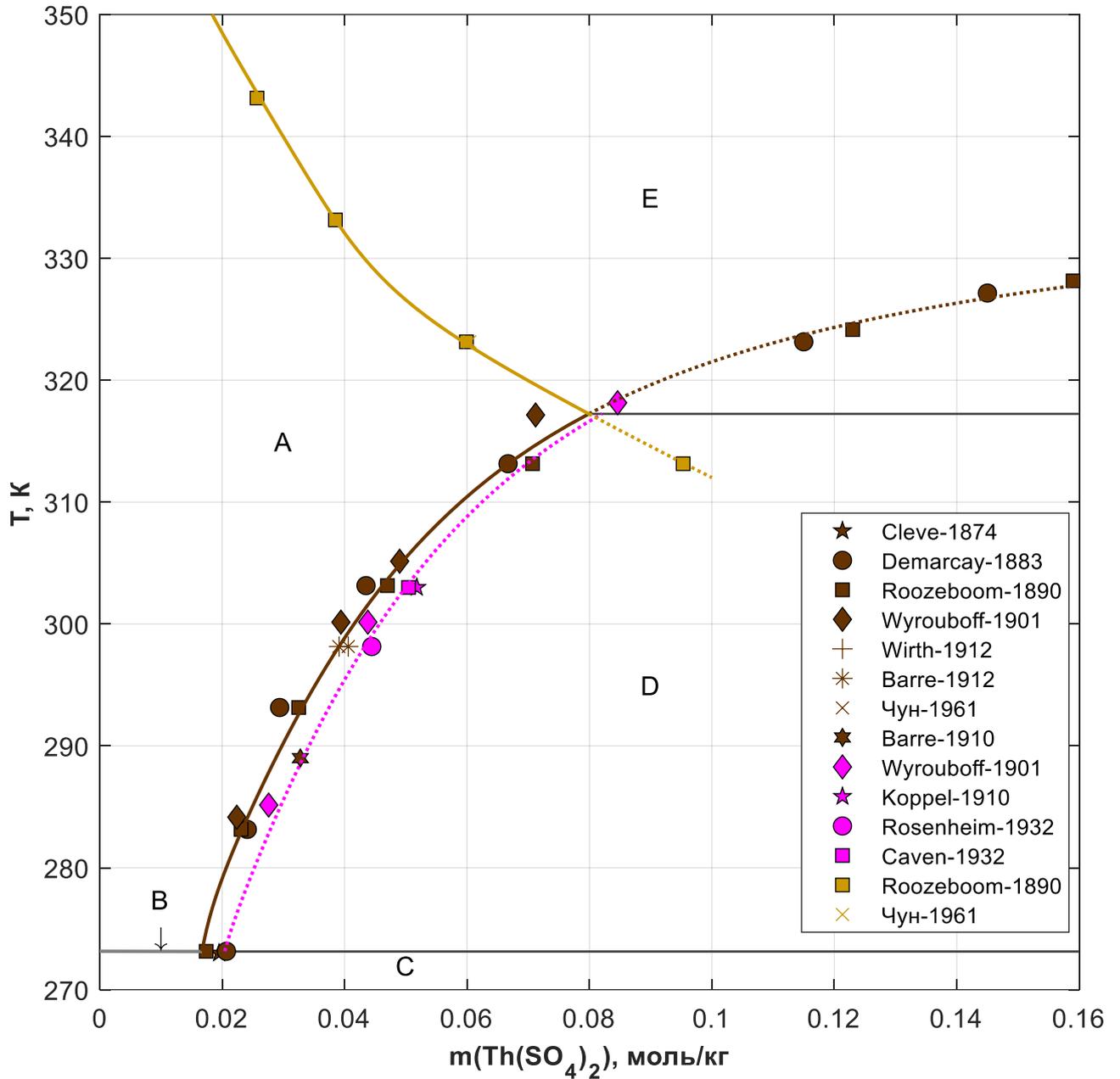
Сережкина-1979 [73]

Colani-1928 [74]

LAMS 30 [72]

De Conninck-1903 [70]

Приложение Г.
Фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$



Области и цвета

A – раствор (p-p)

B – p-p + лёд

C – лёд + $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

D – p-p + $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

E – p-p + $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

— граница области B

— граница области D

— граница области E

— линия ликвидуса для $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
(метастабильная фаза)

Источники

Cleve-1874 [82]

Demarcay-1883 [81]

Roozeboom-1890 [83]

Wyrouboff-1901 [88]

Wirth-1912 [89]

Barre-1912 [86]

Чун-1961 [84]

Barre-1910 [85]

Koppel-1910 [87]

Rosenheim-1932 [90]

Caven-1932 [91]

**Приложение Д.
Равновесия «жидкость – пар» в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$**

а) Данные работы [92], признаны надёжными. $T = 298.15 \text{ K}$.

$m(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2)$, моль/кг	$m(\text{HNO}_3)$, моль/кг	$a(\text{H}_2\text{O})^{\text{эксп}}$	$p(\text{HNO}_3)^{\text{эксп}}$, Па	$a(\text{H}_2\text{O})^{\text{расч}}$	$p(\text{HNO}_3)^{\text{расч}}$, Па
0.499	1.046	0.944	0.04	0.931	0.05
0.499	1.046	0.947	0.04	0.931	0.05
1.000	1.054	0.896	0.10	0.887	0.12
1.000	1.054	0.902	0.12	0.887	0.12
1.509	1.056	0.847	0.21	0.839	0.24
1.509	1.056	0.858	0.23	0.839	0.24
1.509	1.056	0.855	0.23	0.839	0.24
0.501	2.438	0.878	0.31	0.866	0.32
0.978	2.414	0.824	0.44	0.824	0.55
0.978	2.414	0.817	0.52	0.824	0.55
1.462	2.395	0.773	0.97	0.781	0.87
1.462	2.395	0.789	0.99	0.781	0.87
0.100	4.983	0.781	1.38	0.788	1.32
0.250	4.991	0.783	1.62	0.774	1.54
0.250	4.991	0.777	1.63	0.774	1.54
0.500	5.000	0.746	2.08	0.752	1.94
0.500	5.000	0.760	2.07	0.752	1.94
0.500	5.000	0.754	2.11	0.752	1.94
0.500	5.000	0.754	2.13	0.752	1.94
0.984	4.805	0.725	2.80	0.719	2.58
0.984	4.805	0.723	2.85	0.719	2.58
1.001	5.002	0.715	2.84	0.709	2.88
1.001	5.002	0.710	2.72	0.709	2.88
1.471	4.818	0.692	3.81	0.680	3.62
1.471	4.818	0.684	3.59	0.680	3.62
1.501	5.000	0.667	4.64	0.671	4.00
1.790	4.834	0.674	5.05	0.656	4.40
1.790	4.834	0.694	4.52	0.656	4.40
1.870	5.000	0.639	5.12	0.644	4.93
1.870	5.000	0.660	5.13	0.644	4.93
0.667	6.230	0.708	4.77	0.687	4.03
0.507	7.941	0.646	7.44	0.634	7.26
0.131	9.908	0.602	12.32	0.590	11.62
0.335	10.378	0.564	16.20	0.560	14.94
0.506	9.647	0.570	12.71	0.573	12.97
0.506	9.647	0.555	12.47	0.573	12.97
0.688	10.836	0.523	21.73	0.524	19.94
1.088	11.381	0.475	26.80	0.486	26.76
1.480	11.512	0.460	32.00	0.464	31.49
0.139	11.054	0.530	29.46	0.550	16.62
0.346	11.299	0.547	21.20	0.530	19.59
0.778	12.236	0.488	30.93	0.478	29.57
1.563	12.667	0.468	38.26	0.431	41.87

$m(X)$ – моляльность компонента X

$a(\text{H}_2\text{O})^Y$ – активность воды (Y = эксп — литературные данные, Y = расч — результаты расчёта)

$p(\text{HNO}_3)^Y$ – парциальное давление азотной кислоты (Y = эксп — литературные данные, Y = расч — результаты расчёта)

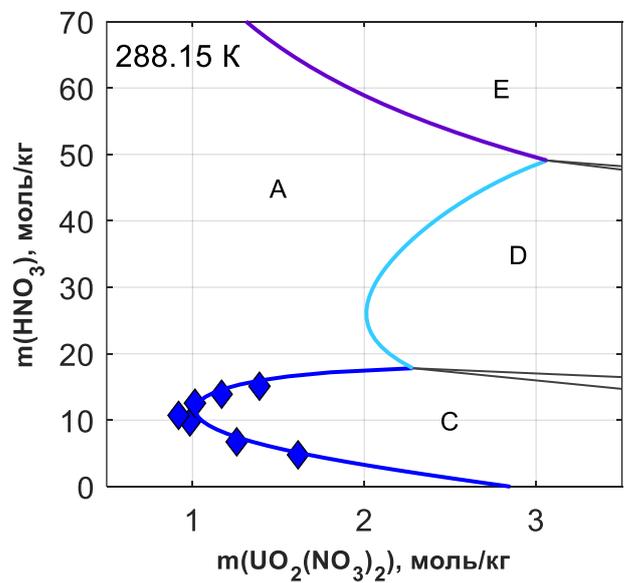
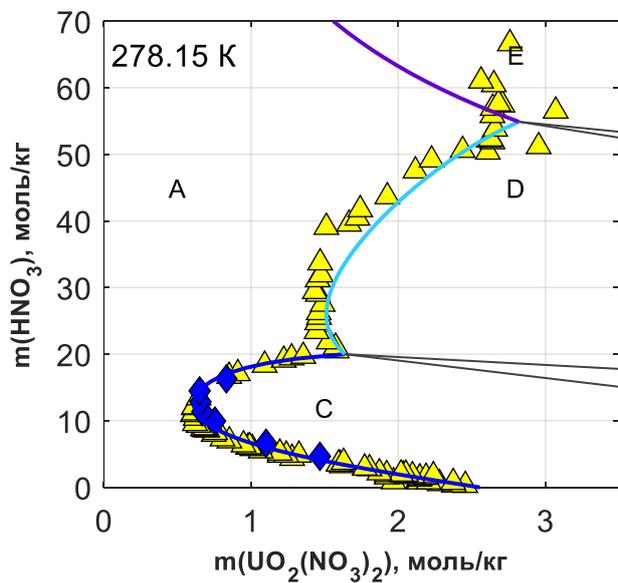
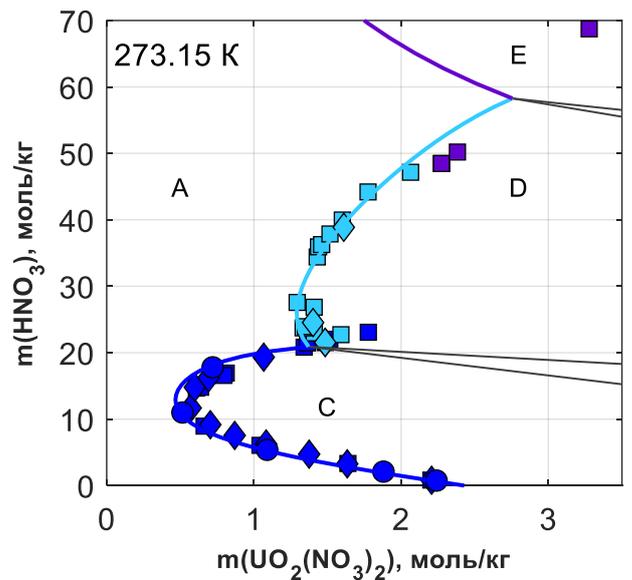
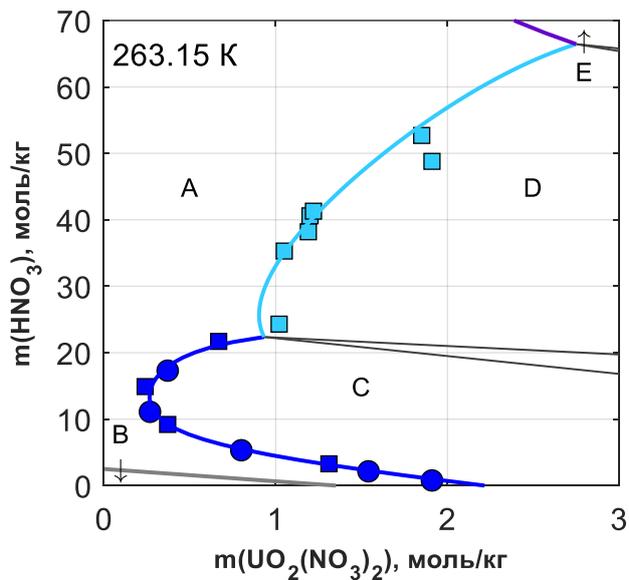
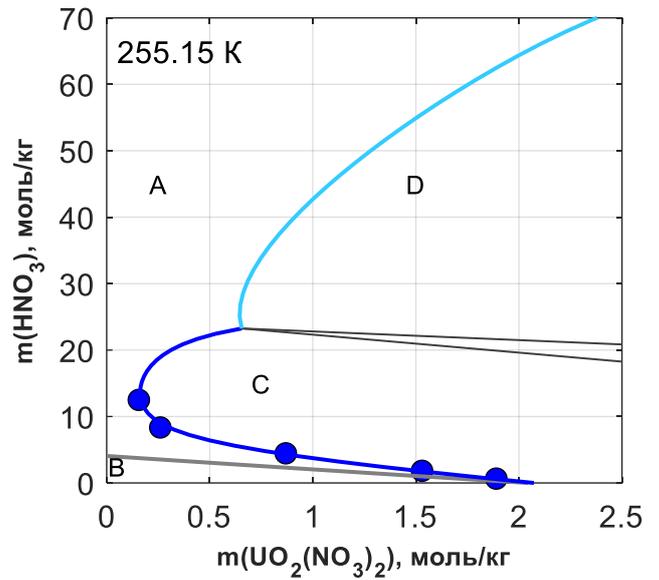
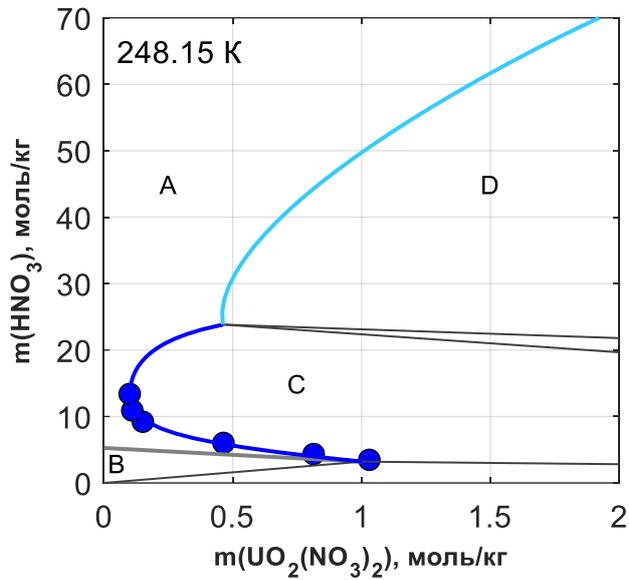
б) Данные работы [93], признаны ненадёжными. $T = 298.15$ К.

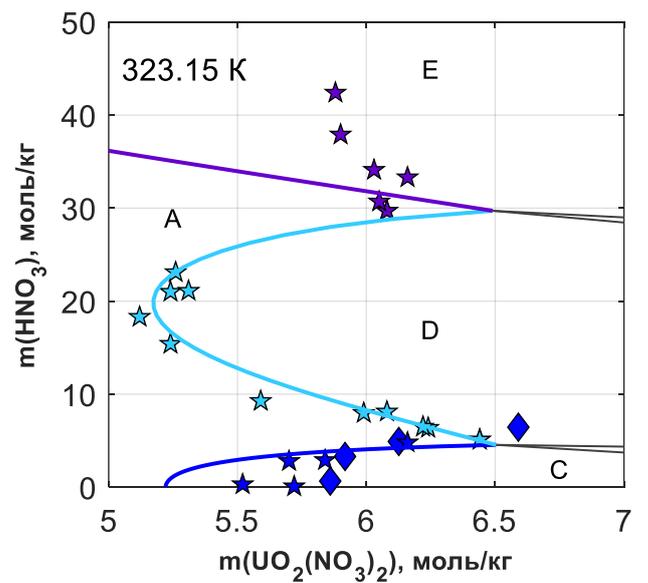
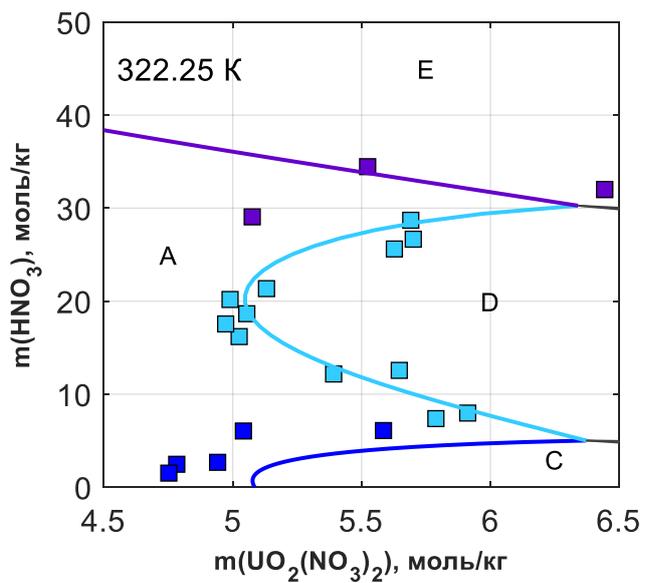
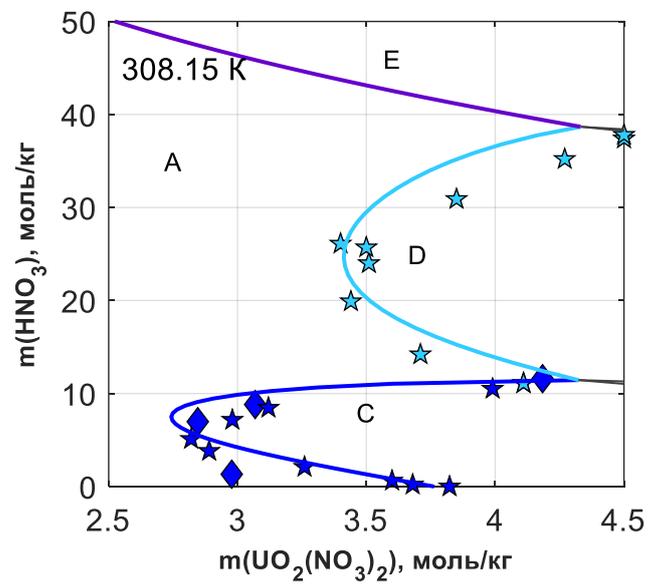
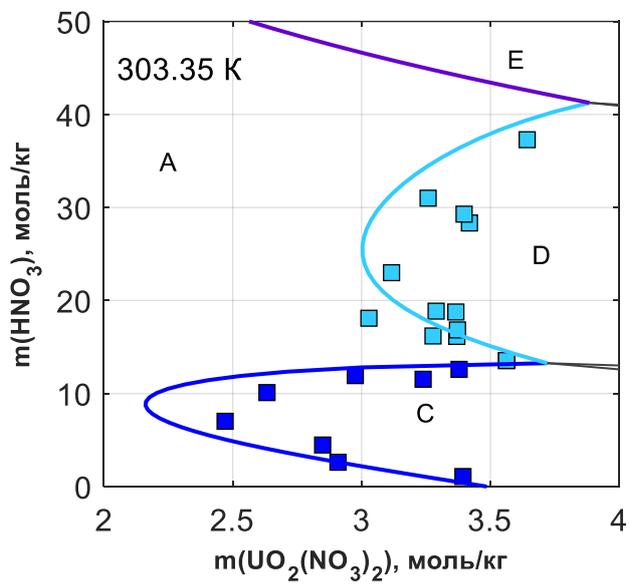
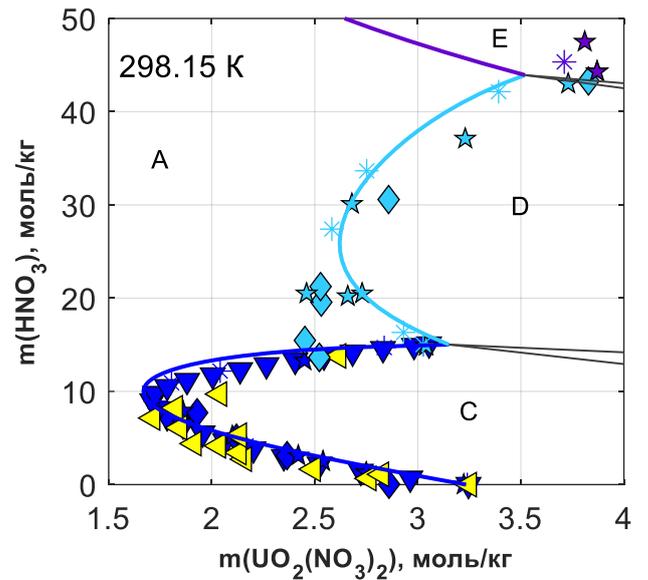
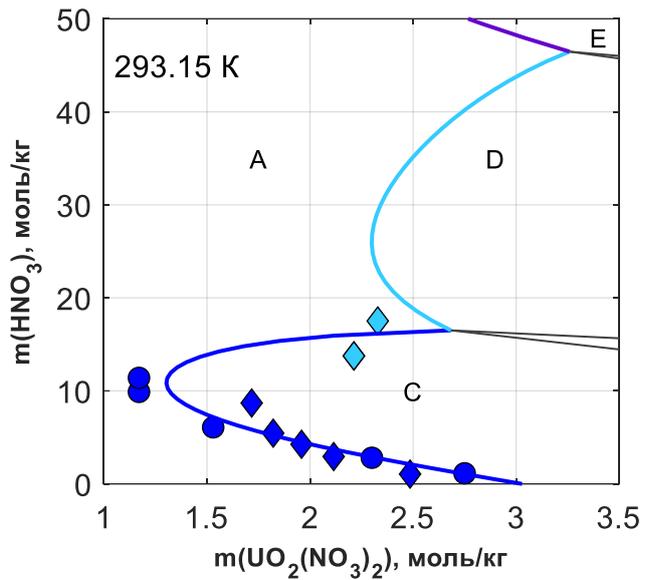
$m(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2)$, МОЛЬ/КГ	$m(\text{HNO}_3)$, МОЛЬ/КГ	$a(\text{H}_2\text{O})^{\text{эксп}}$	$a(\text{H}_2\text{O})^{\text{расч}}$	$m(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2)$, МОЛЬ/КГ	$m(\text{HNO}_3)$, МОЛЬ/КГ	$a(\text{H}_2\text{O})^{\text{эксп}}$	$a(\text{H}_2\text{O})^{\text{расч}}$
0.023	0.040	0.998	0.998	0.196	1.840	0.890	0.919
0.023	0.059	0.997	0.997	0.197	1.948	0.885	0.914
0.023	0.079	0.996	0.996	0.197	2.057	0.879	0.909
0.023	0.099	0.995	0.996	0.198	2.166	0.874	0.904
0.023	0.119	0.995	0.995	0.199	2.276	0.868	0.899
0.023	0.139	0.994	0.994	0.199	2.386	0.862	0.894
0.023	0.159	0.993	0.994	0.200	2.497	0.857	0.889
0.023	0.179	0.991	0.993	0.200	2.609	0.851	0.884
0.023	0.199	0.991	0.992	0.253	1.419	0.908	0.933
0.023	0.218	0.991	0.992	0.254	1.525	0.902	0.928
0.039	0.040	0.997	0.997	0.254	1.632	0.896	0.923
0.039	0.079	0.995	0.996	0.255	1.739	0.891	0.919
0.039	0.119	0.994	0.995	0.256	1.847	0.885	0.914
0.039	0.159	0.992	0.993	0.257	1.955	0.879	0.909
0.039	0.199	0.990	0.992	0.257	2.064	0.873	0.904
0.039	0.239	0.989	0.991	0.258	2.175	0.867	0.899
0.039	0.279	0.987	0.989	0.259	2.285	0.861	0.894
0.039	0.319	0.985	0.988	0.260	2.397	0.855	0.889
0.039	0.359	0.983	0.987	0.261	2.512	0.848	0.884
0.039	0.391	0.982	0.985	0.262	2.624	0.842	0.879
0.117	0.062	0.992	0.994	0.263	2.736	0.836	0.873
0.117	0.120	0.989	0.992	0.263	2.850	0.829	0.868
0.118	0.180	0.987	0.990	0.314	1.637	0.892	0.919
0.118	0.140	0.984	0.991	0.315	1.745	0.886	0.914
0.118	0.301	0.981	0.985	0.318	1.854	0.879	0.909
0.118	0.361	0.978	0.983	0.317	1.961	0.873	0.904
0.118	0.422	0.975	0.981	0.318	2.071	0.867	0.899
0.119	0.483	0.971	0.979	0.319	2.183	0.861	0.894
0.119	0.545	0.968	0.977	0.320	2.294	0.854	0.889
0.119	0.607	0.964	0.974	0.321	2.406	0.848	0.883
0.134	0.996	0.926	0.958	0.322	2.518	0.841	0.878
0.134	1.099	0.920	0.954	0.323	2.631	0.834	0.873
0.135	1.202	0.914	0.950	0.324	2.746	0.837	0.868
0.135	1.305	0.909	0.946	0.325	2.861	0.820	0.862
0.137	1.410	0.904	0.941	0.326	2.976	0.814	0.857
0.136	1.513	0.898	0.937	0.327	3.092	0.807	0.852
0.136	1.620	0.892	0.933	0.441	2.089	0.864	0.888
0.136	1.726	0.887	0.928	0.444	2.313	0.851	0.877
0.137	1.834	0.882	0.923	0.447	2.540	0.837	0.866
0.137	1.941	0.877	0.919	0.450	2.769	0.823	0.856
0.138	2.048	0.871	0.914	0.453	3.000	0.809	0.845
0.138	2.157	0.866	0.909	0.456	3.239	0.793	0.834
0.193	1.204	0.923	0.946	0.458	3.474	0.777	0.823
0.193	1.309	0.917	0.942	0.462	3.718	0.761	0.811
0.194	1.413	0.912	0.937	0.465	8.962	0.743	0.600
0.194	1.519	0.907	0.933	0.468	4.211	0.725	0.789
0.195	1.625	0.901	0.928	0.471	4.463	0.707	0.778
0.195	1.732	0.896	0.924	0.474	4.720	0.688	0.766

$m(X)$ – моляльность компонента X

$a(\text{H}_2\text{O})^Y$ – активность воды (Y = эксп — литературные данные, Y = расч — результаты расчёта)

Приложение Е.

Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 



Области и цвета

A – раствор (p-p)

B – p-p + лёд

C – p-p + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ D – p-p + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ E – p-p + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Области трёхфазных равновесий не обозначены

-  – граница области B
-  – граница области C
-  – граница области D
-  – граница области E
-  – исключённые данные

○ Christensen-1968

◇ Volk-2018

▽ Davis-1965

* Colani-1926

□ Gaunt-1962

△ Diegele-1983

☆ Якимов-1964

◁ Wang-2023

Источники

Christensen-1968 [97]

Diegele-1983 [98]

Colani-1926 [49]

Gaunt-1962 [96]

Davis-1965 [92]

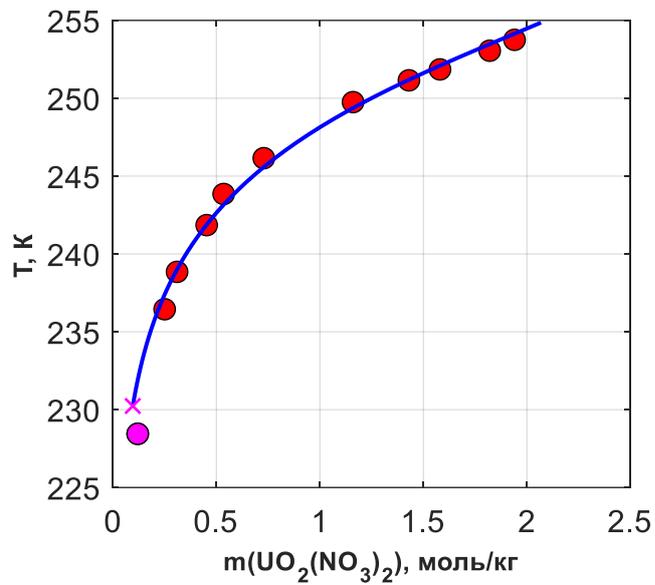
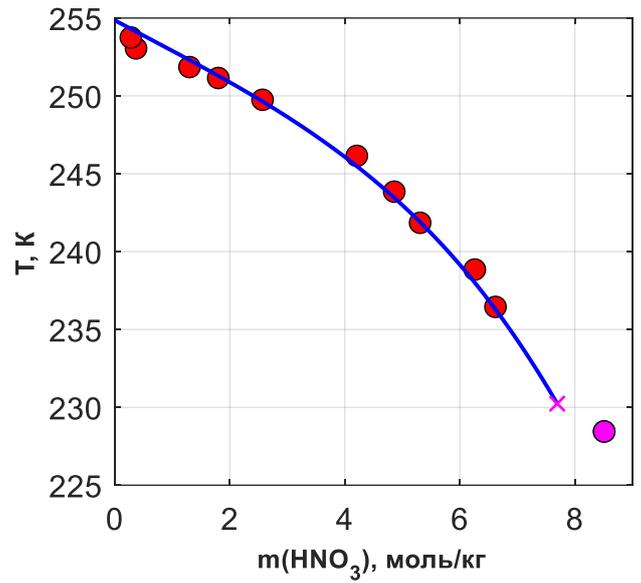
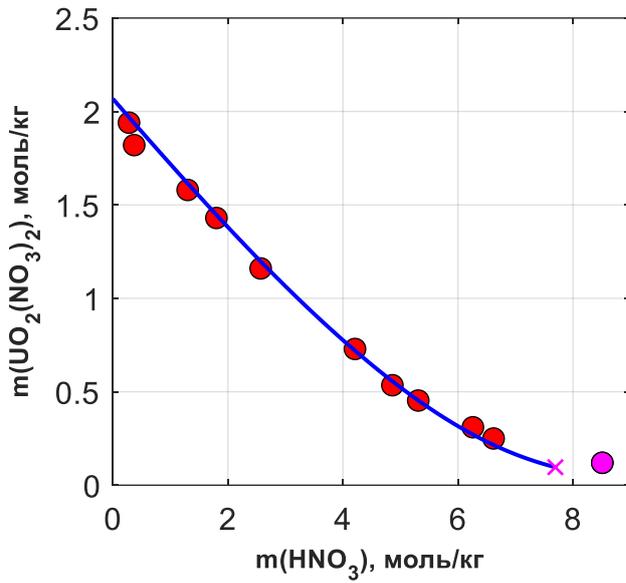
Wang-2023 [162]

Volk-2018 [99]¶

Якимов-1964 [46]

Приложение Ж.

Равновесие «раствор + лёд + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ » в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

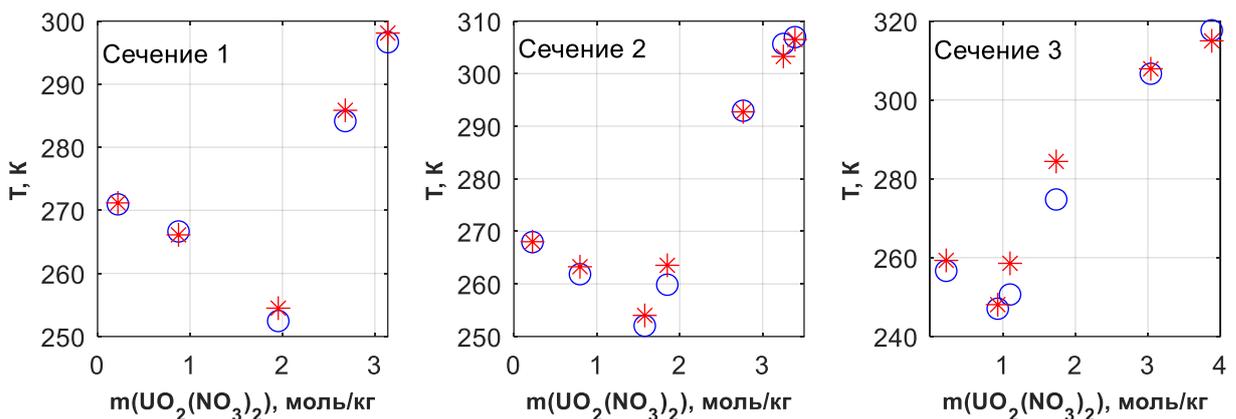


Кривая фазового равновесия «раствор + лёд + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ » в трёх проекциях. Берёт начало в точке эвтектики бинарной подсистемы $\text{H}_2\text{O} - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и оканчивается в неинвариантной точке «раствор + лёд + $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ » (обозначена пурпурным цветом).

Круги — литературные данные [97], линия и крест — результаты расчёта.

Приложение И.
Изоконцентрационные сечения фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

$m(\text{HNO}_3)$, моль/кг	$m(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2)$, моль/кг	$T^{\text{эксп}}$, К	$T^{\text{расч}}$, К	Твёрдая фаза
Сечение 1				
0.277	1.955	252.45	254.49	Лёд
0.334	0.876	266.65	266.11	Лёд
0.297	0.220	270.95	271.18	Лёд
0.341	2.680	284.15	285.86	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
0.369	3.140	296.65	298.10	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Сечение 2				
1.091	1.578	252.05	254.01	Лёд
1.219	1.850	259.85	263.54	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
0.996	0.797	261.85	263.27	Лёд
1.041	0.224	267.95	268.03	Лёд
0.940	2.765	292.95	292.73	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1.017	3.250	305.65	303.27	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1.290	3.390	306.95	306.49	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Сечение 3				
3.363	0.931	247.05	248.08	Лёд
3.590	1.100	250.65	258.55	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2.846	0.220	256.65	259.30	Лёд
3.816	1.736	274.75	284.40	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3.790	3.040	306.65	307.90	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3.208	3.880	317.65	314.99	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Приведены сечения фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с заданной молярной концентрацией азотной кислоты [36]

$m(\text{X})$ – моляльность компонента X

T^{Y} – температура ликвидуса (Y = эксп — литературные данные, Y = расч — результаты расчёта)
«Твёрдая фаза» – природа твёрдой фазы, находящейся в равновесии с раствором. В оригинальной работе [36] природа твёрдой фазы не определена. Приведённые здесь сведения восстановлены на основании рассчитанной фазовой диаграммы — указано ближайшее поле кристаллизации.

Символы на графиках: круги — $T^{\text{расч}}$, звездочки — $T^{\text{эксп}}$.

Приложение К.
Равновесия «жидкость – пар» в системе H₂O – HNO₃ – Th(NO₃)₄

a) $T = 298.15$ К, данные работы [101]

$m(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)$, моль/кг	$m(\text{HNO}_3)$, моль/кг	$a(\text{H}_2\text{O})^{\text{эсп}}$	$p(\text{HNO}_3)^{\text{эсп}}$, Па	$a(\text{H}_2\text{O})^{\text{расч}}$	$p(\text{HNO}_3)^{\text{расч}}$, Па
0.547	6.61	0.661	5.19	0.673	4.58
0.545	6.94	0.649	5.95	0.661	5.23
0.545	6.94	0.652	5.87	0.661	5.23
0.540	2.96	0.812	0.47	0.826	0.61
0.540	2.96	0.816	0.54	0.826	0.61
0.542	0.99	0.913	0.08	0.916	0.08
0.542	0.99	0.914	0.08	0.916	0.08
0.547	6.61	0.663	5.07	0.673	4.58
0.547	6.61	0.667	5.08	0.673	4.58
0.540	2.96	0.815	0.74	0.826	0.61
0.540	2.96	0.824	0.72	0.826	0.61
0.543	0.50	0.923	0.01	0.939	0.03
0.542	1.98	0.864	0.30	0.870	0.27
0.542	1.98	0.865	0.27	0.870	0.27
0.544	3.96	0.771	1.48	0.782	1.21
0.544	3.96	0.775	1.50	0.782	1.21
0.546	4.96	0.731	2.67	0.740	2.13
0.546	4.96	0.731	2.60	0.740	2.13
0.550	8.99	0.570	12.80	0.586	11.01
0.550	8.99	0.573	12.90	0.586	11.01
0.554	12.10	0.482	31.50	0.488	26.73
0.554	12.10	0.476	31.70	0.488	26.73
0.560	16.30	0.378	73.30	0.382	66.03
0.560	16.30	0.383	72.90	0.382	66.03
0.576	21.00	0.287	152.00	0.293	140.78
0.576	21.00	0.286	155.00	0.293	140.78
0.542	0.74	0.935	0.09	0.928	0.05
0.542	0.74	0.926	0.06	0.928	0.05
0.542	1.48	0.891	0.15	0.893	0.15
0.542	1.48	0.896	0.19	0.893	0.15
0.543	0.50	0.935	0.02	0.939	0.03
0.543	0.50	0.939	0.03	0.939	0.03
0.543	2.97	0.816	0.71	0.826	0.62
0.543	2.97	0.819	0.72	0.826	0.62
0.542	1.98	0.875	0.30	0.870	0.27
0.542	1.98	0.872	0.29	0.870	0.27
0.560	16.30	0.374	74.90	0.382	66.03
0.560	16.30	0.382	72.10	0.382	66.03
2.530	5.03	0.533	12.40	0.542	10.46
2.530	5.03	0.526	12.90	0.542	10.46
0.744	6.91	0.632	7.05	0.644	5.99
0.744	6.91	0.635	7.14	0.644	5.99
1.500	6.98	0.569	12.60	0.573	10.30
1.500	6.98	0.559	12.60	0.573	10.30
0.100	6.93	0.704	3.91	0.704	3.68
0.100	6.93	0.704	3.96	0.704	3.68
0.301	6.97	0.674	4.83	0.683	4.40
0.301	6.97	0.676	4.80	0.683	4.40

$m(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)$, моль/кг	$m(\text{HNO}_3)$, моль/кг	$a(\text{H}_2\text{O})^{\text{эксп}}$	$p(\text{HNO}_3)^{\text{эксп}}$, Па	$a(\text{H}_2\text{O})^{\text{расч}}$	$p(\text{HNO}_3)^{\text{расч}}$, Па
0.102	3.05	0.871	0.33	0.871	0.34
0.102	3.05	0.867	0.27	0.871	0.34
0.301	2.98	0.844	0.47	0.852	0.44
0.301	2.98	0.841	0.47	0.852	0.44
0.549	25.00	0.255	214.00	0.237	230.13
2.530	0.50	0.678	0.76	0.698	0.61
2.530	1.00	0.659	1.56	0.679	1.28
2.520	3.02	0.591	5.93	0.608	4.83
0.549	25.00	0.250	211.00	0.237	230.13
2.520	3.02	0.593	6.13	0.608	4.83
0.746	2.99	0.797	0.95	0.803	0.84
0.746	2.99	0.798	0.93	0.803	0.84
1.500	3.01	0.703	3.19	0.719	2.06
1.500	3.01	0.709	3.14	0.719	2.06
0.102	3.05	0.884	0.31	0.871	0.34
0.102	3.05	0.878	0.33	0.871	0.34
2.530	0.50	0.680	0.68	0.698	0.61
2.530	1.00	0.663	1.55	0.679	1.28
2.530	7.04	0.490	20.50	0.483	19.00
2.530	7.04	0.490	20.90	0.483	19.00
2.000	3.00	0.646	3.88	0.664	3.24
2.000	3.00	0.643	3.93	0.664	3.24
1.520	1.26	0.771	0.69	0.793	0.60
1.520	1.26	0.769	0.67	0.793	0.60
1.520	10.10	0.467	28.70	0.477	25.08
1.520	10.10	0.468	28.80	0.477	25.08
2.530	0.50	0.675	0.75	0.698	0.61
2.530	0.50	0.676	0.77	0.698	0.61
0.545	21.40	0.289	152.00	0.288	147.62
0.545	21.40	0.278	154.00	0.288	147.62

$m(X)$ – моляльность компонента X

$a(\text{H}_2\text{O})^Y$ – активность воды (Y = эксп — литературные данные, Y = расч — результаты расчёта)

$p(\text{HNO}_3)^Y$ – парциальное давление азотной кислоты (Y = эксп — литературные данные, Y = расч — результаты расчёта)

б) $T = 323.15 \text{ K}$, данные работы [54]

$m(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)$, моль/кг	$m(\text{HNO}_3)$, моль/кг	$a(\text{H}_2\text{O})^{\text{эксп}}$	$p(\text{HNO}_3)^{\text{эксп}}$, Па	$a(\text{H}_2\text{O})^{\text{расч}}$	$p(\text{HNO}_3)^{\text{расч}}$, Па
0.50	0.100	0.954	0.08	0.962	0.03
0.50	0.100	0.960	0.08	0.962	0.03
0.50	0.247	0.949	0.19	0.955	0.08
0.50	0.247	0.968	0.18	0.955	0.08
0.50	0.247	0.955	0.20	0.955	0.08
0.50	0.491	0.952	0.30	0.945	0.20
0.50	0.491	0.953	0.27	0.945	0.20
0.50	0.744	0.926	0.58	0.933	0.36
0.50	0.744	0.928	0.59	0.933	0.36
0.50	0.985	0.920	0.84	0.922	0.57
0.50	0.985	0.917	0.84	0.922	0.57
0.50	0.989	0.919	0.92	0.922	0.57
0.50	0.989	0.921	0.99	0.922	0.57
0.50	0.989	0.906	0.66	0.922	0.57
0.50	0.989	0.902	1.03	0.922	0.57

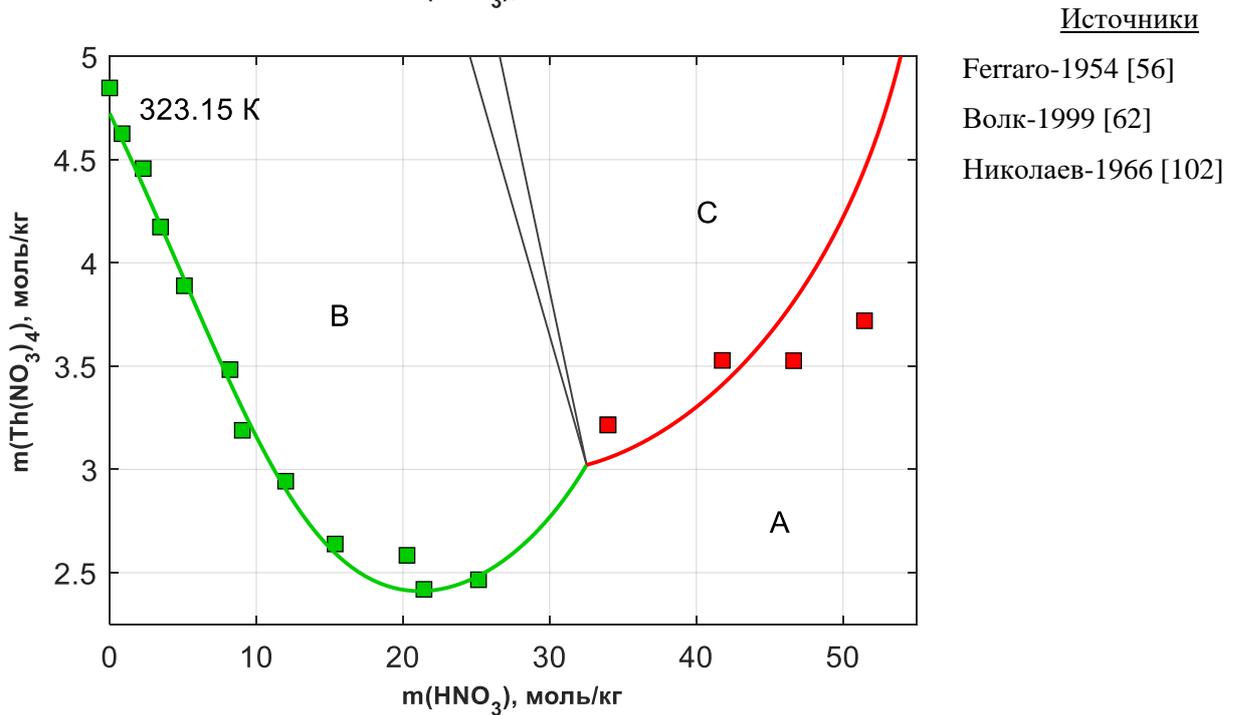
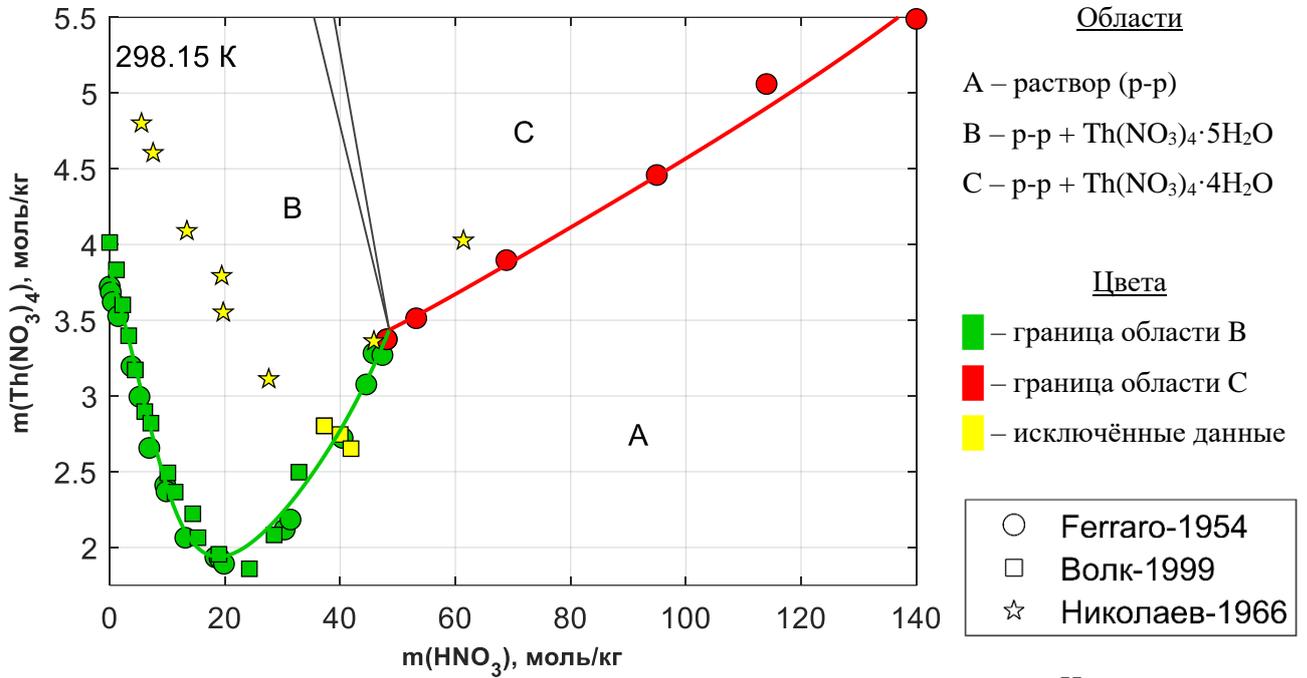
$m(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)$, моль/кг	$m(\text{HNO}_3)$, моль/кг	$a(\text{H}_2\text{O})^{\text{эксп}}$	$p(\text{HNO}_3)^{\text{эксп}}$, Па	$a(\text{H}_2\text{O})^{\text{расч}}$	$p(\text{HNO}_3)^{\text{расч}}$, Па
0.50	1.490	0.907	1.59	0.900	1.18
0.50	1.490	0.910	1.60	0.900	1.18
0.50	1.980	0.880	2.75	0.878	2.06
0.50	1.980	0.878	2.77	0.878	2.06
0.50	1.980	0.875	2.57	0.878	2.06
0.50	1.980	0.874	2.81	0.878	2.06
0.50	1.990	0.864	2.05	0.877	2.08
0.50	1.990	0.869	2.79	0.877	2.08
0.50	2.990	0.847	6.03	0.833	5.01
0.50	2.990	0.828	6.02	0.833	5.01
0.50	2.990	0.831	6.16	0.833	5.01
0.50	5.970	0.729	27.90	0.711	27.12
0.50	5.970	0.719	24.80	0.711	27.12
0.50	5.970	0.703	25.70	0.711	27.12
0.50	5.970	0.700	26.80	0.711	27.12
0.51	10.600	0.555	133.00	0.555	123.98
0.51	10.600	0.557	135.00	0.555	123.98
0.75	7.940	0.616	73.90	0.617	67.00
0.75	7.940	0.618	73.90	0.617	67.00
1.00	5.480	0.691	39.20	0.680	32.91
1.00	5.480	0.694	39.70	0.680	32.91
1.51	0.498	0.832	2.16	0.843	1.29
1.51	0.498	0.832	2.26	0.843	1.29
1.51	2.000	0.768	10.60	0.771	8.13
1.51	2.000	0.772	10.60	0.771	8.13
1.51	6.030	0.623	66.60	0.613	58.95
1.51	6.030	0.630	67.40	0.613	58.95
2.54	0.501	0.722	5.72	0.724	4.21
2.54	0.501	0.719	5.65	0.724	4.21
2.52	2.990	0.627	38.60	0.625	36.79
2.52	2.990	0.622	38.00	0.625	36.79
2.53	6.000	0.542	102.00	0.526	109.77
2.53	6.000	0.542	100.00	0.526	109.77

$m(X)$ – моляльность компонента X

$a(\text{H}_2\text{O})^Y$ – активность воды (Y = эксп — литературные данные, Y = расч — результаты расчёта)

$p(\text{HNO}_3)^Y$ – парциальное давление азотной кислоты (Y = эксп — литературные данные, Y = расч — результаты расчёта)

Приложение Л.

Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 

Приложение М.
Активность воды в системе $H_2O - H_2SO_4 - UO_2SO_4$

а) $T = 298.15$ К, данные работы [77]

$m(UO_2SO_4)$	$m(H_2SO_4)$	$a(H_2O)^{эксп}$	$a(H_2O)^{расч}$	$m(UO_2SO_4)$	$m(H_2SO_4)$	$a(H_2O)^{эксп}$	$a(H_2O)^{расч}$
2.584	0.198	0.9221	0.9220	0.390	1.195	0.9423	0.9403
2.313	0.377	0.9221	0.9215	1.600	0.261	0.9545	0.9517
1.946	0.610	0.9221	0.9206	1.331	0.417	0.9545	0.9507
1.690	0.773	0.9221	0.9196	1.147	0.525	0.9545	0.9501
1.353	0.984	0.9221	0.9184	0.910	0.662	0.9545	0.9498
1.081	1.154	0.9221	0.9177	0.722	0.770	0.9545	0.9501
0.792	1.333	0.9221	0.9180	0.525	0.884	0.9545	0.9509
0.494	1.516	0.9221	0.9195	0.325	0.997	0.9545	0.9522
2.108	0.162	0.9423	0.9413	1.404	0.229	0.9618	0.9591
1.878	0.306	0.9423	0.9405	1.164	0.365	0.9618	0.9583
1.570	0.492	0.9423	0.9395	1.001	0.458	0.9618	0.9578
1.358	0.621	0.9423	0.9387	0.792	0.576	0.9618	0.9577
1.081	0.787	0.9423	0.9380	0.627	0.669	0.9618	0.9580
0.861	0.918	0.9423	0.9380	0.455	0.766	0.9618	0.9588
0.628	1.056	0.9423	0.9388	0.281	0.861	0.9618	0.9599

$m(X)$ – моляльность компонента X, моль/кг

$a(H_2O)^Y$ – активность воды (Y = эксп — литературные данные, Y = расч — результаты расчёта)

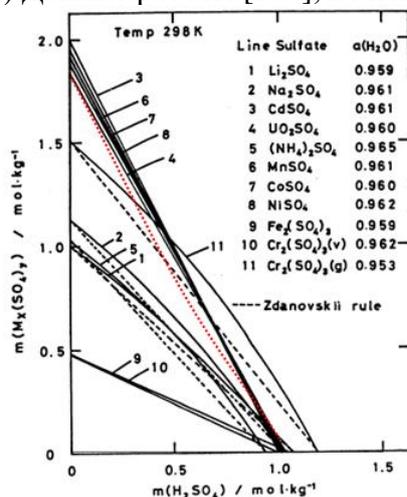
б) Данные, представленные в текущей работе (Табл. 5, [133])

$m(UO_2SO_4)$, моль/кг	$m(H_2SO_4)$, моль/кг	$a(H_2O)^{эксп}$ 298.15 К	$a(H_2O)^{эксп}$ 310.65 К	$a(H_2O)^{эксп}$ 323.15 К	$a(H_2O)^{расч}$ 298.15 К	$a(H_2O)^{расч}$ 310.65 К	$a(H_2O)^{расч}$ 323.15 К
1.732	2.86	0.770	0.779	0.788	0.782	0.791	0.801
0.893	7.7	0.425	0.440	0.456	0.465	0.480	0.494
0.395	13.9	0.158	0.171	0.183	0.194	0.207	0.220
1.283	2.12	0.851	0.858	0.863	0.851	0.855	0.859
0.833	1.38	0.917	0.921	0.924	0.914	0.915	0.916
0.642	5.51	0.602	0.615	0.630	0.629	0.640	0.652
0.416	3.57	0.775	0.782	0.788	0.789	0.794	0.799
0.299	10.5	0.288	0.303	0.317	0.325	0.341	0.356
0.209	7.3	0.483	0.498	0.511	0.517	0.531	0.545

$m(X)$ – моляльность компонента X

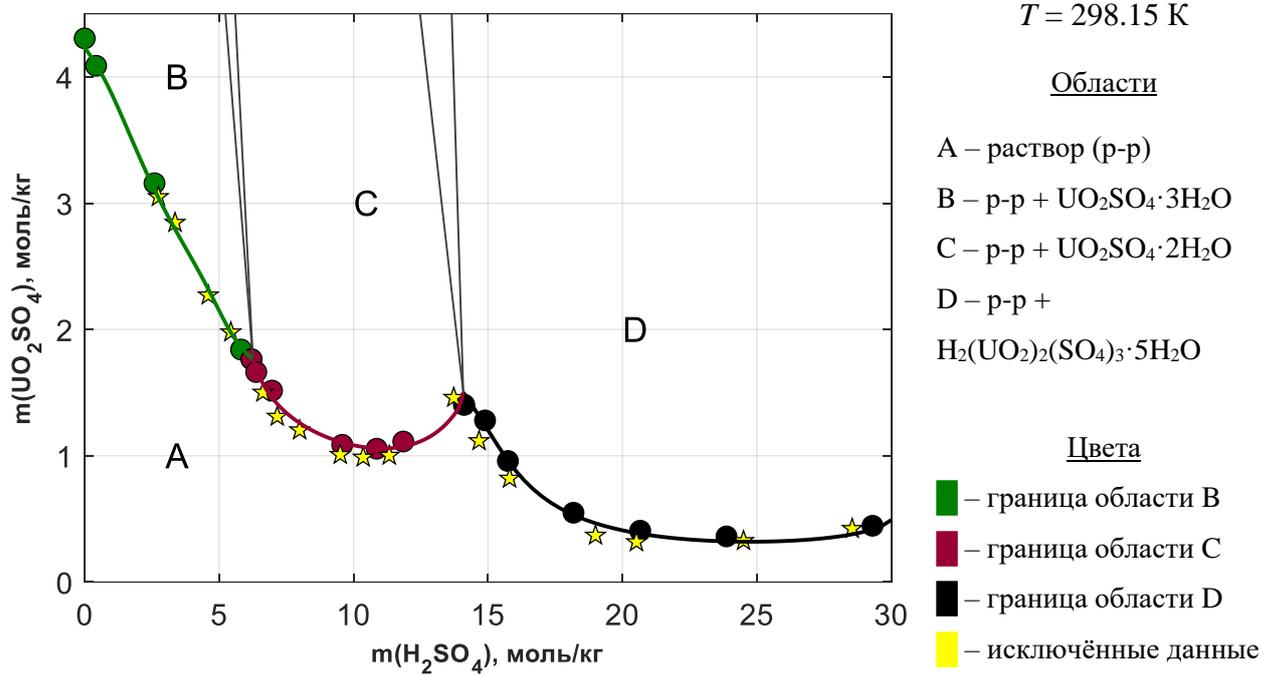
$a(H_2O)^Y$ – активность воды (Y = эксп — литературные данные, Y = расч — результаты расчёта)

с) Данные работы [106], не использованы в ходе построения модели



Наложение результатов расчёта (красная пунктирная линия) на Рис. 1 работы [106], содержащий изображение изоактиваты ($a(H_2O) = 0.96$) системы $H_2O - H_2SO_4 - UO_2SO_4$, для температуры 298 К (линия 4).

Приложение Н.

Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{UO}_2\text{SO}_4$ 

○	Colani-1928
☆	Cordfunke-1972

Источники

Colani-1928 [56]

Cordfunke-1972 [105]

Приложение П.

Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Th}(\text{SO}_4)_2$ 