

Термодинамический анализ химического взаимодействия в тройной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{PO}_3^-$

© Гаркушин*⁺ Иван Кириллович, Лаврентьева Ольга Владимировна,
Шумская Полина Петровна, Замалдинова Алена Игоревна

Кафедра «Общая и неорганическая химия». Самарский государственный технический
университет. ул. Молодогвардейская, 244. г. Самара, 443100. Россия.

Тел.: +7 (846) 278-44-77. E-mail: gik49@yandex.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: термодинамический анализ, фториды, метафосфаты, тройная взаимная система, дерево фаз, реакции обмена.

Аннотация

В работе проведено разбиение трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{PO}_3^-$ на вторичные фазовые треугольники и построено разветвленное дерево фаз. Дерево фаз включает шесть стабильных фазовых треугольников, которые соединяются между собой пятью стабильными секущими. Отмечено, что в системе реализуется диагональный тип разбиения. В анализируемой системе отмечено образование двух тройных эвтектик, двух тройных перитектик и тройного минимума. Пять стабильных секущих пересекают пять нестабильных секущих в пятнадцати точках эквивалентности. Для смесей в точках эквивалентности описаны реакции обмена и рассчитаны для них энтальпии и энергии Гиббса при стандартных условиях. На основании дерева фаз в произвольно выбранных смесях проведено описание химического взаимодействия и выполнен прогноз кристаллизующихся фаз. Для возможных химических взаимодействий также рассчитаны термодинамические параметры. Показано, что протекание реакций возможно не во всех смесях. Система $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{PO}_3^-$ представляет теоретический и прикладной интерес. Результаты химического взаимодействия могут быть использованы для выбора смесей, используемых в качестве флюсов, электролитов, высокотемпературных теплоносителей и стеклообразующих шихт.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Гаркушин И.К., Лаврентьева О.В., Шумская П.П., Замалдинова А.И. Термодинамический анализ химического взаимодействия в тройной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{PO}_3^-$. *Бутлеровские сообщения*. 2026. Т.87. №8. С.71-78. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-87-8-71

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Гаркушин И.К., Лаврентьева О.В., Шумская П.П., Замалдинова А.И. Термодинамический анализ химического взаимодействия в тройной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{PO}_3^-$. *Бутлеровские сообщения В*. 2026. Т.14. №3. Id.3. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-87-7-71/ROI-jbc-B/26-14-3-3 (Russian)

The output for citing the English online version of the article:

Ivan K. Garkushin, Olga V. Lavrenteva, Polina P. Shumskaya, Alena I. Zamaldinova. Thermodynamic analysis of chemical interactions in the ternary reciprocal system $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{PO}_3^-$. *Butlerov Communications В*. 2026. Vol.14. No.3. Id.3. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-87-8-71/ROI-jbc-B/26-14-3-3

Литература

- [1] Ishii Y., Sato K., Salanne M., Madden P.A., Ohtori N. Thermal conductivity of molten alkali metal fluorides (LiF, NaF, KF) and their mixtures. *J. Phys. Chem. B*. 2014. Vol.118. No.12. P.3385–3391. DOI: 10.1021/jp411781n
- [2] Tasidou K.A., Magnusson J., Munro T., Assael M.J. Reference correlations for the viscosity of molten LiF–NaF–KF, LiF–BeF₂ and Li₂CO₃–Na₂CO₃–K₂CO₃. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2019. Vol.48. No.4. P.043102. DOI: 10.1063/1.5131349
- [3] Möncke D., Eckert H. Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluorophosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids: X*. 2019. Vol.3. P.100026. DOI: 10.1016/j.nocx.2019.100026

- [4] Milani V., Timelli G. Solid salt fluxes for molten aluminum processing – a review. *Metals*. **2023**. Vol.13. No.5. P.832. DOI: 10.3390/met13050832
- [5] Elisa M., Sava B.A., Diaconu A., Boroica L., Ursu D., Stamatina I., Nastase F., Nastase C. Thermal Properties of Ecological Phosphate and Silicate Glasses. *Glass. Phys. Chem.* **2009**. Vol.35. No.6. P.596-601.
- [6] Jerroudi M., Bih L., Yousfi S., Bejjit L., Haddad M., Manoun B., Lazor P. Thermal, optical and electrical properties of MnO₂-doped mixed sodium potassium phosphate glasses. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2020**. Vol.140. P.2675–2687. DOI: 10.1007/s10973-020-10133-y
- [7] Tsuchida J., Schneider J., Orlandi de Oliveira A., Rinke M. T., Eckert H. Sodium distribution in mixed alkali K–Na metaphosphate glasses. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**. Vol.12. No.12. P. 2879-2887. DOI: 10.1039/b920716c
- [8] Pham M.D., Sane A. R., Semlal N., Sharrock P., Nzihou A. Alkali polyphosphates as new potential materials for thermal energy storage. *Solar Energy*. **2017**. Vol.157. P.277-283. DOI:10.1016/j.solener.2017.08.030
- [9] Morey G.W. The binary systems NaPO₃–KPO₃ and K₄P₂O₇–KPO₃. *J. Amer. Chem. Soc.* **1954**. Vol.76. No.18. P.4724-4726. DOI: 10.1021/ja01647a069
- [10] Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости неорганических солевых систем: справочник. Тройные взаимные системы. *Москва: Химия*. **1977**. 392с. [V.I. Posypaiko, E.A. Alekseeva. Fusion diagrams of salt systems: A Handbook. Ternary Reciprocal Systems. *Moscow: Chemistry*. **1977**. 392p. (Russian)]
- [11] Шурдумов А.Б. Термический анализ тройной взаимной системы Na⁺,K⁺//Cl⁻,PO₃⁻. *Изв. высш. учеб. завед. Сер. Химия и хим. технол.* **2007**. Т.50. №7. С.106-107. [A.B. Shurdumov. Thermal analysis of Na⁺,K⁺//Cl⁻,PO₃⁻ ternary reciprocal system. *News of Higher Educational Institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology*. **2007**. Vol.50. No.7. P.106-107. (Russian)]
- [12] Munhoz J.F., Santagneli S.H., de Oliveira Jr.M., Martins R., Eckert H., Nalin M. Glasses in the NaPO₃–WO₃–NaF ternary system: preparation, physical properties and structural studies. *J. Non-Cryst. Solids*. **2019**. Vol.505. P.379-389. DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2018.11.041
- [13] Гаркушин И.К., Истомова М.А., Демина М.А., Колядо А.В. Курс физико-химического анализа. *Самара: Самар. гос. техн. ун-т*. **2013**. 352с. [I.K. Garkushin, M.A. Istoma, M.A. Demina, A.V. Kolyado. Course of physical and chemical analysis. *Samara: Samara State Technical University*. **2013**. 352p. (Russian)]
- [14] Егунов В.П. Введение в термический анализ. *Самара: СамВен*. **1996**. 270с. [V.P. Egunov. Introduction to thermal analysis. *Samara: SamVen*. **1996**. 270p. (Russian)]
- [15] Вейник А.И. Термодинамика реальных процессов. *Минск: Наука і техника*. **1991**. 576с. [A.I. Veynik. Thermodynamics of real processes. *Minsk: Science and Technology*. **1991**. 576p.]
- [16] Термические константы веществ. Вып. IX. Под. ред. акад. В.П. Глушко. *Москва: ВИНТИ*. **1981**. 574с. [V.P. Glushko, ed. Thermal constants of substances. Issue IX. *Moscow: VINITI Publ.* **1981**. 574p. (Russian)]
- [17] Термические константы веществ. Вып. X. Под. ред. акад. В.П. Глушко. *Москва: ВИНТИ*. **1981**. 441с. [V.P. Glushko, ed. Thermal constants of substances. Issue X. *Moscow: VINITI Publ.* **1981**. 441p. (Russian)]
- [18] Гаркушин И.К., Лаврентьева О.В., Колядо А.В., Данилушкина Е.Г. Термодинамическое моделирование химического взаимодействия в тройной взаимной системе Li⁺,Na⁺//BO₃⁻,P₂O₇⁻. *Бутлеровские сообщения*. **2025**. Т.84. №12. С.11-20. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-11. [I.K. Garkushin, O.V. Lavrenteva, A.V. Kolyado, E.G. Danilushkina. Thermodynamic modeling of chemical interaction in a ternary reciprocal system Li⁺,Na⁺//BO₃⁻,P₂O₇⁻. *Butlerov Communications A*. **2025**. Vol.11. No.4. Id.11. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-11/ROI-jbc-RA/25-11-4-11]
- [19] Гаркушин И.К., Лаврентьева О.В., Замалдинова А.И. Древо фаз и моделирование химического взаимодействия в трехкомпонентной системе NaF–KF–BeF₂. *Бутлеровские сообщения В*. **2025**. Т.82. №4. С.36-42. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-82-4-2.
- [20] Сечной А.И., Гаркушин И.К., Трунин А.С. Описание химического взаимодействия в многокомпонентных взаимных системах на основе их дифференциации. *Журн. неорг. хим.* **1988**. Т.33. №4. С.1014-1018.
- [21] Ivan K. Garkushin, Olga V. Lavrenteva, Polina P. Shumskaya, Alena I. Zamaldinova. Thermodynamic analysis of chemical interactions in the ternary reciprocal system Na⁺,K⁺//F⁻,PO₃⁻. *Butlerov Communications B*. **2026**. Vol.14. No.3. Id.3. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-87-8-71/ROI-jbc-B/26-14-3-3

The English version of the article has been published in the international edition of the journal

Butlerov Communications B
Advances in Chemistry & Thermophysics

The Reference Object Identifier – ROI-jbc-B/26-14-3-3

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-87-7-71/ROI-jbc-B/26-14-3-3

**Thermodynamic analysis of chemical interactions
in the ternary reciprocal system $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{PO}_3^-$**

Ivan K. Garkushin^{*+}, Olga V. Lavrenteva, Polina P. Shumskaya, Alena I. Zamaldinova

Department of Base and Inorganic Chemistry. Samara State Technical University. Molodogvardeyskaya St., 244. Samara, 443100. Russia. Phone: +7 (846) 278-44-77. E-mail: gik49@yandex.ru

^{*}Supervising author; ⁺Corresponding author

Keywords: thermodynamic analysis, fluorides, metaphosphates, ternary reciprocal system, phase tree, exchange reactions.

Abstract

In this work, the three-component reciprocal system $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{PO}_3^-$ is divided into secondary phase triangles. A branched phase tree has been constructed. The phase tree includes six stable phase triangles, which are connected to each other by five stable secants. It is noted that the system implements an adiabatic partitioning type. The formation of two ternary eutectics, two ternary peritectics, and a ternary minimum is observed in the analyzed system. Five stable secants intersect five unstable secants at fifteen equivalence points. For mixtures at equivalence points, exchange reactions are described. For possible exchange reactions, enthalpies and Gibbs energies were calculated under standard conditions. Based on the phase tree in randomly selected mixtures, a description of chemical interactions was carried out and a prediction of crystallizing phases was made. Thermodynamic parameters were also calculated for possible chemical interactions. It was shown that reactions are not possible in all mixtures. The $\text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{PO}_3^-$ system is of theoretical and applied interest. The results of chemical interactions can be used to select mixtures used as fluxes, electrolytes, high-temperature heat transfer fluids and glass-forming batches.