

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ И $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

© 2024 г. А. А. Новиков<sup>а, б</sup>, Ло Юнсюй<sup>б</sup>, Л. А. Тифлова<sup>б</sup>, С. В. Курдакова<sup>б, \*</sup>, Н. А. Коваленко<sup>б</sup>,  
И. А. Успенская<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэнь, Шэньчжэнь, провинция Гуандун, КНР

<sup>б</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

\*e-mail: kurdakova@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 02.11.2023 г.

После доработки 02.11.2023 г.

Принята к публикации 20.11.2023 г.

Кристаллогидраты  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  синтезированы из водных растворов при комнатной температуре. Полученные образцы идентифицированы методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и термогравиметрии (ТГ). Методом калориметрии растворения определены энтальпии растворения в воде при 298.15 К и рассчитаны стандартные энтальпии образования кристаллогидратов дигидрофосфата натрия и гидрофосфата калия. Сравнение оценочных и экспериментально полученных значений энтальпии образования  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  показало, что они находятся в пределах ошибки определения.

*Ключевые слова:* энтальпия растворения, стандартная энтальпия образования, кристаллогидрат, дигидрофосфат натрия, гидрофосфат калия

**DOI:** 10.31857/S0044453724090085, **EDN:** ONWDGA

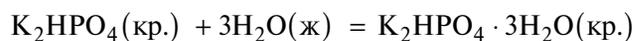
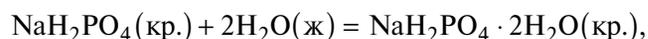
Дигидрофосфат натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и гидрофосфат калия  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  находят применение в медицине, химической и пищевой промышленности, водоочистке, используются как компоненты буферов [1]. Дигидрофосфат натрия является сырьем для производства пиррофосфатов и других фосфатных солей, используется для травления чипов и очистки интегральных плат и жидкокристаллических дисплеев [2]. Кристаллы дигидрофосфата калия используются в лазерной технике [3].

Кристаллогидраты  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  в перспективе могут быть использованы в качестве теплоаккумулирующих материалов (ТАМ), аккумуляции энергии в которых происходит за счет фазовых превращений (плавления и кристаллизации) [4], поскольку свойства этих солей удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к ТАМ [5, 6].

В литературе представлена информация о существовании двух гидратов дигидрофосфата натрия:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [7]. В работе [8] приведены условия кристаллизации фаз  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в температурном диапазоне 0–373 К, разработаны методы выращивания монокристаллов из исходных соединений — гидроксида натрия и фосфорной кислоты, с использованием затравок и кристаллизации при понижении температуры.

В работе [9] представлены различные способы получения кристаллогидратов гидрофосфата калия —  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , упоминается о существовании моногидрата  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Гидрофосфат калия кристаллизуется из растворов в виде гексагидрата при температурах ниже 287 К, в виде тригидрата — в интервале температур 287–322 К [9,10].

В литературе не найдены сведения об энтальпиях образования  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Эти данные представляют интерес для термодинамического моделирования процессов, в которых участвуют гидро- и дигидрофосфаты калия и натрия. В справочнике “Термические константы веществ” имеются данные по энтальпиям растворения безводных  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  в воде [11] в широком диапазоне концентраций при 298.15 К. Энтальпии реакций



могут быть найдены как разность энтальпий растворения в воде безводной соли и ее кристаллогидрата. Для этого необходимо только, чтобы конечные концентрации водных растворов при

растворении кристаллогидрата и безводной соли были одинаковы.

Цель настоящей работы – методом калориметрии растворения определить тепловые эффекты растворения кристаллогидратов  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  при 298.15 К в воде и рассчитать их стандартные энтальпии образования.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными реагентами для синтеза кристаллогидратов являлись дигидрофосфат калия (99.5 мас. %), гидрофосфат калия (99.0 мас. %), дигидрофосфат натрия (99.0 мас. %) и гидрофосфат натрия (99.0 мас. %) фирмы “Баум-Люкс”.

Дистиллированную воду получали на лабораторной дистилляционной установке марки ДЭ-4-02-“ЭМО”.

#### *Синтез и идентификация кристаллогидратов*

Исследуемые кристаллогидраты получали кристаллизацией из тройных систем из-за сложности получения монокристаллов из водных растворов фосфатов натрия и калия. Состав смеси для синтеза гидратов подбирали с помощью фазовой диаграммы системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$ , представленной в работе [12]. Для синтеза  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  готовили раствор из 3.407 г  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 33.147 г  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и 17.345 г  $\text{H}_2\text{O}$ ; для получения  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  смешивали 57.095 г  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 3.573 г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и 11.481 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Для синтеза кристаллогидратов смеси выдерживали при постоянном перемешивании в течение недели, а затем без перемешивания в течение 2 месяцев в воздушном термостате при 298.15 К. Полученные образцы кристаллогидратов высушивали с помощью фильтровальной бумаги, удаляя маточный раствор, а затем идентифицировали методами термогравиметрии (ТГ) и рентгеноструктурного анализа (РСА).

РСА монокристаллов выполняли на дифрактометре Bruker D8 Quest с детектором Photon III при 100(2) К,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучении ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ),  $\phi$ - и  $\omega$ -сканировании. Полученные параметры элементарной ячейки и пространственные группы при 260 К совпали с литературными данными для  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :  $a = 6.6066(8)$ ,  $b = 7.2145(7)$ ,  $c = 11.325(1)$ ,  $P_{21}2_12_1$  [13] и для  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :  $a = 13.777(1)$ ,  $b = 13.758(1)$ ,  $c = 7.75669(6)$ ,  $P_{63}$  [10].

Кривые ТГА снимали на приборе NETZSCH TG 209 F1 Libra в интервале температур 298.15–573.15 К для определения содержания влаги в образцах; скорость нагрева составляла 10 К  $\text{мин}^{-1}$ . Измерение проводили в потоке воздуха при расходе газа 40 мл  $\text{мин}^{-1}$ . Масса образца составляла 20–30 мг. Термогравиметрическую кривую

обрабатывали с помощью программы NETZSCH Proteus Analysis. Результаты эксперимента представлены на рис. 1.

На термогравиметрической кривой  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1а) наблюдается две ступени в диапазоне температур 25–300°C, что согласуется с данными работы [14]. По сравнению с работой [14], в которой образец снимали при меньшей скорости (5 К/мин), первая ступень растянута. Потеря массы в диапазоне 25–300°C, соответствующая удалению кристаллизационной воды из образца ( $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ), отличается от теоретически рассчитанной не более 0.09 мас. %. Участки термогравиметрической кривой при более высоких температурах, при которых происходит полиморфный переход (310–320°C) и образование пирофосфата калия (400–450°C) [15], в данной работе не рассматривались.

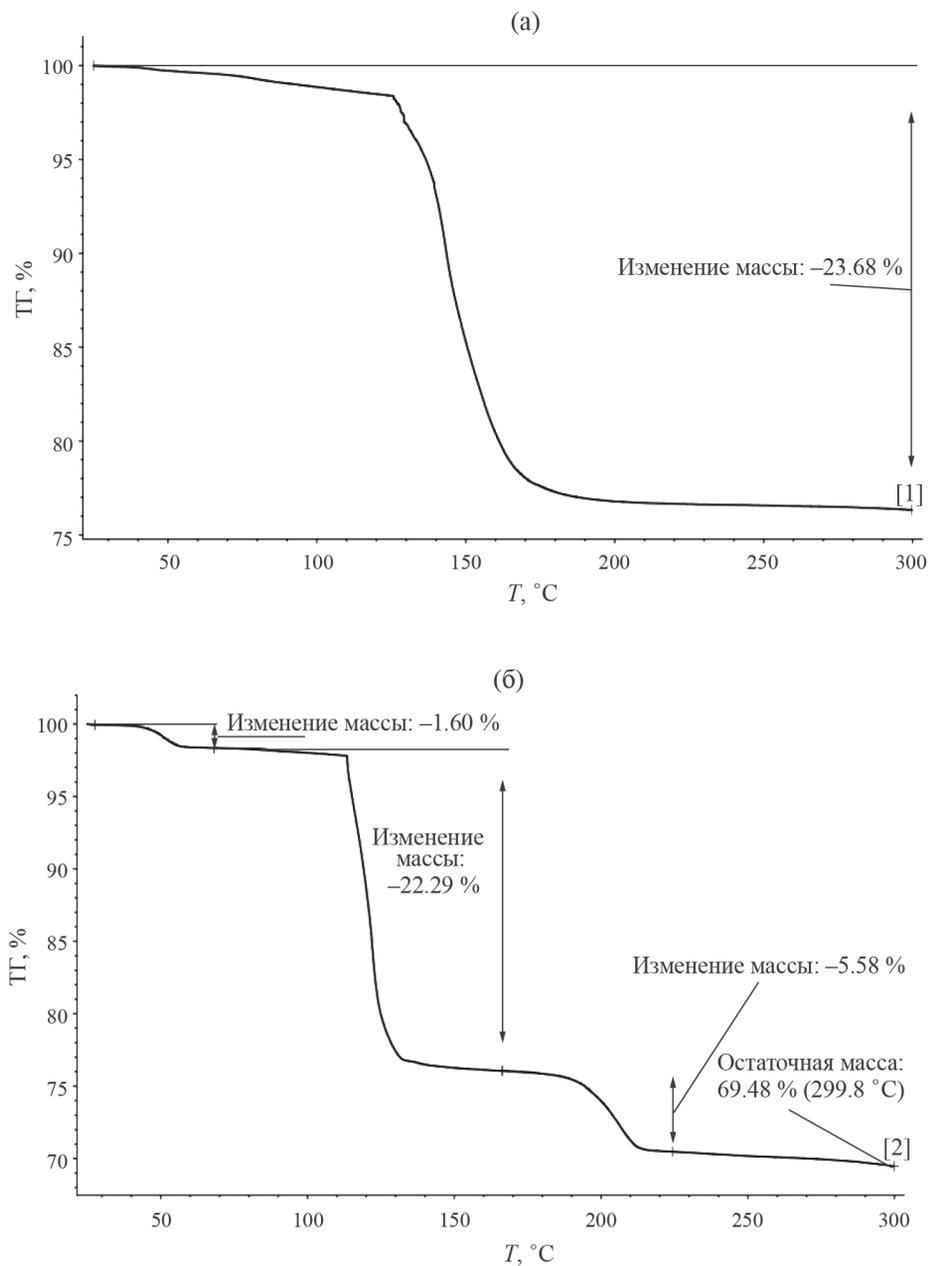
В литературе найдены данные термогравиметрического анализа для кристаллогидрата  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , полученные при разных скоростях нагрева образца: при 2°C [16] и 5°C [17]. При скорости нагрева 2°C [16] удаление 1.1 молекулы воды происходит в диапазоне температур от 42 до 52°C, наблюдается потеря массы 12.9 мас. %. Вторая ступень на термогравиметрической кривой, соответствующая потере 10.2 мас. % образца и удалению 0.9 молекул воды, наблюдалась в интервале температур от 60 до 72°C. Процесс дегидратации  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  завершается до 74–90°C. После 200°C происходит образование  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Рассчитанная потеря веса (5.6%) соответствует наблюдаемой потере веса (5.6%) для 0.5 молекулы воды [16].

При скорости нагрева 5°C в диапазоне 40–100°C происходит удаление воды с образованием  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , при 110°C образуется безводная соль  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , которая после 210°C переходит в  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [17]. Термогравиметрическая кривая  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , полученная в данной работе при скорости нагрева 10°C, согласуется с данными, полученными при скорости нагрева образца 5°C [17].

#### *Калориметрия растворения*

Энтальпию растворения исследуемых образцов (кристаллогидратов) в воде измеряли в калориметре 6755 компании Parr Instrument Company.

Процесс растворения проводили в калориметре, который представляет собой стеклянный сосуд Дьюара объемом 120  $\text{см}^3$ . Сосуд накрывали пластиковой крышкой, через отверстия в крышке вставляли стеклянный стержень для иницирования реакции и термометр. На металлической втулке, проходящей через центр крышки, подвешивали стеклянную ячейку с тефлоновым дном. Реакцию иницировали при надавливании на стержень



**Рис. 1.** Термогравиметрические кривые кристаллогидратов: а –  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , б –  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Скорость нагрева  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

извне, при этом дно ячейки опускалось. Термометр представлял собой термистор, который позволяет определять изменение температуры системы с точностью до  $2 \times 10^{-4} \text{ K}$ . Перемешивание калориметрической жидкости проводили за счет вращения стеклянной ячейки, соединенной ременной передачей с мотором мешалки.

Для проведения опыта калориметрический сосуд заполняли  $100.000 \pm 0.003 \text{ г}$  дистиллированной воды, которую взвешивали на весах “AND VM-252G” с точностью  $\pm 1 \times 10^{-3} \text{ г}$ . Образцы

кристаллогидратов солей помещали на предварительно взвешенную тефлоновую подложку и взвешивали на этих же весах с точностью  $\pm 2 \times 10^{-5} \text{ г}$ .

Калориметрический сосуд с водой закрывали крышкой с присоединенной к ней ячейкой и термометром, затем включали мешалку. После достижения термического равновесия в калориметрической системе при необходимой температуре начинали опыт. В начале главного периода опыта дно ячейки открывалось при надавливании на стержень и реагенты смешивались.

Количество теплоты, измеренной в опыте, вычисляли по формуле:

$$Q = W\Delta T, \quad (1)$$

где  $W$  – тепловое значение калориметра, которое было определено для конечного состояния системы в серии из пяти опытов по растворению стандартного вещества 0.5 г триса (тригидроксиаминометана) в 100 г 0.1 н. соляной кислоты (условия калибровки определялись сертификатом к прибору).

Для проверки работы калориметра была измерена энтальпия растворения хлорида калия в воде. Полученная нами энтальпия растворения хлорида калия в воде для концентрации 1:500  $\text{H}_2\text{O}$  ( $17.56 \pm 0.06$  кДж моль<sup>-1</sup>) совпадает в пределах погрешности со справочными данными ( $17.52 \pm 0.02$  кДж моль<sup>-1</sup>) [11].

Значения энтальпии изучаемых реакций рассчитывали по формуле:

$$\Delta H_p = \frac{Q'}{g} \cdot M \quad (2)$$

где  $g$  – масса исследуемого вещества, г;  $M$  – молекулярный вес исследуемого вещества, г/моль;  $Q'$  – теплота, измеренная в опыте, Дж.

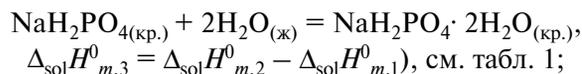
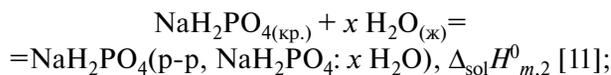
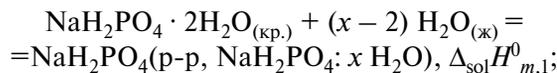
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерения энтальпий растворения двухводного дигидрофосфата натрия ( $\Delta_{\text{sol}}H_{m,1}^0$  (эксперимент)) и трехводного гидрофосфата калия ( $\Delta_{\text{sol}}H_{m,4}^0$  (эксперимент)) в воде представлены в табл. 1 и табл. 2 соответственно. В этих же таблицах приведены энтальпии растворения в воде безводного дигидрофосфата натрия ( $\Delta_{\text{sol}}H_{m,2}^0$ ) и гидрофосфата калия ( $\Delta_{\text{sol}}H_{m,5}^0$ ), взятые из справочника “Термические константы веществ” [11]. Заметим, что концентрации конечных водных растворов, образующиеся в результате растворения безводной соли и ее кристаллогидрата совпадают, они для каждого опыта также приведены в табл. 1 и табл. 2.

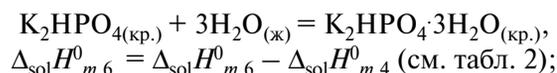
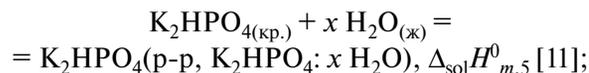
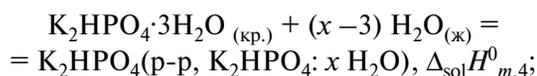
Энтальпии образования исследуемых кристаллогидратов в данной работе были рассчитаны тремя способами; результаты расчетов приведены в табл. 3. Далее кратко описаны использованные методики расчетов.

**Метод № 1.** Стандартные энтальпии образования исследуемых кристаллогидратов рассчитаны с использованием полученных нами значений их энтальпий растворения в воде, энтальпий растворения в воде и энтальпий образования безводных соединений, взятых из [11], а также энтальпии образования жидкой воды [11, 20].

Расчет проводили по следующим уравнениям:



$$\begin{aligned} & \Delta_f H_m^0(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{кр.}) = \Delta_{\text{sol}}H_{m,3}^0 + \\ & + \Delta_f H_m^0(\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{кр.})) + 2\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = \\ & = (-19.3 \pm 1.2) + (-1536.8 \pm 1.3) + 2(-285.83 \pm 0.04) = \\ & = (-2127.8 \pm 1.8) \text{ кДж моль}^{-1}; \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} & \Delta_f H_m^0(\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{кр.}) = \Delta_{\text{sol}}H_{m,6}^0 + \\ & + \Delta_f H_m^0(\text{K}_2\text{HPO}_4(\text{кр.})) + 3\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = \\ & = (-38.9 \pm 1.6) + (-1775.8 \pm 2.3) + \\ & + 3(-285.83 \pm 0.04) = (-2672.2 \pm 2.8) \text{ кДж моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Погрешности энтальпий гидратации  $\Delta_{\text{sol}}H_{m,3}^0$  и  $\Delta_{\text{sol}}H_{m,6}^0$  в табл. 1 и табл. 2 выражены в виде 95% доверительного интервала, погрешности энтальпий образования рассчитаны по методу накопления ошибок.

**Метод № 2.** Стандартные энтальпии образования исследуемых кристаллогидратов рассчитаны с использованием значений их энтальпий растворения в воде, полученных в настоящей работе, а также рекомендованных CODATA [20] и [21] значений энтальпий образования и энтропий соответствующих ионов в бесконечно разбавленном водном растворе и энтальпии образования жидкой воды (табл. 4).

Энтальпии разбавления ( $\Delta H_{\text{dil}}$ ) водных растворов исследуемых солей рассчитаны с использованием уравнения второго приближения теории Дебая–Хюккеля; аналогичный подход использован в работах [18, 19]. Энтальпии разбавления раствора от заданной молярности до бесконечно разбавленного раствора  $\Delta_{\text{sol}}H_m^0(X \cdot \infty \text{H}_2\text{O}, X = \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$  с учетом поправки  $\Delta H_{\text{dil}}$  приведены в столбце № 8 табл. 1

**Таблица 1.** Энтальпии растворения в воде при 298.15 К  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и безводной соли

№	$g(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})/\text{г}$	$m$ , моль·кг <sup>-1</sup>	$-\Delta T$ , К	$Q$ , Дж	$-\Delta H_{\text{dil}}$	$\Delta H_r$	$\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,4}$		$\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,5}$ [11]	$\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,4}$
							экспе- римент	расчет на [соль] $\infty\text{H}_2\text{O}$		
кДж моль <sup>-1</sup>										
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$									$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	
1	0.59251	0.038	0.1289	71.55	0.31	0.04	18.84	18.53	0.87±0.02	17.97
2	1.01347	0.065	0.2292	127.23	0.38	0.04	19.58	19.20	0.91±0.02	18.67
3	1.01673	0.065	0.2441	135.50	0.38	0.04	20.79	20.41	0.91±0.02	19.88
4	1.51903	0.097	0.3644	202.28	0.44	0.05	20.77	20.33	0.93±0.02	19.84
5	1.37776	0.088	0.3347	185.79	0.43	0.04	21.04	20.61	0.92±0.02	20.12
Среднее значение энтальпии растворения [ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] $\infty\text{H}_2\text{O}$ , кДж моль <sup>-1</sup>								19.8±1.1	Среднее значение $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,3}$ , кДж моль <sup>-1</sup>	19.3±1.2

Обозначения:  $g$  – масса образца;  $m$  – моляльная концентрация раствора,  $\Delta T$  – изменение температуры в опыте;  $Q$  – теплота, выделившаяся в опыте;  $\Delta H_{\text{dil}}$  – молярная энтальпия разбавления до бесконечного разбавления, рассчитанная с использованием уравнения второго приближения теории Дебая–Хюккеля, подробное описание расчета приведено в работах [18, 19];  $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,1}$  и  $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,4}$  – молярные энтальпии растворения кристаллогидратов в воде (эксперимент),  $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,2}$  и  $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,5}$  – молярные энтальпии растворения в воде безводных солей, взятые из [11];  $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,3}$  и  $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,6}$  – энтальпии реакции гидратации безводной соли до кристаллогидрата:  $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,3} = \Delta_{\text{sol}} H^0_{m,2} - \Delta_{\text{sol}} H^0_{m,1}$  и  $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,6} = \Delta_{\text{sol}} H^0_{m,5} - \Delta_{\text{sol}} H^0_{m,4}$ .  
<sup>6</sup> Расчет энтальпии разбавления  $\Delta H_{\text{dil}}$  с помощью вариантов  $a$  и  $b$  (см. текст) совпадает с точностью до сотых кДж/моль.  
<sup>Б</sup> Расчет энтальпии химических превращений  $\Delta H_r$  производился только для варианта  $a$ .

**Таблица 2.** Энтальпии растворения в воде при 298.15 К  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и безводной соли

№	$g(\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})/\text{г}$	$m$ , моль/кг	$-\Delta T$ , К	$Q$ , Дж	$-\Delta H_{\text{dil}}$	$\Delta H_r$	$\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,4}$		$\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,5}$ [11]	$\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,4}$
							экспе- римент	расчет на [соль] $\infty\text{H}_2\text{O}$		
кДж моль <sup>-1</sup>										
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$									$\text{K}_2\text{HPO}_4$	
1	1.02864	0.045	0.1399	77.66	1.49	0.12	17.23	15.74	20.73±0.04	37.96
2	1.34129	0.061	0.2004	111.24	1.65	0.07	18.93	17.28	21.55±0.04	40.48
3	1.03363	0.045	0.1513	83.99	1.49	0.12	18.54	17.05	21.73±0.04	40.27
4	0.58285	0.025	0.0806	44.74	1.20	0.28	17.51	16.30	20.50±0.04	38.01
5	1.01599	0.045	0.1387	76.99	1.49	0.12	17.29	15.80	20.71±0.04	38.00
Среднее значение энтальпии растворения [ $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ] $\infty\text{H}_2\text{O}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>								16.4±0.9	Среднее значение $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,6}$ , кДж моль <sup>-1</sup>	38.9±1.6

Обозначения:  $g$  – масса образца;  $m$  – моляльная концентрация раствора,  $\Delta T$  – изменение температуры в опыте;  $Q$  – теплота, выделившаяся в опыте;  $\Delta H_{\text{dil}}$  – молярная энтальпия разбавления до бесконечного разбавления, рассчитанная с использованием уравнения второго приближения теории Дебая–Хюккеля, подробное описание расчета приведено в работах [18, 19];  $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,1}$  и  $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,4}$  – молярные энтальпии растворения кристаллогидратов в воде (эксперимент),  $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,2}$  и  $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,5}$  – молярные энтальпии растворения в воде безводных солей, взятые из [11];  $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,3}$  и  $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,6}$  – энтальпии реакции гидратации безводной соли до кристаллогидрата:  $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,3} = \Delta_{\text{sol}} H^0_{m,2} - \Delta_{\text{sol}} H^0_{m,1}$  и  $\Delta_{\text{sol}} H^0_{m,6} = \Delta_{\text{sol}} H^0_{m,5} - \Delta_{\text{sol}} H^0_{m,4}$ .  
 Расчет энтальпии разбавления  $\Delta H_{\text{dil}}$  с помощью вариантов  $a$  и  $b$  (см. текст) совпадает с точностью до сотых кДж/моль.  
 Расчет энтальпии химических превращений  $\Delta H_r$  производился только для варианта  $a$ .

**Таблица 3.** Стандартные энтальпии образования кристаллогидратов  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  при 298.15 К, рассчитанные различными способами

Вещество	$\Delta_f H_{m,298}^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>		
	Способ определения:		
	№ 1	№ 2	№ 3
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2127.8±1.8	2134.4±1.9	2111.6±20
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2672.2±2.8	2677.3±1.8	2690.2±20

Обозначения:  $\Delta_f H_{m,298.15}^\circ$  – стандартные энтальпии образования кристаллогидратов в кристаллическом состоянии.

и табл. 2 соответственно. В работе рассматривали два случая, описанные ниже: а) с учетом кислотно-основных равновесий, возникающих в растворах фосфатов и б) в предположении, что в условиях проведения эксперимента в случае соли натрия доминирующей анионной формой в растворе является  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , а в случае калиевой соли –  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Полученные величины  $\Delta H_{\text{dil}}$ ,  $\Delta_{\text{sol}} H_m^0$  ( $X \rightarrow \infty \text{H}_2\text{O}$ ,  $X = \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) для случаев а) и б) совпадали в пределах заявленной точности определения указанных величин.

*Вариант а.* Вычисления проводили с учетом кислотно-основных равновесий, возникающих в растворах фосфатов.

$$\begin{aligned} & \text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} (\text{кр.}) = \\ & = 2\text{K}^+ + (1 - \alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)\text{HPO}_4^{2-} + \\ & + \alpha_1\text{H}_3\text{PO}_4 + \alpha_2\text{H}_2\text{PO}_4^- + \\ & + \alpha_3\text{PO}_4^{3-} + (2\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3)\text{OH}^- + \\ & + (3 - 2\alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3)\text{H}_2\text{O}. \end{aligned}$$

Расчет энтальпии образования исследуемых кристаллогидратов проводили по следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^0(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{кр.}) &= \Delta_f H_m^0(\text{Na}^+, \text{aq}) + \\ &+ \Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{aq}) + 2\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) + \\ &+ \Delta H_r - \Delta_{\text{sol}} H_m^0(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}), \\ \Delta H_r &= (-\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{aq}) + \\ &+ \alpha_1\Delta_f H_m^0(\text{H}_3\text{PO}_4, \text{aq}) + \\ &+ \alpha_2\Delta_f H_m^0(\text{HPO}_4^{2-}, \text{aq}) + \alpha_3 \Delta_f H_m^0(\text{PO}_4^{3-}, \text{aq}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^0(\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{кр.}) &= 2\Delta_f H_m^0(\text{K}^+, \text{aq}) + \\ &+ \Delta_f H_m^0(\text{HPO}_4^{2-}, \text{aq}) + 3\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) + \Delta H_r - \\ &- \Delta_{\text{sol}} H_m^0(\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \\ \Delta H_r &= (-\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)\Delta_f H_m^0(\text{HPO}_4^{2-}, \text{aq}) + \\ &+ \alpha_1\Delta_f H_m^0(\text{H}_3\text{PO}_4, \text{aq}) + \alpha_2\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{aq}) + \\ &+ \alpha_3 \Delta_f H_m^0(\text{PO}_4^{3-}, \text{aq}) + \\ &+ (2\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3)\Delta_f H_m^0(\text{OH}^-, \text{aq}) + \\ &+ (-2\alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3)\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}). \end{aligned}$$

Расчет равновесного состава производили минимизацией суммы квадратов разниц ( $\theta$ ) между константами диссоциации, вычисленными из активностей компонентов и из термодинамических функций соответствующих ионов. Варьируемыми параметрами были степени диссоциации ( $\alpha_i$ ). Поиск равновесного состава производился с использованием алгоритмов функции `lsqnonlin`, реализованной в программном пакете MATLAB® R2021b:

$$\begin{aligned} \theta &= \sum_{i=1}^3 (\ln K_{a,i}^{\text{td}} - \ln K_{a,i}^{\text{ion}})^2, \\ \ln K_i^{\text{td}} &= -\frac{\Delta H_i^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_i^\circ}{R}. \end{aligned}$$

Для растворов  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  из активностей рассчитывали константы кислотности

$$K_{a,i}^{\text{ion}} = \frac{\gamma(\text{H}^+)\gamma(\text{H}_{(3-i)}\text{PO}_4^{(-i)})}{\gamma(\text{H}_{(4-i)}\text{PO}_4^{(1-i)})} \frac{m(\text{H}^+)m(\text{H}_{(3-i)}\text{PO}_4^{(-i)})}{m(\text{H}_{(4-i)}\text{PO}_4^{(1-i)})}.$$

Для растворов  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  из активностей рассчитывали константы основности, а затем пересчитывали в константы кислотности через константу диссоциации воды

$$\begin{aligned} K_{b,i}^{\text{ion}} &= \frac{\gamma(\text{OH}^-)\gamma(\text{H}_{(4-i)}\text{PO}_4^{(1-i)})}{\gamma(\text{H}_{(3-i)}\text{PO}_4^{(-i)})} \times \\ &\times \frac{m(\text{H}^+)m(\text{H}_{(4-i)}\text{PO}_4^{(1-i)})}{m(\text{H}_{(3-i)}\text{PO}_4^{(-i)})}, \\ \ln K_{a,i}^{\text{ion}} &= \ln K_w - \ln K_{b,i}^{\text{ion}}, \end{aligned}$$

Таблица 4. Термодинамические величины при 298.15 К, использованные в расчетах [20, 21]

Вещество	Стандартная энтальпия образования, кДж/моль	Стандартная энтропия, Дж/моль
$\text{H}^+_{\text{aq}}$	0	0
$\text{Na}^+_{\text{aq}}$	$-240.34 \pm 0.06$ [20]	$58.45 \pm 0.15$ [21]
$\text{K}^+_{\text{aq}}$	$-252.14 \pm 0.08$ [20]	$101.20 \pm 0.20$ [21]
$\text{OH}^-_{\text{aq}}$	$-230.015 \pm 0.040$ [21]	$-10.90 \pm 0.20$ [21]
$\text{H}_3\text{PO}_4_{\text{aq}}$	$-1294.120 \pm 1.616$ [21]	$161.912 \pm 2.575$ [21]
$\text{H}_2\text{PO}_4^-_{\text{aq}}$	$-1302.6 \pm 1.5$ [20]	$92.5 \pm 1.5$ [21]
$\text{HPO}_4^{2-}_{\text{aq}}$	$-1299.0 \pm 1.5$ [20]	$-33.5 \pm 1.5$ [21]
$\text{PO}_4^{3-}_{\text{aq}}$	$-1284.400 \pm 4.085$ [21]	$-220.970 \pm 12.846$ [21]
$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	$-285.83 \pm 0.04$ [20]	$69.95 \pm 0.03$ [21]

$$\ln K_w = -\frac{\Delta H_w^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_w^\circ}{R}.$$

Коэффициенты активности рассчитывали с использованием второго приближения теории Дебая–Хюккеля в приближении равенства расстояния максимального сближения ионов [22]. Считали, что в разбавленных растворах концентрации ионов ( $c_i$ ) могут быть рассчитаны из их моляльностей ( $m_i$ ) через плотность воды

$$RT \ln \gamma_i = -\frac{F^2}{4\pi\epsilon_w\epsilon_0 N_A} \frac{z_i^2}{2} \frac{\kappa}{1 + \kappa a},$$

$$\kappa = \left[ \frac{F^2}{RT\epsilon_w\epsilon_0} \sum_i c_i z_i^2 \right]^{1/2},$$

$$c_i = m_i \rho_w,$$

$$\chi_i = \frac{3}{(\kappa a)^3} \left[ \frac{3}{2} + \ln(1 + \kappa a) - 2(1 + \kappa a) + \frac{1}{2}(1 + \kappa a)^2 \right],$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $F$  – постоянная Фарадея,  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $T$  – температура (К),  $\epsilon_w$  – диэлектрическая проницаемость воды,  $\rho_w$  – плотность воды (кг/м<sup>3</sup>),  $z_i$  – заряд  $i$ -й частицы,  $m_i$  – моляльность  $i$ -й частицы;  $a = 4 \text{ \AA}$  – расстояние максимального сближения ионов в растворе.

Энтальпию разбавления рассчитывали при помощи стандартных термодинамических преобразований

$$\Delta H_{\text{dil}} = -H^{\text{ex}},$$

$$H^{\text{ex}} = -T^2 \left( \frac{\partial(G^{\text{ex}}/T)}{\partial T} \right)_{p,T,n_i},$$

$$G^{\text{ex}} = -\frac{F^2}{4\pi\epsilon_w\epsilon_0 N_A} \sum_i \frac{n_i z_i^2}{3} \kappa \chi_i,$$

где  $n_i$  – количество  $i$ -х частиц на 1 моль твердой соли (моль·моль<sup>-1</sup>). Свойства воды вычисляли из уравнения состояния, рекомендованного IAPWS [23, 24].

*Вариант б.* Расчет проводили в предположении, что в условиях проведения эксперимента в случае соли натрия доминирующей анионной формой в растворе является  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , а в случае калиевой соли –  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Расчет энтальпии образования исследуемых кристаллогидратов проводили по следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^0(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{кр.}) &= \Delta_f H_m^0(\text{Na}^+, \text{aq}) + \\ &+ \Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{aq}) + 2\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) - \\ &- \Delta_{\text{sol}} H_m^0(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^0(\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{кр.}) &= \\ &= 2\Delta_f H_m^0(\text{HPO}_4^{2-}, \text{aq}) + \\ &+ 3\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) - \Delta_{\text{sol}} H_m^0(\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}). \end{aligned}$$

Энтальпию разбавления рассчитывали при помощи стандартных термодинамических преобразований.

Погрешности энтальпий растворения выражены в виде 95% доверительного интервала, погрешности энтальпий образования рассчитаны по методу накопления ошибок. Величины энтальпии образования в кристаллическом состоянии приведены в табл. 3 (см. колонку метод № 2).

Энтальпии разбавления, рассчитанные по методам *а* и *б*, совпадают с точностью до сотых

кДж·моль<sup>-1</sup>, что укладывается в экспериментальную погрешность.

Метод № 3. Стандартные энтальпии образования гидратов солей при 298.15 К также могут быть оценены с помощью инкрементной схемы, предложенной в работе [25]:

$$\Delta_f H_{298}^0 = \sum_j n_j \Delta H_j,$$

где  $n_j$  – количество групп  $j$ -го типа,  $\Delta H_j$  – вклад (инкремент) группы  $j$ -го типа в значение стандартной энтальпии образования при 298 К. Так как инкременты для ионных форм  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$  отсутствуют, при оценке использовали значения вкладов для групп  $\text{H}^+$  ( $\Delta H_j = -37.243$  кДж·моль<sup>-1</sup>) и  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\Delta H_j = -1197.521$  кДж·моль<sup>-1</sup>), что, несомненно, должно ухудшить качество прогноза. Тем не менее, стандартные энтальпии образования исследованных солей при 298.15 К, рассчитанные по этой схеме (табл. 3, см. колонка метод № 3), находятся в удовлетворительном согласии с результатами настоящей работы, разница не превышает 1%. Это позволяет сделать вывод, что данный метод оценки может быть использован, в первом приближении, при оценке стандартных энтальпий образования гидратов кислых фосфатов щелочных металлов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований синтезированы и идентифицированы два кристаллогидрата состава  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Для них впервые методом реакционной калориметрии измерены теплоты растворения в воде при 298.15 К. Значения стандартной энтальпии образования кристаллогидратов рассчитаны тремя различными способами; все они демонстрируют удовлетворительное согласие. Показано, что для солей этого класса для оценки стандартной энтальпии образования при комнатной температуре можно использовать инкрементную схему Mostafa.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФ (проект 23-13-00138).

При выполнении работы использовано оборудование, приобретенное за счет средств Программы развития Московского университета и Национального проекта “Наука” (термоаналитическое оборудование NETZSCH TG 209 F1 Libra, калориметр 6755 Parg Instrument Company и дифрактометр Bruker D8 Quest).

Авторы благодарят К. А. Лысенко за анализ образцов методом РСА.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Toata H.Z.* // *Iraqi Bull Geol Min.* 2017. V. 7. P. 5.

2. *Zhang X., Liu C., Shen W., et al.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2015. V. 90. P. 185. Doi:10.1016/j.jct.2015.06.038
3. *Garces N.Y.* Analysis of Paramagnetic Point Defects in Potassium Dihydrogen Phosphate and Potassium Titanyl Phosphate Crystals. Graduate Theses, Dissertations, and Problem Reports. 2000. 8890. <https://researchrepository.wvu.edu/etd/8890>
4. *Farid M.M., Khudhair A.M., Razack S.A.K., et al.* // *Energy Convers. Manag.* 2004. V. 45. P. 1597. Doi:10.1016/j.enconman.2003.09.015
5. *Su W., Darkwa J., Kokogiannakis G.* // *Renew Sustain Energy Rev.* 2015. V. 48. P. 373. Doi:10.1016/j.rser.2015.04.044
6. *Sharma A., Tyagi V.V., Chen C.R., et al.* // *Ibid.* 2009. V. 13. P. 318. Doi:10.1016/j.rser.2007.10.005
7. *Eysseltova J., Makovicka J.* Charles University. Prague. Czechoslovakia. 1985.
8. *Soboleva L.V., Voloshin A.É.* // *Crystallogr Reports.* 2002. V. 47. P. 871. Doi:10.1134/1.1509408
9. *Равич М.Н., Равич М.И.* // *Изв. АН СССР. Секция химии.* 1938. С. 141.
10. *Baran J., Lis T., Ratajczak H.* // *J. Mol. Struct.* 1989. V. 195. P. 159. Doi:10.1016/0022-2860(89)80166-8
11. *Глушко В.П.* Термические Константы Веществ. М.: ВИНТИ АН СССР. 1981. 440 с.
12. *Scharge T., Muñoz A.G., Moog H.C.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2015. V. 80. P. 172. Doi:10.1016/j.jct.2013.12.017
13. *Bartl H., Catti M., Ferraris G.* // *Acta Crystallogr Sect B Struct Crystallogr Cryst Chem.* 1976. V. 32. P. 987. Doi:10.1107/S0567740876004500
14. *Lindholm J., Brink A., Wile'n C.-E., et al.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V.123. P. 1793. Doi.org/10.1002/app.34641
15. *Saibova M.T., Parpiev N.A., Taubaeva N., et al.* // *Uzb. Khimicheskii Zhurnal.* 1967. V. 11. P. 12.
16. *Ghule A., Murugan R., Chang H.* // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. P. 5917. Doi:10.1021/ic010043w
17. *De Jager H.J., Prinsloo L.C.* // *Thermochim. Acta.* 2001. V. 376. P. 187. Doi:10.1016/S0040-6031(01)00582-2
18. *Kosova D.A., Druzhinina A.I., Tiflova L.A., et al.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. V. 132. P. 432. Doi:10.1016/j.jct.2019.01.021
19. *Millero F.J., Duer W.C., Shepard E., et al.* // *J. Solution Chem.* 1978. V. 7. P. 877. Doi:10.1007/BF00645297
20. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* *Codata Key Values Par Thermodynamics.* 1989. New York: Hemisphere, 271 p.

21. NEA-2020: Second Update on The Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. Chemical Thermodynamics, V. 14. NEA No. 7500, © OECD2020 // ed. Ingmar GRENTHE, Xavier GAONA.
22. *Silva G.M., Liang X., Kontogeorgis G.M.* // Mol. Phys. 2022. V. 120. P. 22.  
Doi:10.1080/00268976.2022.2064353
23. *Fernández D.P., Goodwin A.R.H., Lemmon E.W., et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1997. V. 26. P. 1125.  
Doi:10.1063/1.555997
24. *Wagner W., Pruß A.* // Ibid. 2002. V. 31. P. 387.  
Doi:10.1063/1.1461829
25. *Mostafa A.T.M.G, Eakman J.M, Yarbrow S.L.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 4577.  
Doi:10.1021/ie00039a053