

# ΛΟΓΟ

# Σ

SZTUKA MYŚLI NAUKOWEJ

KOLEKCJA PRAC NAUKOWYCH

Z MATERIAŁAMI MIĘDZYNARODOWEJ NAUKOWO-PRAKTYCZNEJ KONFERENCJI

## WIADOMOŚCI O POSTĘPIE NAUKOWYM I RZECZYWISTYCH BADANIACH NAUKOWYCH WSPÓŁCZESNOŚCI

17 CZERWCA 2019 ROK • KRAKÓW, POLSKA

**TOM 4**



ISBN 978-617-7171-80-4



ГРОМАДСЬКА ОРГАНІЗАЦІЯ  
«ЄВРОПЕЙСЬКА НАУКОВА ПЛАТФОРМА»  
ОО «ЕВРОПЕЙСКАЯ НАУЧНАЯ ПЛАТФОРМА» • NGO «EUROPEAN SCIENTIFIC PLATFORM»

# ΛΟΓΟΣ

KOLEKCJA PRAC NAUKOWYCH

Z MATERIAŁAMI MIĘDZYNARODOWEJ  
NAUKOWO-PRAKTYCZNEJ KONFERENCJI

**«WIADOMOŚCI O POSTĘPIE  
NAUKOWYM I RZECZYWISTYCH  
BADANIACH NAUKOWYCH  
WSPÓŁCZESNOŚCI»**

17 CZERWCA 2019 ROK

**TOM 4**

Krakow • Polska

UDC 001(08)  
W 65

W 65 **Wiadomości o postępie naukowym i rzeczywistych badaniach naukowych współczesności** : kolekcja prac naukowych «ΛΟΓΟΣ» z materiałami Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji, Kraków, 17 czerwca 2019 r. Kraków : OP «Europejska platforma naukowa», 2019. Tom 4. s. 108.

ISBN 978-617-7171-80-4

W referacie przedstawiono referaty i artykuły uczestników międzynarodowej konferencji naukowej i praktycznej «Wiadomości o postępie naukowym i rzeczywistych badaniach naukowych współczesności», która odbyła się w Krakowie, 17 czerwca 2019 r.

Kolekcja jest przeznaczona dla studentów, doktorantów, doktorantów, aplikantów, młodych profesjonalistów, nauczycieli, badaczy i innych zainteresowanych osób, a także do szerokiej gamy czytelników.

*Opis bibliograficzny materiałów konferencyjnych jest rejestrowany w międzynarodowej bazie naukowo-matematycznej «Google Scholar».*



UDC 001 (08)

© Zespół autorów konferencji, 2019  
© Kolekcja prac naukowych «ΛΟΓΟΣ», 2019  
© OP «Europejska platforma naukowa», 2019  
ISBN 978-617-7171-80-4

## SEKCJA 15. NAUKI CHEMICZNE

### КРИСТАЛОЕНЕРГЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БІСМУТ(III) ОКСИД-ХЛОРИДУ $\text{BiOCl}$

**канд. хім. наук, доцент Козьма Антон Антонович**  
*ДВНЗ «Ужгородський національний університет»*  
Україна

Бісмут (III) оксид-хлорид  $\text{BiOCl}$  разом із бісмут (III) селенідом  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  утворюють цікаві для всебічного дослідження композити  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{BiOCl}$  [1]. Враховуючи, що чимало бісмутмісних композитних сплавів відносяться до перспективних енергоперетворюючих матеріалів [2-15], дослідження енергетичних і фізико-хімічних властивостей  $\text{BiOCl}$ , як одного з можливих вихідних компонентів для синтезу подібних зразків, є актуальною задачею.

Енергетику неорганічних кристалів можна характеризувати за допомогою чотирьох базових величин: структурної крихкості або рихлості ( $\omega$ ), енергії кристалічної ґратки ( $U$ ), енергії атомізації ( $E_a$ ) та енергії зчеплення остовів і електридів ( $W$ ) [16]. У даній роботі вперше для бісмут (III) оксид-хлориду встановлено величини трьох із перерахованих енергетичних величин, а саме  $\omega$ ,  $U$  та  $E_a$ . Не визначалася тільки енергія зчеплення остовів і електридів ( $W$ ). Це обумовлено тим, що відповідні розрахунки для  $\text{BiOCl}$  досить громіздкі – вони потребують створення й детального аналізу кількох десятків ймовірних остовно-електронних моделей.

Структурну крихкість ( $\omega$ ) кристалічного  $\text{BiOCl}$  розраховували за виразом із [16]:

$$\omega = \frac{M}{nd} \quad (1),$$

де:

$M$  – маса одного моль речовини,

$n$  – кількість структурних вузлів у формульній одиниці,

$d$  – густина кристалічної сполуки.

Беручи значення густини бісмут (III) оксид-хлориду із [17, 18] та розраховавши його молярну масу за відомими атомними масами складових елементів (за даними [18]), згідно формули (1) отримуємо  $\omega(\text{BiOCl}) = 11.245 \text{ см}^3/\text{г-ат.}$

Енергію кристалічної ґратки ( $U$ ) можна встановити трьома альтернативними методами, які в багатьох випадках дають майже однакові результати: за допомогою кругового циклу Борна–Габера, методом Капустинського із врахуванням іонних радіусів та методом Ферсмана через енергетичні коефіцієнти складових елементів [16]. Найбільш точним вважається експериментальний метод Борна–Габера, який використовувався в даній роботі. При цьому дотримувались рекомендацій із [19], а більшість допоміжних величин брали з [18]. Отже, енергію кристалічної ґратки ( $U$ ) для

бісмут (III) оксид-хлориду, згідно циклу Борна–Габера, визначали шляхом сумування теплоти утворення даної сполуки, стандартних ентальпій утворення газоподібних атомів складових елементів, потенціалів іонізації Бісмуту, спорідненостей до електронів Оксигену та Хлору. В результаті встановлено, що  $U(\text{BiOCl}) = 6714$  кДж/моль.

Енергію атомізації кристалу ( $E_\alpha$ ) можна визначити за виразом (2) із [16]:

$$E_\alpha = |\Delta_f H^\circ(\text{cryst.})| + |\Sigma(\Delta_f H^\circ(\text{at.}))| \quad (2)$$

де:

$|\Delta_f H^\circ(\text{cryst.})|$  – модуль стандартної ентальпії утворення кристалу,

$|\Sigma(\Delta_f H^\circ(\text{at.}))|$  – модуль суми теплот утворення складових атомів.

Використавши потрібні для формули (2) величини з [18], одержано  $E_\alpha(\text{BiOCl}) = 946.98$  кДж/моль.

Представлені вище кристалоенергетичні параметри відносяться до одного моль кристалічного  $\text{BiOCl}$ . Однак на практиці здебільшого використовують питомі величини. Перераховані значення на одиничні масу та об'єм бісмут (III) оксид-хлориду наведені в табл. 1.

Таблиця 1

**Питомі масові ( $U_m$  і  $E_m$ ) та об'ємні ( $U_v$  і  $E_v$ ) енергопараметри  $\text{BiOCl}$**

$U_m$ , кДж/г	$E_m$ , кДж/г	$U_v$ , кДж/см <sup>3</sup>	$E_v$ , кДж/см <sup>3</sup>
25.780	3.636	199.023	28.071

У монографії [16] показано, що енергетичні параметри неорганічних кристалів тісно пов'язані з їх фізико-хімічними властивостями. Застосовність на практиці таких залежностей підтверджується і результатами [20]. З метою перевірки зв'язку між відповідними характеристиками  $\text{BiOCl}$ , в даній роботі реалізовано деякі розрахунки. За встановленими кристалоенергетичними параметрами бісмут (III) оксид-хлориду здійснено оцінку його ізобарної теплоємності при стандартних умовах ( $C_p$ ).

Зуєвим В.В. та співавторами [16] запропоновано низку кореляційних виразів, які об'єднують згадані вище кристалоенергетичні властивості ( $\omega$ ,  $U$  і  $E_\alpha$ ) з одним із найважливіших фізико-хімічних параметрів  $C_p$ :

$$C_p = 8.43 \ln(\omega) + 1.83 \quad (3)$$

$$C_p = 24.37 e^{-0.002U_m} \quad (4)$$

$$C_p = 27.323 e^{-0.0184E_m} \quad (5)$$

За виразами (3-5) для  $\text{BiOCl}$  одержуються значення 66.690, 69.436 та 76.660 Дж/(моль×К) відповідно. Ці величини на -9.92, -6.22 і 3.54 % відрізняються від даних [21], за якими  $C_p(\text{BiOCl})=74.038$  Дж/(моль×К) при 298.15 К. У зв'язку із вказаним відхиленням результатів, отримуваних для  $\text{BiOCl}$  за формулами (3-5) порівняно з [21], в цій роботі запропоновано

варіанти адаптації зазначених виразів для обраного оксид-хлориду. Як наслідок, виведено наступні формули (6-8):

$$C_p = 8.43 \ln(\omega) + 4.28 \quad (6)$$

$$C_p = 24.37e^{0.00049U_m} \quad (7)$$

$$C_p = 27.323e^{-0.028E_m} \quad (8)$$

Запропоновані вирази (6-8) дають величини 74.040, 74.039 і 74.035 Дж/(моль×К) відповідно. Це дозволяє суттєво знизити відхилення від літературних даних [21] до  $\pm(0.004-0.002)$  %. Таким чином, для BiOCl запропоновано способи підвищення точності деяких виразів Зуєва В.В. та співавторів із [16].

**Висновки.** Уперше для кристалічного бісмут (III) оксид-хлориду BiOCl одержано мольні та питомі величини трьох кристалоенергетичних параметрів: структурної крихкості, енергії кристалічної ґратки й енергії атомізації. За допомогою отриманих результатів, для BiOCl удосконалено вирази Зуєва В.В. та співавторів, які пов'язують зазначені енергетичні властивості даного оксид-хлориду з його ізобарною теплоємністю. Завдяки запропонованій оптимізації вдалось суттєво знизити похибку оцінки теплоємності BiOCl з 9.9–3.5 % до 0.004–0.002 %.

#### Список використаних джерел:

1. Evaristo-Vázquez M., Hernández-Pichardo M.L., Rodríguez-González E. Conductivity improvement of topological insulators of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> by the p-n heterojunction of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/BiOCl. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 2019, 18(3), 813–823.
2. Kozma A.A., Sabov M.Yu., Peresh E.Yu., Barchij I.E., and Tsygyka V.V. Thermoelectric Properties of a Eutectic SnSe<sub>2</sub>–Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Alloy. *Inorganic Materials*. 2015, 51(2), 93–97.
3. Kozma A.A., Barchij I.E., Peresh E.Yu. Phase relation in the Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>–Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>–TlBiSe<sub>2</sub> quasiternary system. *Chem. Met. Alloy*. 2011, 4(1–2), 94–97.
4. Козьма А.А., Барчий І.Є., Переш Є.Ю., Барчий О.І. Триангуляція квазіпотрійної системи Tl<sub>2</sub>Se–SnSe<sub>2</sub>–Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Proceeding of IV International workshop "RNAOPM'2008"*. Lutsk, Jine 1–5, 2008, p. 40–42.
5. Козьма А.А., Переш Е.Ю., Барчий И.Е., Сабов М.Ю. Перспективные термоэлектрические материалы на основе некоторых сложных селенидов таллия. *Материалы Международной научной конференции «Актуальные вопросы прикладной физики и энергетики»*. Сумгаит, Азербайджан. 2018, С. 100–102.
6. Козьма А.А., Переш Е.Ю., Барчий І.Є., Сабов М.Ю., Зубака О.В. Термоелектричні властивості евтектичних сплавів квазіпотрійної системи SnSe<sub>2</sub>–TlBiSe<sub>2</sub>–Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2016, 1(35), 22–27.
7. Козьма А.А., Барчий І.Є., Переш Є.Ю. Синтез та термоелектричні властивості потрійної евтектики в системі SnSe<sub>2</sub>–TlBiSe<sub>2</sub>–Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *XV наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2015»*. Львів, Україна. 2015, С. 240 (H21).
8. Козьма А.А. Взаємодія компонентів у квазіпотрійній системі Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>–Tl<sub>2</sub>Se–Tl<sub>3</sub>BiSe<sub>6</sub>. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2013, 2(30), 15–22.

9. Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.Є., Сабов М.Ю., Беца В.В., Цигика В.В. Термоелектричні властивості евтектичних сплавів систем  $TiBiSe_2-SnSe_2$  ( $Ti_2SnSe_3$ ,  $Ti_4SnSe_4$ ) і  $Ti_4SnSe_4-Tl_9BiSe_6$ . *Укр. хім. журн.* 2011, 77(9), 23–26.
10. Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Сабов М.Ю., Беца В.В., Цигика В.В., Габорець Н.И. Про взаємозв'язок технологічних умов одержання та властивостей вихідних сполук системи  $SnSe_2-Bi_2Se_3-TiBiSe_2$ . *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2011, 2(26), 34–40.
11. Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.Є., Сабов М.Ю. До 190-річчя відкриття ефекту Зеебека. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2011, 1(25), 26–31.
12. Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Цигика В.В. Фазові рівноваги на квазібінарних перерізах квазіпотрійної системи  $Ti_2Se-SnSe_2-Bi_2Se_3$ . *Укр. хім. журн.* 2010, 76(4), 80–84.
13. Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Цигика В.В., Беца В.В., Соломон А.М., Сабов М.Ю. Одержання та термоелектричні властивості полікристалічних сполук  $TiBiSe_2$  і  $Tl_9BiSe_6$ . *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2010, 1(23), 22–25.
14. Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Цигика В.В. Фізико-хімічна взаємодія у квазіпотрійній системі  $SnSe_2-TiBiSe_2-Bi_2Se_3$ . *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2009, 1(21), 6–12.
15. Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.Є., Сабов М.Ю., Глух О.С., Цигика В.В. Температурна залежність теплоємності сполук  $TlSb(Bi)Se_2$  і  $Tl_9Sb(Bi)Se_6$ . *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2009, 2(22), 87–91.
16. Зуев В.В., Поцелуева Л.Н., Гончаров Ю.Д. Кристаллоэнергетика как основа оценки свойств твердотельных материалов (включая магнизиальные цементы). С-Пб. 2006. 139 с.
17. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: *Химия*, 1983. 392 с.
18. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: *Современная школа*, 2005. 608 с.
19. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая и неорганическая химия: В 2 т.: Том 2. / 6-изд., испр. и доп. М.: *Юрайт*, 2019. 378 с.
20. Козьма А.А., Вашкеба Н.Б. Розрахунок структурної крихкості та пов'язаних із нею параметрів для цинк ортофосфату  $Zn_3(PO_4)_2$ . *Підсумки розвитку наукової думки: 2018*: зб. наук. праць «ΛΟΓΟΣ» з матеріалами міжнар. наук.-практ. конф., м. Івано-Франківськ, 5 грудня, 2018 р. Вінниця: ГО «Європейська наукова платформа», 2018. Т.4. С. 30–32.
21. Barin I. (in collab. with Platzki G.). *Thermochemical Data of Pure Substances*. 3 ed. Weinheim: *VCH*, 1995. P. 1885.

PUBLIKACJA NAUKOWA

ΛΟΓΟΣ

KOLEKCJA PRAC NAUKOWYCH

Z MATERIAŁAMI MIĘDZYNARODOWEJ  
NAUKOWO-PRAKTYCZNEJ KONFERENCJI

**«WIADOMOŚCI O POSTĘPIE NAUKOWYM I  
RZECZYWISTYCH BADANIACH NAUKOWYCH  
WSPÓŁCZESNOŚCI»**

17 czerwca 2019 rok • Krakow, Polska

TOM 4

Ukraiński, rosyjski, angielski i polski

*Materiały są drukowane w brzmieniu autora  
Komitet organizacyjny nie zawsze podziela stanowisko autorów  
Za dokładność tego materiału, autorzy ponoszą odpowiedzialność*

Podpisano do publikacji w dniu 17.06.2019. Format  
60×84/16. Przesunięcie papieru. Font Arial. Druk cyfrowy.  
Arkusze warunkowa wydrukowana: 6,28.  
Wydrukowano z gotowego oryginalnego układu.

**Dane kontaktowe Komitetu Organizacyjnego:**

21037, Ukraina, Winnica, ul. Zodchih, 18, biuro 81

OP «Europejska platforma naukowa»

Telefony: +38 098 1948380; + 38 098 1956755

E-mail: [info@ukrlogos.in.ua](mailto:info@ukrlogos.in.ua)

[www.ukrlogos.in.ua](http://www.ukrlogos.in.ua)

Wydawca materiałów drukowanych: Drukarnia PE Gulyaeva V.M.  
08700, Ukraina, Obukhov, ul. Malyshka, 5. E-mail: [info@drukaryk.com](mailto:info@drukaryk.com)  
Certyfikat przedmiotu działalności wydawniczej: ДК № 3909 z 02.11.2010.