

УДК 544.313.2:546.732'185-383

## ОЦІНКА ЕНЕРГІЇ ГІББСА ОРТОФОСФАТУ ДВОВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТУ $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ В ТЕМПЕРАТУРНОМУ ІНТЕРВАЛІ 298–1428 К

Козьма А.А., к.х.н., доц.,

*кафедра фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «УжНУ» (м. Ужгород)*

Ортофосфат двовалентного кобальту  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  є ефективним каталізатором деяких хімічних процесів [1] та перспективним компонентом для сучасних літій-іонних батарей [2]. У той же час, його термодинамічні параметри досліджені недостатньо. В даній роботі, спираючись на відомі емпіричні та напівемпіричні методи, здійснено обрахунок величини енергії Гіббса для зазначеного фосфату в температурному інтервалі 298–1428 К.

Базовий вихідний параметр – ізобарну теплоємність  $C_p^\circ$   $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  при кімнатній температурі, брали з роботи [3]. Температурну залежність теплоємності визначали методом Келлога-Кубашевського [4], беручи за основу класичне емпіричне рівняння  $C_p^\circ = A + BT + CT^{-2}$ . Температуру плавлення даного фосфату взяли з [5]. Подібно до [6], використовуючи відомі термодинамічні вирази [7], для  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  вперше одержано температурні залежності стандартної енергії Гіббса  $G_T^\circ$  та приведеної енергії Гіббса  $\Phi_T^\circ$  (таблиця).

Таблиця. Одержані значення вільної та приведеної енергії Гіббса  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

| T, К | $G_T^\circ$ , кДж/моль | $\Phi_T^\circ$ , Дж/(моль×К) |
|------|------------------------|------------------------------|
| 298  | –                      | –                            |
| 300  | –0.001                 | 0.004                        |
| 350  | –1.039                 | 2.969                        |
| 400  | –3.904                 | 9.760                        |
| 450  | –8.463                 | 18.807                       |
| 500  | –14.595                | 29.190                       |
| 550  | –22.183                | 40.333                       |

Продовження таблиці.

| T, K | $G_T^\circ$ , кДж/моль | $\Phi_T^\circ$ , Дж/(моль×К) |
|------|------------------------|------------------------------|
| 600  | -31.138                | 51.897                       |
| 650  | -41.380                | 63.662                       |
| 700  | -52.829                | 75.470                       |
| 750  | -65.421                | 87.228                       |
| 800  | -79.100                | 98.875                       |
| 850  | -93.821                | 110.378                      |
| 900  | -109.528               | 121.698                      |
| 950  | -126.198               | 132.840                      |
| 1000 | -143.770               | 143.770                      |
| 1050 | -162.238               | 154.512                      |
| 1100 | -181.543               | 165.039                      |
| 1150 | -201.684               | 175.377                      |
| 1200 | -222.619               | 185.516                      |
| 1250 | -244.341               | 195.473                      |
| 1300 | -266.809               | 205.238                      |
| 1350 | -290.005               | 214.819                      |
| 1400 | -313.926               | 224.233                      |
| 1428 | -327.626               | 229.430                      |

Отже, із представлених даних слідує, що від кімнатної температури до першого фазового переходу сполука  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  має високу термодинамічну стабільність.

#### Список використаної літератури:

1. Yi Lin. Catalytic decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$  over  $\text{RhO}_x$  supported on metal phosphates / Lin Yi, Meng Tao, Ma Zhen. // J. Ind. Eng. Chem. – 2015. – Vol. 28. – P. 138–146.

2. Facile synthesis and electroactivity of 3-D hierarchically superstructured cobalt orthophosphate for lithium-ion batteries / Changhoon Choi, Seung-Deok Seo, Hyun-Woo Shim [et al.] // J. Alloys Compd. – 2015. – Vol. 652. – P. 100–105.

3. Розрахунок теплофізичних властивостей кобальт (II) ортофосфату  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  / А.А. Козьма, Н.П. Голуб, Є.О. Голуб, В.І. Гомонай // Наук. вісник Ужгород. у-ту. (Сер. Хімія). – 2015. – №1(33). – С. 63–65.

4. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides / J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidubský [et al.] // Thermochim. Acta. – 2002. – V. 395, №1-2. – P. 27–46.

5. Констант З.А. Фосфаты двухвалентных металлов / З.А. Констант, А.П. Диндуне. – Рига: Зинатне, 1987. – 371 с.

6. Высокотемпературная теплоемкость германатов  $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  в области 350–1000 К / Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, В.В. Белецкий [и др.] // Физика твердого тела. – 2018. – т.60, №3. – С. 618–622.

7. Физическая химия. В 2-кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика: Учеб. для вузов / Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. [и др.]; под ред. К.С. Краснова. – 3-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2001. – 512 с.