

УДК 544.31:546.742'185-383

Козьма А.А., к.х.н., доц.; **Голуб Н.П.**, к.х.н., доц.; **Голуб Є.О.**, викл.;
Вашкеба Н.Б., студ.; **Стегура В.В.**, студ.; **Гомонай В.І.**, д.х.н., проф.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НІКЕЛЬ (II) ОРТОФОСФАТУ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

*Кафедра фізичної та колоїдної хімії,
 ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
 88000, Ужгород, вул. Підгірна 46; e-mail: Anton_Kozma@yahoo.com*

Ортофосфати двовалентних металів мають цінні фізико-хімічні властивості, що обумовлює значний науковий інтерес до їх всебічного дослідження [1-10]. Зокрема, нікель (II) ортофосфат $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ є ефективним промотором важливих органічних перетворень [11]. У той же час, його термодинамічні властивості вивчені недостатньо.

Особливості синтезу нікель (II) ортофосфату досить детально розглянуто в роботах [4, 12]. Діаграма стану системи $\text{NiO}-\text{P}_2\text{O}_5$, в якій утворюється $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, представлена в [13].

Нікель (II) ортофосфат належить до моноклінної сингонії з просторовою групою $P2_1/c$ та має такі параметри ґратки: $a=5.824(1)$, $b=4.694(1)$, $c=10.101(1)$ Å, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=91.13(1)^\circ$ [14].

Деякі термодинамічні параметри нікель (II) ортофосфату наведено в роботах [14, 15]. В [14] досліджено ізобарну теплоємність $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ в низькотемпературному діапазоні 1.8–100 К. Величину C_p даного фосфату при 298 К представлено в [15]. У роботах [16-18] для зазначеної солі наведено значення мольної ізохорної теплоємності C_V при кімнатній температурі, а також визначено низку теплофізичних параметрів: теплопровідність, середню теплову швидкість, довжину вільного пробігу фононів.

Отже, в літературних джерелах термодинамічні властивості нікель (II) ортофосфату висвітлені недостатньо. На даний час наявні розрізнені відомості тільки про окремі параметри при низьких температурах. З огляду на це, була сформульована мета даної роботи, яка полягала у визначенні для $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ в широкому температурному інтервалі 298–1618 К (від кімнатної до точки плавлення) ряду важливих термодинамічних

параметрів: ізобарної C_p та ізохорної C_V мольних теплоємностей, функцій ентальпії ΔH , внутрішньої енергії ΔU , ентропії ΔS та енергії Гіббса ΔG .

Ізобарну теплоємність нікель (II) ортофосфату визначали за методом Келлога-Кубашевського [19], який порівняно з подібними або альтернативними методами [20-24] найкраще підходить саме для фосфатних зразків [25-27]. Базовим рівнянням у даній роботі слугував вираз Маєра-Келлі [28]:

$$C_p = A + BT + CT^{-2} \quad (1),$$

де A , B і C – коефіцієнти, а T – абсолютна температура.

Застосовність виразу (1) для $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ в широкому інтервалі від 298 до 1618 К ґрунтується на відомих експериментальних даних. Згідно [4, 13, 14], нікель (II) ортофосфат має єдину кристалічну модифікацію та до температури свого плавлення не зазнає жодних фазових перетворень. Звідси слідує, що ймовірність аномального ходу кривої на графічній залежності C_p від T є невисокою.

За допомогою методу Келлога-Кубашевського, а також використавши допоміжні відомості з [4, 15], нами одержано рівняння (2):

$$C_p = 291.05 + 64.73 \cdot 10^{-3} T - 5.46 \cdot 10^6 T^{-2} \quad (2).$$

Температурну залежність ізохорної теплоємності C_V для обраного фосфату визначали методом Магнуса-Ліндемана [29]. При цьому рівняння (2) брали як базове, а розрахунки проводили подібно до [30]. В результаті отримано вираз (3):

$$C_V = 291.05 + 64.73 \cdot 10^{-3} T - 5.46 \cdot 10^6 T^{-2} - 1.21 \cdot 10^{-3} T^{3/2} \quad (3).$$

Шляхом інтегрування рівнянь (2) і (3), використовуючи відомі функції [31], вперше для $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ в інтервалі 298–1618 К отримано температурні залежності зміни ентальпії ΔH , внутрішньої енергії ΔU та ентропії ΔS . У більшості випадків крок

інтегрування становив 50 К. За допомогою одержаних функцій також визначено температурну залежність енергії Гіббса ΔG . Отримані результати представлено у вигляді відповідних графіків на рис. 1 (а–е).

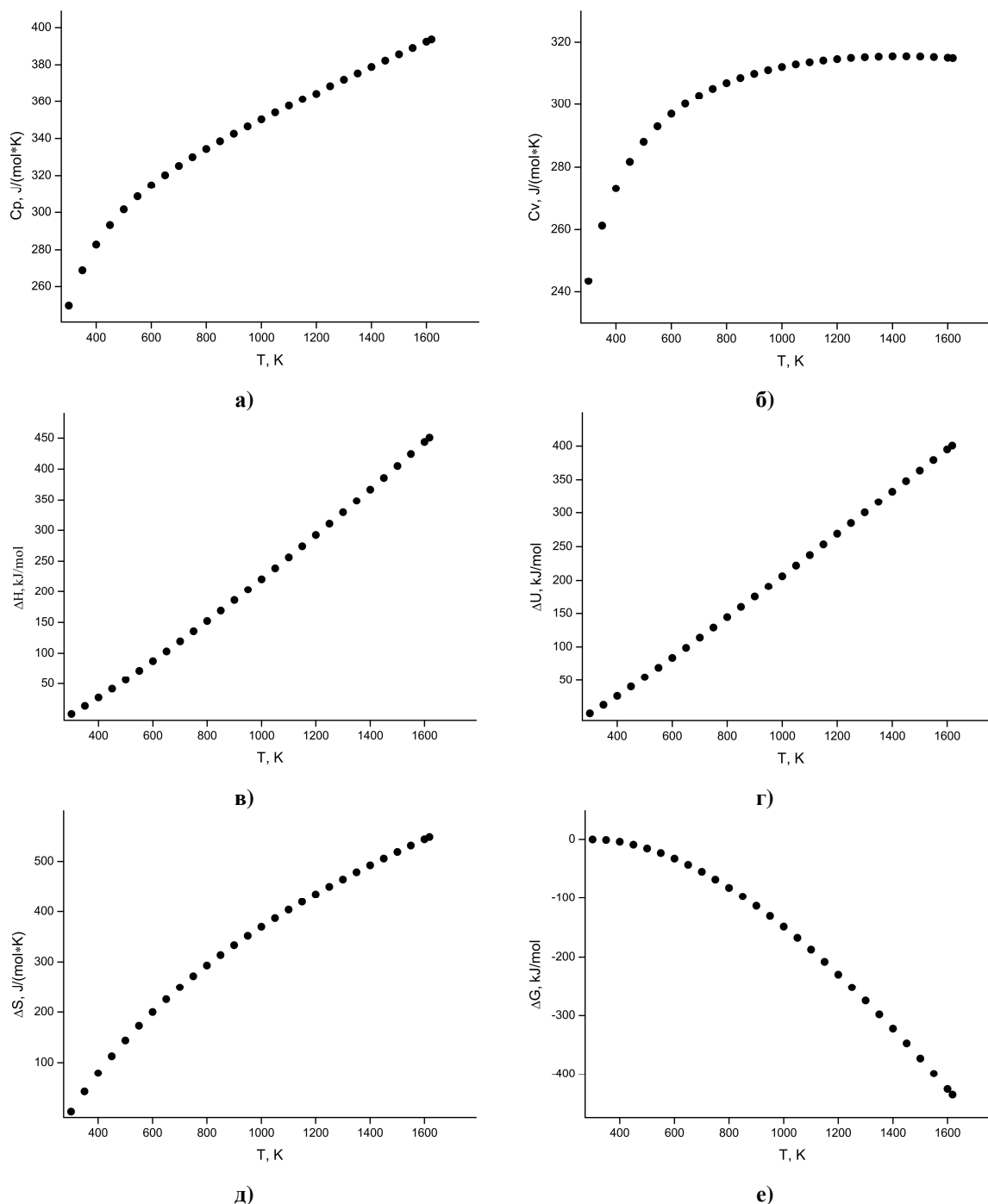


Рис. 1. Температурні залежності ізобарної (а) та ізохорної (б) теплоємностей $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, а також низки пов'язаних із ними функцій: ентальпії (в), внутрішньої енергії (г), ентропії (д) й енергії Гіббса (е).

У табл. 1 представлено величини термодинамічних параметрів нікель (II) орто-

фосфату для п'ятих базових температур: близької до кімнатної – 300 К; температури

досягнення межі Дюлонга і Пті [32] – у даному випадку близько 700 К; досягнення 2/3 від точки плавлення досліджуваної солі – залежно від підходу в розрахунках отримуються величини, наближені до 1100 або 1150 К; точки першого фазового пере-

ходу (плавлення сполуки) – 1618 К. Із отриманих результатів слідує, що нікель (II) ортофосфат при температурах 298–1618 К має досить високу термодинамічну стабільність.

Таблиця 1. Встановлені термодинамічні властивості $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ при деяких базових температурах інтервалу 298–1618 К

Термодинамічний параметр	Величина термодинамічного параметра при певній температурі				
	300 К	700 К	1100 К	1150 К	1618 К
C_p , Дж/(моль×К) [33]	249.80	325.22	357.74	361.36	393.70
C_V , Дж/(моль×К)	243.51	302.81	313.60	314.17	314.95
ΔH , кДж/моль	0.50	119.47	256.35	274.33	451.09
ΔU , кДж/моль	0.49	113.93	237.67	253.36	400.87
ΔS , Дж/(моль×К)	1.67	249.40	403.53	419.51	548.16
ΔG , кДж/моль	-0.002	-55.12	-187.53	-208.11	-435.83

Одержані фізико-хімічні параметри також важливі для наступних термодинамічних розрахунків і можуть використовуватись при розробці нових способів синтезу або термічної обробки $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. Це, у свою чергу, дозволяє рекомендувати зазначений фосфат для високотемпературного застосування.

Висновки

Уперше для нікель (II) ортофосфату $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ в інтервалі 298–1618 К одержано температурні залежності основних термодинамічних параметрів: ізобарної C_p та ізохорної C_V мольних теплоємностей, зміни ентальпії ΔH , внутрішньої енергії ΔU , ентропії ΔS та енергії Гіббса ΔG . Встановлено, що даний фосфат має значну термодинамічну стабільність та може використовуватись у високотемпературних хімічних та фізико-хімічних процесах. Одержані величини також можуть слугувати науковою основою для моделювання фазових рівноваг у багатокомпонентних системах за участю $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$.

Список використаних джерел

1. López-Gallego F., Yate L. Selective biomineralization of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ -sponges triggered by His-tagged proteins: efficient heterogeneous biocatalysts for redox processes. *Chem. Commun.* 2015, 51(42), 8753–8756.

2. Changhoon Choi, Seung-Deok Seo, Hyun-Woo Shim, Mushtaq Ahmad Dar, In Sun Cho, Dong-Wan Kim. Facile synthesis and electroactivity of 3-D hierarchically superstructured cobalt orthophosphate for lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.* 2015, 652, 100–105.

3. Yi Lin, Tao Meng, Zhen Ma. Catalytic decomposition of N_2O over RhO_x supported on metal phosphates. *J. Ind. Eng. Chem.* 2015, 28, 138–146.

4. Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. Рига: *Зинатне*, 1987. С. 371.

5. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Козьма А.А., Галушкой Й.В., Форос Н.М., Глебена Г.Ф. Одержання складної каталітичної системи типу $x\text{CrPO}_4 \times y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ та дослідження її кислотних властивостей поверхні. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2018, 1(39), 71–76.

6. Вашкеба Н.Б., Козьма А.А., Голуб Н.П. Одержання та галузі практичного використання фосфату цинку $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. Підсумкова наукова студентська конференція ДВНЗ «Ужгородський національний університет», секція «Хімічних наук та екології». *Ужгород, Україна*. 2018, С. 45.

7. Козьма А.А., Голуб Н.П., Голуб Є.О., Гомонай В.І. Розрахунок теплофізичних властивостей кобальт (II) ортофосфату $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2015, 1(33), 63–65.

8. Козьма А.А., Голуб Н.П., Голуб Є.О., Гомонай В.І. Теплофізичні параметри кобальт (II) ортофосфату $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. *XIX наукова молодіжна конференція. Одеса, Україна*. 2017, С. 74.

9. Стегура В.В., Козьма А.А. Процеси дегідратації аквамісних кристалів кобальт (II) ортофосфату. Підсумкова наукова студентська конференція ДВНЗ «Ужгородський національний університет», секція «Хімічних наук та екології». *Ужгород, Україна*. 2017, С. 47.

10. Білич Ю.В., Козьма А.А., Голуб Н.П. Особливості одержання каталізатору $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. Підсумкова наукова студентська конференція ДВНЗ «Ужгородський національний університет», секція «Хімічних наук та екології». Ужгород, Україна. 2016, С. 36.
11. Gallace B., Moffat J.B. A comparative catalytic study of stoichiometric metal phosphates. *Catalysis*. 1982, 76(1), 182–187.
12. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, КНУ ім. Тараса Шевченка. Київ, 1996.
13. Sarver J.F. Compound formation and phase-equilibrium relationships in the systems $\text{CoO-P}_2\text{O}_5$ and $\text{NiO-P}_2\text{O}_5$. *Trans. Brit. Ceramic. Soc.* 1966, 65(4), 191–198.
14. Escobal J., Pizarro J.L., Mesa J.L., Rojo J.M., Bazan B., Arriortua M.I., Rojo T. Neutron diffraction, specific heat and magnetic susceptibility of $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. *J. Solid State Chem.* 2005, 178, 2626–2634.
15. Blum M., Teske K., Glaum R. Oxygen equilibrium pressures in ternary systems M/P/O (M=Co, Ni) end heats of formation of anhydrous cobalt (II) and nickel (II) phosphates. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2003, 629, 1709–1717.
16. Козьма А.А., Голуб Н.П., Голуб Є.О., Гомонай В.І. Теплофізичні властивості нікель (II) ортофосфату $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2016, 1(35), 71–73.
17. Козьма А.А., Голуб Н.П., Голуб Є.О., Гомонай В.І. Фізико-хімічні властивості нікель (II) ортофосфату $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. XVI наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017». Львів, Україна. 2017, С. Ф32.
18. Козьма А.А., Голуб Н.П., Голуб Є.О., Гомонай В.І. Теплофізичне дослідження ортофосфатів кобальту (II) та нікелю (II). IV Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми науково-промислового регіонів». Рубіжне, Україна. 2018, С. 38–40.
19. Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D., Strejcek A., Abrman P. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides. *Thermochim. Acta*. 2002, 395(1–2), 27–46.
20. Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.Є., Сабов М.Ю., Глух О.С., Цигика В.В. Температурна залежність теплоємності сполук $\text{TlSb}(\text{Bi})\text{Se}_2$ і $\text{Tl}_9\text{Sb}(\text{Bi})\text{Se}_6$. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2009, 2(22), 87–91.
21. Козьма А.А. Про хвильові числа валентних коливань хімічних зв'язків метал–оксиген у неорганічних солях із оксоаніонами. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2015, 1(33), 18–21.
22. Козьма А.А. Про застосовність методу Келлога-Кубашевського для визначення температурної залежності теплоємності $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Міжнародна науково-практична конференція «Перспективні напрямки наукової думки». Тернопіль, Україна. Збірник наукових праць «ЛОГОΣ». 2018, Т.6, С. 101–103.
23. Козьма А.А. Прогнозирование изобарной теплоемкости $\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температурах 298–427 К. *International Scientific Conference (Is dedicated to 100th anniversary of Azerbaijan Democratic Republic) «Actual Issues Applied Physics and of Energy»*. Sumgait, the Azerbaijan Republic. 2018, P. 99–100.
24. Козьма А.А. Оцінка ізобарної теплоємності $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температурах 298–600 К та її порівняння з відомими даними. IX International scientific conference (RNAOPM'2018), the first Volyn-Pomerania Interdisciplinary Summer School (VPISSAST'2018). Lutsk-Lake «Svityaz'», Ukraine. 2018, P. 64.
25. Козьма А.А. Моделювання температурних залежностей термодинамічних властивостей ортофосфату двовалентного кобальту $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. IV Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених з міжнародною участю, присвячена 100-річчю Національної академії наук України (СПЕТФМНФ-2018). Суми, Україна. 2018, С. 26–28.
26. Козьма А.А. Оцінка енергії Гіббса ортофосфату двовалентного кобальту $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ в температурному інтервалі 298–1428 К. IV Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів». Рубіжне, Україна. 2018, С. 34–36.
27. Козьма А.А., Голуб Н.П., Голуб Є.О., Вашкеба Н.Б., Гомонай В.І. Температурні залежності термодинамічних властивостей кобальт-фосфатного каталізатора. *Молодий вчений*. 2018, 5(57), 348–351.
28. Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Белецкий В.В., Белоусова Н.В., Денисов В.М. 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. *Физика твердого тела*. 2018, 60(3), 618–622.
29. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. Справ. изд. М.: *Металлургия*, 1985. С. 136.
30. Козьма А.А. Рівняння високотемпературної ізохорної теплоємності $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. Міжнародна науково-практична конференція «Перспективні напрямки наукової думки». Тернопіль, Україна. Збірник наукових праць «ЛОГОΣ». 2018, Т.6, С. 103–104.
31. Физическая химия. В 2-кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика: Учеб. для вузов. Под ред. К.С. Краснова. – 3-е изд., испр. – М.: *Высшая школа*, 2001. С. 512.

32. Denisov V.M., Denisova L.T., Chumilina L.G., Kirik S.D., Belousova N.V. High-temperature heat capacity of $\text{Dy}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. *Phys. Solid State*. 2013, 55(9), 1826–1828.

33. Kozma A., Golub N., Golub E., Vashkeba N., Stehura V., Gomonaj V. Estimation of isobaric heat

capacity of $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. *Międzynarodowa naukowo-praktyczna konferencja «Naukowy i innowacyjny potencjał prezentacji»*. Opole, Polska. Kolekcja prac naukowych «ΛΟΓΟΣ». 2018, T. 6, P. 87–89.

Стаття надійшла до редакції: 23.11.2018.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF NICKEL (II) ORTHOPHOSPHATE $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Kozma A.A., Golub N.P., Golub E.O., Vashkeba N.B., Stehura V.V., Gomonaj V.I.

In this work for the first time for nickel (II) orthophosphate $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ in the range of 298–1618 K temperature dependences of the key thermodynamic parameters are received: isobaric C_p and isochoric the C_V molar heat capacities, changes of an enthalpy ΔH , internal energy ΔU , entropy ΔS and energy of Gibbs ΔG .

Isobaric heat capacity of nickel (II) orthophosphate was determined by Kellog-Kubaschewski method. As the basic in this work served of Maier-Kelley equation: $C_p=A+BT+CT^2$, where A , B and C – coefficients, and T – absolute temperature.

Nickel (II) orthophosphate has the only crystal modification and up to the temperature of the melting does not undergo any phase transformations. From this it follows that the probability of the abnormal course of a curve on graphic dependence of C_p on T is low.

Using of Kellog-Kubaschewski method, we received a equation: $C_p=291.05+64.73 \cdot 10^{-3}T-5.46 \cdot 10^6T^{-2}$.

The temperature dependence of isochoric heat capacity of C_V for the chosen phosphate was determined by Magnus-Lindeman method. The equation is as a result received: $C_V=291.05+64.73 \cdot 10^{-3}T-5.46 \cdot 10^6T^{-2}-1.21 \cdot 10^{-3}T^{3/2}$. Using the known functions, for the first time for $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ in the range of 298–1618 K it is received dependences of the important thermodynamic parameters: isobaric C_p and isochoric the C_V molar heat capacities, changes of an enthalpy ΔH , internal energy ΔU , entropy ΔS and energy of Gibbs ΔG .

For example, at the room temperature 300 K of $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ has such parameters: $C_p=249.80$ J/(mol×K), $C_V=243.51$ J/(mol×K), $\Delta H=0.50$ kJ/mol, $\Delta U=0.49$ kJ/mol, $\Delta S=1.67$ J/(mol×K), and $\Delta G=-0.002$ kJ/mol. At temperature 700 K, corresponding to the classical Dulong-Petit limit of nickel (II) orthophosphate has such thermodynamic properties: $C_p=325.22$ J/(mol×K), $C_V=302.81$ J/(mol×K), $\Delta H=119.47$ kJ/mol, $\Delta U=113.93$ kJ/mol, $\Delta S=249.40$ J/(mol×K), and $\Delta G=-55.12$ kJ/mol. In a melting point of $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ at 1618 K has: $C_p=393.70$ J/(mol×K), $C_V=314.95$ J/(mol×K), $\Delta H=451.09$ kJ/mol, $\Delta U=400.87$ kJ/mol, $\Delta S=548.16$ J/(mol×K), and $\Delta G=-435.83$ kJ/mol.

From the received results follows that nickel (II) orthophosphate at temperatures 298–1618 K has rather high thermodynamic stability. It, in turn, allows recommending it for high-temperature use. The received sizes are also important for the subsequent thermodynamic calculations and can form a scientific basis for modeling of phase equilibrium in multicomponent systems with participation of $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$.

Keywords: nickel (II) orthophosphate, thermodynamic parameters, isobaric C_p and isochoric the C_V molar heat capacities, changes of an enthalpy ΔH , internal energy ΔU , entropy ΔS , energy of Gibbs ΔG .