

ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 544.31:546.732'185-383

ТЕМПЕРАТУРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОБАЛЬТФОСФАТНОГО КАТАЛІЗАТОРА

Козьма А.А., Голуб Н.П., Голуб Є.О., Вашкеба Н.Б., Гомонай В.І.

Ужгородський національний університет

Визначено величини базових термодинамічних параметрів для кобальтфосфатного каталізатора $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. Запропоновано математичний вираз рівняння Маєра–Келлі для опису температурної залежності теплоємності даного фосфату. Шляхом інтегрування отриманого виразу, використовуючи класичні термодинамічні функції, для $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ одержано температурні залежності ентальпії, ентропії, енергії Гіббса та внутрішньої енергії в широкому температурному інтервалі 298–1428 К. Встановлено, що вивчений фосфат характеризується значною термодинамічною стабільністю та може знайти своє використання у хімічних та фізико-хімічних процесах при високих температурах. Одержані величини також можуть використовуватись при наступних термодинамічних розрахунках та при моделюванні фізико-хімічної взаємодії у складних багатокомпонентних системах за участю $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$.

Ключові слова: кобальт (II) ортофосфат, теплоємність, термодинамічні властивості.

Постановка проблеми. Індивідуальні фосфати двовалентних металів та складні композиції за їх участі широко використовуються в різних сферах практичної діяльності [1–7]. Зокрема, кобальт (II) ортофосфат $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ є ефективним каталізатором багатьох процесів органічних та неорганічних синтезів [5; 6]. Водночас, його фізико-хімічні властивості, особливо термодинамічні параметри, досліджені недостатньо. В літературних джерелах наявні тільки розрізнені відомості про деякі його властивості, переважно при кімнатній температурі [7; 8]. На даний час існує значна потреба в наявності для фосфату $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ значень ізобарної C_p та ізохорної C_v мольних теплоємностей, ентальпії ΔH , ентропії ΔS , енергії Гіббса ΔG та внутрішньої енергії ΔU від температури 298 К і до точки його плавлення. Отже, одержання таких величин для широкого температурного інтервалу є актуальною науковою проблемою.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Особливості одержання $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ детально розглянуті в роботах [7–11]. Діаграма стану системи $\text{CoO}-\text{P}_2\text{O}_5$, в якій утворюється $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ та яка слугує науковою основою для синтезу безводного кобальт (II) ортофосфату, представлена в [7]. В зазначеній роботі [7] також наведено значення температури плавлення даного фосфату – 1428 К.

Кобальт (II) ортофосфат $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, згідно з [12], кристалізується в моноклінній сингонії, належить до просторової групи $P2_1/n$ та має такі параметри ґратки: $a=0.7556(1)$ нм, $b=0.8371(2)$ нм, $c=0.5064(1)$ нм, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=94.1^\circ$.

У роботах [8; 13; 14] для кобальт (II) ортофосфату визначено низку теплофізичних параметрів при кімнатній температурі: теплопровідність, середню теплову швидкість, довжину вільного пробігу фононів. Використавши модель Сокольського Ю.М. [15; 16] та відомі емпіричні й напівемпіричні методи з [17], визначено деякі термодинамічні властивості $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ при 298 К: ізобарну C_p й ізохорну C_v мольні теплоємності та характеристичну температуру.

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми. Із аналізу літературних джерел встановлено, що для кобальт (II) ортофосфату $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ відомі тільки значення C_p та C_v при кімнатній температурі. Також відсутні величини пов'язаних із теплоємністю термодинамічних функцій (ентальпії, ентропії, енергії Гіббса та внутрішньої енергії) як при 298 К, так і при вищих температурах. Основна проблема полягає в необхідності таких величин для широких температурних інтервалів. З огляду на викладене була сформульована мета цієї роботи.

Мета статті. Встановлення для кобальт (II) ортофосфату $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ величини шести важливих термодинамічних параметрів (ізобарної теплоємності C_p , ізохорної теплоємності C_v , ентальпії ΔH , ентропії ΔS , енергії Гіббса ΔG та внутрішньої енергії ΔU) при температурах 298–1428 К та побудова відповідних графічних залежностей.

Виклад основного матеріалу. Для оцінки ізобарної теплоємності C_p кобальт (II) ортофосфату в широкому інтервалі температур використовували базове рівняння Маєра–Келлі [18]:

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

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

Застосовність виразу (1) для опису теплоємності $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ при нагріванні від 298 до 1428 К базується на наступному припущенні. Мольна теплоємність даної сполуки від кімнатної температури і до точки її плавлення ймовірно добре узгодиться з відомими емпіричними закономірностями, на основі яких запропоновано прогностичні методи [19]. Ймовірність аномального ходу кривої на графічній залежності C_p від T є невисокою. На користь такого припущення можна навести результати інших дослідників [7; 12]. У роботі [7] не виявлено жодних фазових перетворень при нагріванні фосфату $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ до точки його плавлення. Крім того, результати рентгеноструктурних досліджень даної сполуки свідчать

про існування єдиної кристалічної модифікації $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ [12].

Розрахунок значень коефіцієнтів A , B і C проводили за методом Келлога-Кубашевського [19–21]. В результаті було одержано вираз [22]:

$$C_p = 269.36 + 88.92 \cdot 10^{-3}T - 5.46 \cdot 10^6 T^{-2} \quad (2).$$

Шляхом інтегрування рівняння (2), використовуючи відомі функції [23], для температурного інтервалу 298–1428 К отримано набір величин ентальпії ΔH та ентропії ΔS [24]. Ці значення використовували для наступного визначення температурної залежності енергії Гіббса ΔG [25]. Одержані результати представлено у вигляді графічних залежностей на рис. 1 (а–г).

Температурну залежність ізохорної теплоємності C_v визначали методом Магнуса-Ліндемана [17].

Рівняння (2) брали як базове. За отриманим виразом [22] будували залежність C_v від T , а шляхом його інтегрування за відомою формулою [23] – ΔU від T . Відповідні графіки наведено на рис. 2 (а, б).

Деякі із встановлених властивостей $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ наведено в таблиці 1.

У даній таблиці представлено значення термодинамічних параметрів кобальт (II) ортофосфату для трьох базових температур: близької до кімнатної – 300 К; 2/3 від точки плавлення досліджуваного фосфату – 950 К; точки першого фазового переходу (в даному випадку плавлення сполуки) – 1428 К. Наведені фізико-хімічні величини при вказаних температурах також важливі для наступних термодинамічних розрахунків та можуть використовуватись при розробці нових способів синтезу та термічної обробки кобальт (II) ортофосфату.

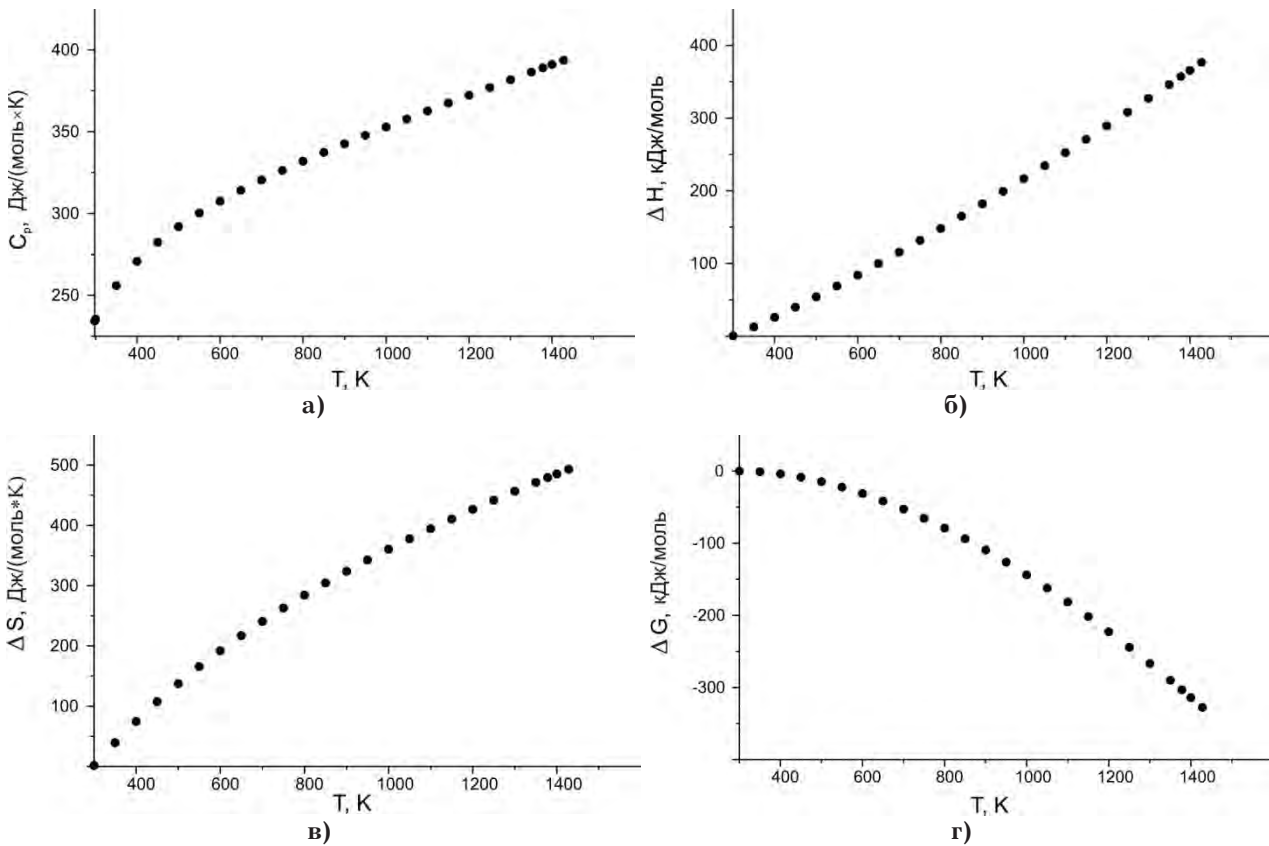


Рис. 1. Температурні залежності ізобарної теплоємності (а), ентальпії (б), ентропії (в) та енергії Гіббса (г) для $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

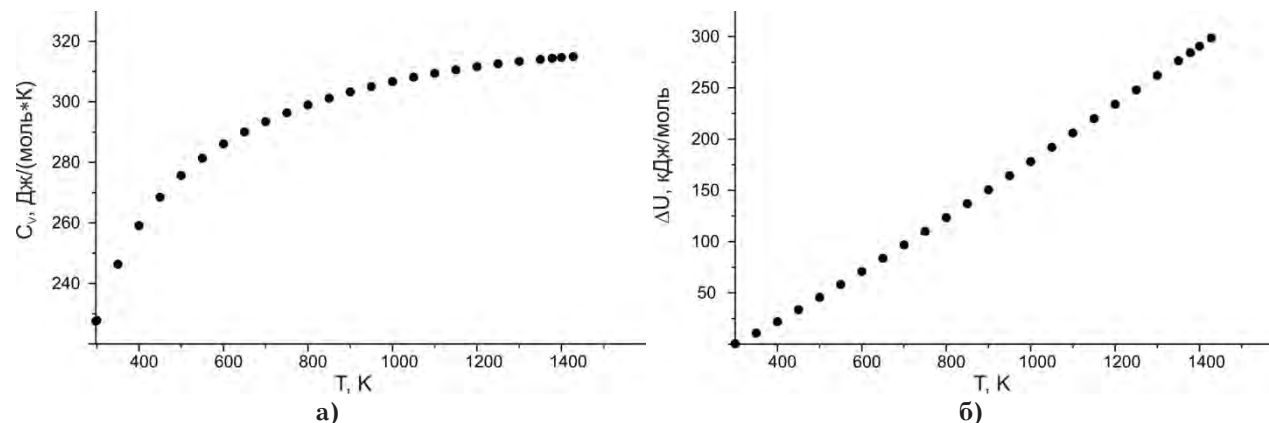


Рис. 2. Температурні залежності ізохорної теплоємності (а) та внутрішньої енергії (б) для $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

Таблиця 1
Встановлені термодинамічні властивості
 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ при деяких базових температурах
інтервалу 298-1428 К

Термодинамічний параметр	Величина термодинамічного параметру при певній температурі		
	300 К	950 К	1428 К
C_p , Дж/моль×К	235.37	347.78	393.66
ΔH , кДж/моль	0.47	199.23	376.59
ΔS , Дж/моль×К	1.57	342.55	493.15
ΔG , кДж/моль	-0,001	-126.20	-327.63
C_v , Дж/моль×К	227.79	305.06	314.93
ΔU , кДж/моль	0.39	164.32	298.59

Із наведених рис. 1, 2 і табл. 1 слідує, що $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ при температурах 298-1428 К характеризується досить високою термодинамічною ста-

більністю. Це, у свою чергу, дозволяє рекомендувати даний фосфат для високотемпературного застосування.

Висновки і пропозиції. Таким чином, для кобальт (II) ортофосфату $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ в інтервалі 298–1428 К одержано температурні залежності низки важливих термодинамічних властивостей: ізобарної C_p та ізохорної C_v , мольних теплоємностей, ентальпії ΔH , ентропії ΔS , енергії Гіббса ΔG та внутрішньої енергії ΔU . Встановлено, що вивчений фосфат характеризується значною термодинамічною стабільністю та може знайти своє використання у хімічних та фізико-хімічних процесах при високих температурах. Одержані величини також можуть використовуватись при наступних термодинамічних розрахунках та при моделюванні фізико-хімічної взаємодії у складних багатокомпонентних системах за участю $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$.

Список літератури:

- Худоярова О.С. Сумісна переробка фосфатів і сульфатів газозвідним методом з одержанням сульфідів фосфору / О.С. Худоярова // Молодий вчений. – 2018. – № 3(55). – С. 391–394.
- Вашкеба Н.Б. Одержання та галузі практичного використання фосфату цинку $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ / Н.Б. Вашкеба, А.А. Козьма, Н.П. Голуб // Підсумкова наукова студентська конференція ДВНЗ «Ужгородський національний університет», секція «Хімічних наук та екології» (24 травня 2018 р.): Програма і тези доповідей. – Ужгород: Говерла. – 2018. – С. 45. – Режим доступу: <https://dspace.uzhnu.edu.ua/jspui/handle/lib/19509>.
- Фізико-хімічні властивості нікель (II) ортофосфату $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ / [А.А. Козьма, Н.П. Голуб, Є.О. Голуб, В.І. Гомонай] // Львівські хімічні читання – 2017 (ЛХЧ-2017): XVI наукова конференція (Львів, 28-31 травня 2017 р.): Збірник наукових праць. – Львів: ЛНУ ім. І. Франка, 2017. – С. 32.
- Теплофізичні властивості нікель (II) ортофосфату $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ / [А.А. Козьма, Н.П. Голуб, Є.О. Голуб, В.І. Гомонай] // Наук. вісник Ужгород. у-ту (Сер. Хімія). – 2016. – № 1(35). – С. 71–73.
- López-Gallego F. Selective biomineralization of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ -sponges triggered by His-tagged proteins: efficient heterogeneous biocatalysts for redox processes / F. López-Gallego, L. Yate // Chem. Commun. – 2015. – Vol. 51, № 42. – P. 8753–8756.
- Yi Lin. Catalytic decomposition of N_2O over RhO_x supported on metal phosphates / Yi Lin, Tao Meng, Zhen Ma // J. Ind. Eng. Chem. – 2015. – Vol. 28. – P. 138–146.
- Констант З.А. Фосфаты двухвалентных металлов / З.А. Констант, А.П. Диндуне. – Рига: Зинатне, 1987. – 371 с.
- 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.
- Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.04 / Голуб Н.П. – Київ: КНУ ім. Тараса Шевченка, 1996. – 25 с.
- Білич Ю.В. Особливості одержання каталізатору $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ / Ю.В. Білич, А.А. Козьма, Н.П. Голуб // Підсумкова наукова студентська конференція ДВНЗ «УжНУ», секція «Хімічних наук та екології» (18 травня 2016 р.): Програма і тези доповідей. – Ужгород: ШП Данило С.І., 2016. – С. 36. – Режим доступу: <https://dspace.uzhnu.edu.ua/jspui/handle/lib/16632>.
- Стегура В.В. Процеси дегідратації аквамісних кристалів кобальт (II) ортофосфату / В.В. Стегура, А.А. Козьма // Підсумкова наукова студентська конференція ДВНЗ «УжНУ», секція «Хімічних наук та екології» (3 травня 2017 р.): Програма і тези доповідей. – Ужгород: Говерла, 2017. – С. 47. – Режим доступу: <https://dspace.uzhnu.edu.ua/jspui/handle/lib/16652>.
- Nord A.G. Structure refinements of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. A note on the reliability of powder diffraction studies / A.G. Nord, T. Stefanidis // Acta Chem. Scand. A. – 1983. – Vol. 37. – P. 715–721.
- Теплофізичні параметри кобальт (II) ортофосфату $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ / [А.А. Козьма, Н.П. Голуб, Є.О. Голуб, В.І. Гомонай] // XIX наукова молодіжна конференція (Одеса, 26-28 квітня 2017 р.): Збірник тез доповідей. – Одеса: Бондаренко М.О., 2017. – С. 74.
- Теплофізичне дослідження ортофосфатів кобальту (II) та нікелю (II) / [А.А. Козьма, Н.П. Голуб, Є.О. Голуб, В.І. Гомонай] // Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів: Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції (Рубіжне, 23-27 квітня 2018 р.). – Рубіжне: О. Зень, 2018. – С. 38–40.
- Соколовський Ю.М. Расчет тепловых свойств солей с оксианионами / Ю.М. Соколовский // Неорган. материалы. – 1983. – Т. 19, № 1. – С. 120–122.
- Козьма А.А. Про хвильові числа валентних коливань хімічних зв'язків метал-оксиген у неорганічних солях із оксоаніонами / А.А. Козьма // Наук. вісник Ужгород. у-ту (Сер. Хімія). – 2015. – № 1(33). – С. 18–21.
- Морачевский А.Г. Термодинамические расчеты в металлургии. Справ. изд. / А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с.
- 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. – N. 60, № 3. – С. 618–622.
- 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.
- Kellog H.H. in: Fitterer G.R. (Editor). Applications of Fundamental Thermodynamics to Metallurgical Processes / H.H. Kellog. – London: Gordon and Breach, 1967. – 357 p.

21. Kubaschewski O. An empirical estimation of the heat capacities of inorganic compounds / O. Kubaschewski, H. Ühal // High Temp.-High Pressur. – 1977. – V. 9, № 3. – P. 361–365.
22. Козьма А.А. Рівняння високотемпературної ізохорної теплоємності $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ / А.А. Козьма // Перспективні напрямки наукової думки: Міжнародна науково-практична конференція (Тернопіль, 18 квітня 2018 р.): Збірник наукових праць «ЛОГОС». – 2018. – Т. 6. – С. 103–104.
23. 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.
24. Козьма А.А. Моделювання температурних залежностей термодинамічних властивостей ортофосфату дивалентного кобальту $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ / А.А. Козьма // Сучасні проблеми експериментальної, теоретичної фізики та методики навчання фізики (СПЕТФМНФ-2018): Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених з міжнародною участю, присвяченої 100-річчю Національної академії наук України (Суми, 24-25 квітня 2018 р.). – Суми: СумДПУ, 2018. – С. 26–28.
25. Козьма А.А. Оцінка енергії Гіббса ортофосфату дивалентного кобальту $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ в температурному інтервалі 298–1428 К / А.А. Козьма // Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів: Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції (Рубіжне, 23-27 квітня 2018 р.). – Рубіжне: О. Зень, 2018. – С. 34–36.

Козьма А.А., Голуб Н.П., Голуб Е.О., Вашкеба Н.Б., Гомонай В.И.

Ужгородский национальный университет

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОБАЛЬТФОСФАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Аннотация

Определены величины базовых термодинамических параметров для кобальтфосфатного катализатора $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. Предложено математическое выражение уравнения Майера–Келли для описания температурной зависимости теплоемкости данного фосфата. Путем интегрирования предложенного выражения, используя классические термодинамические функции, получены температурные зависимости энтальпии, энтропии, энергии Гиббса и внутренней энергии $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ для широкого температурного интервала 298–1428 К. Установлено, что изученный фосфат характеризуется значительной термодинамической стабильностью и может использоваться в химических и физико-химических процессах при высоких температурах. Полученные величины также могут применяться при последующих термодинамических расчетах и при моделировании физико-химического взаимодействия в сложных многокомпонентных системах с участием $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$.

Ключевые слова: кобальт (II) ортофосфат, теплоемкость, термодинамические свойства.

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

Uzhhorod National University

TEMPERATURE DEPENDENCES OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE COBALTPHOSPHATE CATALYST

Summary

Values of basic thermodynamic parameters for the cobalt phosphate $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ catalyst are determined. Mathematical expression of Maier-Kelley equation for the description of temperature dependence of heat capacity of this phosphate is offered. By integration of the offered expression, using classical thermodynamic functions, temperature dependences of an enthalpy, entropy, Gibbs energy and internal energy of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ for a wide temperature interval 298–1428 K are received. It is established that the studied phosphate is characterized by considerable thermodynamic stability and it can be used in chemical and physico-chemical processes at high temperatures. The received values can be also applied at the subsequent thermodynamic calculations and when modeling physico-chemical interaction in complex multicomponent systems with participation of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$.

Keywords: Cobalt (II) orthophosphate, heat capacity, thermodynamic properties.