

УДК 544.3.03+544.188+536.21:546.732'185-383

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

РОЗРАХУНОК ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОБАЛЬТ (II) ОРТОФОСФАТУ $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

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

Кобальт (II) ортофосфат $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ використовується як ефективний каталізатор при синтезі низки цінних речовин [1-4]. Для розробки оптимальних умов використання зазначеної сполуки важливими є відомості про її теплофізичні властивості.

Тому метою даної роботи було здійснення розрахунку для ефективного каталізатора $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ низки важливих теплофізичних параметрів: теплопровідності, ізобарної та ізохорної теплоємностей, характеристичної температури.

Результати дослідження та їх обговорення

Кобальтфосфатний каталізатор $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ синтезували з вихідної нітратної солі методом осадження при $\text{pH}=5$, згідно методики, розробленої на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «УжНУ» [5].

Відомо [6], що солі ортофосфорної кислоти відносять до діелектриків. У таких зразках перенесення тепла реалізується переважно тепловими фонами, а їх ґраткова теплопровідність χ добре узгоджується з фонною теорією Дебая та визначається із виразу [7]:

$$\chi = \frac{c_{\text{num}} v_0 l}{3}, \quad (1)$$

де c_{num} – питома теплоємність, v_0 – середня теплова швидкість, l – довжина вільного пробігу фонових.

Складність розрахунку полягає в тому, що для жодної із необхідних величин немає експериментальних значень. Однак вирішити поставлену задачу можливо при комплексному підході, спираючись на класичні теорії та сучасні емпіричні й напівемпіричні методи.

Оскільки, теплові властивості твердотільних матеріалів визначаються коливаннями атомів, тому в неорганічних солях з оксоаніонами кожен атом приймає участь в декількох коливаннях [8]. Властивості таких речовин, зокрема ізобарна теплоємність, добре узгоджуються з моделлю Сокольського [6]. При цьому, оксоаніон характеризується одним ефективним коливанням, яке враховує суперпозицію кількох коливань окремих частинок. Тому нами, на основі зазначеної моделі, здійснено розрахунок ізобарної теплоємності, яка за методом Неймана-Коппа рівна

$$C_p = 25i, \quad (2)$$

де i – число осциляторів.

Величину i визначали за емпіричними інкрементами зв'язку [9] із графічної формули сполуки, яка в достатній мірі відображає загальні особливості її структури (рис. 1).

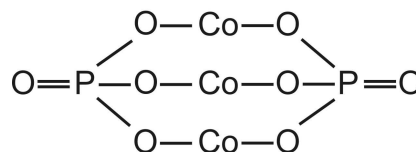


Рис. 1. Графічна формула $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ для розрахунку сумарного числа осциляторів (згідно моделі Сокольського).

Сумарне значення числа осциляторів для синтезованого каталізатора $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ становитиме $i=9,4$.

Одержаний результат за формулою (2) свідчить, що зразок кобальт (II) ортофосфату володіє величиною мольної ізобарної теплоємності $C_{\text{розрах}}=235$ Дж/(моль×К). Це добре узгоджується з літературними даними. Так, згідно з [6], для сполук складу $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$

теплоємність повинна бути близькою до 238 Дж/(моль×К), а відомі експериментальні значення для ортофосфатів двовалентних металів знаходяться в діапазоні 228–256 Дж/(моль×К) [10, 11].

Ізобарна теплоємність пов'язана з ізохорною напівемпіричним співвідношенням Магнуса-Ліндемана [12, 13]:

$$C_p = C_V + \alpha T^{3/2}, \quad (3)$$

де C_V – ізохорна теплоємність, T – абсолютна температура, α – коефіцієнт, який можна розрахувати за напівемпіричним методом Кубашевського [12]:

$$\alpha = \frac{6.076m}{T_{пл}^{3/2}} \quad (4)$$

де m – число атомів у молекулі сполуки, а $T_{пл}$ – температура її плавлення.

Обчислене значення мольної ізохорної теплоємності становить 227 Дж/(моль×К) при

298 К. Завдяки цій величині визначали дебаєвську функцію, яка дає змогу розрахувати характеристичну температуру θ_D [12]:

$$f_D(\theta_D/T) = \frac{C_V}{m}, \quad (5)$$

де $f_D(\theta_D/T)$ – функція Дебая.

Одержані результати свідчать, що відношення θ_D/T рівне 2.8, яке відповідає величині θ_D ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$)=834 К.

Оскільки, питома теплоємність c_{num} із виразу (1) розраховується для речовини одиничного об'єму, тому це обумовлює потребу у відомостях щодо густини досліджуваної речовини. Відповідні параметри, одержані для кобальт (II) ортофосфату наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Кристалохімічні параметри кобальт (II) ортофосфату $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

Сингонія	Параметри ґратки, нм	ПГ	Z	$V_{ел. к.}$, нм ³	$\rho_{рентг.}$, г/см ³	Літ. джерело
Моноклінна	$a=0.5920(20)$, $b=1.0334(30)$, $c=0.4750(20)$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=91.1^\circ$	$P2_1/b$	2	0.291	4.192	[14]
	$a=0.5063(2)$, $b=0.8361(2)$, $c=0.8788(2)$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=121^\circ$	$P2_1/c$		0.319	3.820	[15]
	$a=0.7556(1)$, $b=0.8371(2)$, $c=0.5064(1)$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=94.1^\circ$	$P2_1/n$		0.319	3.812	[16]

Примітка. Використані скорочення: ПГ – просторова група, Z – число формульних одиниць, $V_{ел. к.}$ – об'єм елементарної комірки, $\rho_{рентг.}$ – рентгенівська густина.

Результати рентгенофазового аналізу синтезованого зразка $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ добре узгоджуються з літературними даними [16]. У результаті встановлено, що величина питомої теплоємності c_{num} становить 2400 кДж/м³.

Згідно з коливною теорією плавлення Ліндемана [6], теплова швидкість пов'язана з температурою плавлення $T_{пл}$ виразом:

$$v = \frac{T_{пл}^{1/2}}{\overline{M}^{1/2} \text{const}}, \quad (6)$$

де \overline{M} – частка молярної маси, яка припадає на вузел ґратки.

Також відзначимо, що середня теплова швидкість виражається як

$$v_0 \approx 0.6v \quad (7)$$

Відповідна величина, визначена із виразів (6) і (7), близька до значення 4.3 км/с.

Водночас, суттєву складність представляє оцінка довжини вільного пробігу фононів [7]. Однак в роботі [17] показано, що із задовільною точністю величину зазначеного параметра можна спрогнозувати, використавши кристалоструктурні дані. Спираючись на експериментальні результати, одержали значення $l=6,8 \times 10^{-10}$ м.

Таким чином, на основі рівняння (1), розрахована величина ґраткової теплопровідності $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ становить $\chi=2.3$ Вт/(м×К). Одержані результати добре узгоджуються з літературними даними, оскільки теплопровідність ортофосфатів знаходиться в межах 2 – 4 Вт/(м×К) [6]. Отже, синтезований кобальт (II) ортофосфат можна віднести до низькотеплопровідних солей ортофосфорної кислоти.

Висновки

Використавши модель Сокольського для солей з оксоаніонами та узагальнивши літературні відомості вперше для ефективного каталізатора $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ здійснено розрахунок низки теплофізичних властивостей: теплопровідності, ізобарної та ізохорної теплоємностей, характеристичної температури.

Встановлено, що кобальт (II) ортофосфат відноситься до низькотеплопровідних матеріалів з $\chi=2.3 \text{ Вт}/(\text{м}\times\text{К})$, а всі ступені вільності його атомів перебуватимуть у збудженому стані при температурі близькій до 834 К. Це дає змогу більш ґрунтовно розробити теорію прогнозованого підбору каталізаторів для гетерогенних процесів.

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. 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.
3. Golub N., Gomonay V., Gomonay P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes. *Adsorpt. Sci. Technol.* 1999, 17(5), 403-406.
4. Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. Рига: *Зинатне*, 1987. С. 371.
5. Голуб Н.П. Закономірності каталітичного окиснення етану на кислотних каталізаторах:

Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, КНУ ім. Тараса Шевченка, Київ, 1996.

6. Сокольский Ю.М. Расчет тепловых свойств солей с оксианионами. *Изв. АН СССР. Неорганическая химия.* 1983, 19(1), 120-122.
7. Сильбанс Л.С. Физика полупроводников. М.: *Советское радио*, 1967. С. 452.
8. Рейсленд Д. Физика фононов. М.: *Мир*, 1975. С. 367.
9. Сокольский Ю.М. Расчет термических свойств сложных химических веществ: Рук. Деп. Ленингр. *НИИГИПРОХИМ*, 1981, № 484-хп Д-81.
10. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: *Химия*, 1978. С. 392.
11. Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник под общей редакцией А.П. Зефирова. М.: *Атомиздат*, 1965. С. 460.
12. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. Справ. изд. М.: *Металлургия*, 1985. С. 136.
13. 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 $\text{Tl}_9\text{Sb}(\text{Bi})\text{Se}_6$. *Науковий вісник Ужгород. ун-ту. Серія Хімія.* 2009, 22, 87-91.
14. Berthet G., Joubert J.C., Bertaut E.F. Vacancies ordering in new metastable orthophosphates $\text{Co}_3\text{P}_2\text{O}_8$ and $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ with olivine-related structure. *Z. Kristallogr.* 1972, 136, 97-105.
15. Anderson J.B., Kostiner E., Miller M.C., Rea J.R. The crystal structure of cobalt orthophosphate $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. *J. Solid State Chem.* 1975, 14, 372-377.
16. Nord A.G., Stefanidis T. Structure refinements of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. A note on the reliability of powder diffraction studies. *Acta Chem. Scand. A.* 1983, 37, 715-721.
17. Kurosaki K., Uneda H., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric properties of thallium antimony telluride. *J. Alloys Comp.* 2004, 376, 43-48.

Стаття надійшла до редакції: 11.09.2015.

CALCULATION THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF COBALT (II) ORTHOPHOSPHATE $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

Kozma A.A., Golub N.P., Golub E.O., Gomonay V.I.

For $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ the thermal conductivity χ , heat capacity C_p and C_v , Debye temperature θ_D were calculated. Have using the classic theories of solid state, empirical and semi-empirical methods. A calculated data for C_p and C_v was obtained by 235 and 227 $\text{J}\times\text{mol}^{-1}\times\text{K}^{-1}$ respectively at room temperature. Is established, that θ_D has value is 834 K. The value of the χ is 2.3 $\text{W}\times\text{m}^{-1}\times\text{K}^{-1}$ at 298 K.