

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДДУКТОВ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ
С МОЧЕВИНОЙ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ 8 ДО 320 К**

**УСУБАЛИЕВ Д.У., АБДЫЛДАЕВА К.Ш., БАТКИБЕКОВА М.Б.,
ДЖУНУШАЛИЕВА Т.Ш., СЫРЫМБЕКОВА Э.И.**

izvestiya@ktu.aknet.kg

For the first time in the adiabatic microcalorimeter obtained data on the specific heat of the adducts $\text{NiCl}_2 \cdot n\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (where $n = 2; 4; 10$) in the range temperature range 8-320K. The data obtained on the heat capacity calculated thermodynamic functions (entropy, difference entalpy and reduced Gibbs energy).

Впервые в адиабатическом микрокалориметре получены данные по теплоемкости аддуктов $\text{NiCl}_2 \cdot n\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (где $n = 2; 4; 10$) в интервале температур 8-320К. На основе полученных данных по теплоемкости рассчитаны термодинамические функции (энтропия, разность энтальпий и приведенная энергия Гиббса).

В связи с ограниченной информацией о термодинамических свойствах аддуктов хлорида никеля с мочевиной синтезированы и изучены термодинамические свойства аддуктов $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (I), $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (II), $\text{NiCl}_2 \cdot 10\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (III). Аддукты (I), (II), (III) синтезированы методом изотермической растворимости.

В пределах точности химического анализа содержание элементов в изучаемых соединениях отвечало формульным составам. По данным масс-спектрометрического анализа, суммарное содержание примесей в образцах не превышало 0,25 масс%.

Теплоемкость аддуктов хлорида никеля с мочевиной (I), (II) и (III) измерена методом адиабатической калориметрии [1]. Ампула для вещества (полезный объем $\sim 6\text{см}^3$) изготовлена из никеля, герметизация которой осуществляется с помощью завинчивающейся крышки из тонкой прокладки из фторопласта. Температура измерялась платиновым термометром сопротивления типа ТСПН-4.

Экспериментальные данные $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NiCl}_2 \cdot 10\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ приведены в виде таблиц. В табл.1 даны сведения о массе (m) каждого исследованного образца соединения, об интервалах температур ($T_n - T_k$, где T_n – начальная температура, а T_k – конечная), в которых проводились измерения теплоемкости, о количестве экспериментальных точек (N), полученных в этих интервалах, и о средних отклонениях (δC) экспериментальных значений C_p от сглаженной кривой в той или иной области температур.

Экспериментальные значения теплоемкости $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NiCl}_2 \cdot 10\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ приведены в табл. 2, 3, 4. Общий вид температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$ изображен в приведенных координатах $C_p/3Rn$ (R – газовая постоянная; n – число атомов в молекуле) на рис.1. Для всех трех веществ зависимость $C_p(T)$ представляется гладкой кривой, без каких-либо особенностей во всем интервале температур. На основе сглаженных значений

теплоемкости $C_p(T)$ рассчитаны энтропия, разность энтальпий и приведенная энергия Гиббса (табл. 5,6, 7). Стандартные значения термодинамических функций при 298,15К приведены в табл.8.

При определении точности вычисления термодинамических функций учитывался разброс экспериментальных точек во всем температурном интервале. Оценка термодинамических функций ниже 8 К осуществлялась в предположении дебаевского поведения теплоемкости вблизи нуля:

$$C = \frac{12}{5} \pi^4 \cdot Nk \frac{T^3}{(\theta_D(0))^3},$$

где величина $\theta_D(0)$ – температура Дебая при 0 К и равна соответственно 125 К и 198 К для $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NiCl}_2 \cdot 10\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Таблица 1

Исходные данные для соединений $NiCl_2 \cdot 2CO(NH_2)_2$ (I), $NiCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ (II)
и $NiCl_2 \cdot 10CO(NH_2)_2$ (III)

Образец	m, г	T _H -T _K , К	N	δ с,	%
I	3.9158	8.6-319	98	I 8.6-40 К	0.13 40-320 К
II	3.6073	7.8-320	85	0.76 7.8-20 К	0.06 20-320 К
III	3.6207	6.5-313	82	0.46 6.5-20 К	0.06 20-313 К

Таблица 2

Экспериментальные значения теплоемкости

 $NiCl_2 \cdot 2CO(NH_2)_2$, Дж. моль⁻¹К⁻¹ (1 моль = 249.728)

Т, К	C _p ⁰	Т, К	C _p ⁰	Т, К	C _p ⁰	Т, К	C _p ⁰
Серия 1		198.56	202.6	133.93	152.2	311.18	184.5
302.91	278.3	203.82	206.9	137.21	154.9	314.45	291.3
305.67	279.5	209.01	211.0	140.44	157.6	317.72	293.2
309.11	283.1	214.15	214.6	143.61	160.2	Серия 9	
312.50	288.2	Серия 4		Серия 7		41.06	37.49
315.89	290.0	80.60	97.28	8.60	3.159	44.16	42.39
319.29	294.9	83.22	100.6	9.10	3.39	47.54	47.94
Серия 2		86.35	104.6	9.75	3.443	50.46	52.81
217.85	217.6	89.96	108.8	10.69	3.893	53.42	58.23
222.62	221.4	93.62	113.1	11.85	4.542	56.77	64.91
227.50	225.7	97.13	117.0	12.96	5.486	60.11	70.38
232.31	230.5	100.60	120.7	15.35	7.014	63.80	76.30
237.07	234.8	103.99	124.4	16.67	7.288	67.82	81.78
241.76	238.6	107.26	127.7	17.96	8.127	71.50	85.85
246.41	242.5	111.07	131.4	19.57	9.454	74.92	90.21
250.99	246.2	117.39	137.2	21.58	11.29	78.14	94.32
Серия 3		Серия 5		23.60	13.32	81.18	98.06
149.14	164.8	266.13	254.1	25.54	15.58	Серия 10	
154.37	167.0	270.84	257.6	27.49	18.11	239.45	236.9
159.47	173.0	275.92	260.7	29.48	20.39	248.83	243.3
164.59	176.9	280.95	262.8	31.78	23.86	253.46	247.3
169.48	180.8	Серия 6		34.11	27.10	258.02	250.2
174.28	184.5	116.48	136.3	36.39	30.86	263.02	253.1
179.01	188.5	120.14	139.7	38.67	33.90	268.44	256.5
183.66	191.8	123.70	143.1	Серия 8		279.17	262.6
188.25	194.9	127.18	146.3	304.53	280.7	294.78	273.8
193.22	198.5	130.59	149.3	307.87	281.7	299.84	277.1

Таблица 3

Экспериментальные значения теплоемкости

$NiCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$, Дж. моль⁻¹К⁻¹ (1 моль = 369.839)

Т, К	C _p ⁰	Т, К	C _p ⁰	Т, К	C _p ⁰	Т, К	C _p ⁰
Серия 1		282.01	445.5	31.33	54.89	159.34	293.3
305.69	484.4	287.34	453.3	33.56	61.23	163.69	299.4
309.51	490.6	292.83	462.9	38.28	74.48	167.97	305.05
313.29	496.6	268.02	472.5	40.67	81.04	172.18	311.1
317.03	502.1	Серия 4		43.16	87.79	176.55	316.7
320.75	505.9	14.59	12.78	45.83	94.86	181.05	322.7
Серия 2		15.78	14.97	48.68	102.4	185.49	328.5
207.57	357.1	16.94	17.58	51.93	110.8	189.76	334.3
211.65	362.3	18.29	20.44	55.54	120.0	194.09	339.8
219.79	372.8	19.78	23.96	59.00	128.2	198.59	345.4
223.66	377.0	7.80	3.476	62.62	136.8	203.04	350.9
227.58	381.9	8.68	3.987	66.41	145.2	Серия 7	
231.68	387.0	9.59	4.897	69.90	152.4	84.60	181.0
235.73	392.4	10.64	6.072	73.15	159.3	88.78	188.6
239.55	396.7	11.81	7.616	76.21	165.6	92.74	195.5
243.73	401.4	12.99	9.518	79.11	171.0	96.97	203.9
253.08	412.0	14.18	11.86	Серия 6		101.45	210.8
257.51	417.1	15.31	13.44	131.76	257.3	105.71	210.8
Серия 3		Серия 5		135.72	262.8	109.81	224.1
262.33	422.2	21.64	28.60	139.59	267.2	109.81	224.1
267.14	428.2	23.95	34.58	143.40	271.7	119.03	237.8
271.91	433.1	26.06	40.35	147.14	276.6	123.65	245.1
276.87	438.8	28.22	46.21	150.84	281.5	128.13	252.1

Таблица 4

Экспериментальные значения теплоемкости

$NiCl_2 \cdot 10CO(NH_2)_2$, Дж. моль⁻¹К⁻¹ (1 моль = 600.558)

Т, К	C _p ⁰	Т, К	C _p ⁰	Т, К	C _p ⁰	Т, К	C _p ⁰
Серия 1		212.33	775.2	141.79	573.5	31.27	125.6
244.63	867.6	217.22	790.4	145.77	585.1	6.49	3.885
253.64	894.8	222.06	804.3	149.91	596.7	7.61	5.569
258.28	907.4	226.83	816.5	153.97	608.6	Серия 5	
262.61	918.9	231.55	830.3	158.18	621.0	36.11	157.7
266.99	931.8	236.22	843.6	Серия 4		30.60	173.9
271.68	944.0	240.84	857.2	7.38	5.318	40.99	189.1
282.30	972.7	Серия 3		8.58	7.633	43.14	202.5
287.76	987.2	83.29	393.3	9.65	9.989	49.99	243.3
293.16	1002	86.90	406.2	10.77	12.80	52.52	257.4
298.50	1019	90.84	419.7	11.92	16.38	55.24	272.1
Серия 2		95.06	434.1	13.01	20.33	58.12	286.6
164.13	637.9	99.50	449.8	14.05	24.89	61.16	302.4
168.96	651.9	103.71	462.4	15.21	30.27	68.60	336.6
173.72	665.4	107.77	475.1	16.99	35.93	72.01	350.4
178.40	679.2	112.17	488.3	17.65	42.22	75.21	363.6
183.01	691.9	116.89	501.7	19.45	52.02	78.73	377.0
187.68	705.4	121.47	514.7	21.52	63.69	Серия 6	
192.41	718.8	125.91	527.2	23.42	75.57	301.20	1024
197.08	732.8	130.11	540.1	25.24	86.98	305.23	1036
202.14	746.4	134.8	552.1	27.06	98.57	309.25	1047
207.38	761.8	137.97	562.8	29.09	114.4	313.21	1058

Таблица 5

Термодинамические функции аддукта $NiCl_2 \cdot 2CO(NH_2)_2$

Т, К	Дж. моль ⁻¹ К ⁻¹	Дж. моль ⁻¹
------	--	------------------------

	C_p^0 (Т)	Φ^0 (Т)	S^0 (Т)	H^0 (Т) - H^0 (0)
5	1.457	0.2398	0.8195	2.898
10	3.648	0.9217	2.463	15.41
15	6.580	1.758	4.476	40.78
20	9.803	2.718	6.767	80.97
25	14.94	3.790	9.478	142.2
30	21.25	5.003	12.75	232.3
35	28.54	6.375	16.56	356.4
40	35.92	7.912	20.86	517.8
45	43.67	9.607	25.53	716.6
50	52.18	11.45	30.56	955.8
60	70.19	15.54	41.69	1569
70	84.30	20.13	53.63	2345
80	96.56	25.07	65.69	3249
90	108.92	30.25	77.79	4278
100	120.15	35.61	89.85	5424
120	139.63	46.63	113.5	8027
140	157.22	57.83	136.4	11000
160	173.38	69.04	158.5	14310
180	188.99	80.17	179.8	17930
200	203.83	91.17	200.5	21860
220	219.27	102.0	220.6	26090
240	237.14	112.7	240.5	30650
260	251.14	123.3	260.0	35550
273.15	258.87	130.2	272.6	38900
280	262.78	133.8	279.1	40690
298.15	275.56	143.1	296.0	45570

Таблица 6

Термодинамические функции аддукта $NiCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$

Т, К	Дж. · моль ⁻¹ К ⁻¹	Дж. · моль ⁻¹
------	--	--------------------------

	C_p^0 (Т)	Φ^0 (Т)	S^0 (Т)	H^0 (Т) – H^0 (0)
5	1.612	0.2316	0.8202	2.943
10	5.328	1.008	2.923	19.15
15	13.53	2.181	6.446	63.96
20	24.49	3.881	1.78	158.0
25	37.42	6.122	18.61	313.3
30	51.19	8.858	26.64	533.6
35	65.26	12.03	3.59	824.7
40	79.18	15.57	45.22	1186
45	92.68	19.42	55.33	1616
50	105.9	23.53	65.78	2112
60	130.6	32.36	87.30	3296
70	152.8	41.77	109.1	4716
80	172.5	51.55	130.9	6345
90	190.9	61.55	152.2	8162
100	208.6	71.68	173.3	10160
120	239.4	92.03	214.1	14644
140	267.8	112.3	253.2	19731
160	294.2	132.3	297.1	25343
180	321.3	151.9	326.9	31503
200	347.2	171.1	362.1	38191
220	372.8	190.1	396.4	45393
240	397.2	208.7	429.9	53097
260	419.9	226.9	462.6	61267
273.15	434.6	238.8	483.7	66885
280	443.0	244.9	494.5	69891
298.15	471.9	261.0	523.2	78184

Таблица 7

Термодинамические функции аддукта $NiCl_2 \cdot 10CO(NH_2)_2$

Т, К	Дж. моль ⁻¹ К ⁻¹	Дж. моль ⁻¹
------	--	------------------------

	C_p^0 (T)	Φ^0 (T)	S^0 (T)	H^0 (T) - H^0 (0)
5	2.336	0.2708	1.024	3.767
10	10.83	1.452	4.762	33.10
15	29.17	3.677	12.22	128.17
20	55.03	7.206	24.03	336.52
25	85.36	12.06	39.51	686.2
30	117.4	18.14	57.89	1193
35	150.3	25.26	78.45	1862
40	182.7	33.28	100.7	2695
45	213.8	42.06	124.0	3687
50	243.3	51.45	148.1	4831
60	296.5	71.64	197.2	7536
70	342.6	93.11	246.5	10740
80	381.6	115.3	294.8	14360
90	417.0	137.8	341.8	18360
100	450.8	160.6	387.5	22700
120	510.4	205.8	475.1	32320
140	568.7	250.2	558.2	43120
160	626.0	293.7	637.9	55060
180	683.4	336.3	714.9	68160
200	740.6	377.9	789.9	82400
220	797.9	418.7	863.2	97780
240	854.6	458.7	935.0	114300
260	912.1	498.1	1006	132000
273.15	948.1	523.6	1052	144200
280	966.6	536.9	1075	150800
298.15	1016	571.5	1138	168800

Таблица 8

Стандартные значения термодинамических функций аддуктов при 298.15 К

<i>Соединение</i>	C_p^0 (Т)	S^0 (Т)	Φ^0 (Т)	H^0 (Т) – H^0 (0)
	<i>Дж/моль К</i>			<i>Дж/ моль</i>
$NiCl_2 \cdot 2CO(NH_2)_2$	275.6±0.2	296.0±0.3	143.1±0.2	45570±50
$NiCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$	471.9±0.4	523.2±0.4	261.0±0.2	78180±50
$NiCl_2 \cdot 10CO(NH_2)_2$	1016±1	1138±1	571.5±0.5	168800±100

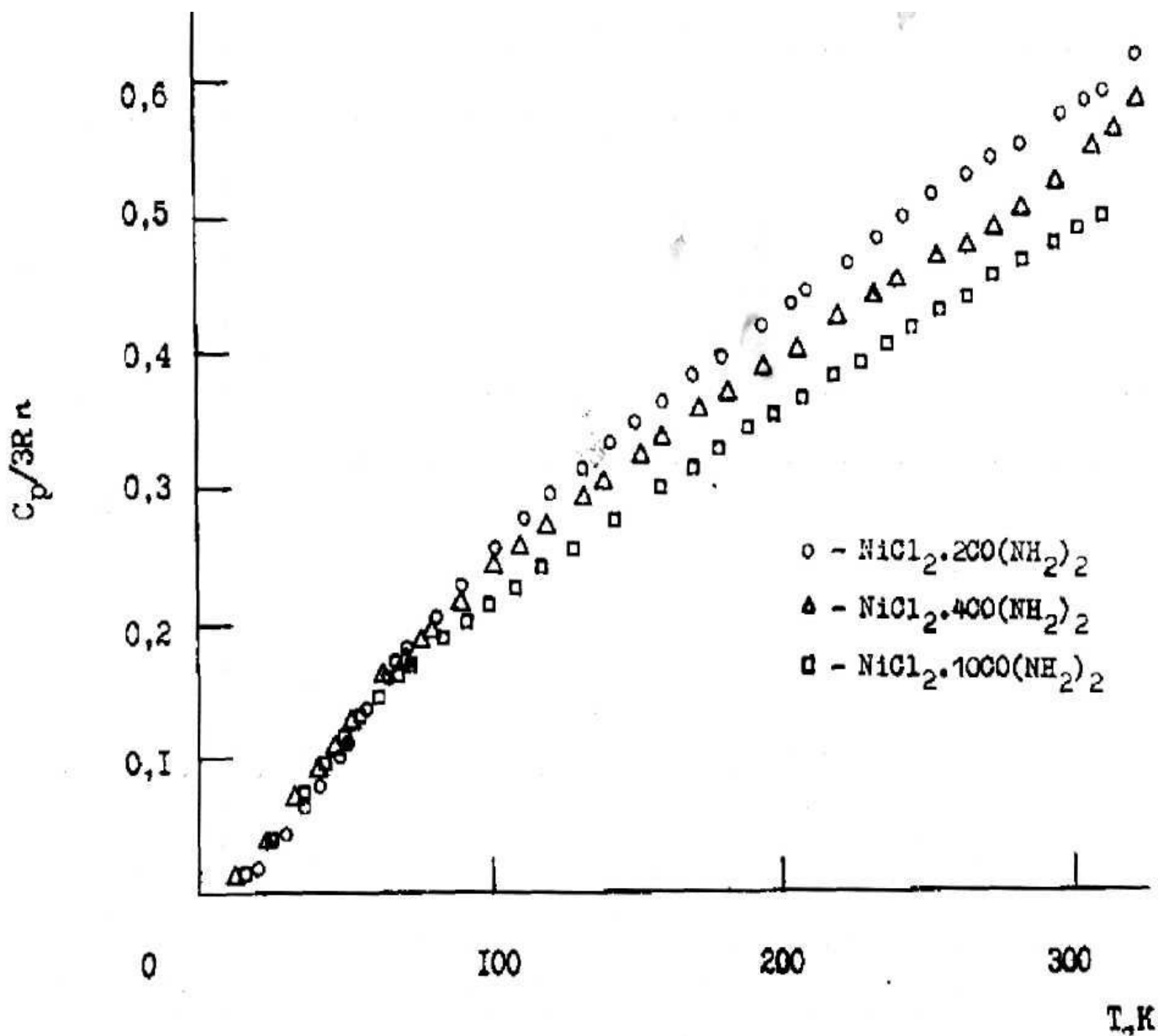


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости

аддуктов $NiCl_2 \cdot nCO(NH_2)_2$.

- - $NiCl_2 \cdot 2CO(NH_2)_2$;
- △ - $NiCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$
- - $NiCl_2 \cdot 10CO(NH_2)_2$

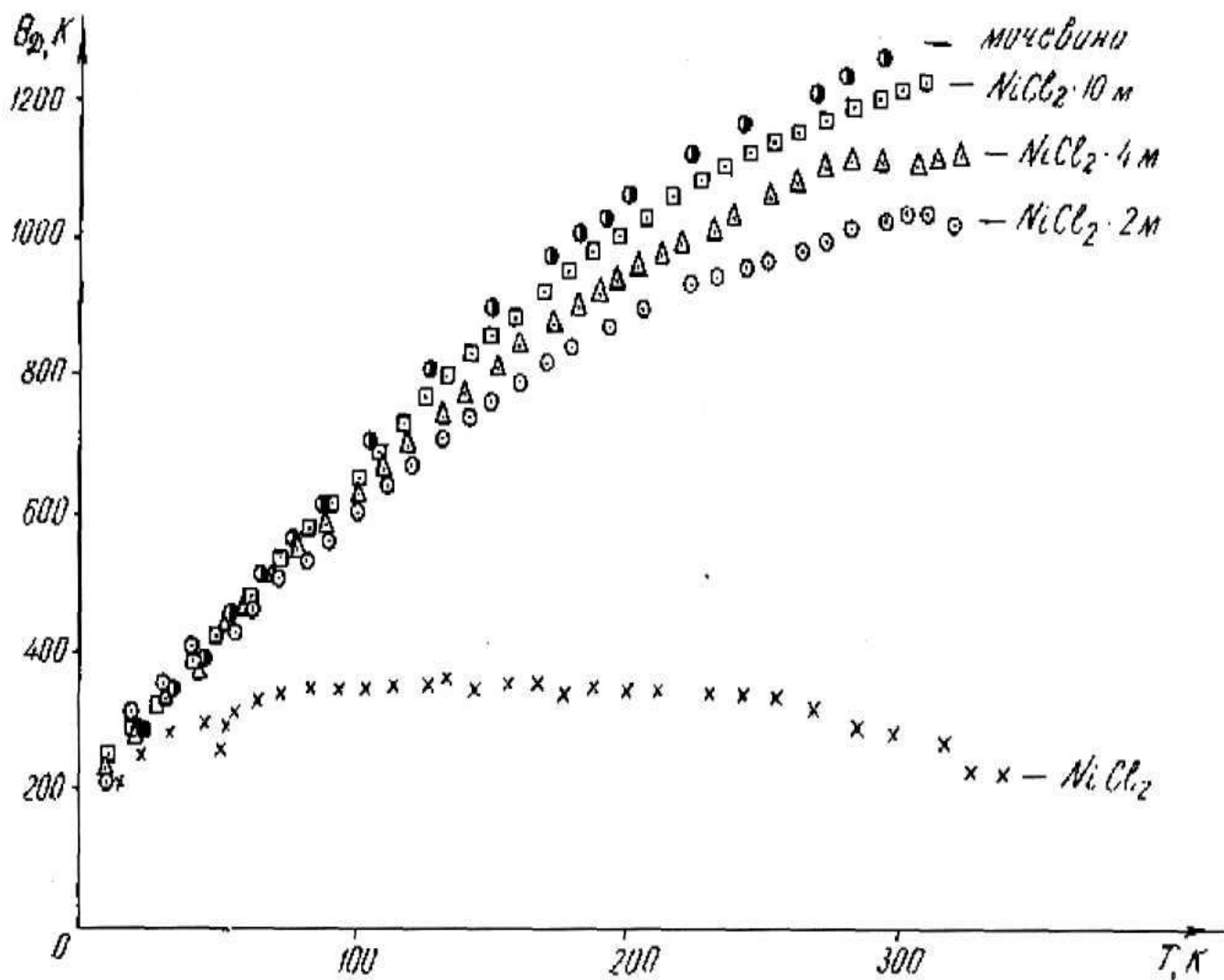


Рис.2. Зависимость температуры Дебая от температуры для NiCl_2 [5]:

$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NiCl}_2 \cdot 10\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [6]

По экспериментальным данным о теплоемкости найдена с помощью таблиц (2) зависимость $\Theta_d(T)$, где Θ_d – температура Дебая. Из рис.2 видно, что функция $\Theta_d(T)$ резко возрастает в интервале температур 10-300 К (значения Θ_d при $T=10\text{К}$ и $T=300\text{К}$ различаются в несколько раз). Этот факт хорошо согласуется с известными данными о структуре исследованных кристаллических аддуктов. Исследованные соединения относятся к сильно анизотропным кристаллам «слоистого» типа [3], имеющим сложное кватратно-координационное строение [4]. Эти кристаллические аддукты характеризуются существенно различающимися по энергии взаимодействиями атомов в решетке.

Сравнительный анализ данных, приведенных на рис.2, показывает:

- при низких температурах (ниже 30К) основной вклад в теплоемкость производит NiCl_2 ;
- функции $\Theta_d(T)$ для изученных аддуктов и мочевины тем меньше имеют один и тот же вид. Разница численных значений Θ_d мочевины и аддукта тем меньше, чем больше молекул мочевины содержит аддукт. Это означает, что вид зависимости $C_p(T)$ выше 30К определяется мочевиной.

Список литературы

1. Бажанова Л.М., Березовская Г.А., Пауков И.У. и др. // Ж.физ.химии. 1988. Т.62. –№8. –С.2035.
2. Gopal E. S. R. Specific heats at low temperatures. – London: Heywood Books, 1966, p.221 – 226.
3. Durski Z., *Wiad. Chem.*, 1971, 25, –№12, –С. 829 – 845.
4. Сулейманов Х., Порай-Кошиц М.А., Анцышкина А.С., Сулайманкулов К.С. // Ж. неор.химии. 1971. Т.16. – вып. 12. –С.3394 – 3396.
5. Busey R.H., Glauque W.F.// I. Amer. Chem. Soc., 1952, vol.74, p. 4443-4446.
6. Ruehrwein K.A., Huffman H.M. // I. Amer. Chem. Soc., 1946, vol. 68, p.1759-1761.