

Список литературы

1. Trasatti S. *Electrodes of Conductive Metallic Oxides. Part A.* Amsterdam — Oxford — New York. 1980. P. 283.
2. Baukal W., Kuhn W., Kleinschmager H., Rohr F.-J. // *Journ. Power Sources.* 1976/77. V. 1. N 1. S. 203.
3. Tedmond C. S., Spacil H. S., Mitoff S. P. // *Journ. Electrochem. Soc.* 1969. V. 116. № 9. P. 1170.
4. Libby W. F. // *Science.* 1971. V. 171. N 3970. P. 499.
5. Voorhoeve R. J. H., Johnson D. W., Remeika J. P., Gallag-
ner P. K. Ibid. 1977. V. 195. N 4281. P. 827.
6. Jakobs S., Hartung R., Möbius H.-H., Wilke M. // *Rev. Chim. Miner.* 1980. T. 17. N 4. P. 283.
7. Ohno Y., Nagata S., Sato H. // *Solid State Ionics.* 1983. V. 9/10. P. 1001.
8. Kononyuk I. F., Tolochko S. P., Lutsko V. A., Anishchik V. M. // *Journ. Solid State Chem.* 1983. V. 48. N 2. P. 209.
9. Taguchi H., Shimada M., Koizumi M. Ibid. 1980. V. 32. N 2. P. 169.
10. Patil S. B., Keer H. V., Chakrabarty D. K. // *Phys. Status Solidi.* 1979. V. A52. N 2. P. 671.
11. Ohbayashi H., Kudo T., Gejo T. // *Journ. J. Appl. Phys.* 1974. V. 13. N 1. P. 1.
12. Carter R. E., Roth W. L. // *General Electric Rep.* 63-RL-3479M. 1963. N 11. P. 1.

УДК 536.758+661.717.5

Г. Я. КАБО, М. Л. ФРЕНКЕЛЬ,
В. В. СИМИРСКИЙ, А. А. КОЗЫРО

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБАМИДА В РАЗЛИЧНЫХ АГРЕГАТНЫХ СОСТОЯНИЯХ

Карбамид является продуктом промышленного производства, широко применяемым в сельском хозяйстве в качестве сырья для получения полимеров и синтеза многочисленных соединений, обладающих пестицидными, гербицидными свойствами, присадок к маслам, ингибиторов коррозии, физиологически активных веществ [1]. Совершенствование технологии производства карбамида [2] и оценка наиболее рациональных путей синтеза его производных требуют детального исследования термодинамических свойств в различных агрегатных состояниях.

В настоящей статье представлены результаты статистического расчета термодинамических свойств карбамида в состоянии идеального газа в интервале температур 298—1 000 К, согласованные с совокупностью экспериментальных значений термодинамических свойств, а также приведены стандартные термодинамические функции образования карбамида в различных агрегатных состояниях.

В предыдущей работе [3] показано, что для газообразного карбамида не удастся достичь согласования результатов статистических расчетов энтропии с экспериментальной величиной, найденной из низкотемпературных измерений теплоемкости кристаллического карбамида [4] и давлений насыщенного пара над ним в интервале 346—368 К [5]. Высказанное нами предположение о возможной неточности измерений [5] в последующем подтвердилось. Эффузионные измерения давлений насыщенного пара карбамида, выполненные Круифом и сотр. [6], а также нами [7] при температурах 338—362 К и 329—403 К соответственно, хорошо согласуются между собой и приводят к близким значениям энтальпий сублимации: $\Delta_{\text{субл}}H(350 \text{ К}) = 96,8 \pm 1,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [6] и $\Delta_{\text{субл}}H(386 \text{ К}) = 97,6 \pm 1,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [7], которые существенно больше величины $\Delta_{\text{субл}}H(355 \text{ К}) = 87,7 \pm 0,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, полученной в работе [5].

На основании измерений давлений насыщенного пара карбамида [7] и теплоемкости [4, 8] получена новая экспериментальная величина энтропии газообразного карбамида $S^\circ(360 \text{ К}) = 298,2 \pm 3,8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. В то же время рассчитанное нами по молекулярным данным с использованием частот из работы [9] значение энтропии карбамида $S^\circ(360 \text{ К}) = 280,3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ [3] существенно меньше

экспериментального. Поэтому мы проанализировали возможность нового подхода к выбору частот колебаний для статистических расчетов на основе исследований спектров кристаллического карбамида в аргоновой матрице [10]. Кинг установил, что в аргоновой матрице проявляется колебание с волновым числом 230 см^{-1} , соответствующее веерной инверсии пирамиды с азотными атомами в вершинах [10]. В недавно опубликованной работе [11] исследованы дефекты моментов инерции карбамида и подтвержден факт существования молекул $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в неполярной форме в газовой фазе. Как отмечено в [11], выходу атомов азота из «плоскости молекулы» карбамида соответствует найденная Кингом [10] для карбамида в аргоновой матрице полоса 227 см^{-1} .

Нами выполнен новый расчет термодинамических свойств карбамида в состоянии идеального газа при температурах $298,15\text{—}1000\text{ К}$. Моменты инерции молекулы карбамида найдены из микроволновых спектров [12]: $I_A = 7,48 \cdot 10^{-39}$; $I_B = 8,11 \cdot 10^{-39}$; $I_C = 15,52 \cdot 10^{-39}\text{ г} \cdot \text{см}^2$. В расчетах использовалась молекулярная масса $M = 60,0554\text{ а. е. м.}$ Выход атомов азота из «плоскости молекулы» не нарушает общей симметрии молекулы карбамида, относящейся к C_{2v} группе симметрии и имеющей число симметрии $\sigma = 2$, а изменение моментов инерции молекул карба-

мида в результате инверсии $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{—N—} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ группы на $0,0708 \cdot 10^{-39}\text{ г} \cdot \text{см}^2$ [12]

несущественно для термодинамического расчета.

Для расчета колебательных вкладов в термодинамические функции использованы значения волновых чисел, выбранных из работ [9, 10]: 227 см^{-1} , 227 , 410 , 542 , 578 , 618 , 719 , 790 , 1014 , 1153 , 1394 , 1594 , 1605 , 1734 , 3440 , 3440 , 3518 , 3548 см^{-1} . Вычисленное по этим данным значение энтропии карбамида в состоянии идеального газа $S^\circ(360\text{ К}) = 297,7\text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ удовлетворительно согласуется с приведенной экспериментальной величиной, найденной на основании измерений [4, 7, 8].

Стандартная энтальпия образования кристаллического карбамида рассчитана на основании определения энергии сгорания образцов карбамида марки ОСЧ-33 ТУ 6-09-2117-77, дважды сублимированных в вакууме при 370 К . Чистота полученного препарата контролировалась по спектрам ПМР и результатам анализа продуктов сгорания в калориметрической бомбе. Дополнительным подтверждением высокой чистоты препарата является также хорошая воспроизводимость результатов по определению давления насыщенного пара [7] интегральным эффузионным методом Кнудсена при значительном изменении массы навески в экспериментальных исследованиях. Плотность карбамида определена пикнометрическим методом с использованием изооктана в качестве жидкости сравнения и составляет $1,3300\text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ при $T = 293\text{ К}$.

Измерения энтальпий сгорания проводились в калориметре с точностью поддержания температуры в изотермической оболочке $\pm 0,002\text{ К}$. Объем бомбы $320,5\text{ см}^3$. Зажигание осуществлялось разрядкой конденсаторов емкостью 9000 мкФ на платиновую проволоку диаметром $0,05\text{ мм}$. В качестве вспомогательного вещества использовалась териленовая ампула. Энергия сгорания терилена составляет $-22\,879,7 \pm 11,1\text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$, а масса CO_2 , выделяющаяся при сгорании 1 г пленки, равна $2,2832 \pm 0,0034\text{ г}$. Энергетический эквивалент калориметра $14\,889,9 \pm 6,4\text{ Дж} \cdot (\text{усл. град.})^{-1}$ определен по энергии сгорания эталонной бензойной кислоты марки К-1. При проведении гравиметрического анализа в поглощающую систему добавлена трубка с MnO_2 для поглощения оксидов азота [13]. Хотя отклонения результатов гравиметрического анализа от теоретических значений малы, расчет энергии сгорания выполнялся по навеске образца, поскольку ее масса определена с более высокой точностью (до $\pm 2 \cdot 10^{-5}\text{ г}$), чем масса поглотительных трубок (до $\pm 5 \cdot 10^{-4}\text{ г}$).

Т а б л и ц а 1

Результаты опытов по сжиганию карбамида

m_1	m_2	K	$-\delta$	ΔT , усл. град.	$\frac{m_{\text{CO}_2(\text{эксп.})}}{m_{\text{CO}_2(\text{расч.})}}$	q_{HNO_3}	$q_{\text{п.}}$	$q_{\text{тер}}$	Σq	$-\Delta_c U^0/m_1$, Дж·г ⁻¹
г						Дж				
1,06718	0,02914	0,00113	0,06787	0,80413		47,3	1,4	666,1	9,5	10 540,9
1,41261	0,03118	0,00106	0,06014	1,05438		61,4	1,4	713,4	12,8	10 555,4
1,31507	0,02642	0,00108	0,08332	0,97678		52,9	1,4	604,5	11,8	10 549,7
1,12639	0,05290	0,00108	0,08467	0,88333	1,0030	49,9	1,4	1210,3	10,5	10 547,5
1,10702	0,02789	0,00101	0,08741	0,82979	0,9989	46,2	1,4	638,1	9,8	10 532,8

Среднее значение $-\Delta_c U^0/m_1 = 10\,545,3 \pm 3,9$.

Обозначения: m_1 — масса навески карбамида; m_2 — масса терилоновой пленки; K — константа охлаждения калориметра; δ — поправка на теплообмен в условных градусах; ΔT — исправленный подъем температуры в условных градусах; q_{HNO_3} — поправка на образование азотной кислоты; $q_{\text{п.}}$ — поправка на поджигание; $q_{\text{тер}}$ — поправка на сгорание терилоновой пленки; Σq — сумма поправок Уошберна; $m_{\text{CO}_2(\text{эксп.})}/m_{\text{CO}_2(\text{расч.})}$ — отношение экспериментального и рассчитанного значения масс CO_2 .

Таблица 2

Энергия сгорания карбамида

Авторы	Содержание основного вещества	$-\Delta_c U^\circ$, кДж·моль ⁻¹
Хаффман [16]		632,99±0,18
Мэнсон, Суннер [17]		632,57±0,10
Джонсон [18]	99,7 % масс.	633,02±0,17
Александров и сотр. [15]	99,83 % мольн.	632,82±0,54
Данная работа	99,92 % масс.	633,30±0,65

Результаты опытов по сгоранию кристаллического карбамида представлены в табл. 1. Поправки Уошберна рассчитывались по методике, рекомендованной в [14, 15]. Вычисленное значение стандартной энергии сгорания кристаллического карбамида: $\Delta_c U^\circ$ (кр; 298,15 К) = $-633,30 \pm 0,65$ кДж·моль⁻¹.

Данные наиболее надежных калориметрических определений энергии сгорания карбамида в пределах погрешности измерений согласуются между собой (табл. 2). Среднее значение по всем результатам табл. 2 практически совпадает с величиной $\Delta_c U^\circ$ (кр; 298,15 К) = $-632,82 \pm 0,54$ кДж·моль⁻¹, полученной в [16]. Оно использовано нами для последующих расчетов энтальпий и свободных энергий Гиббса образования карбамида. Отсюда рекомендуемые стандартные энтальпии сгорания и образования кристаллического карбамида: $\Delta_c H^\circ$ (кр; 298,15 К) = $-631,58 \pm 0,54$ кДж·моль⁻¹; $\Delta_f H^\circ$ (кр; 298,15 К) = $-333,59 \pm 0,56$ кДж·моль⁻¹.

С учетом энтропий кристаллического карбамида [8] и простых веществ [19, 20] находим стандартную свободную энергию Гиббса образования карбамида $\Delta_f G^\circ$ (кр.; 298,15 К) = $-197,64 \pm 0,57$ кДж·моль⁻¹.

Термодинамические функции образования жидкого карбамида при температуре 400 К получены с учетом энтальпии плавления, теплоемкости в кристаллическом и жидком состоянии [8, 21]: $\Delta_f H^\circ$ (ж; 400 К) = $-320,66 \pm 0,70$ кДж·моль⁻¹; $\Delta_f G^\circ$ (ж; 400 К) = $-150,83 \pm 0,97$ кДж·моль⁻¹.

Статистический расчет термодинамических свойств карбамида в состоянии идеального газа для температурного интервала 298,15—1 000 К приведен в табл. 3.

Таблица 3

Термодинамические свойства карбамида в состоянии идеального газа
 $(G_p^0, S_T^0, (H_T^0 - H_O^0) \cdot T^{-1}, (G_T^0 - H_O^0) \cdot T^{-1}, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}; \Delta_f H^0, \Delta_f G^0, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$

Т, К	G_p^0	S_T^0	$(H_T^0 - H_O^0) T^{-1}$	$-(G_T^0 - H_O^0) T^{-1}$	$-\Delta_f H^0$	$-\Delta_f G^0$
298,15	77,56	282,23	51,88	230,35	237,09	154,01
300	77,85	282,71	52,04	230,67	237,15	153,49
400	92,07	307,13	60,34	246,80	239,89	125,16
500	103,58	328,96	67,87	261,08	241,74	96,24
600	112,92	348,69	74,63	274,07	242,90	67,02
700	120,64	366,70	80,67	286,03	243,50	37,66
800	127,18	382,25	86,08	297,16	243,68	7,45
900	132,59	398,56	90,97	307,59	243,51	-21,18
1000	137,80	412,82	95,41	317,41	243,06	-50,57

Таким образом, результаты нашей работы дают возможность рассчитывать термодинамические функции многочисленных реакций с участием карбамида в различных агрегатных состояниях.

Список литературы

1. Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Глебова Е. В. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 3. С. 429.
2. Статева Р. П., Кафаров В. В., Мешалкин В. П. // ЖПХ. 1986. Т. 59. № 5. С. 1036.
3. Френкель М. Л., Гусев Е. А., Кабо Г. Я. Там же. 1983. Т. 56. № 1. С. 212.
4. Ruehrwein R. A., Huffman H. M. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. N 9. P. 1759.
5. Suzuki K., Onishi S., Koide T., Seki S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1956. V. 29. N 1. P. 127.
6. De Wit H. G. M., van Miltenburg J. C., de Kruif C. G. // Journ. Chem. Thermodynamics. 1983. V. 15. N 7. P. 651.
7. Красулин А. П., Козыро А. А., Кабо Г. Я. // ЖПХ. 1987. Т. 60. № 1. С. 104.
8. Козыро А. А., Далдovich С. В., Красулин А. П. Там же. 1986. Т. 59. № 7. С. 1456.
9. Saito Y., Machida K., Uno J. // Spectrochim. Acta. 1971. V. 27 A. N 7. P. 991.
10. King S. T. Ibid. 1972. V. 28 A. N 2. P. 165.
11. Campos-Vallete M. M., Toro-Lable A., Contreras R. R., Diaz F. G. // Journ. Mol. Struct. 1986. V. 142. N 1. P. 91.
12. Brown R. D., Godfrey P. D., Storey J. // Journ. Mol. Spectrosc. 1975. V. 58. N 3. P. 445.
13. Смирский В. В., Кабо Г. Я., Френкель М. Л. // ЖФХ. 1986. Т. 60. № 8. С. 2057.
14. Александров Ю. И., Олейник Б. Н., Усвяцева Т. Р. // Тр. метролог. ин-тов СССР. 1971. Вып. 129(189). С. 155.
15. Александров Ю. И., Осипова Т. Р., Юшкевич В. Ф. и др. // Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб. / Горьк. гос. ун-т. 1979. Вып. 8. С. 65.
16. Huffman H. M. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. N 10. P. 1009.
17. Mansson M., Sunner S. // Acta Chem. Scand. 1963. V. 17. N 8. P. 723.
18. Johnson W. H. // Journ. Res. Nat. Bur. Stand. 1975. V. 79 A. N 3. P. 487.
19. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. / Под. ред. В. П. Глушко. М., 1978. Т. 1. Вып. 2. С. 18, 31, 207.
20. Там же. 1979. Т. 2. Вып. 2. С. 10.
21. Gambino M., Bros J. P. // Thermochimica Acta. 1988. V. 127. N 1. P. 223.

УДК 620.198

Т. Л. МАСЬКЕВИЧ, Г. Л. ЩУКИН, А. Л. БЕЛАНОВИЧ

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО СПЛАВА АЛЮМИНИЯ (Д-16) НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА АНОДНЫХ ПЛЕНОК

Дуралюмин Д-16—сплав на основе алюминия, легированный медью (3,8—4,9 %), магнием (1,2—1,8 %), марганцем (0,3—0,9 %) и содержащий примеси железа (0,5 %), цинка (0,3 %), титана (0,1 %) и никеля (0,1 %). Механические свойства сплава Д-16 зависят от режима его предварительной термической обработки. Отжиг сплава при 500 °С приводит к образованию твердого раствора, который распадается при медленном охлаждении с выделением соединения CuAl_2 и в небольшом количестве — Al_2CuMg (сплав Д-16АМ). При быстром охлаждении в воде твердый раствор вначале сохраняется в пересыщенном состоянии, из которого при старении выделяется упрочняющая фаза, близкая по составу к Al_2CuMg (сплав Д-16АТ) [1].

При анодировании сплавов алюминия, содержащих более 3,5 % меди (Д-1, Д-16, Д-21 и др.), в растворах серной кислоты при комнатной температуре формируются пористые, непрозрачные, малоизносостойкие анодные оксидные пленки (АОП) [2—5].

Сведения о поведении интерметаллидов CuAl_2 и Al_2CuMg при анодном окислении дуралюминов в серной кислоте противоречивы [6—9]. По