

УДК: 661.54

## Термодинамическая вероятность термического разложения аммиака

**О.Х.Панжиев**

Канд. техн. наук, доцент Каршинского инженерно – экономического института (Республика Узбекистан)

**К.Хамраева**

Магистр Каршинского инженерно – экономического института (Республика Узбекистан)

**Д.Э.Холбозорова**

Магистр Каршинского инженерно – экономического института (Республика Узбекистан)

Email: [e-maildoc.olimjon573@mail.ru](mailto:e-maildoc.olimjon573@mail.ru)

**Аннотация:** Разработаны технические решения по созданию технологии получения цианамида кальция из извести, ангидрида карбоната и промышленного аммиака. Разработана технологическая схема получения азотного удобрения и эффективного дефолианта – цианамида кальция и определены оптимальные технологические параметры процесса на экспериментальной установке произведена опытная партия цианамида кальция.

**Ключевые слова:** Диоксид углерода, аммиак, экспанзерный газ, цианамид кальция, отходящие газы.

Основой термодинамических расчетов термического разложения аммиака послужили приводимые ниже выведенные нами математическим путем умножения на приведенный коэффициент 4,184, результаты термодинамических расчётов переводились из метрической системы мер в международную систему СИ.

1. В соответствии с законом Гесса определяется в стандартных условиях изменение энтальпии реакции:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{пр}}^{\circ} - \sum \Delta H_{\text{и.в.}}^{\circ} = [(0,5\Delta H_{\text{N}_2}^{\circ} + 1,5\Delta H_{\text{H}_2}^{\circ}) - (\Delta H_{\text{(NH}_3)}^{\circ})] \cdot 10^3 \text{ кал/моль}$$

2. Из следующего выражения определяется при 298 К тепловой эффект реакции:

$$Q_{298} = -\Delta H_{298}^{\circ} \text{ кал/моль}$$

3. Для стандартных условий вычисляем по уравнению абсолютное значение энтропии:

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum \Delta S_{\text{пр}}^{\circ} - \sum \Delta S_{\text{и.в.}}^{\circ} = (0,5\Delta S_{\text{N}_2}^{\circ} + 1,5\Delta S_{\text{H}_2}^{\circ}) - \Delta S_{\text{NH}_3}^{\circ}, \text{ кал/моль.град}$$

4. При температуре 298 К изменение энергии Гиббса составляет:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{298}^{\circ}, \text{ кал/моль}$$

5. По уравнению Кирхгоффа определена зависимость истинной мольной изобарной теплоемкости реагентов от температуры:

$$\Delta C_p^{\circ} = \Delta a + \Delta b \cdot T + c^1 / T^2,$$

где:  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c^1$  - постоянные коэффициенты уравнения определяются как алгебраическая разность соответствующих параметров продуктов реакции и исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов;

где: T- температура в градусах Кельвина.

$$5.1 \Delta a = \sum \Delta a_{\text{пр}} - \sum \Delta a_{\text{и.в.}} = (0,5\Delta a_{\text{N}_2} + 1,5\Delta a_{\text{H}_2}) - \Delta a_{\text{NH}_3}$$

$$5.2 \Delta b = \sum \Delta b_{\text{пр}} - \sum \Delta b_{\text{и.в.}} = (0,5 \Delta b_{\text{N}_2} + 1,5 \Delta b_{\text{H}_2}) - \Delta b_{\text{NH}_3}$$

$$5.3 \Delta c^1 = \sum \Delta c^1_{\text{пр}} - \sum \Delta c^1_{\text{и.в.}} = (0,5 \Delta c^1_{\text{N}_2} + 1,5 \Delta c^1_{\text{H}_2}) - \Delta c^1_{\text{NH}_3}$$

6. Константу интегрирования уравнения зависимости изменения энтальпии реакции от температуры вычисляется по формуле:

$$\Delta H^{\circ}_0 = \Delta H^{\circ}_{298} - \Delta a * 298 + \Delta b * 298^2 / 2 + \Delta c^1 / 298$$

7. Для различных температур изменение энтальпии компонентов вычисляются по следующей формуле

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_0 + \int_{298}^T \Delta C^{\circ}_p dT = \Delta H^{\circ}_0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c^1 / T^2) dT$$

После интегрирования данного выражения имеем следующую формулу:

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_0 + \Delta a * T + \Delta b * T^2 / 2 - \Delta c^1 / T$$

8. Тепловой эффект химической реакции при разных температурах определяется следующим образом:

$$Q_{\text{рТ}} = -\Delta H^{\circ}_T, \text{ кал/моль}$$

9. По уравнению изобары Вант-Гоффа определяется зависимость константы равновесия химической реакции от температуры:

$$d \ln K_{\text{рТ}} / dT = \Delta H^{\circ}_T / R * T^2$$

откуда:

$$d \ln K_{\text{рТ}} = (\Delta H^{\circ}_T / R * T^2) dT$$

или:

$$d \ln K_{\text{рТ}} = \Delta H^{\circ}_T / (R * T)$$

10. Десятичный логарифм константы равновесия химической реакции вычисляется по формуле при температуре 298K:

$$\lg K_{\text{р298}} = -\Delta G^{\circ}_{298} / R * 298$$

11. Константа интегрирования уравнения зависимости десятичного логарифма находится по уравнению:

$$K_0 = \lg K_{\text{р298}} + \Delta H^{\circ}_0 / (4,576 * \lg 298) - (\Delta a * \lg 298) / 1,987 - (\Delta b * \lg 298) / 9,150 - \Delta c^1 / (9,150 * \lg 298^2) - (\Delta c^1 * \lg 298^2) / 27,45$$

12. Величина десятичного логарифма константы равновесия химической реакции определяется по формуле:

$$\lg K_{\text{рТ}} = -\Delta H^{\circ}_0 / (4,576 * T) + (\Delta a * \lg T) / 1,987 + (\Delta b * \lg T) / 9,150 * \Delta c^1 / (9,150 * T^2) + (\Delta c^1 * 298^2) / 27,45 + K_0$$

13. Значение изменения энергии Гиббса химической реакции в зависимости от температуры раствора:

$$\Delta G^{\circ}_T = -R * T * \lg K^{\circ}_{\text{рТ}} = -4,576 * T * \lg K^{\circ}_{\text{рТ}}, \text{ кал/моль}$$

Компьютерная C++Builder 6 программа для расчета термодинамической вероятности разложения была следующая:

```
//-----  
  
#include <vcl.h>  
  
#include <math.h>  
  
#pragma hdrstop  
  
#include "Unit1.h"  
  
//-----
```

# Ethiopian International Multidisciplinary Research Conferences

OKTOBER 15

<https://ejmr.org/conferences/index.php/eimrc>

```
#pragma package(smart_init)
#pragma resource "*.dfm"
TForm1 *Form1;
//-----
__fastcall TForm1::TForm1(TComponent* Owner)
: TForm(Owner)
{
}
//-----
void __fastcall TForm1::Button1Click(TObject *Sender)
{
double n1=1, n2=0, n3=0, n4=0, H1=-10980, H2=0,
H3=0, H4=0, n5=0.5,n6=1.5, n7=0, n8=0, H5=0, H6=0,
H7=0, H8=0, S1=46.047, S2=0,S3=0, S4=0, S5=45.77,
S6=31.195, S7=0, S8=0, A1=7.122, A2=0,A3=0, A4=0,
A5=6.663, A6=0, A7=0, A8=0, B1=0.00609, B2=0, B3=0,
B4=0, B5=0.001021,B6=0.000779, B7=0, B8=0,
C11=-39900, C12=0, C13=0,C14=0, C15=0, C16=11900,
C17=0, C18=0, T=298, T1=373, K1=4.576,K2=1.987,
K3=9.150, K4=27.45,DHO298, DS298, GO298, DA, DB,
DC1, DCPT1,HO, DHTO1, LOGKP298, KO, LOGKPT1, DGOT1;

DHO298 = (n5 * H5 + n6 * H6 + n7 * H7 + n8 * H8) - (n1 * H1 + n2 * H2 + n3 * H3 + n4
*H4);
DS298 = (n5 * S5 + n6 * S6 + n7 * S7 + n8 *S8) - (n1 * S1 + n2 * S2 + n3 *S3 + n4 * S4);
GO298 = DHO298 * (T * DS298);
DA = (n5 * A5 + n6 * A6 + n7 * A7 + n8 *A8) - (n1 *A1 + n2 * A2 + n3 * A3 + n4 *A4);
DB = (n5 * B5 + n6 * B6 + n7 * B7 + n8 *B8) - (n1 *B1 + n2 * B2 + n3 * B3 + n4 *B4);
DC1 = (n5 * C15 + n6 * C16 + n7 * C17 + n8 *C18) - (n1 *C11 + n2 * C12 + n3 * C13 + n4
*C14);
DCPT1 =float (DA + DB * T1 +DC1) / float(T1 * T1);
```

# Ethiopian International Multidisciplinary Research Conferences

ОКТОBER 15

<https://ejmr.org/conferences/index.php/eimrc>

```

HO = float (DHO298 - DA * T -(DB * (T * T))) / float (2- DC1 / T);
DHTO1 = HO + DA * T1 +(DB * (T * T)) - float (2- DC1 / T1);
LOGKP298 = log10(fabs(- GO298 / float(K1 * T)));
KO = LOGKP298 + float (HO) / float((K1 *T) - (DA * (log10(T))) / float( K2 - (DB * T1)) /
float (K3 + DC1) / float(K3 * (T1 * T1)));
LOGKPT1 = log10(fabs(- HO / (K1 * T1 ) + (DA * log10(T1)) / K2 + (DB * T1) / (K3 * (T *
T)) + KO));
DGOT1 = - K1 * T1 * LOGKPT1;
StringGrid1->Cells[0][0]=FloatToStrF(DHO298,ffFixed,15,2);
StringGrid1->Cells[1][0]=FloatToStrF(DS298,ffFixed,15,2);
StringGrid1->Cells[2][0]=FloatToStrF(GO298,ffFixed,15,2);
StringGrid1->Cells[3][0]=FloatToStrF(DA,ffFixed,15,2);
StringGrid1->Cells[4][0]=FloatToStrF(DB,ffFixed,15,2);
StringGrid1->Cells[5][0]=FloatToStrF(DC1,ffFixed,15,2);
StringGrid1->Cells[6][0]=FloatToStrF(DCPT1,ffFixed,15,2);
StringGrid1->Cells[7][0]=FloatToStrF(HO,ffFixed,15,2);
StringGrid1->Cells[8][0]=FloatToStrF(DHTO1,ffFixed,15,2);
StringGrid1->Cells[9][0]=FloatToStrF(LOGKP298,ffFixed,15,2);
StringGrid1->Cells[10][0]=FloatToStrF(KO,ffFixed,15,2);
StringGrid1->Cells[11][0]=FloatToStrF(LOGKPT1,ffFixed,15,2);
StringGrid1->Cells[12][0]=FloatToStrF(DGOT1,ffFixed,15,2);
}

```

//-----  
 По вышеприведенной программе был произведен ряд расчетов, меняя 122 значения температуры от 373 до 1473К с шагом 100 градусов.  
 Полученные результаты представлены в табл 1-4:

## Таблица 1

Значения теплового эффекта, энтропии и изменения энергии Гиббса для реакции разложения аммиака в стандартных условиях

Qp 298		DS 298		GO 298	
кал/моль	Дж/моль	кал/моль	Дж/моль	кал/моль	Дж/моль
-10980	-4594,32	23,635	98,889	+3936,77	+16471,445

## Таблица 2

# Ethiopian International Multidisciplinary Research Conferences

**ОКТОBER 15**

<https://ejmr.org/conferences/index.php/eimrc>

Значения теплового эффекта реакции разложения аммиака при различных температурах.

QPT1	T1, К	373	473	573	673	773
	кал/моль	-116674,204	-12046,9	-12393,931	12703,199	12972
	Дж/моль	-48815,581	-50404,229	-51856,207	53150,184	542,75

### Продолжение таблицы 3

Значения теплового эффекта реакции разложения аммиака при различных температурах.

QPT1	T1, К	873	973	1073	1173	1273	1373	1473
	кал/моль	13199,737	13384,890	-13527,271	-13626,375	-13682,162	13694,412	13663
	Дж/моль	55227,699	56002,379	-56598,101	-57012,753	-57246,165	57297,419	57166

### Таблица 4

Значения логарифма константы равновесия реакции разложения аммиака при различных температурах.

T1, К	373	473	573	673	773	873
LOGKT1	-1,2411	+0,1918	+1,1587	+1,8587	+2,3913	+2,8104
T1, К	973	1073	1173	1273	1373	1473
LOGKT1	+3,1493	+3,4285	+3,7440	+3,8611	+4,0314	+4,1783

### Таблица 5

Значения изменения энергии Гиббса реакции разложения аммиака при различных температурах.

ΔGOT1	T1, К	373	473	573	673	773
	кал/моль	+2118,309	-415,141	-3038,167	-5724,142	-8458,621
	Дж/моль	+8862,984	-1736,95	-2711,69	-3949,81	-35390,87

ΔGOT1	T1, К	873	973	1073	1173	1273	1373	1473
	кал/моль	1122	-14022,094	-16834,099	-20096,474	-22491,865	-25328,673	-28163,612
	Дж/моль	4697	-58668,441	-70433,87	-84083,647	-94105,963	-105975,16	-117836,55

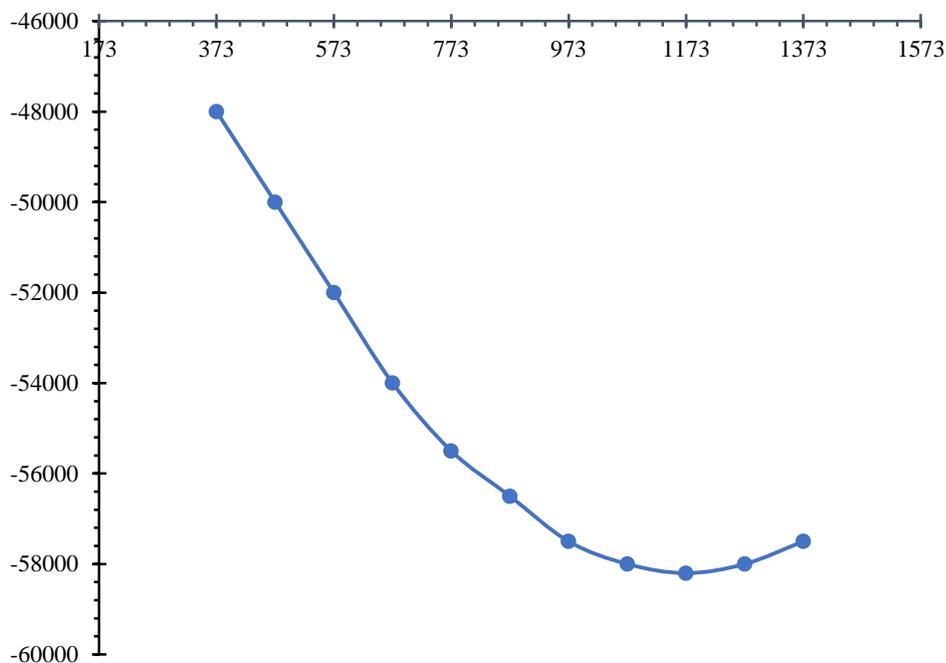


Рис.1. Зависимость теплового эффекта реакции разложения аммиака от температуры в основании новых констант

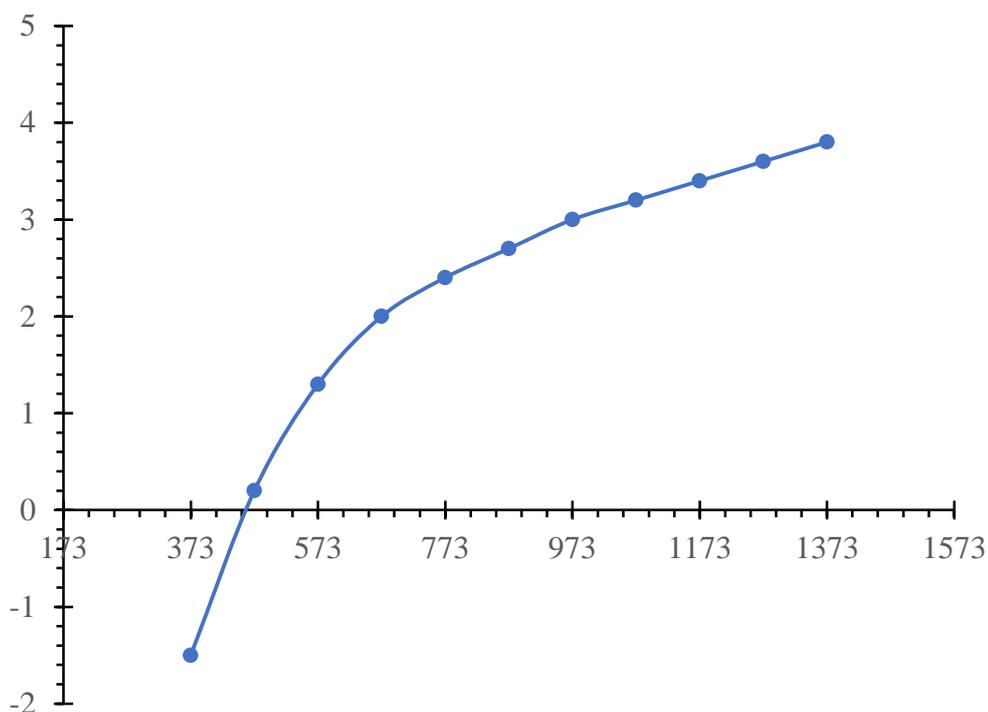
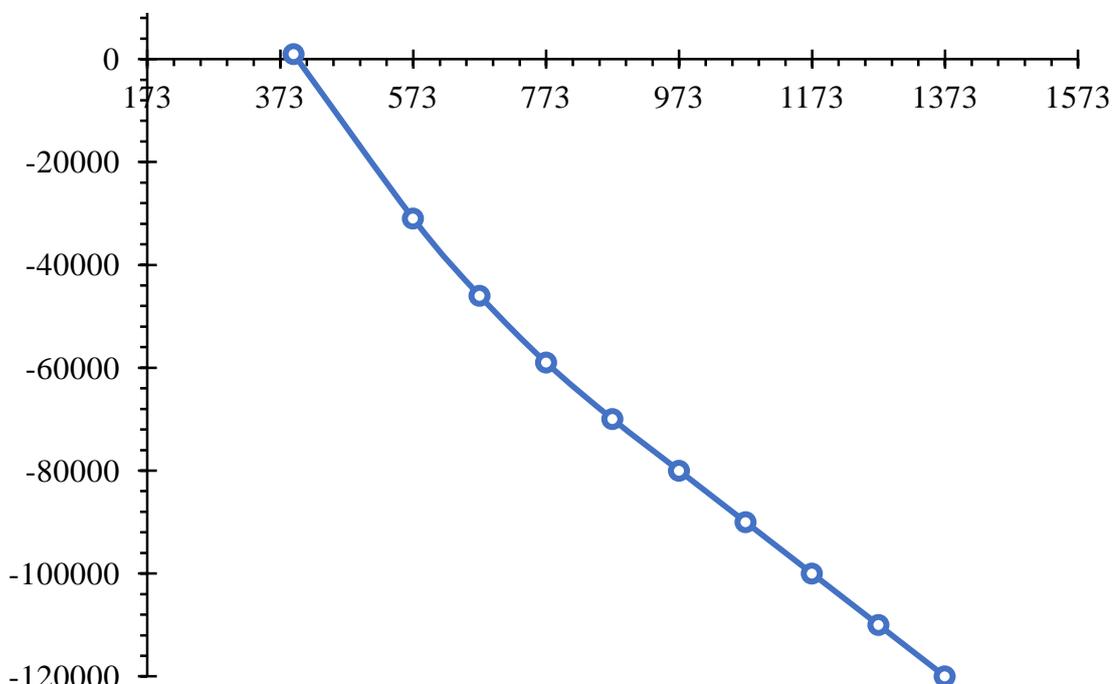


Рис.2. Зависимость величины логарифма константы равновесия от температур разложения аммиака



**Рис 3. Зависимость величины изменения энергии Гиббса от температуры разложения аммиака**

При 373К величина десятичного логарифма имела отрицательный знак (табл. 3.4), а при 458К она была равна нулю. С дальнейшим увеличением температуры наблюдался небольшой рост и при 1073К величина десятичного логарифма составила +3,4285. При температуре 1073К, являющейся оптимальной в процессе получения цианамида кальция из оксида кальция, диоксида углерода и аммиака [119, с. 5], значение изменения энергии Гиббса равно -70433,87 Дж/моль, что вытекает из рис.3.3.

На основе использованной методики были проведены термодинамические расчеты на основе старых констант. По старым физико-химическим константам температура начала разложения аммиака оказалась 456К, а по новым - 459К [119, с. 6].

Таким образом, более достоверным можно считать температуру разложения аммиака 459К, поскольку она определена по новым литературным данным.

#### **Выводы**

1. Термодинамические исследования термического разложения аммиака по новым физико-химическим константам показали, что более достоверным можно считать температуру разложения аммиака 459К, поскольку она определена по новым литературным данным.

2. Термодинамически рассчитанные значения изменения энергии Гиббса показали, что их абсолютные величины с увеличением температуры уменьшаются.

4. Результаты компьютерных термодинамических расчетов показывают, что тепловой эффект реакции в интервале температур 873–1473 К является эндотермическим, реакция протекает с внешним поглощением тепла.

#### **Список использованной литературы:**

1. Тоиров З.К., Панжиев О.Х., Бозоров О.Н., Бобокулов А.Н. «Ноорганик моддалар кимёвий технологияси.» Дарслик. – Т. – «Faylasuflar». – 2018. – с.27-30.

# Ethiopian International Multidisciplinary Research Conferences

**OKTOBER 15**

<https://ejmr.org/conferences/index.php/eimrc>

2. Panzhiev A.X., Panzhiev O.X. Thermodynamic Studies of the Possibility of Free Carbon Formation during the Synthesis of Calcium Cyanamide by the Carbide-Free Method. International Journal of Progressive Sciences and Technologies (IJPSAT), International Journals of Sciences and High Technologies. 2 September. 2020. 111-116-pp
3. Panzhiev A.X., Panzhiev O.X. Kinetics of calcium Cyanamid obtaining process process from lime, carbon dioxide and ammonia. International Journal on Integrated Education. Vol. 3 № 9 (2020): IJIE. 260-263-pp
4. Panzhiev A.X., Panzhiev O.X. The expander gas and ammonia ratio influence on the calcium cyanamide yield. International Journal of Trend in Scientific Research and Development (IJPSAT), Special Issue on International Research Development and Scientific Excellence in Academic Life Available Online; www.ijtsrd.com e-ISSN; 2456-6470. 2021. January
5. Panzhiev A.X., Panzhiev O.X., Toirov. Z.K. The impact of temperature on the syntheses of calcium cyanamide from ammonia, carbon dioxide and lime obtained from Jamansai limestone. International conference on integrated innovative development of Zarafshan region; Achievements, challenges and prospects 27-28 November, Uzbekistan 2019, 369-372-pp
6. Панжиев А.Х., Панжиев О.Х., Тоиров З.Қ. Влияние температуры на синтеза цианамид кальция из аммиака, диоксида углерода извести, полученной из Джамакайского известняка. UNIVERSUM научный журнал выпуск №2.(68), февраль 2020 г., Москва, 68-71с
7. Panzhiev A.X., Panzhiev O.X., Norkulov M.B. The effect of temperature on the synthesis of calcium cyanamide and the composition of the exhaust gases. International engineering journal for research and development. Published; May-28, 2020 353-362-pp
8. Panzhiev A.X., Panzhiev O.X. Thermodynamic Studies of the Possibility of Free Carbon Formation during the Synthesis of Calcium Cyanamide by the Carbide-Free Method. International Journal of Progressive Sciences and Technologies (IJPSAT), International Journals of Sciences and High Technologies. 2 September. 2020. 111-116-pp
9. Panzhiev A.X., Panzhiev O.X. Kinetics of calcium Cyanamid obtaining process process from lime, carbon dioxide and ammonia. International Journal on Integrated Education. Vol. 3 № 9 (2020): IJIE. 260-263-pp.