

УДК 547.298:20-546.663-666-543.5 (575.2)(04)

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМЫ: АЛЛОФАНАМИД-ФОРМИАТ БАРИЯ ВОДА И РАВНОВЕСНЫЕ СОСТАВЫ КОМПОНЕНТОВ ПРИ $T=298\text{K}$, $P=0,1\text{ МПа}$

Н.Т. Шайкиева, Д.А. Самбаева, З.К. Маймеков

Приведены энергетические характеристики аллофанамид-формиат бария – вода и равновесные составы компонентов при $T=298\text{K}$, $P=0,1\text{ МПа}$ (1:1:5; 1:5:1).

Ключевые слова: аллофанамид; формиат бария; вода; система; энтропия.

Сведения об энергетических характеристиках комплексных соединений, состоящих из аллофанамида, формиата металлов, воды при различных их соотношениях, температурах и давлениях практически отсутствуют в литературе. Нами была рассмотрена солевая система: $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}-\text{Ba}(\text{HCOO})_2-\text{H}_2\text{O}$ при $P=0,1\text{ МПа}$, $T=298-1000\text{K}$, и в различных соотношениях формиата бария и воды (1:1:5; 1:5:1), (табл. 1–4, рис. 1–4).

В расчетах использованы термодинамические данные, основанные на принципе максимума энтропии и позволяющие получить информацию об энергетических характеристиках рассматриваемой водно-солевой системы [2].

Были отмечены изменения свойств компонентов системы: удельный объем, энтропия, полная энтальпия, полная внутренняя энергия, число молей, удельная теплоемкость, молярная масса газовой фазы, коэффициент динамической вязкости, коэффициент теплопроводности, число Прандтля, массовая доля конденсированных фаз (табл. 2–4).

Из данных табл. 1 и 2 видно, что при $P=0,1\text{ МПа}$, $T=298\text{K}$ в равновесных условиях в $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}-\text{Ba}(\text{HCOO})_2-\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5) образуются следующие компоненты газовой и конденсированных фаз: H , H_2 , OH , H_2O , N_2 , NO , NH_2 , NH_3 , CO , CO_2 , CH_3 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CHO , CHO_2 , CH_2O , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, HCN , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{BaCO}_3(\text{c})$, а в системе $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}-\text{Ba}(\text{HCOO})_2-\text{H}_2\text{O}$ (1:5:1) кроме указанных выше частиц присутствуют $\text{C}(\text{c})$, C_2H_2 , C_2H_5 , CH_2O_2 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; оксид азота не образуется. При этом основными компонентами являются: H_2 , H_2O , N_2 , $\text{C}(\text{c})$, NH_3 , CO_2 , CH_4 , $\text{BaCO}_3(\text{c})$ (рис. 1–4), а концентрации остальных активных частиц находятся в следовых количе-

ствах ($1\text{E}-22 - 1\text{E}-9$ моль/кг) (табл. 1–3). На рис. 1 видно, что содержание воды в пределах $300-600\text{K}$ постоянно и равно 40 моль/кг, и далее с увеличением температуры до 1000K уменьшается до 38 моль/кг. Концентрация атомарного азота при $300-1000\text{K}$ около 3 моль/кг, концентрация атомарного углерода с увеличением температуры уменьшается, при 600K его содержание незначительное, по-видимому, за счет восстановления атомарного водорода до молекулярного состояния, а также в результате медленного окисления C в CO и CO_2 . Концентрация конденсированной фазы (BaCO_3) равна $0,66$ моль/кг и остается постоянной в пределах $300-1000\text{K}$.

На рис. 3 видно, что равновесные составы и концентрации компонентов в системе $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}-\text{Ba}(\text{HCOO})_2-\text{H}_2\text{O}$ (1:5:1) при $P=0,1\text{ МПа}$, $T=298-1000\text{K}$ отличаются от предыдущего случая тем, что здесь образования молекулярного водорода начинается при 450K и достигается до $9,5$ моль/кг при 900K , по-видимому, за счет каталитического воздействия конденсированного углерода на активные молекулы формиата бария. Концентрация метана имеет максимум значений (3 моль/кг) при 600K , и далее при 1000K начинает падать почти до нуля; концентрация оксидов углерода имеет количественную инверсию при $950-1000\text{K}$ (3 моль/кг), т.е. CO начинает расти, а CO_2 уменьшается. Концентрация конденсированной фазы $\text{BaCO}_3(\text{c})$ при $P=0,1\text{ МПа}$, $T=298-1000$ остается постоянной и равной $3,1$ моль/кг. Содержание воды при 300K равно $12,5$ моль/кг, а при 900K составляет 5 моль/кг. Солевая система $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}-\text{Ba}(\text{HCOO})_2-\text{H}_2\text{O}$ содержит 2 моль/кг азота в пределах $298-1000\text{K}$, что свидетельствует о меньших потерях азота.

Таблица 1

Равновесные составы и концентрации компонентов (моль/кг), образующихся в системе:
 $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH} - \text{Ba}(\text{HCOO})_2 - \text{H}_2\text{O}$ (1:1:5) при $P=0,1$ МПа, $T=298-1000\text{K}$

| Температура, К | Н | H_2 | ОН | H_2O | N_2 | NO | NH_2 | NH_3 | CO | CO_2 | CH_3 | CH_4 | C_2H_4 | C_2H_6 | C_3H_8 | СНО | CHO_2 | CH_2O | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ | HCN | $\text{Ba}(\text{OH})_2$ | $\text{BaCO}_3(\text{c})$ |
|----------------|----------|--------------|----------|----------------------|--------------|----------|---------------|---------------|----------|---------------|---------------|---------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------|----------------|-----------------------|----------------------------------|--------------------------------|----------|--------------------------|---------------------------|
| 298 | 1,93Е-22 | 0,000495 | 1,93Е-22 | 40,6584 | 2,07869 | 1,93Е-22 | 1,93Е-22 | 0,000264 | 1,41Е-10 | 1,21286 | 1,93Е-22 | 1,5589 | 9,03Е-22 | 3,9Е-09 | 5,36Е-16 | 1,93Е-22 | 1,93Е-22 | 1,39Е-21 | 3,53Е-13 | 1,73Е-14 | 1,93Е-22 | 1,93Е-22 | 0,663337 |

Таблица 2

Изменение свойств системы: $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH} - \text{Ba}(\text{HCOO})_2 - \text{H}_2\text{O}$ (1:1:5) при $P=0,1$ МПа, $T=298\text{K}$

| Температура, К | Параметры | | | | | | | | | | |
|----------------|--|----------------------|------------------|------------------|-------------------|--|--------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------|------|
| | $V \cdot 10^2$, м ³ /кг | S , кДж/ (кг·К) | I , кДж/ кг | U , кДж/ кг | M , моль/ кг | $\text{Cp} \cdot 10^4$, кДж/ (кг·К) | ММg, г\^моль | $Mu \cdot 10^5$, Па·с | $Lt \cdot 10^5$, Вт/(м·К) | $Pr \cdot 10^3$ | z |
| 298 | 112,758 | 8,87167 | -11229 | -11228,9 | 46,1729 | 15857,9 | 19,0969 | 1,02 | 2625,12 | 685,612 | 0,13 |

Таблица 3

Равновесные составы и концентрации компонентов (моль/кг), образующихся в системе:
 $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH} - \text{Ba}(\text{HCOO})_2 - \text{H}_2\text{O}$ (1:5:1) при $P=0,1$ МПа, $T=298-1000\text{K}$

| Температура, К | Состав $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH} - \text{Ba}(\text{HCOO})_2 - \text{H}_2\text{O}$ (1:5:1) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------|--|--------------|----------|----------------------|--------------|---------------|---------------|---------|----------|---------------|---------------|---------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------|----------------|-----------------------|----------------------------------|--------------------------------|----------|--------------------------|---------------------------|----------|---------|
| | Н | H_2 | ОН | H_2O | N_2 | NH_2 | NH_3 | С(с) | CO | CO_2 | CH_3 | CH_4 | C_2H_2 | C_2H_4 | C_2H_6 | C_3H_8 | СНО | CHO_2 | CH_2O | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ | HCN | BaO_2H_2 | $\text{BaCO}_3(\text{c})$ | | |
| 298 | 1,93Е-22 | 0,000165 | 1,93Е-22 | 12,1137 | 2,07875 | 1,93Е-22 | 0,000142 | 3,83765 | 1,13Е-10 | 0,864624 | 1,93Е-22 | 1,21092 | 1,93Е-22 | 1,75Е-21 | 1,93Е-22 | 2,26Е-15 | 1,93Е-22 | 1,93Е-22 | 1,03Е-21 | 2,35Е-13 | 2,68Е-14 | 1,93Е-22 | 1,93Е-22 | 1,93Е-22 | 1,93Е-22 | 3,14144 |

Таблица 4

Изменение свойств систем: $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH} - \text{Ba}(\text{HCOO})_2 - \text{H}_2\text{O}$ (1:5:1) при $P=0,1$ МПа, $T=298$ К

| Температура, К | Параметры | | | | | | | | | | |
|----------------|-------------------------------------|------------------|--------------|--------------|---------------|-------------------------------------|-------------|------------------------|--|------------------|-------|
| | $V \cdot 10^2$, м ³ /кг | S , кДж/(кг·К) | I , кДж/кг | U , кДж/кг | M , моль/кг | $\text{Cp} \cdot 10^4$, кДж/(кг·К) | ММг, г\моль | $Mu \cdot 10^5$, Па·с | $Lt \cdot 10^5$, Вт/(м ² ·К) | $P_r \cdot 10^3$ | z |
| 298 | 40,3077 | 3,58272 | -7164,31 | -7164,29 | 23,2474 | 9863,07 | 20,5273 | 1,11 | 2688,69 | 672,22 | 0,666 |

$(\text{NH}_2)_2(\text{CO})_2\text{NH} - \text{Ba}(\text{HCOO})_2 - \text{H}_2\text{O}$ (1:5:1), моль/кг: N – 4,158; H – 29,072; C – 9,055; O – 23,267; Ba – 3,141

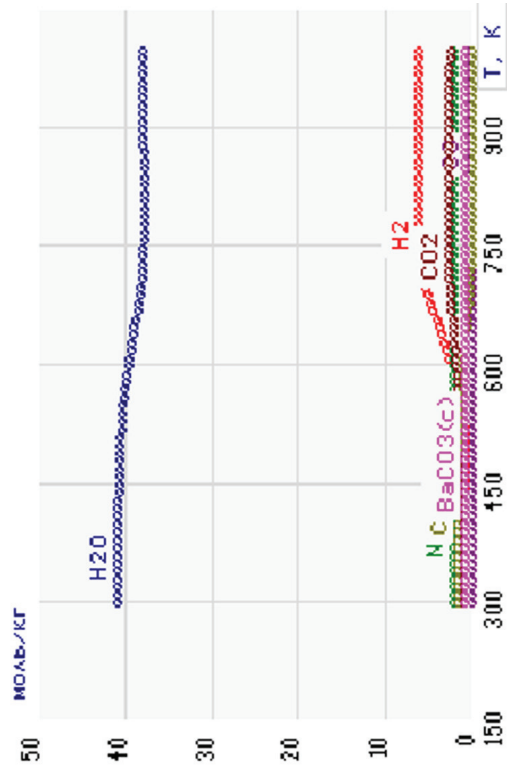


Рис. 1. Равновесные составы и концентрации компонентов в системе: $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH} - \text{Ba}(\text{HCOO})_2 - \text{H}_2\text{O}$ (1:1:5) при $P=0,1$ МПа, $T=298-1000$ К

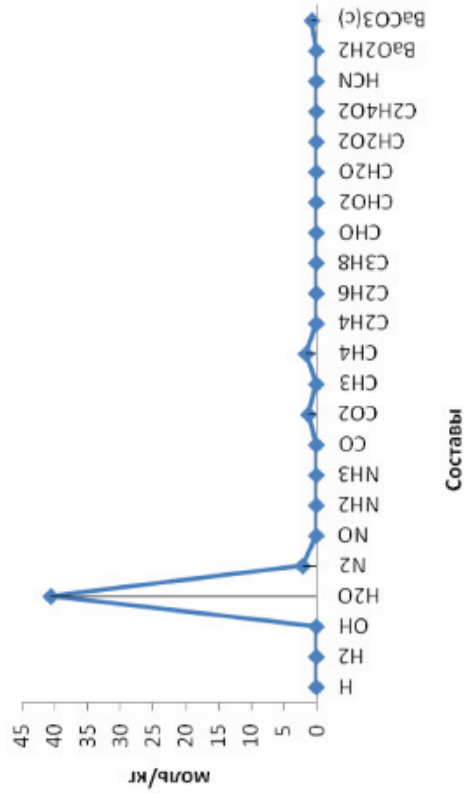


Рис.2. Равновесные составы и концентрации компонентов в системе: $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH} - \text{Ba}(\text{HCOO})_2 - \text{H}_2\text{O}$ (1:1:5) при $P=0,1$ МПа, $T=298$ К

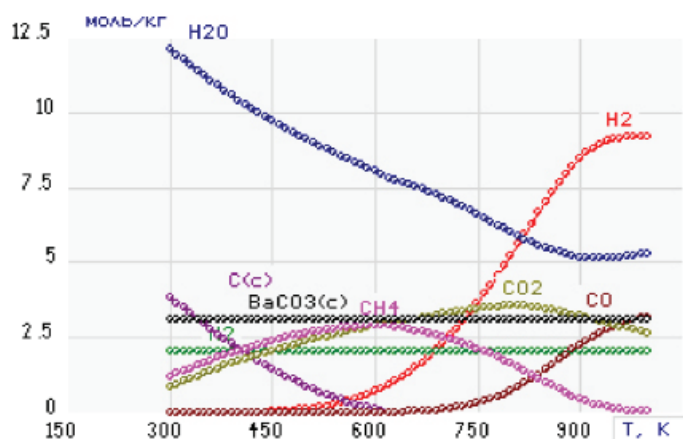


Рис.3. Равновесные составы и концентрации компонентов в системе: $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH} - \text{Ba}(\text{HCOO})_2 - \text{H}_2\text{O}$ (1:5:1) при $P=0,1$ МПа, $T=298-1000\text{K}$

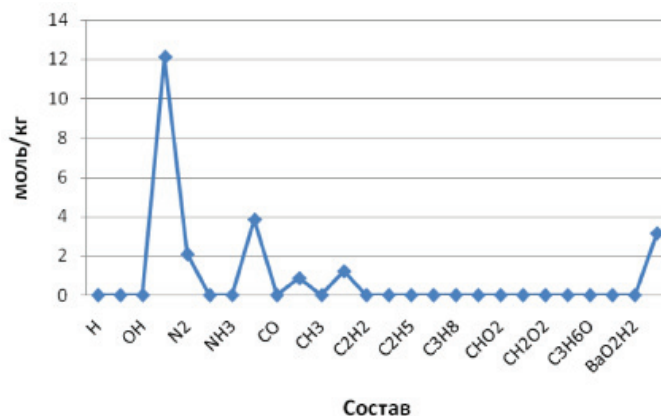


Рис.4. Равновесные составы и концентрации компонентов в системе: $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH} - \text{Ba}(\text{HCOO})_2 - \text{H}_2\text{O}$ (1:5:1) при $P=0,1$ МПа, $T=298\text{K}$

Результаты исследований могут быть полезны при изучении фазовых равновесий в тройных водно-солевых системах, содержащих аллофанамид и соли различных металлов, в том числе при определении термодинамических параметров химических соединений, а также при получении молекулярного водорода на их основе.

Обозначения: V – удельный объем, $\text{м}^3/\text{кг}$; S – энтропия, $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$; I – полная энтальпия, $\text{кДж}/\text{кг}$; U – полная внутренняя энергия, $\text{кДж}/\text{кг}$; M – число молей, $\text{моль}/\text{кг}$; C'_p – удельная теплоемкость (равн.), $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$; MM_g – молярная масса газовой фазы, $\text{г}/\text{моль}$; M_u – коэффициент динамической вязкости, $\text{Па}\cdot\text{с}$; Lt' – коэффициент

теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$; Pr' – число Прандтля; z – массовая доля конденсированной фазы

Литература

1. Самбаева Д.А., Шайкиева Н.Т., Маймеков З.К. Равновесные составы и концентрации компонентов в системе: аллофанамид – формиат цинка – вода и их энергетические характеристики при $T=298\text{K}$, $P=0,1$ МПа // Изв. Вузов. Бишкек, 2010. №5. С. 54–58.
2. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982.