

Касаткина Анастасия Александровна,
обучающаяся, Ангарский государственный технический университет,
e-mail: kasatkena1979@yandex.ru

Юрченко Иван Владимирович,
магистр химической технологии,
e-mail: ivan.yurchenko@list.ru

Фомина Лариса Валерьевна,
к.х.н., доцент кафедры химии, Ангарский государственный технический университет,
e-mail: flvbaan@mail.ru

РАСЧЁТ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В СИНТЕЗЕ ХОЛИНХЛОРИДА

Kasatkina A.A., Yurchenko I.V., Fomina L.V.

CALCULATION OF THERMAL EFFECTS OF CHEMICAL REACTIONS IN THE SYNTHESIS OF CHOLINCHLORIDE

Аннотация. Приближёнными методами по средним энергиям разрыва связей и методом тепловых поправок рассчитаны теплоты образования первых представителей рядов органических соединений. По принятым в работе энергиям связей рассчитаны тепловые эффекты реакций синтеза холинхлорида.

Ключевые слова: энергия связи, термодинамический расчёт, органические соединения.

Abstract. Approximate methods for average bond breaking energies and the correction method calculated the heats of formation of the first representatives of the series of organic compounds. According to the binding energies adopted in the work, the thermal effects of cholinechloride synthesis reactions were calculated.

Keywords: binding energy, thermodynamic calculation, organic compounds.

Холинхлорид (ХХ) – высокоэффективная добавка в корм сельскохозяйственных животных, компонент медикаментов, производимый в виде водного раствора 70-75 масс. % или в твёрдом виде [1]. Исходными реагентами синтеза ХХ являются: триметиламин, хлороводород, этиленоксид. В открытой печати недостаточно информации о производстве ХХ. Поэтому актуальным является выполнение термодинамических расчётов реакций, протекающих при синтезе ХХ.

Химико-технологические процессы (ХТП) протекают в широком температурном диапазоне. Для их осуществления необходимо подогревать сырьевую смесь, в зависимости от типа химической реакции отводить или подводить тепло в ходе процесса, охлаждать продуктовую смесь. Тепловой режим основного этапа ХТП зависит от тепловых эффектов химических реакций. Тепловой эффект реакции – теплота, которая выделяется или поглощается в результате химической реакции, при её протекании в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях. Для расчета теплового эффекта реакции существует несколько способов.

Для определения теплового эффекта реакции по теплотам образования, используют первое следствие из закона Гесса [2]: тепловой эффект химической

реакции ΔH_r равен разности сумм теплот образования продуктов реакции $\sum(\vartheta \cdot \Delta H_{f,298}^o)_{\text{прод}}$ и теплот образования исходных веществ $\sum(\vartheta \cdot \Delta H_{f,298}^o)_{\text{исх}}$, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов ϑ :

$$\Delta H_r = \sum(\vartheta \cdot \Delta H_{f,298}^o)_{\text{прод}} - \sum(\vartheta \cdot \Delta H_{f,298}^o)_{\text{исх}}.$$

Для определения теплового эффекта реакции по теплотам сгорания, используют второе следствие из закона Гесса: тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот сгорания исходных веществ $\sum(\vartheta \cdot \Delta H_{\text{сг}}^o)_{\text{исх}}$ и теплот сгорания продуктов реакции $\sum(\vartheta \cdot \Delta H_{\text{сг}}^o)_{\text{прод}}$ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_r = \sum(\vartheta \cdot \Delta H_{\text{сг}}^o)_{\text{исх}} - \sum(\vartheta \cdot \Delta H_{\text{сг}}^o)_{\text{прод}}.$$

Вычисленные по приведённым формулам тепловые эффекты реакции относятся к температуре 298 К. Применяя уравнение Кирхгофа, можно вычислить тепловые эффекты реакций при любой температуре. Если отсутствуют данные о теплотах образования и сгорания веществ, то тепловой эффект реакции рассчитывают, используя приближенные методы, например, по средним энергиям химических связей, по методу тепловых поправок [2, 3].

Цель работы – расчёт тепловых эффектов основной и побочных реакций синтеза холинхлорида приближенными термодинамическими методами, так как в широком доступе нет справочных данных по теплотам образования (сгорания) всех участников этих реакций.

Расчет теплот образования веществ по средним энергиям связей проводят по формуле:

$$\Delta H_{f,298}^o = \sum k \cdot Q_{\text{возг}} - \sum(n \cdot E)_{\text{прод}} + \sum(n \cdot E)_{\text{исх}},$$

где $Q_{\text{возг}}$ – теплота возгонки (атомизации) вещества, находящегося в твёрдом агрегатном состоянии; $E_{(\text{прод})}$ – средние энергии химических связей в продуктах реакции; $E_{(\text{исх})}$ – средние энергии химических связей в исходных веществах; k – число молей твёрдого вещества; n – число образующихся или разрывающихся химических связей.

Расчет теплот образования веществ по методу тепловых поправок заключается в том, что на начальном этапе выбирается простейшее вещество в данном гомологическом ряду с известной теплотой образования. Далее в этом веществе производятся замены атомов водорода на группы CH_3 , которые нужны для построения углеродного скелета искомого вещества. При необходимости, одинарные связи можно заменить двойными или тройными, или группу CH_3 заменить на другие атомы, или функциональные группы. При этом из справочных таблиц берутся тепловые поправки на тот или иной вариант замены, которые после выполненного замещения суммируются с теплотой образования основного (исходного) вещества. Полученная сумма будет являться искомой величиной, равной теплоте образования более сложного соединения [2, 3].

В справочной литературе приведены несколько рядов средних энергий связей для органических соединений, энергий диссоциации двухатомных и многоатомных молекул на атомы и радикалы (табл. 1, 2). Разброс между данными разных авторов по средним энергиям некоторых связей достигает 80-90 кДж/моль (таблица 1). Энергии диссоциации двухатомных молекул, приводимые в разных справочниках, достаточно близки друг к другу (таблица 2).

Таблица 1

Средние энергии (E) разрыва связей и теплота (Q) атомизации графита

Параметр, кДж/моль	Спр-ник [4, 5]	По Мелвин-Хьюзу [6]	По Коттреллу [6]	По Полингу – Сыркину [6]
E_{C-H}	413	413,0	378,6	357,98
E_{N-H}	391	385,0	352,7	348,5
E_{O-H}	463	438,0	–	–
E_{C-C}	346	331,8	277,0	262,30
E_{C-O}	358	333,1	322,6	314,0
E_{C-N}	305	275,7	232,2	323,8
E_{C-Cl}	339	318,0	–	293,0
$Q_{гр}$	–	669	577	523

Таблица 2

Энергии диссоциации двухатомных молекул, кДж/моль

Вещество	При 0 К [7]	При 298 К [4]	[8]	При 298 К [6]	[3]
H_2	432,2	437	436	435,9	432,0
O_2	493,6	499	497	498,7	490,1
N_2	941,6	946	946	945,6	941,3
Cl_2	239,2	243	242	242,3	238,8

По представленным в литературе значениям теплоты возгонки графита, средних энергий химических связей, принятым в работе усреднённым значениям энергий диссоциации двухатомных молекул (таблица 1, 2) выполнен расчёт теплот образования первых представителей гомологических рядов предельных углеводородов, спиртов, хлоралканов, аминов, чтобы определиться с выбором энергетического ряда, значения энергий связей в котором будут наиболее подходящими для расчёта теплот образования реагентов синтеза холинхлорида. Также проведён расчёт теплот образования молекул предельных углеводородов, спиртов, хлоралканов по методу тепловых поправок (таблица 3).

Минимальное расхождение со справочными данными рассчитанных значений теплот образования предельных углеводородов даёт метод тепловых поправок (0,6-1,9 кДж/моль). В методе по энергиям связей наименьшая абсолютная ошибка получена по данным Коттрелла (6-11 кДж/моль).

Для спиртов абсолютная ошибка метода тепловых поправок составляет 3-20 кДж/моль. Из-за отсутствия значений средней энергии связи O–H для спиртов по данным Котрелла и Полинга – Сыркина расчёт вели по данным Мелвин-Хьюза, ошибка составила 3-76 кДж/моль.

Таблица 3

Результаты расчёта теплот образования веществ в газообразном состоянии при стандартных условиях по энергиям связей и методу тепловых поправок

№	Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль				
		Справ. дан-ные [7, 9]	По Мел-вин-Хьюзу	По Кот-Кот-реллу	По Полингу – Сыркину	По методу поправок
Предельные углеводороды						
1	CH ₄	-74,9	-114,4	-68,8	-40,3	–
2	CH ₃ CH ₃	-84,7	-168,9	-91,7	-61,3	-84,1
3	CH ₃ CH ₂ CH ₃	-103,9	-223,4	-114,6	-82,2	-102,9
4	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-126,2	-277,9	-137,5	-103,2	-124,3
Спирты						
5	CH ₃ OH	-201,0	-224,7	–	–	-220,9
6	CH ₃ CH ₂ OH	-234,8	-279,2	–	–	-239,7
7	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	-257,5	-333,7	–	–	-261,5
8	HOCH ₂ CH ₂ OH	-389,3	-391,9	–	–	-398,3
Хлоралканы						
9	CH ₃ Cl	-86,3	-115,2	–	-71,6	-84,1
10	CH ₃ CH ₂ Cl	-111,7	-170,4	–	-92,4	-102,9
11	ClCH ₂ CH ₂ Cl	-130	-171,8	–	-123,9	-105,9
Алкиламины						
12	CH ₃ NH ₂	-23,0	-58,7	61,6	-13,7	–
13	(CH ₃) ₂ NH	-18,8	-84,1	57,6	-105,7	–
14	(CH ₃) ₃ N	-23,9	-110,5	53,6	-197,6	–

В энергетическом ряду по данным Котрелла отсутствуют данные для связи C–Cl. Поэтому расчёт теплот образования хлоралканов выполнен для двух энергетических рядов и методом поправок. Метод поправок даёт ошибку 2-24 кДж/моль. Расчёты, выполненные по Полингу – Сыркину, расходятся со справочными значениями на 6-20 кДж/моль. Расхождение табличных значений и результатов расчётов по Мелвин-Хьюзу достигает 28-58 кДж/моль.

Наиболее полные сведения об энергиях связей в органических молекулах содержит энергетический ряд по Мелвин-Хьюзу [6]. Однако, расчёты, выполненные с использованием энергий связей, представленных в этом ряду, имеют наибольший интервал абсолютных ошибок. Данные всех трёх энергетических рядов дают существенные расхождения с табличными значениями теплот образования алкиламинов (таблица 3).

Метод расчёта теплот образования газообразных органических соединений (предельных углеводородов, спиртов, хлоралканов) по средним энергиям связей уступает по точности методу тепловых поправок, так как в методе энергий связей не учитывается строение молекул веществ, а принимается во внимание лишь брутто-формула соединения. В методе тепловых поправок величина поправки зависит от ближайшего к замещаемому атому или группе атомов окружения. Однако этим методом не удалось провести вычисления теплот образования алкиламинов, если за исходное соединение брать метан, как в случае других соединений, или метиламин, или аммиак. В табличных данных метода тепловых поправок отсутствует поправка на замещение метильного радикала на аминогруппу. Нет данных для замены атома водорода, связанного с азотом, на метильные радикалы.

В связи с вышесказанным, расчёт теплот образования реагентов в синтезе холинхлорида возможно выполнить методом подбора энергий связей для узкой группы органических соединений, содержащих в молекуле до пяти атомов углерода и по одному или по два гетероатому. В таблице 4 приведены принятые в работе значения средних энергий связей, а в таблице 5 представлено сравнение результатов расчёта теплот образования молекул органических соединений со справочными данными. Относительная ошибка результатов лежит в интервале 2-13 %.

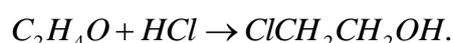
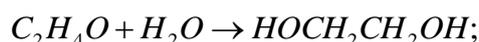
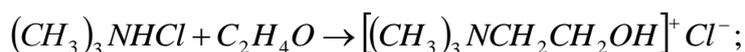
Таблица 4

Принятые в работе значения энергий разрыва связей (E),
теплоты возгонки графита (Q_{гр})

Параметр	E _{C-H}	E _{N-H}	E _{O-H}	E _{C-C}	E _{C-O}	E _{C-N}	E _{C-Cl}	Q _{гр}
Значение, кДж/моль	396,0	381,0	450,5	344,0	344,5	297,0	328,0	669

Для основного реагента синтеза холинхлорида – триметиламина, теплоту образования которого рассчитали методом энергий связей по данным таблицы 4, отклонение от справочной величины менее 3 кДж/моль (таблица 5). Для этиленгликоля ошибка составила 7,5 кДж/моль. Для хлоргидрина в доступной справочной литературе нет значения теплоты образования.

При получении ХХ протекают основная и побочные реакции [1]:



Гомогенными катализаторами выступают триметиламин или щелочь. Синтез протекает в растворе. Хлорид триметиламмония и холинхлорид являются сильными электролитами. Расчёт тепловых эффектов реакций с их участием необходимо вести для ионных форм. Также требуется принимать во

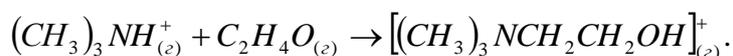
внимание теплоты растворения участников синтеза, и, следовательно, определиться с концентрациями всех веществ в растворе.

Таблица 5

Теплоты образования органических веществ по принятым энергиям связей

№	Уравнение реакции	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	
		расчет	справ. [7, 9]
1	$2C_{ep} + 3H_{2(e)} + O_{2(e)} \rightarrow HOCH_2CH_2OH_{(e)}$	-381,5	-389
2	$2C_{ep} + 5/2H_{2(e)} + 1/2O_{2(e)} + 1/2Cl_{2(e)} \rightarrow ClCH_2CH_2OH_{(e)}$	-258,8	-
3	$2C_{ep} + 2H_{2(e)} + Cl_{2(e)} \rightarrow ClCH_2CH_2Cl_{(e)}$	-136,0	-130
4	$2C_{ep} + 3H_{2(e)} + 1/2O_{2(e)} \rightarrow CH_3CH_2OH_{(e)}$	-230,3	-235
5	$2C_{ep} + 5/2H_{2(e)} + 1/2Cl_{2(e)} \rightarrow CH_3CH_2Cl_{(e)}$	-107,6	-112
6	$2C_{ep} + 3H_{2(e)} \rightarrow CH_3CH_3_{(e)}$	-79,1	-85
7	$3C_{ep} + 4H_{2(e)} \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_3_{(e)}$	-111,8	-104
8	$C_{ep} + 5/2H_{2(e)} + 1/2N_{2(e)} \rightarrow CH_3NH_{2(e)}$	-20,0	-23
9	$2C_{ep} + 7/2H_{2(e)} + 1/2N_{2(e)} \rightarrow (CH_3)_2NH_{(e)}$	-20,7	-19
10	$3C_{ep} + 9/2H_{2(e)} + 1/2N_{2(e)} \rightarrow (CH_3)_3N_{(e)}$	-21,4	-24

На данном этапе работы принято решение, провести предварительный расчёт тепловых эффектов реакций синтеза холинхлорида, протекающих при стандартных условиях в газовой фазе по энергиям разрыва связей, приведённым в таблице 4. Расчёт теплоты образования этиленоксида (ЭО) по методу энергий связей даёт расхождение со справочным значением порядка 100 кДж/моль. Это объясняется напряжённостью трёхатомного гетероцикла, энергии связей С–О и С–С в котором далеки по своей истинной величине от используемых в методе средних энергий связей. Поэтому теплота образования ЭО в газообразном состоянии при стандартных условиях была принята согласно справочному значению ($\Delta H_{f,298}^0$ (ЭО) = -52,6 кДж/моль [7]). Теплоты образования HCl и H_2O взяты из справочника [7]. В таблице 6 для газовой фазы представлены тепловые эффекты реакций получения основных и побочных продуктов процесса синтеза ХХ: этиленгликоля из этиленоксида и воды, хлоргидрина из этиленоксида и хлороводорода, катиона холинхлорида из этиленоксида и катиона триметиламмония. В рамках данной работы приняли, что тепловые эффекты диссоциации хлорида триметиламмония и холинхлорида на ионы компенсируют друг друга. В связи с этим, заменили уравнение основной реакции на сокращённое ионное уравнение для газовой фазы:



Используя данные таблицы 4, рассчитали условные тепловые эффекты образования исходного и конечного катионов по средним энергиям разрыва связей, согласно уравнениям:



Учтя справочное значение теплоты образования этиленоксида, вычислили тепловой эффект сокращённой реакции (таблица 6).

Таблица 6

Тепловые эффекты реакций процесса синтеза ХХ в газовой фазе

№	Реакция	$\Delta H_{r,298}^\circ$, кДж/моль
1	$(CH_3)_3NH_{(e)}^+ + C_2H_4O_{(e)} \rightarrow [(CH_3)_3NCH_2CH_2OH]_{(e)}^+$	-132,0
2	$C_2H_4O_{(e)} + H_2O_{(e)} \rightarrow HOCH_2CH_2OH_{(e)}$	-87,1
3	$C_2H_4O_{(e)} + HCl_{(e)} \rightarrow ClCH_2CH_2OH_{(e)}$	-113,9

В дальнейшем планируется выполнить термохимические расчёты для условий, приближенных к реальному производству ХХ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козловский Р.А. Теоретические основы управления селективностью в промышленных каталитических процессах оксиэтилирования. [текст]: дисс. д.х.н. : 05.17.04 / Козловский Роман Анатольевич, – М., 2011. – 306 с.
2. Стромберг А.Г. Физическая химия. М., 2009. 528 с.
3. Справочник химика. Т.1. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника / Под ред. Б.Н. Никольского. М.-Л., 1966. 1072 с.
4. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев, 1987. 832 с.
5. Краткий справочник по химии. / Под ред. О.Д. Куриленко. Киев, 1974. – 832 с.
6. Мищенко К.П., Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин. Л., 1974. 200 с.
7. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономарёвой. – СПб., 2003. 240 с.
8. Ерёмин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др. Задачи по физической химии. М., 2003. 320 с.
9. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., 1968. 500 с.