

**РАСЧЁТ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ АМИНОВ
И ЗАМЕЩЁННЫХ СОЛЕЙ АММОНИЯ**

Fomina L.V.

**CALCULATION OF HEAT EFFECTS OF REACTIONS INVOLVING AMINES
AND SUBSTITUTED AMMONIUM SALTS**

Аннотация. Используя справочные данные, рассчитаны отсутствующие в доступной литературе тепловые эффекты реакций с участием замещённых аминов, их солей в предельно разбавленных водных растворах. Показано, что образование иона диметиламмония в водном растворе при бесконечном разведении в стандартных условиях сопровождается выделением тепла, тепловые эффекты растворения в воде кристаллических хлоридов метил- и триметиламмония положительны и невелики, а тепловой эффект растворения в ряду нитратов метил-, диметил- и триметиламмония меняется с эндотермической величины на экзотермическую.

Ключевые слова: энтальпия образования, энтальпия растворения, термодинамический расчёт, водные растворы.

Abstract. Using reference data, the thermal effects of reactions involving substituted amines and their salts in extremely dilute aqueous solutions, which are absent in the available literature, are calculated. It is shown that the formation of a dimethylammonium ion in an aqueous solution at infinite dilution under standard conditions is accompanied by heat release, the thermal effects of dissolution of crystalline methyl- and trimethylammonium chlorides in water are positive and small, and the thermal effect of dissolution in the series of methyl-, dimethyl-, and trimethylammonium nitrates changes from endothermic to exothermic.

Keywords: enthalpy of formation, enthalpy of dissolution, thermodynamic calculation, aqueous solutions.

Расчёт тепловых эффектов химических реакций при любой температуре химико-технологического процесса ведут на основе закона Гесса и уравнения Кирхгофа, используя справочные данные по теплоёмкостям и теплотам образования (или сгорания) реагентов и продуктов реакций. В случае отсутствия доступной справочной информации используют приближённые методы расчёта, например: метод разрыва связей, метод замещения [1]. Если химический синтез протекает в растворах, то дополнительно необходимо знать тепловые эффекты растворения реагентов в растворителе, компонентную концентрацию в растворе. Цель работы – расчёт тепловых эффектов химических реакций с участием алкиламинов и замещённых солей аммония, протекающих в водном растворе при бесконечном разведении, с использованием данных по теплотам образования и растворения сильных электролитов.

Объёмная справочная информация по термодинамическим свойствам химических веществ содержится в десятитомном издании ВИНТИ (1965-1982 гг.) «Термические константы веществ» под редакцией Глушко В. П. Однако, печатные версии этого издания имеются не во всех библиотеках нашей страны.

Сотрудниками МГУ им. М.В. Ломоносова разработан электронный вариант таблиц термодинамических свойств веществ на основе данного справочника [2]. К сожалению, в представленной на сервере МГУ электронной версии справочника имеются ограничения для органических веществ по количеству атомов углерода в молекуле. Например, нет данных для углеводородов с числом атомов больше двух (пропана, бутана и т.д.), но есть, например, термодинамические свойства для триметиламина. Сегодня человечеству известны десятки миллионов химических веществ, информация о свойствах большей части которых опубликована в специальных изданиях. Находящиеся в открытом доступе справочные данные пока не могут полностью удовлетворить притязания исследователей. Справочные данные стандартных энтальпий образования из разных источников для одних и тех же веществ порой отличаются не только по величине, но и знаком величины, либо в ряду гомологов органических соединений значения для одного представителя выбиваются из общей закономерности. Скорее всего, последние противоречивые данные связаны с опечатками (табл. 1).

Таблица 1

Стандартные теплоты образования (ккал/моль) алкилзамещённых нитратов аммония в твёрдой фазе и в предельно разбавленном водном растворе (в.р.)

Вещество	Брутто-формула	Состояние	[3]	[4]	[2]
Нитрат триметиламония	$C_3H_{10}N_2O_3$	т	71,1	71,1	-73,4
		в.р.	-	-	-76,56
Нитрат диметиламония	$C_2H_8N_2O_3$	т	79,0	-79,0	-79,3
		в.р.	-	-	-78,32 ± 0,28
Нитрат метиламония	$CH_6N_2O_3$	т	80,6	-84,7; -80,7	-84,3
Нитрат этиламония	$C_2H_8N_2O_3$	т	86,9	-86,9	-87,2
Нитрат этаноламония	$C_2H_8N_2O_4$	т	137,6	-137,6	-

При осуществлении реакций в растворах обязательным является знание компонентной концентрации раствора, так как его термодинамические свойства меняются в зависимости от концентрации растворённого вещества. Проведём расчёт реакций с участием аминов в приближении предельно разбавленного раствора. Для начала выполним проверку (табл. 2) в соответствии с законом Гесса теплоты образования в предельно разбавленных растворах сильных электролитов: HCl, HNO₃, NH₄Cl, NH₄NO₃. Теплота образования иона в водном растворе определяется теплотой его образования из простых веществ, устойчивых в данных условиях, и теплотой его растворения до состояния заданной концентрации в растворе (реакции 1-4, табл. 2). Теплота образования сильного

1-1-валентного электролита в водном растворе есть сумма теплот образования в водном растворе катиона и аниона данного соединения (реакции 5-8, табл. 2), иначе – это теплота образования молекулы потенциального электролита в газовой или жидкой фазе или истинного электролита в кристаллическом состоянии плюс теплота растворения в растворителе до заданной концентрации раствора (реакции 9-17, табл. 2).

Таблица 2

Стандартные теплоты образования с участием HCl, NH₄Cl, HNO₃, NH₄NO₃

№	Уравнение реакции	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$, кДж/моль		
		[5]	[6]	[2]
1	$1/2H_{2(z)} \xrightarrow{+aq,-1e} H_{(aq)}^{+}$	0,0	0,0	0,0
2	$1/2Cl_{2(z)} \xrightarrow{+aq,+1e} Cl_{(aq)}^{-}$	-167,16	-167,07	-167,11 ± 0,21
3	$2H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} \xrightarrow{+aq,-1e} NH_{4(aq)}^{+}$	-132,51	-132,80	-132,34 ± 0,29
4	$1/2N_{2(z)} + 3/2O_{2(z)} \xrightarrow{+aq,+1e} NO_{3(aq)}^{-}$	-207,36	-207,38	-207,40 ± 0,50
5	$1/2H_{2(z)} + 1/2Cl_{2(z)} \xrightarrow{+aq,\pm 1e} HCl_{(aq)} \equiv H_{(aq)}^{+} + Cl_{(aq)}^{-}$	-167,16	–	-167,11
6	$1/2H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} + 3/2O_{2(z)} \xrightarrow{+aq,\pm 1e} HNO_{3(aq)} \equiv H_{(aq)}^{+} + NO_{3(aq)}^{-}$	-207,36	–	-207,40
7	$2H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} + 1/2Cl_{2(z)} \xrightarrow{+aq,\pm 1e} NH_4Cl_{(aq)} \equiv NH_{4(aq)}^{+} + Cl_{(aq)}^{-}$	-299,66	–	-299,45
8	$2H_{2(z)} + N_{2(z)} + 3/2O_{2(z)} \xrightarrow{+aq,\pm 1e} NH_4NO_{3(aq)} \equiv NH_{4(aq)}^{+} + NO_{3(aq)}^{-}$	-339,87	–	-339,74
9	$1/2H_{2(z)} + 1/2Cl_{2(z)} \rightarrow HCl_{(z)}$	-92,31	-92,31	-92,30 ± 0,04
10	$HCl_{(z)} \xrightarrow{+aq,\pm 1e} HCl_{(aq)} \equiv H_{(aq)}^{+} + Cl_{(aq)}^{-}$	-74,84 ± 0,063	-75,14	–
11	$1/2H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} + 3/2O_{2(z)} \rightarrow HNO_{3(z)}$	-135,06	-133,91	-134,98 ± 0,50
12	$1/2H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} + 3/2O_{2(z)} \rightarrow HNO_{3(ж)}$	-174,10	-173,00	-174,14 ± 0,50
13	$HNO_{3(ж)} \xrightarrow{+aq,\pm 1e} HNO_{3(aq)} \equiv H_{(aq)}^{+} + NO_{3(aq)}^{-}$	-33,28 ± 0,08	-33,34	–
14	$2H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} + 1/2Cl_{2(z)} \rightarrow NH_4Cl_{(m)}$	-314,43	-314,22	-314,22 ± 0,33
15	$NH_4Cl_{(m)} \xrightarrow{+aq} NH_4Cl_{(aq)} \equiv NH_{4(aq)}^{+} + Cl_{(aq)}^{-}$	14,782 ± 0,063	14,73	–
16	$2H_{2(z)} + N_{2(z)} + 3/2O_{2(z)} \rightarrow NH_4NO_{3(m)}$	-365,56	-365,43	-365,43 ± 0,42
17	$NH_4NO_{3(m)} \xrightarrow{+aq} NH_4NO_{3(aq)} \equiv NH_{4(aq)}^{+} + NO_{3(aq)}^{-}$	25,69 ± 0,21	25,77	–

Например (табл. 2), суммируя тепловые эффекты уравнений 1, 2 или 2, 3 получают тепловые эффекты для реакций 5, 7, соответственно. Сумма тепло-

вых эффектов уравнений 9 и 10 даёт тепловой эффект реакции 5. Подобные соотношения выполняются и для азотной кислоты и нитрата аммония. Значения теплот образования соединений: HCl, NH₄Cl, HNO₃, NH₄NO₃ и ионов, возникающих из этих веществ в водных растворах, достаточно близки между собой по разным литературным источникам. Для аминов и замещённых солей аммония расхождения между разными справочниками уже значительнее, или данные отсутствуют (табл. 3).

Таблица 3

Теплоты образования и растворения алкилзамещённых солей аммония

№	Уравнение реакции	ΔH ^o _{r,298} , кДж/моль
		[5] / [2]
Хлориды алкилзамещённых солей аммония		
1	$C_{zp} + 3H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} + 1/2Cl_{2(z)} \xrightarrow{+aq, \pm 1e^-} CH_3NH_2 \cdot HCl_{(aq)}$	-292,13 / -289,99
2	$C_{zp} + 3H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} + 1/2Cl_{2(z)} \rightarrow CH_3NH_2 \cdot HCl_{(m)}$	-297,90 / -295,77 ± 0,63
3	$CH_3NH_3Cl_{(m)} \xrightarrow{+aq} CH_3NH_3Cl_{(aq)}$	5,77 ± 0,06 / 5,78
4	$2C_{zp} + 4H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} + 1/2Cl_{2(z)} \xrightarrow{+aq, \pm 1e^-} (CH_3)_2NH \cdot HCl_{(aq)}$	- / -287,40 ± 1,09
5	$2C_{zp} + 4H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} + 1/2Cl_{2(z)} \rightarrow (CH_3)_2NH \cdot HCl_{(m)}$	- / -
6	$(CH_3)_2NH_2Cl_{(m)} \xrightarrow{+aq} (CH_3)_2NH_2Cl_{(aq)}$	- / -
7	$3C_{zp} + 5H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} + 1/2Cl_{2(z)} \xrightarrow{+aq, \pm 1e^-} (CH_3)_3N \cdot HCl_{(aq)}$	- / -280,04
8	$3C_{zp} + 5H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} + 1/2Cl_{2(z)} \rightarrow (CH_3)_3N \cdot HCl_{(m)}$	- / -282,05
9	$(CH_3)_3NHCl_{(m)} \xrightarrow{+aq} (CH_3)_3NHCl_{(aq)}$	1,46 ± 0,84 / 2,01
Нитраты алкилзамещённых солей аммония		
10	$C_{zp} + 3H_{2(z)} + N_{2(z)} + 2/3O_{2(z)} \xrightarrow{+aq, \pm 1e^-} [CH_3NH_3]NO_{3(aq)}$	-332,33 / -330,28
11	$C_{zp} + 3H_{2(z)} + N_{2(z)} + 2/3O_{2(z)} \rightarrow [CH_3NH_3]NO_{3(m)}$	- / -352,71
12	$CH_3NH_3NO_{3(m)} \xrightarrow{+aq} CH_3NH_3NO_{3(aq)}$	- / 22,43
13	$2C_{zp} + 4H_{2(z)} + N_{2(z)} + 2/3O_{2(z)} \xrightarrow{+aq, \pm 1e^-} [(CH_3)_2NH_2]NO_{3(aq)}$	- / -327,69 ± 1,17
14	$2C_{zp} + 4H_{2(z)} + N_{2(z)} + 2/3O_{2(z)} \rightarrow [(CH_3)_2NH_2]NO_{3(m)}$	- / -331,79
15	$(CH_3)_2NH_2NO_{3(m)} \xrightarrow{+aq} (CH_3)_2NH_2NO_{3(aq)}$	- / 4,10
16	$3C_{zp} + 5H_{2(z)} + N_{2(z)} + 2/3O_{2(z)} \xrightarrow{+aq, \pm 1e^-} [(CH_3)_3NH]NO_{3(aq)}$	- / -320,33
17	$3C_{zp} + 5H_{2(z)} + N_{2(z)} + 2/3O_{2(z)} \rightarrow [(CH_3)_3NH]NO_{3(m)}$	- / -307,11
18	$(CH_3)_3NHNO_{3(m)} \xrightarrow{+aq} (CH_3)_3NHNO_{3(aq)}$	- / -13,22

По данным [5] о теплотах образования в предельно разбавленном водном растворе хлорида метиламмония (-292,13 кДж/моль, табл. 3) и хлорид-иона (-167,16 кДж/моль, табл. 2) рассчитана энтальпия образования иона ме-

тиламмония (табл. 4, жирный шрифт), которая на 2,09 кДж/моль отличается от данных справочника [2]. Анализируя данные [2] о теплотах образования алкилзамещённых ионов аммония (табл. 4, обычный шрифт), обнаружена опечатка в значении энтальпии образования иона диметиламмония. Вычисляя это значение по закону Гесса, как разность энтальпий образования в водных растворах при бесконечном разбавлении хлорида диметиламмония ($-287,40$ кДж/моль, табл. 3) и хлорид-иона ($-167,11$ кДж/моль, табл. 2) получена величина, совпадающая по абсолютному значению с данными справочника, но имеющая противоположный знак (табл. 4, жирный шрифт).

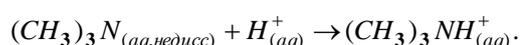
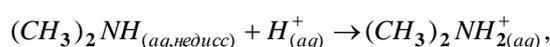
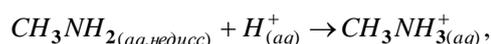
Таблица 4

Теплоты образования алкилзамещённых ионов аммония

№	Уравнение реакции	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$, кДж/моль	
1	$C_{zp} + 3H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} \xrightarrow{+aq,-1e} CH_3NH_3^+_{(aq)}$	$-124,97$ [5]	$-122,88 \pm 0,67$ [2]
2	$2C_{zp} + 4H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} \xrightarrow{+aq,-1e} (CH_3)_2NH^+_{2(aq)}$	$-120,29$ [2]	$120,29 \pm 1,09$ [2]
3	$3C_{zp} + 5H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} \xrightarrow{+aq,-1e} (CH_3)_3NH^+_{(aq)}$	–	$-112,93$ [2]

Принимая для расчётов данные справочника [2], были определены теплоты растворения в воде хлоридов метил- и триметиламмония, нитратов метил-, диметил-, триметиламмония, теплота образования нитрата метиламмония в предельно разбавленном водном растворе (табл. 3, жирный шрифт). При переходе от нитрата метиламмония через нитрат диметиламмония к нитрату триметиламмония энтальпия растворения этих кристаллов в воде уменьшается и становится отрицательной (табл. 3).

В таблице 5 приведены результаты расчёта (жирный шрифт) энтальпий растворения газообразных аминов в воде (уравнения 3, 8, 13) до состояния предельно разбавленного раствора, энтальпий реакций взаимодействия в предельно разбавленном водном растворе хлороводорода и азотной кислоты в диссоциированном состоянии с аминами в состоянии неионизированных молекул (уравнения 4, 5, 9, 10, 14, 15). Парное совпадение значений энтальпий реакций получения в растворе хлоридов и нитратов соответствующих алкилзамещённых солей аммония обеспечено общим для каждой пары сокращённым ионным уравнением протонизации молекулы амина:



Вычисленные энтальпии реакций 3-5, 8-10, 13-15 (табл. 5) позволят скорректировать энергетические расчёты с участием алкиламинов и замещённых

солей аммония в водных растворах. Например, реакции 13 и 14 входят в схему синтеза холинхлорида [7].

Таблица 5

Тепловые эффекты реакций с участием алкиламинов и их солей

№	Уравнение реакции	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$, кДж/моль
		[5] / [2]
1	$C_{zp} + 5/2H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} \rightarrow CH_3NH_{2(z)}$	-22,97 / -21,34
2	$C_{zp} + 5/2H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} \xrightarrow{+aq} CH_3NH_{2(aq,недисс)}$	-70,17 / -70,29 ± 0,42
3	$CH_3NH_{2(z)} \xrightarrow{+aq} CH_3NH_{2(aq,недисс)}$	-47,20 / -48,95
4	$CH_3NH_{2(aq,недисс)} + HCl_{(aq)} \rightarrow CH_3NH_2 \cdot HCl_{(aq)}$	-54,80 / -52,59
5	$CH_3NH_{2(aq,недисс)} + HNO_{3(aq)} \rightarrow CH_3NH_2 \cdot HNO_{3(aq)}$	-54,80 / -52,59
6	$2C_{zp} + 7/2H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} \rightarrow (CH_3)_2NH_{(z)}$	- / -18,20 ± 0,84
7	$2C_{zp} + 7/2H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} \xrightarrow{+aq} (CH_3)_2NH_{(aq,недисс)}$	- / -75,94
8	$(CH_3)_2NH_{(z)} \xrightarrow{+aq} (CH_3)_2NH_{(aq,недисс)}$	- / -57,74
9	$(CH_3)_2NH_{(aq,недисс)} + HCl_{(aq)} \rightarrow (CH_3)_2NH \cdot HCl_{(aq)}$	- / -44,35
10	$(CH_3)_2NH_{(aq,недисс)} + HNO_{3(aq)} \rightarrow (CH_3)_2NH \cdot HNO_{3(aq)}$	- / -44,35
11	$3C_{zp} + 9/2H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} \rightarrow (CH_3)_3N_{(z)}$	- / -24,69
12	$3C_{zp} + 9/2H_{2(z)} + 1/2N_{2(z)} \xrightarrow{+aq} (CH_3)_3N_{(aq,недисс)}$	- / -81,17
13	$(CH_3)_3N_{(z)} \xrightarrow{+aq} (CH_3)_3N_{(aq,недисс)}$	- / -56,48
14	$(CH_3)_3N_{(aq,недисс)} + HCl_{(aq)} \rightarrow (CH_3)_3N \cdot HCl_{(aq)}$	- / -31,76
15	$(CH_3)_3N_{(aq,недисс)} + HNO_{3(aq)} \rightarrow (CH_3)_3N \cdot HNO_{3(aq)}$	- / -31,76

ЛИТЕРАТУРА

1. **Стромберг А.Г.** Физическая химия. – М.: Высш. шк., 2009. – 528 с.
2. База данных. Термические константы веществ. Интернет ресурс: <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcme.html> (дата обрац. 05.03.22).
3. Справочник химика. Т. 1. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника. /Под ред. Б.Н. Никольского. – М.-Л.: Химия, 1966. – 1072 с.
4. **Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л.** Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. – 500 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин. /Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономарёвой. – СПб.: Иван Фёдоров, 2003. – 240 с.
6. **Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.** Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. – Л: Химия, 1968. – 352 с.
7. **Юрченко И.В., Фомина Л.В.** Получение холинхлорида. // Вестник АнГ-ТУ. – 2018. – № 12. – С. 136-141.