

УДК 544.332.3+544.332.2.031

## СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ $\beta$ -АЛАНИНА

В.А. Лукьянова, Т.С. Папина, В.А. Иоутси, Е.В. Сагадеев\*, А.А. Гимадеев\*

*(кафедра физической химии; e-mail: lukyanova@phys.chem.msu.ru)*

В изопериболическом калориметре со стационарной бомбой определена при 298,15 К величина энергии сгорания кристаллического  $\beta$ -аланина ( $\Delta_c U^0$ ), из которой рассчитаны стандартные энтальпии сгорания ( $\Delta_c H^0$ ) и образования ( $\Delta_f H^0$ ). Полученные результаты сопоставлены с литературными данными.

**Ключевые слова:** энтальпия сгорания, энтальпия образования,  $\beta$ -аланин.

Настоящая работа – продолжение систематического исследования термодинамических свойств аминокислот. Ранее в работе [1] нами были определены значения энтальпии образования  $\alpha$ -аминокислот: L-серина, L-аргинина и L-тирозина в целях уточнения имеющихся в литературе значений  $\Delta_f H^0$  для этих соединений. В данной работе определена энтальпия сгорания и образования  $\beta$ -аланина, так как приведенные в литературе величины [2–5] имеют расхождения до  $\sim 250$  кДж/моль. Известно, что  $\beta$ -аланин играет важную роль в различных биологических процессах, и надежные данные по энтальпиям сгорания и образования необходимы в термодинамических расчетах.

### Экспериментальная часть

Образец, использованный для исследования, был получен от фирмы «Sigma-Aldrich». Содержание углерода, водорода и азота в  $\beta$ -аланине составляло соответственно 40,53; 8,05 и 15,77 мас.%, согласно сертификату и 40,44; 7,92 и 15,72 мас.%, согласно теоретическому расчету. Содержание примесей: металлы (в сумме менее 0,02%), сера (менее 0,005%), хлор (0,002%). Потеря веса при высушивании менее 0,05%, содержание золы (сульфированной) менее 0,05%.

Перед исследованием образец дополнительно очистили путем перекристаллизации из смеси воды с этиловым спиртом. Полученные кристаллы были отфильтрованы, промыты этанолом и высушены при пониженном давлении 1,3 кПа, а затем при  $1,3 \cdot 10^{-3}$  кПа. По данным ИК-спектра (прибор «Bruker Tensor 27», метод НПВО) в подготовленном для сжигания образце отсутствовали следы воды и спирта. После очистки  $\beta$ -аланин хранили в боксе в атмосфере сухого аргона.

Молекулярная масса  $\beta$ -аланина, рассчитанная по атомным массам 2007 г. [6], равна 89,09318. Значение плотности вещества ( $1,421$  г/см<sup>3</sup>) взято из работы [2].

Для измерения энергии сгорания  $\beta$ -аланина использован прецизионный калориметр типа Диккинсона со стационарной самоуплотняющейся бомбой [1]. Подъем температуры измеряли медным термометром сопротивления ( $R_{298} \approx 50$  Ом), включенным в мостовую схему с чувствительностью  $\sim 5 \cdot 10^{-5}$  К. Поджигание образца осуществляли путем пропускания тока через платиновую проволочку (диаметр 0,1 мм), находящуюся в соприкосновении с ним.

Тепловое значение калориметра с пустой бомбой ( $W$ ), определенное в серии калибровочных опытов путем сжигания эталонной бензойной кислоты (чистота 99,997 мол.%), составило  $58265,1 \pm 6,3$  Дж/Ом. Теплота сгорания кислоты в сертифицированных условиях равна  $26432,5 \pm 1,9$  Дж/г; на небольшое отклонение от этих условий в величину теплоты ее сгорания вводили поправку, которую рассчитывали по формуле Джессупа [7]. Энергия зажигания в калибровочных опытах и в опытах с  $\beta$ -аланином была постоянной и не учитывалась в расчетах.

Отбор вещества для сжигания проводили в камере в атмосфере осушенного аргона. Предварительно были подобраны оптимальные условия сжигания вещества. В результате навеска  $\beta$ -аланина составила  $\sim 0,50$  г и была спрессована в виде таблетки. Для исключения взаимодействия образца с парами воды таблетку герметично запаивали в ампулу из полиэфирной пленки. Для достижения полноты сгорания  $\beta$ -аланина использовали бензойную кислоту. Ампулу с веществом располагали в платиновом тигле над таблеткой бензойной кислоты. В бомбу наливали 2 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, затем ее промывали кисло-

\*Казанский государственный технологический университет.

родом и наполняли до давления 3,04 МПа. При этих условиях образец сгорал без образования существенных количеств сажи.

После каждого сжигания  $\beta$ -аланина в газообразных продуктах сгорания количественно определяли диоксид углерода по методу Россини [8] с точностью  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$  г и качественно проверяли отсутствие СО с помощью индикаторных трубок с чувствительностью  $6 \cdot 10^{-6}$  г. Количество  $\text{HNO}_3$ , образовавшейся при сжигании, определяли путем титрования бомбового раствора 0,1 н раствором NaOH.

При расчете энергии сгорания исследуемого вещества использовали стандартные значения удельной энергии сгорания вспомогательных веществ: пленки ( $-22928 \pm 6$ ) Дж/г [9] и бензойной кислоты ( $-26412,2 \pm 1,9$ ) Дж/г (расчет проводили из сертифицированной величины, указанной выше, путем введения поправки на приведение к стандартному состоянию [8]).

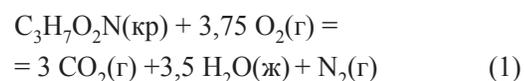
Результаты опытов по сжиганию  $\beta$ -аланина приведены в табл. 1, где приняты следующие обозначения:  $m$  – масса образца (определена путем взвешивания на весах фирмы «Mettler» с чувствительностью  $2 \cdot 10^{-6}$  г);  $Q$  – суммарное количество теплоты, выделившейся в опыте;  $q_{\text{б.к.}}$  и  $q_{\text{пл.}}$  – поправки на энергию сгорания вспомогательных материалов (бензойной кислоты и пленки);  $q_{\text{HNO}_3}$  – поправка на энергию образования азотной кислоты;  $q_c$  – поправка на присутствие сажи в тигле (удельная энергия сгорания сажи ( $-32762$  Дж/г) рассчитана из стандартной энтальпии образования  $\text{CO}_2$  [10]);  $q_{\text{ст}}$  – поправка на приведение к стандартному состоянию [8, 11];  $A$  – отношение найденного количества  $\text{CO}_2$  в продуктах сгорания к теоретическому;  $\Delta_c u^0$  – стандартная удельная энергия сгорания  $\beta$ -аланина.

На энергию сгорания  $\beta$ -аланина приходилось около 67% от всего количества теплоты, выделившейся

в опыте. Содержание  $\text{CO}_2$  в продуктах сгорания составляет  $99,98 \pm 0,02\%$ , что свидетельствует о высокой чистоте исследованного образца и полноте его сгорания. Стандартную удельную энергию сгорания рассчитывали по формуле:

$$-\Delta_c u^0 = (Q - q_{\text{б.к.}} - q_{\text{пл.}} - q_{\text{HNO}_3} + q_c - q_{\text{ст}})/m,$$

Среднее значение  $-\Delta_c u^0$  по результатам шести проведенных опытов было найдено равным ( $-18213,6 \pm 7,2$ ) Дж/г, что соответствует мольной энергии сгорания  $\Delta_c U^0(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}(\text{кр})) = (-1622,7 \pm 0,6)$  кДж/моль и энтальпии сгорания  $\Delta_c H^0(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}(\text{кр})) = (-1623,3 \pm 0,6)$  кДж/моль для реакции:



Из величины энтальпии сгорания  $\Delta_c H^0(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}(\text{кр}))$  была рассчитана стандартная энтальпия образования  $\Delta_f H^0(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}(\text{кр})) = (-557,6 \pm 0,7)$  кДж/моль. В расчете использованы величины

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{CO}_2(\text{г})) &= (-393,51 \pm 0,13) \text{ кДж/моль и} \\ \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) &= (-285,830 \pm 0,042) \text{ кДж/моль [10].} \end{aligned}$$

Погрешности  $\Delta_c U^0$ ,  $\Delta_c H^0$   $\beta$ -аланина и  $W$  выражены 95%-м доверительным интервалом. Погрешность  $\Delta_f H^0$  вычислена по закону накопления ошибок.

### Обсуждение результатов

Значения энтальпии сгорания и образования для  $\beta$ -аланина определены в четырех работах [2–5] (табл. 2). К сожалению, все приведенные работы не лишены недостатка. В работе [2] отсутствует анализ газообразных продуктов сгорания на  $\text{CO}_2$ . Следует также отметить, что погрешность энергии сгорания  $\Delta_c U^0$   $\beta$ -аланина занижена и выражена как среднее квадратичное отклонение. В пересчете для 95%-го доверительного интервала она равна  $\pm 0,6$

Т а б л и ц а 1

Энергия сгорания  $\beta$ -аланина,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$  при 298,15 К

$m$ , г	$Q$ , Дж	$q_{\text{б.к.}}$ , Дж	$q_{\text{пл.}}$ , Дж	$q_{\text{HNO}_3}$ , Дж	$q_c$ , Дж	$q_{\text{ст}}$ , Дж	$A$ , %	$-\Delta_c u^0$ , Дж/г
0,527878	13813,5	3647,8	505,2	31,4	0,7	9,6	99,97	18224,3
0,499020	13777,9	4171,5	480,1	29,9	0,7	9,6	100,00	18210,7
0,501315	13778,1	4066,3	544,8	30,5	0,8	9,6	99,99	18207,6
0,496265	13902,6	4321,3	500,5	32,0	2,0	9,8	99,97	18218,2
0,489506	13764,4	4306,8	504,5	31,9	0,3	9,6	99,99	18206,0
0,499056	13733,9	4086,7	518,4	29,6	0,5	9,6	99,97	18214,6
Среднее:								$99,98 \pm 0,02$ $18213,6 \pm 7,2$

Т а б л и ц а 2

Энтальпия образования  $\beta$ -аланина (кДж/моль) при 298,15 К

Литературный источник				Настоящая работа
[2]	[3]	[4]	[5]	
-558,04±0,31	-310±1,5	-547,1±1,1	-559,1±0,9	-557,6±0,7

кДж/моль. Поэтому погрешность в  $\Delta_f H^0$   $\beta$ -аланина в [2] составляет  $\pm 0,7$  кДж/моль. В работе [3] отсутствуют характеристика чистоты образца и анализ продуктов сгорания на  $\text{CO}_2$ . В работе [4] не сообщается, какие поправки учитывались при расчете удельной энергии сгорания  $\beta$ -аланина, а также отсутствует описание методики проведения эксперимента. В работе [5] образец  $\beta$ -аланина имел высокую степень чистоты, что было подтверждено ЯМР-спектроскопией и элементным анализом. Однако не сообщается о мерах предохранения образца от воздействия паров воды при подготовке его к сжиганию. Авторы [5] в своих расчетах массы сгоревшего вещества вычисляли из результатов

анализа газообразных продуктов сгорания на содержание  $\text{CO}_2$ , а не на более точном определении массы вещества, основанном на результатах взвешивания. Приведенная значительная погрешность в определении массы  $\text{CO}_2$  в продуктах сгорания ( $1,0003 \pm 0,0054$ ) составляет 0,5% и не учтена в погрешности энтальпии образования  $\beta$ -аланина.

Мы рекомендуем данные настоящей работы рассматривать как наиболее надежные. Достоверность измеренной в работе величины  $\Delta_f H^0$  (кр)  $\beta$ -аланина основана на использовании чистого образца (подтверждено ИК-спектроскопией, результатами газового анализа продуктов сгорания на  $\text{CO}_2$ ) и прецизионной аппаратуры.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукьянова В.А., Папина Т.С., Гимадеев А.А., Сагадеев Е.В., Барабанов В.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2011. **52**. С. 108.
2. Skoulika S., Sabbah R. // C.R. Acad. Sci. 1982. **295**. P. 657.
3. Contineanu I., Marchidan D.I. // Rev. Roum. Chim. 1984. **29**. P. 43.
4. Герасимов П.А., Гейдарова Е.Л., Губарева А.И., Береговых В.В., Данилов И.С. // Хим-фарм. журн. 1988. **22**. С. 1149.
5. Ribeiro da Silva M.A.V., Ribeiro da Silva M.D.M.C., Santos A.F.L.O.M. // J. Phys. Chem. B. 2010. **114**. P. 16471.
6. Wieser M.E., Berglund M. // Pure Appl. Chem. 2009. **81**. P. 2131.
7. Mosselman C., Churney K.L. / Combustion Calorimetry / Eds. S. Sunner, M. Mansson. Oxford, 1979. Ch. 3. P. 3.
8. Rossini F. D. // Experimental Thermochemistry / Ed. F. Rossini. N.Y., 1956. Ch. 4, 5.
9. Папина Т. С., Пименова С. М., Лукьянова В. А., Колесов В. П. // ЖФХ. 1995. **69**. С. 2148.
10. CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics / Ed. J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. N.Y.; L., Hemisphere, 1989.
11. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. Вып. 3. М., 1968.

Поступила в редакцию 25.11.13

THE STANDARD ENTHALPY OF FORMATION OF  $\beta$ -ALANINE

V.A. Lukyanova, T.S. Papina, V.A. Ioutsi, E.V. Sagadeev, A.A. Gimadeev

(Division of Physical Chemistry)

The energy of combustion ( $\Delta_c U^0$ ), of  $\beta$ -alanine in the crystalline state at 298.15 K was determined using a static-bomb isoperibolic calorimeter. The enthalpy of combustion ( $\Delta_c H^0$ ), and the enthalpy of formation ( $\Delta_f H^0$ ), were derived from these data. The obtained results are compared with literary data.

**Key words:** enthalpy of combustion, enthalpy of formation,  $\beta$ -alanine.

**Сведения об авторах:** Лукьянова Вера Александровна – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (lukyanova@phys.chem.msu.ru); Папина Татьяна Семеновна – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (papina@phys.chem.msu.ru); Иоутси Виталий Алексеевич – мл. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ; Сагадеев Евгений Владимирович – профессор Казанского государственного технологического университета, докт. хим. наук (sagadeev@list.ru); Гимадеев Алексей Альбертович – аспирант Казанского государственного технологического университета.