Задача 4
«Водородная связь»

Докладывает Подолинная Валентина
Команда СУНЦ НГУ «Новая папка»

Условие задачи

Известно, что в космосе могут существовать твердые тела, образованные, отчасти, благодаря водородным связям (например, кометы). Однако, обнаружить эти связи в космосе довольно трудно.

Вместо этого мы предлагаем решить несколько другую задачу. В школьной химии про водородную связь говорится, что она на порядок слабее ковалентной, однако это знание дается «в готовом виде».

Предложите схему наиболее простого, но при этом наглядного, опыта, позволяющего напрямую измерить её энергию.

Поставленные задачи

1. Систематизировать определение «Водородная связь»;
2. Выяснить её влияние на физико-химические свойства вещества;
3. Учитывая п. 2, предложить способы измерения $\Delta_f H$ водородной связи (наглядные и простые) конкретных веществ(молекулярных пар);

1. Определение Водородной связи

Водородная связь –связь, носящая частично ковалентный, частично электростатический характер, где X и Y – электроотрицательны.

Бывает – внутри-, межмолекулярной, моно-,би-,трифуркатной (как правило по X и Y).

{…}-X-H…Y-{…}

2. Влияние на физико-химические свойства

Свойство/Вид	Межмолекулярная	Внутримолекулярная
ΔH(смешения)	↓	Почти нет
T(кип.)	↑	↓
Ассоциация	↑	Почти нет
Плотность	↑	↓
Откл. от pV=vRT	↑	Почти нет
Молекулярный «Вес»	↑	Почти const

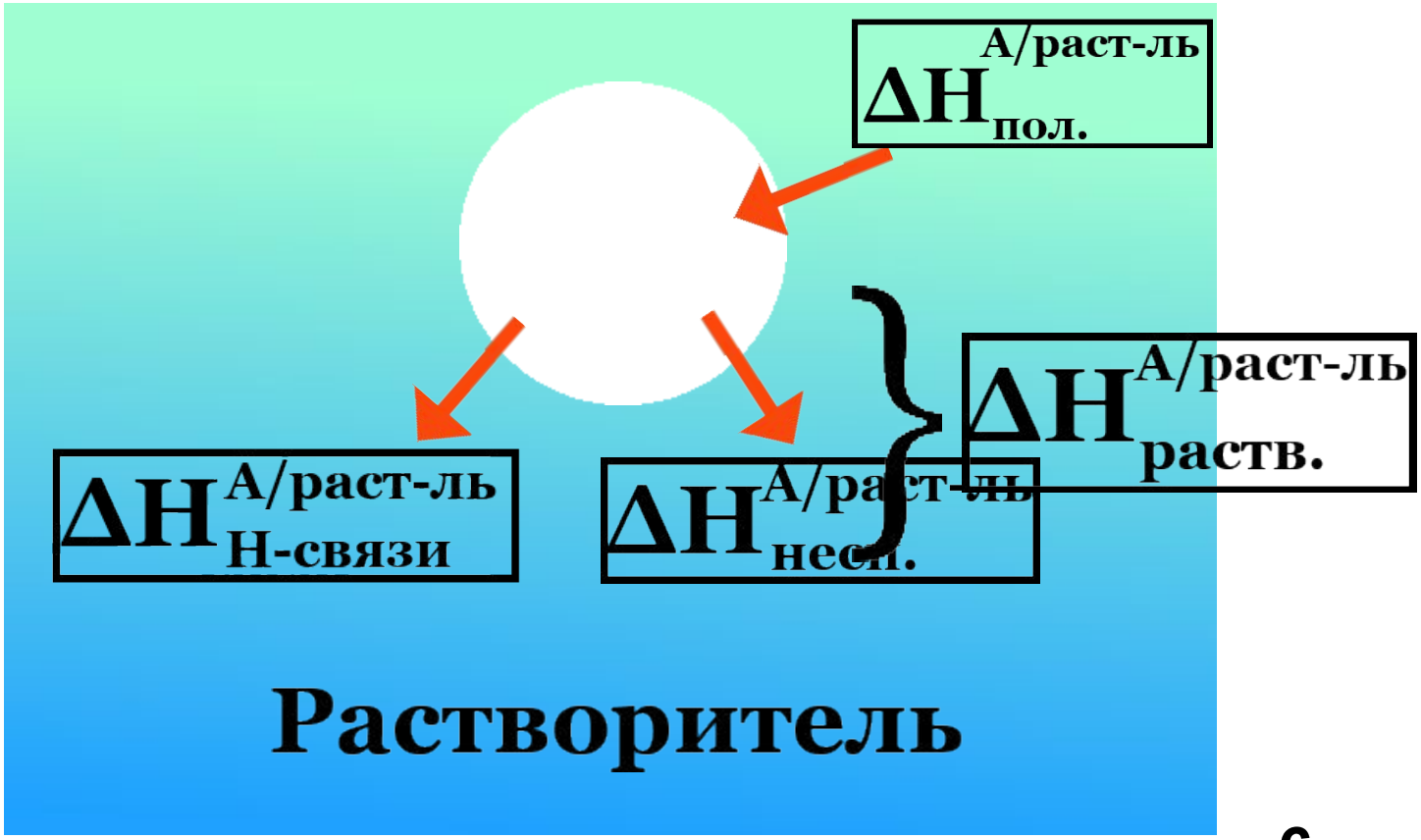
А так же: Длина связи X-H увеличивается, вследствие частичного ковалентного характера взаимодействия с –Y.

3. Способы измерения $\Delta_f H$

1. Калориметрия
2. PVT-метод

3.1 Калориметрия

Процессы, происходящие при растворении двух жидкостей, образующих Н-связь



3.1 Калориметрия

<u>Теоретическая основа метода:</u>

1. $\Delta_f H$ Н-связи рассчитывается по формуле:

$$\Delta H^{A/S}_{(H\text{-св.})} = \Delta H^{A/S}_{раств.} - \Delta H^{A/S}_{несп.} - \Delta H^{A/S}_{пол.}$$

-Q растворения, получаемая в ходе эксперимента

-Q неспецефического взаим-я, т. е. не зависящего от Н-связи; пропорциональна Δ энтальпий неспецеф. вз-я А с в-вами плохо Н-связывающими

ΔH образования "полости" размером с молекулу А в р-ле S, подобная величина входит в любую ΔH раств.

3.1 Калориметрия

Часть ΔH (неспец. вз-я и обр. полости) – нельзя получить отдельно, но можно получить опосредованно:

1. ΔH неспецифического взаимодействия “A” в “S”

"Стандартный" растворитель

"Точка отсчета"

$$\Delta H^{A/S}_{неспец.} - \Delta H^{A/C_6H_{12}}_{неспец.} = q*[\Delta H^{A/S_0}_{неспец.} - \Delta H^{A/C_6H_{12}}_{неспец.}]$$

коэффециэнт пропорциональности

$$\Delta H^{A/\%не\ H\text{-}св.\ р\text{-}ль\%}_{неспец.} = \Delta H^{A/\%\text{-}//\text{-}\%}_{раств.} - \Delta H^{A/\%\text{-}//\text{-}\%}_{пол.}$$

т. к. вклад H-связи $\longrightarrow 0$

3.1 Калориметрия

2. ΔH образования полости и коэффециэнт пропорциональности q

$$\Delta H_{пол.}^{A/раст\text{-}ль} = \delta h^{раст\text{-}ль} * V_x^{A} = \frac{\Delta H_{раств.}^{C_nH_{2n+2}/раст\text{-}ль}}{V_x^{C_nH_{2n+2}}} * V_x^{A}$$

Удельная энтальпия образования полости в растворителе

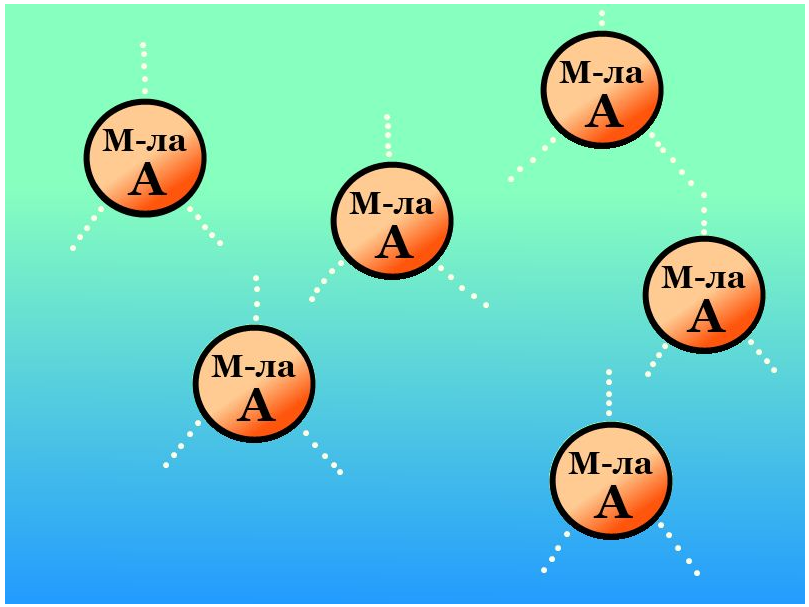
Характеристический объем Мак-Говена растворяемой молекулы

$$q = 0{,}98\sqrt{\delta h^{раст\text{-}ль}}$$

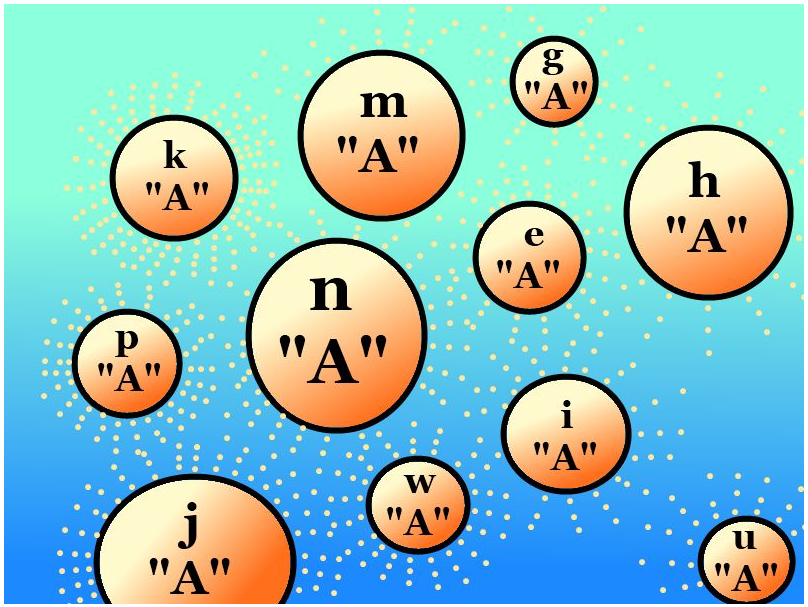
3.1 Калориметрия

Экспериментальная часть:

1. Для исключения возможности самоассоциации в-ва “А” – необходимо обеспечить малые концентрации “А” в каждом из растворителей.



Хорошо

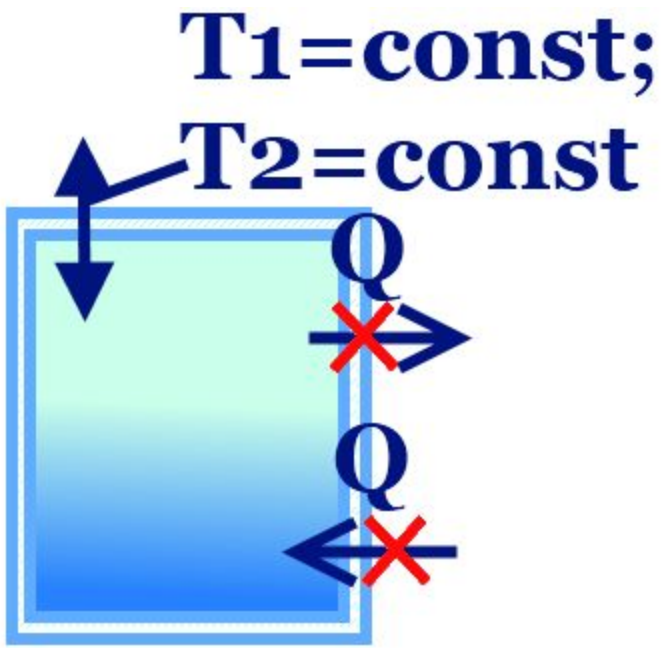


Плохо

3.1 Калориметрия

Экспериментальная часть:

2. Так как возможные Q эффекты будут малы(область разбавленных растворов), то необходимо ограничить теплообмен с окружающей средой и поддерживать T=const для уменьшения погрешностей калориметра



3.1 Калориметрия

<u>Экспериментальная часть:</u>

3. Смешение следует проводить **внутри** калориметра, так как необходимо зарегистрировать **максимум** Q-эффектов.
4. Получаемый сигнал от калориметра следует интерпретировать с помощью ЭВМ, а не человека

Данные →

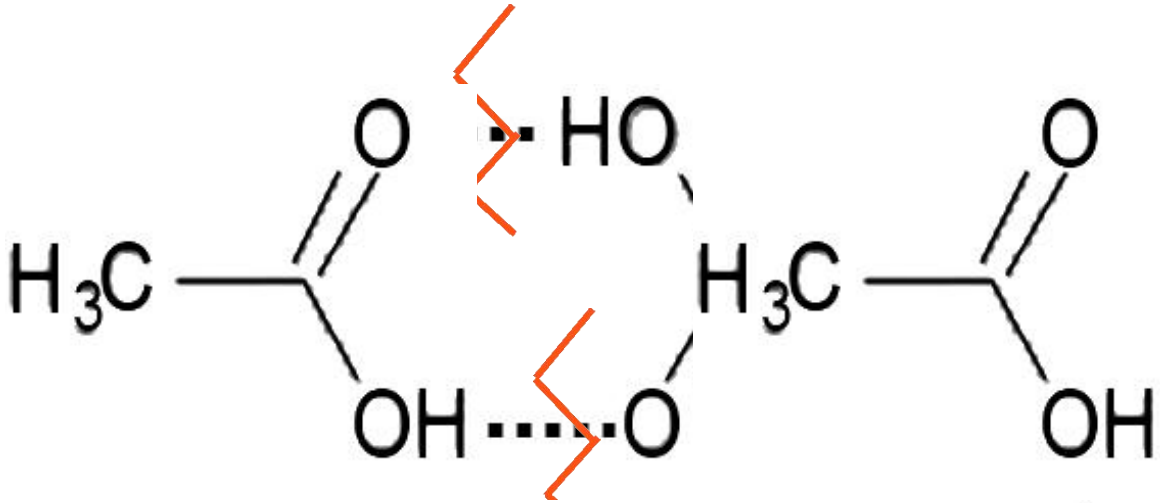
3.1 Калориметрия

Таким образом можно определить $\Delta_f H$ для более 300 систем в-во А – растворитель S

Спирт(ROH)	$\delta_{пол} h^{ROH}$	$\Delta_{вз(сп)} H^{БА/ROH}$
Метанол	5.05	–14.4
Этанол	2.82	–9.8
Пропанол-1	1.49	–8.7
Бутанол-1	1.45	–8.1
трет-Бутанол	4.69	–0.5
Гексанол-1	1.22	–7.9
Октанол-1	1.12	–7.7
Деканол-1	0.84	–7.4

3.2 PVT-метод

Процессы в неидиальных газах(на примере уксусной к-ты), при сообщении внешнего Q:



$$+Q = 2E_{(\text{Н-связь})} + \Delta E_{к}$$

3.2 PVT-метод

<u>Теоретическая основа метода:</u>

Так как Н-связь – одна из причин ассоциации молекул даже в газовой фазе, то сообщая известное Q известной m газа при известной T, можно судить об отклонениях от идеальности по Δ p в сосуде.

3.2 PVT-метод

<u>Теоретическая основа метода:</u>

Для описания этих отклонений хорошо подходит **вириальное уравнение**;

Для процесса димеризации достаточно:

$$pV_m = RT\left(1 + \frac{B}{V_m}\right)$$

3.2 PVT-метод

<u>Теоретическая основа метода:</u>

Второй вириальный коэффециэнт связан с константой ассоциации уравнением:

$$-K_{(acc.)}RT = B$$

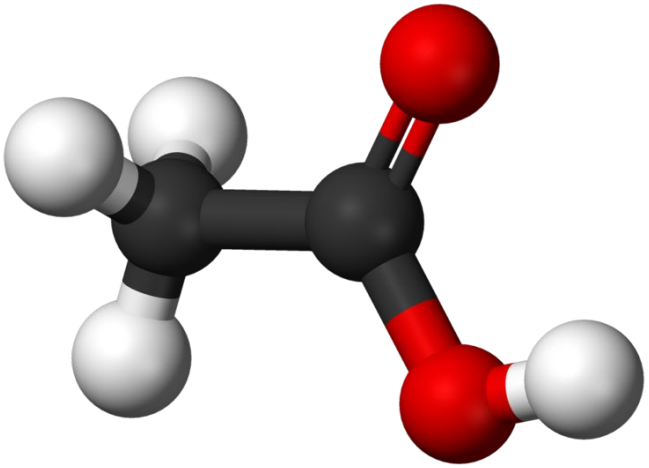
С помощью видоизмененной интегральной формы уравнения Вант-Гоффа, можно рассчитать Δ H

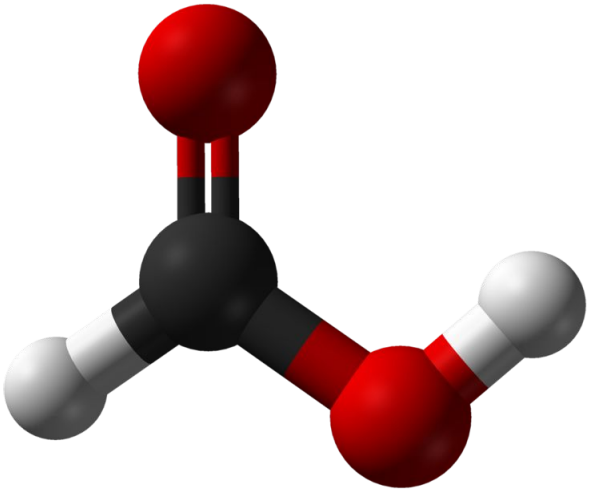
$$\ln\frac{K_{T1}}{K_{T2}} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_2\,T_1}$$

3.2 PVT-метод

<u>Экспериментальная часть:</u>

1. Так как уксусная и муравьиная кислоты в газовой фазе образуют устойчивые димеры, то можно применить теорию выше к ним;





3.2 PVT-метод

<u>Экспериментальная часть:</u>

2. Пробы для эксперимента необходимо отобрать в количестве 1 моль(60 г – уксусной или 46 г муравьиной кислоты), предварительно очистив от возможных примесей;

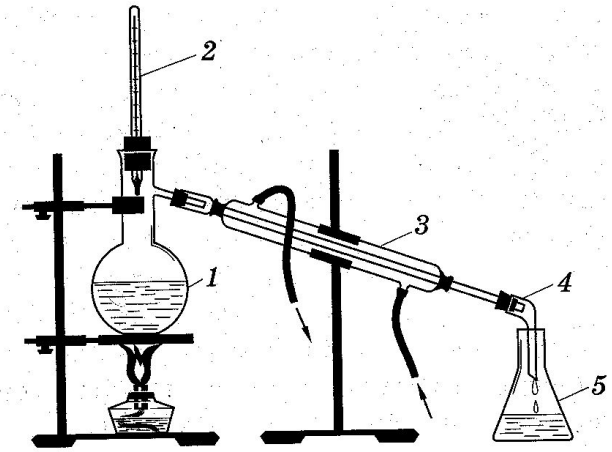
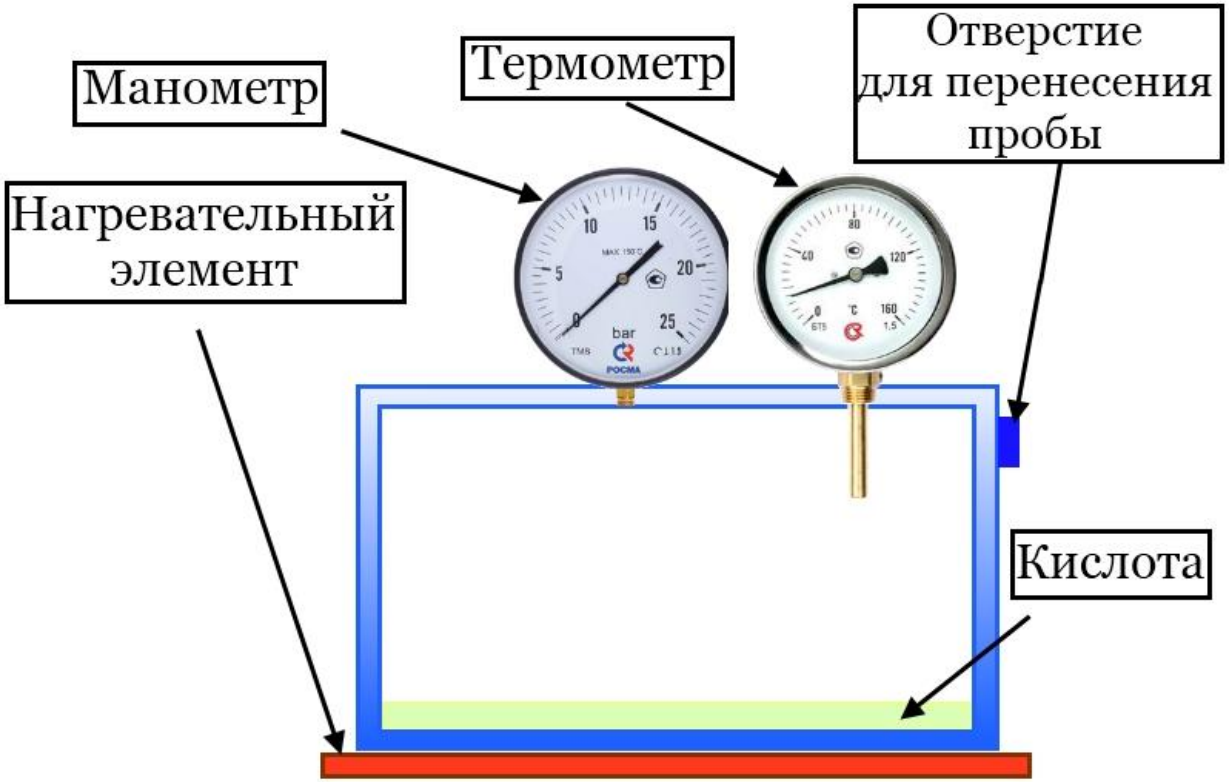


Рис. 2.2. Прибор для прямой перегонки жидкостей

3.2 PVT-метод

<u>Экспериментальная часть:</u>

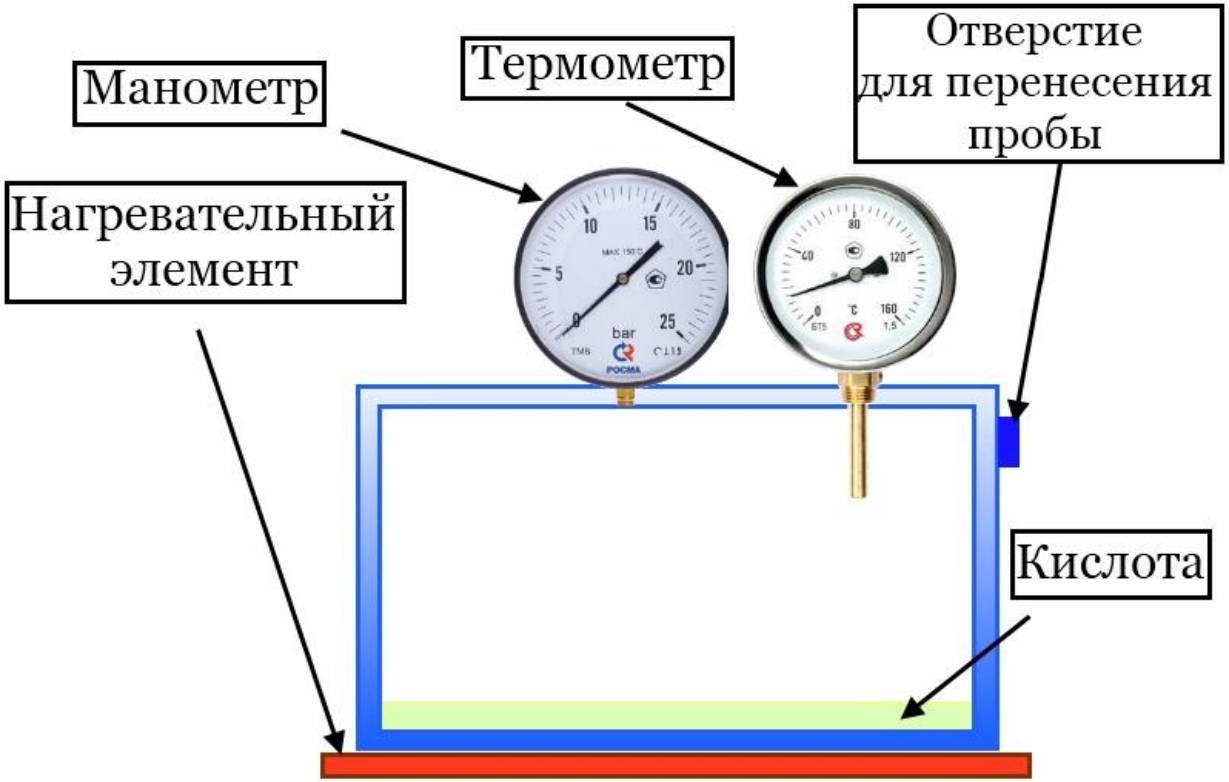
3. Поместить пробу в сосуд без доступа воздуха, соблюдая аккуратность.



3.2 PVT-метод

Экспериментальная часть:

4. Нагреть до двух разных температур(120 и 130 **°C**), засечь давление газа при этих T и вычислить вириальные коэффециэнты при этих T;



Выводы

1. Было обобщено понятие «Водородная связь» - связь, носящая частично ковалентный, частично электростатический характер;
2. Было показано влияние Н-связи на физ.-хим. параметры в-ва, для решения задачи – ассоциация и ΔH(смешения);
3. Были представлены 2 методики определения Δ_fH Н-связи, а именно: калориметрия и PVT-метод;

Список использованной литературы

1. Н. Д. Соколов «Водородная связь», ж. «Успехи Физических Наук»(Т. 57, вып. 2, 1955);
2. В. А. Терентьев «Термодинамика водородной связи», изд. СГУ, 1973
3. М. А. Варфоломеев, «Кооперативность водородных связей в растворе», автореферат на соискание ученой степени к.х.н., КГУ, 2007
4. М. А. Варфоломеев, И. Т. Ракипов, Б. Н. Соломонов, «Термодинамика нековалентных взаимодействий бензиламина с органическими неэлектролитами: калориметрия растворения», ж. Ученые записки Казанского государственного Университета, Т. 152, кн. 3, 2010
5. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан, «Водородная связь», Мир, 1964
6. M. H. Abraham, J. C. McGowan, The use of characteristic volumes to measure cavity terms in reversed phase liquid chromatography, Chromatographia Vol. 23, №4, 1987
7. «Thermodynamic Properties of Gas-Phase Hydrogen-bonded complexes», Chemical Reviews, 1988, Vol. 88, No. 6

Разбор уравнения расчета $\Delta_f H$

$$\Delta_{\text{сольв}} H^{\text{A/S}} = \Delta_{\text{сольв(несп)}} H^{\text{A/S}} + \Delta_{\text{вз(сп)}} H^{\text{A/S}}.$$

$$\Delta H^{A/S}_{сольв(несп)} = \Delta H^{A/S}_{пол} + \Delta H^{A/S}_{вз(несп)}$$

$$\Delta H^{A/S}_{вз(несп)} - \Delta H^{A/C_6H_{12}}_{вз(несп)} = q \times \left[\Delta H^{A/S_0}_{вз(несп)} - \Delta H^{A/C_6H_{12}}_{вз(несп)} \right]$$

$$\Delta H^{A/S}_{пол} - \Delta H^{A/C_6H_{12}}_{пол} = (\delta h^S - \delta h^{C_6H_{12}}) \times V^A_x,$$

$$\Delta H^{A/C_6H_{12}}_{сольв(несп)} = \Delta H^{A/C_6H_{12}}_{сольв} \qquad \Delta H^{A/S_0}_{сольв(несп)} = \Delta H^{A/S_0}_{сольв} \qquad \delta h^S = \frac{\Delta H_p^{алкан/S}}{V_X^{алкан}}$$

$$\Delta H^{A/S}_{сольв(несп)} = (\delta h^S - \delta h^{C_6H_{12}}) \times V^A_X + \Delta H^{A/C_6H_{12}}_{сольв} + q \times \left[(\Delta H_p^{A/S_0} - \Delta H_p^{A/C_6H_{12}}) - (\delta h^{S_0} - \delta h^{C_6H_{12}}) \times V^A_X \right]$$

$$\Delta H^{A/S}_{сольв(несп)} = (\delta h^S - \delta h^{C_6H_{12}}) \times V^A_X + \Delta H^{A/C_6H_{12}}_{сольв} + (a_{S_0} + b_{S_0} \times S_{VW}) \times \left[(\Delta H_p^{A/S_0} - \Delta H_p^{A/C_6H_{12}}) - (\delta h^{So} - \delta h^{C_6H_{12}}) V^A_X \right]$$

$$\Delta H^{A/S}_{вз(сп)} = \Delta H_p^{A/S} - (\delta h^S - \delta h^{C_6H_{12}}) \times V^A_X - \Delta H_p^{A/C_6H_{12}} - (a_{S_0} + b_{S_0} \times S_{VW}) \times \left[(\Delta H_p^{A/So} - \Delta H_p^{A/C_6H_{12}}) - (\delta h^{So} - \delta h^{C_6H_{12}}) \times V^A_X \right]$$

Характеристические объемы Мак-Говена

Table II. Characteristic atomic volumes, V_x in $cm^3 mol^{-1}$

C	16.35	N	14.39	O	12.43	F	10.48	H	8.71
Si	26.83	P	24.87	S	22.91	Cl	20.95	B	18.32
Ge	31.02	As	29.42	Se	27.81	Br	26.21		
Sn	39.35	Sb	37.74	Te	36.14	I	34.53		

For each bond between atoms, $6.56 cm^3 mol^{-1}$ is to be subtracted

Например V_x для бензола:

16.35*6 + 8.71*6 – 12*6.56 = 71.64 $см^3$/моль

<u>При этом</u>: of molecules has recently been reviewed [11]. It should be noted that in the calculation of molecular characteristic volumes, $6.56 cm^3 mol^{-1}$ is subtracted for each bond, no matter whether single, double or triple. Thus V_x for benz-