

## 1.3 Vastasmõjude termodünaamilised aspektid

- Põhiallikas:

C. Reichardt, T. Welton *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th ed. VCH, Weinheim, 2011

- Püüame luua seoseid mitmesuguste protsesside termodünaamiliste suuruste vahel: aurustumine, sulamine, lahustumine, ionide ülekannet

01.03.2020

1

## Molekulide energiad

- Molekulidel on:
  - $E$  elektroonne koguenergia
  - $H$  koguentalpia
  - $S$  entroopia
  - $G$  koguvabaenergia
- Eksperimentidest  $E$ ,  $H$ ,  $G$  „kogu“-suurusi ei saa, aga saab nende vahesid:
  - Tekkeenergiad
  - Põlemisenergiad
  - erinevate reaktsioonide energiamuudud
- Summaarseid (kogu-) suurusi saab arvutustest

01.03.2020

2

## Faasiüleminekud puhtas aines

- Vaatleme kõigepealt faasiüleminekuid puhtas aines
- „Solvendiefektid“ esinevad ka puhtas aines
  - Molekulid on vastasmõjus omasugustega
- Põhivõrrand:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

(Kehtib tasakaaluliste protsesside korral)

01.03.2020

3

## Aurustumine

- Molekulidevaheliste vastasmõjude **summaarset tugevust** võimaldab hinnata **aurustumisentalpia**
  - Aurustumisel rebitakse molekulid üksteise küljest lahti ja selleks tuleb ületada vastasmõjude summaarne energia
- Kuna mitmete vastasmõjude intensiivsus sõltub temperatuurist, siis on aine aurustumisentalpia erinevatel temperatuuridel erinev

Milliste vastasmõjude energia sõltub temperatuurist?

01.03.2020

- Aurustumisentalpiad (kJ/mol, norm. ting.) ja keemistemperatuurid (°C):

	31	69
– Heksaan	37	98
– Heptaan	41	126
– Oktaan	36	90
– Di-propüüleeter	33.1	81
– Tsükloheksaan	33.6	83
– Tsükloheksaan	34	80
– Benseen	33	82
– Atsetonitril	37	64
– Metanool	42	78
– Etanool	62	132
– Heksanool	20°C: 45	100°C: 41
– Vesi	71	250
– Heksadekaan (C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> )	90-100	340
– Anratseen (C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> )		

## Aurustumine, $\Delta H$

Kas miski tundub ebaloogiline?

Infoallikas: <http://webbook.nist.gov>

## Aurustumine, $\Delta S$

- Trouton'i reegel:
 
$$\Delta S_{\text{vap}} = 4.5R + R \ln T$$
- Kui  $T = 400$  K, siis
 
$$\Delta S_{\text{vap}} = 10.5R$$
- Arvuliselt: ca 87 – 90 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>
- Vesi, etanool hälbivad kõrgemale Miks?
- Sipelghape hälbib madalamale Miks?

01.03.2020

6

## Sulamine

- Sulamisel
  - Molekulide (osakeste) vahelised **vastasmõjud suuresti säilivad**
  - Samas, osakeste orientatsiooni **korrapära väheneb oluliselt**
    - Väheneb paigutuse optimaalsus
- Oluline on molekuli suurus
- Oluline on H-side tahkes faasis
- Oluline on molekuli **kuju ja elastsus**
  - (pakkuvus, konformatsioonide arv)
- Teoreetilised arvutused sulamistemperatuure ennustada hästi ei oska

01.03.2020 7

## Sulamine, Aurustumine

Sulamistemperatuurid (°C), Sulamientroopiad (J/mol K), sulamistemperatuurid (°C), Aurustumistemperatuurid (°C), keemistemperatuurid (°C) ja dipoolmomentid:

Aine	$\Delta H_f$	$\Delta S_f$	$T_f$	$\Delta H_v$	$T_b$	$\mu(D)$
1,4-Diklorobenseen	18.1	55.5	53	65	174	0.00
1,3-Diklorobenseen	12.6	50.6	-24		173	1.68
1,2-Diklorobenseen	12.9	50.5	-17		180	2.53
Z-1,2-dikloroetüleen			-80	31	60	2.95
E-1,2-dikloroetüleen			-50	30	48	0.00

Infoallikas: <http://webbook.nist.gov/>

## Kristalsete ioonsete ainete sulamistemperatuurid

- Kristalse ioonse aine korral mõjutavad sulamistemperatuuri:
  - ioonide tõmbumise elektrostaatiline energia**
    - Jääb ka sulas olekus alles
    - Kuid ioonide orientatsioon pole siis enam energiamiinimumile vastav
  - Sideme kovalentne komponent**
    - Seal, kus ta esineb, mõjutab väga palju, sest
      - kovalentne side on suunaline ja katkeb sulamisel
      - Kovalentse sideme energia on kõrge
  - Dispersioonijõud**
    - Mõjutavad vähe, sest sulas olekus on nad ca sama intensiivsed

01.03.2020 9

## Sulamistemperatuurid

- Eeltoodud põhimõtted on lihtsustatud
- Sulamistemperatuuride ennustamine pole lihtne**

01.03.2020 10

## Sulamistemperatuur

- Anorgaanilised soolad ( $T_s$ ,  $\Delta H_s$ ):
 

– Naatriumkloriid	803 °C,	28.0 kJ/mol	↓ ioonide suuruse erinevus
– Kaaliumkloriid	770 °C,	26.5 kJ/mol	
– Tseesiumkloriid	645 °C,	20.3 kJ/mol	

  - Need on peaaegu puhta ioonilise sidemega
- Otsustavaks saab **ioonide suuruse erinevus**
- Mida sarnasema suurusega ioonid
  - seda kõrgem võreenergia
  - seda kõrgem sulamistemperatuur

01.03.2020 11

## Sulamistemperatuur

- Anorgaanilised soolad:
 

– Kaltsiumnitraat	561 °C,	21.3 kJ/mol	↓ Sideme kovalentne komponent
– Kaltsiumsulfaat	1450 °C,	28.0 kJ/mol	
– Kaltsiumoksiid	2570 °C,	50.2 kJ/mol	
- Mida rohkem on sideme iseloom kovalentne, seda kõrgem sulamistemperatuur
- Nende ainete juures on otsustavaks sideme **kovalentne komponent!**

01.03.2020 12

## Sulamistemperatuur

- Keerukamad soolad:
  - Ammooniumkloriid 340 °C
  - Metüülammooniumkloriid 233 °C
  - Dimetüülammooniumkloriid 160 °C
  - Trimetüülammooniumkloriid 283 °C
  - Tetrametüülammooniumkloriid 369 °C
  - Tetrapropüülammooniumkloriid 241 °C
  - Tetrabutüülammooniumkloriid 83-86 °C

01.03.2020

13

## Segunemine

- Segunemine on vaadeldav etappidena:
  - Segunevate ainete molekulide üksteisest eraldamine
    - Sisuliselt aurustamine
    - Aurustumisentalpia ja –entroopia kaudu on leitav vabaenergia
  - Ainete molekulide omavahel kokku panemine, arvestades koguste suhteid
    - Pole nii lihtne hinnata, kui puhaste ainete molekulide üksteisest eraldamist

01.03.2020

14

## Lahustumine

- Segunemise alamjuht, kus ühte ainet (**lahusti, solvent**) on palju rohkem, kui teist (**lahustunud aine, soluu**)
  - Suurem jagu teoreetilisi lähenemisi baseerub nn **lahja lahuse eeldusel**, st et soluudi molekulide omavaheline vastasmõju puudub

Kuidas see, kui lahja peab olema lahus, et käituda "lahja" lahuseks, sõltub soluudi ja solvendi omadustest?

01.03.2020

15

## Lahustumine

- Põhivõrrand:
 
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
- Rolli mängivad nii **entalpia** kui **entroopia**

01.03.2020

16

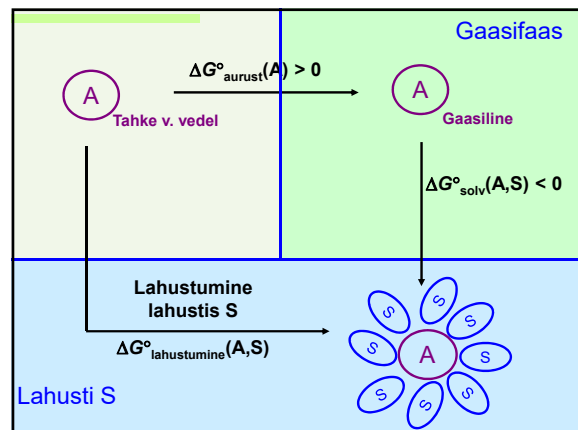
## Lahustumine

- Lahustumine on mitut moodi jagatav alamprotsessideks
  - Eesmärk: et saaks neid alamprotsesse eraldi uurida
- Üks võimalus:
  - lahustuva aine osakeste üksteisest lahti rebimine
    - $\Delta H > 0, \Delta S > 0$
  - Lahusti sisse aukude tekitamine
    - $\Delta H > 0, \Delta S ?$
  - Lahustuva aine osakeste asetamine tekitatud aukudesse
    - $\Delta H < 0, \Delta S ?$

Millised neist ülaltoodutest on paremini ja millised halvemini eksperimentaalselt või arvutuslikult uuritavad?

01.03.2020

17



## Standardne molaarne solvatatsioonivabaenergia

- $\Delta G^\circ_{\text{aurust}}(\text{A})$  on standardse molaarse vabaenergia muut lahustuva aine A osakeste eraldamisel üksteisest lõpmata kaugele
- $\Delta G^\circ_{\text{solv}}(\text{A,S})$  on standardse molaarse vabaenergia muut lahustuva aine A osakeste sukeldamisel lahustisse S
- $\Delta G^\circ_{\text{lahustumine}}(\text{A,S})$  on standardse molaarse vabaenergia muut lahustuva aine A lahustumisel lahustis S

01.03.2020

19

## Näide: NaCl lahustumine vees

- Kristallivõre energia:  
 $\Delta G^\circ_{\text{aurust}}(\text{NaCl}) = +766 \text{ kJ/mol}$
- Hüdratatsioonivabaenergia ( $\text{Na}^+$  ja  $\text{Cl}^-$  koos):  
 $\Delta G^\circ_{\text{solv}}(\text{NaCl}, \text{H}_2\text{O}) = -762 \text{ kJ/mol}$
- Saame:  $\Delta G^\circ_{\text{lahustumine}}(\text{NaCl}, \text{H}_2\text{O}) = +4 \text{ kJ/mol}$

Kas võime positiivsest väärtusest järeldada, et NaCl ei lahustu vees?

01.03.2020

20

## Solvatatsioonivabaenergia $\Delta G^\circ_{\text{solv}}(\text{A})$

- Sageli vaadeldakse koosnevana 4 komponendist:
  - Kavitatsioonivabaenergia (augu moodustumine)
  - Lahusti molekulide ümberorienteerumine augu serval
  - Mittespetsiifiline solvatatsioon
  - Spetsiifiline solvatatsioon
- See on mudellähenemine
  - neile komponentidele on väga raske numbrilisi hinnanguid saada

C. Reichardt, T. Welton *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th ed. VCH, Weinheim, 2011

01.03.2020

21

Aine (A)	$\Delta G^\circ_{\text{solv}}(\text{A}, \text{H}_2\text{O})$ kcal/mol
Metanool	-5.1
Pentanool	-4.5
1,2-Etaandiool	-7.7
Atsetoon	-3.9
Tetrahüdrofuraan	-3.5
Atseetamiid	-9.7
Benseen	-0.9
Butüülbenseen	-0.4
Antratseen	-4.2
Äädikhape	-6.7
Uratsiil	-16.7
Vesi	-6.3

Molekulide solvatatsiooni-energiad vees (hüdratatsiooni-energiad)

Kas võime järeldada, et antratseen lahustub vees paremini, kui atsetoon?

C. Sitkoff, K. A. Sharp, B. Honig *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 1978-1988

## Solvatatsioonivabaenergiad ioonide korral

- Ioonide korral  $\Delta G^\circ_{\text{solv}}$  on enamasti mitte teada
  - Ja raske määrata
  - Seetõttu kasutatakse sageli nn ülekandevabaenergiad  $\Delta G^\circ_{\text{tr}}$  vesikeskkonnast
- Vajalik on nn ekstratermodünaamiline eeldus
  - Enamasti nn TATB

Mis on põhiline raskus individuaalsete ioonide solvatatsiooni-energiate määramisel?

Hea allikas: Y. Marcus, M. J. Kamlet, R. W. Taft *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 3613-3622

## Katioonide hüdratatsiooni- ja ülekande-energiad ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MeCN}$ )

Ioon (A)	$\Delta G^\circ_{\text{solv}}(\text{A}, \text{H}_2\text{O})$ kcal/mol	$\Delta G^\circ_{\text{tr}}(\text{A}, \text{MeCN})$ kcal/mol
$\text{H}^+$	-265.9	11.1
$\text{Na}^+$	-103.2	3.6
$\text{K}^+$	-86.0	1.9
$\text{Cs}^+$	-75.1	1.4
$\text{Ag}^+$	-118.7	-5.5
$\text{NH}_4^+$	-85.2	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	-61.1	
$\text{Et}_3\text{NH}^+$	-54.6	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	-72.4	

C. P. Kelly, C. J. Kramer, D. G. Truhlar *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 16066-16081

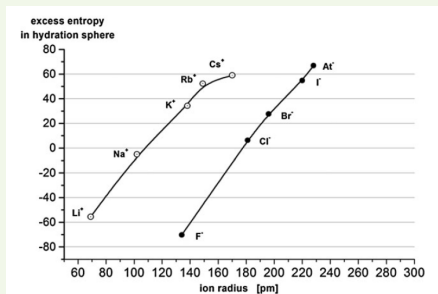
## Anioonide hüdratatsiooni- ja ülekanke-energiad ( $H_2O \rightarrow MeCN$ )

ioon (A)	$\Delta G_{\text{sol}}^{\circ}(\text{A}, H_2O)$ kcal/mol	$\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(\text{A}, MeCN)$ kcal/mol
$OH^-$	-104.7	
$F^-$	-104.4	17.0
$Cl^-$	-74.5	10.1
$Br^-$	-68.3	7.5
$I^-$	-59.9	4.0
$CH_3COO^-$	-77.6	14.6
$ClO_4^-$	~ -35	0.5
$Ph_2N^-$	-54.6	

C. P. Kelly, C. J. Kramer, D. G. Truhlar *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 16066-16081

B. Gu, J. G. Coates, eds *Perchlorate: Environmental Occurrence, Interactions and Treatment* Springer, 2006

## Solvatatsioonientroopia



Franz P. Schmidtchen *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 3916-3935

01.03.2020

26

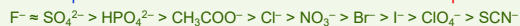
## Hofmeister'i rida

- Väljendab ionide võimet

- orgaanilisi ühendeid „välja soolata“
- hüdrofoobset efekti tugevdada
- vee struktuuri korrastada
- Eeskätt anioonid

Kosmotroopsed ioonid

Kaotroopsed ioonid



Väljasoolav võime, hüdrofoobne efekt  $\uparrow$ , vee struktuuri korrastamine



Sissesoolav võime, hüdrofoobne efekt  $\downarrow$ , vee struktuuri lõhkumine



Khaleel I. Assaf, Werner M. Nau *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 13968-13981.

01.03.2020

27

## Näited

- Süsivesinike lahustumine apolaarsetes lahustites
- Süsivesinike lahustumine vees
- Väikestest ionidest soola lahustumine vees
- Suurtest ionidest soola lahustumine vees
- Väikestest ionidest soola lahustumine apolaarsetes lahustites
- Suurtest ionidest soola lahustumine apolaarsetes lahustites

01.03.2020

28

## Solvatatsioon segasolventides

- Kui solvent on kahe aine segu, siis soluuti ei pruugi need ained sugugi võrdsel määral solvateerida: **Selektiivne solvatatsioon**
- Eelistatult ümbritsevad soluudi molekuli selle solvendi molekulid, mis annavad kokkuvõttes madalama süsteemi vabaenergia

Millest see sõltub?  
Näited?

01.03.2020

29