

การศึกษาสระปี่ต่างๆที่มีพันธะไฮโดรเจนของกรคอะซีติกในน้ำ



นายวิทยา เรืองพรวิสุทธิ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาคามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2527

ISBN 974-563-258-9

009381

i 17346903

A STUDY OF HYDROGEN-BONDED SPECIES OF ACETIC ACID IN WATER

Mr. Vitaya Ruangpornvisuti

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1984



หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาสเปกตรัมของสปีซีต่างๆที่มีพันธะไฮโดรเจนของกรดอะซิติกในน้ำ
ชื่อ นิสิต	นายวิทยา เรืองพรวิสุทธิ
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร. ศักดิ์ชัย ทรพจน์พันธ์
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2527



## บทคัดย่อ

งานวิทยานิพนธ์นี้เป็นการศึกษาสเปกตรัมของสปีซีต่างๆที่มีพันธะไฮโดรเจน (hydrogen-bonded species) ที่เกิดในกรดอะซิติก (acetic acid) ผสมน้ำ ในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 0-100 %w/w ที่อุณหภูมิ 32 °C สเปกตรัมที่มีพันธะไฮโดรเจนเหล่านี้คือ โมโนเมอร์ (monomer), ดีเมอร์โคโมเมอร์ (linear dimer), ไชคลิกโคโมเมอร์ (cyclic dimer), โพลีเมอร์ (polymer) และ อีออนอิสระ (free ion) การหาสัดส่วนที่มีอยู่ของสปีซีต่างๆที่มีพันธะไฮโดรเจนนั้นคำนวณจากค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant) ทั้งสามคือ ค่าคงที่สมดุลของการเกิดไชคลิกโคโมเมอร์จากโมโนเมอร์ 2 โมเลกุล ( $K_c$ ), ค่าคงที่สมดุลของการเกิดดีเมอร์โคโมเมอร์จากโมโนเมอร์ 2 โมเลกุล ( $K_L$ ) และ ค่าคงที่สมดุลของการเกิดโพลีเมอร์ซึ่งยาว  $i+1$  หน่วย จากโพลีเมอร์ซึ่งยาว  $i$  หน่วย กับโมโนเมอร์ 1 โมเลกุล ( $K$ ) ซึ่งค่าคงที่สมดุลทั้งสามนี้หาได้โดยวิธีกำลังสองน้อยที่สุด (least squares method) ของสมการที่ไม่ใช่เส้นตรง (non-linear curve) ของค่าโปรตอนเคมีคอลชิฟต์ (proton chemical shift) ผลที่ได้เป็นดังนี้  $K = 54.4 \text{ mf}^{-1}$ ,  $K_L = 141.7 \text{ mf}^{-1}$  และ  $K_c = 262.5 \text{ mf}^{-1}$  ซึ่งค่าสมดุลเหล่านี้เป็นค่าที่ยอมรับได้ในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 0-85 %w/w

การศึกษากครั้งนี้สามารถชี้แนะ ชนิดของสปีซีที่มีพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นมากเป็นพิเศษ เห็นอสปีซีอื่นๆในบางช่วงความเข้มข้น ได้ดังนี้

ช่วงความเข้มข้น (%w/w)	สปีซีที่ปรากฏเด่นชัด
$1.6 \times 10^{-3}$ - $8.0 \times 10^{-3}$	โมโนเมอร์
6.0 - 20.0	ไชคลิกโคโมเมอร์
10.0 - 25.0	ไชคลิกโคโมเมอร์ และ ดีเมอร์โคโมเมอร์
50.0 - 85.0	โพลีเมอร์

Thesis Title      A Study of Hydrogen-Bonded Species of Acetic  
 Acid in Water

Name                Mr. Vitaya Ruangpornvisuti

Thesis Advisor    Associate Professor Salag Dhabanandana, Ph.D

Department        Chemistry

Academic Year     1984



### ABSTRACT

Hydrogen-bonded species viz monomers, linear dimers, cyclic dimers, polymers and free ions existing in an aqueous solution of acetic acid were quantitatively determined at 32°C in the concentration range of 0-100 %w/w. The extent of the presence of each hydrogen-bonded species at some ranges of concentration was determined from three equilibrium constants namely equilibrium constant of the formation of a cyclic dimer from two monomeric acid units ( $K_c$ ), a linear dimer from two monomeric acid units ( $K_1$ ), a polymer of  $i+1$  unit from a monomer unit added to  $i$  unit polymer ( $K$ ). The three equilibrium constants were obtained using the non-linear least squares fit method of the proton chemical shifts. These values of  $K$ ,  $K_1$  and  $K_c$  are equal to  $54.4 \text{ mf}^{-1}$ ,  $141.7 \text{ mf}^{-1}$  and  $262.5 \text{ mf}^{-1}$  respectively and are statistically accepted in the concentration range of 0-85 %w/w.

Results led to a significant conclusion concerning the type of the predominant hydrogen-bonded species occurred at some concentration ranges as shown below.

<u>Range of concentration (%w/w)</u>	<u>Predominant species</u>
$1.6 \times 10^{-3}$ - $8.0 \times 10^{-3}$	Monomer
6.0 - 20.0	Cyclic dimer
10.0 - 25.0	Cyclic dimer and linear dimer
50.0 - 85.0	Polymeric species

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express his extremely grateful acknowledgement to Associate Professor Dr. Salag Dhabanandana who guided and encouraged him during this work and also aided in his writing and discussing on this papers. He wishes to thank Associate Professor Dr. Pipat Karntiang for his valuable suggestion in the Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic operation.

He is indebted to the Scientific and Technological Research Equipment Centre and the Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for supporting throughout this work. His appreciation is expressed to the Chulalongkorn Computer Centre, Chulalongkorn University for helpful operating on the computer.

Finally, he wishes to thank the thesis committee for their attention.

## CONTENTS



	PAGE
ABSTRACT (in Thai).....	iv
ABSTRACT (in English).....	v
ACKNOWLEDGMENTS.....	vi
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	xii
LIST OF SYMBOLS.....	xiv
CHAPTER	
1. INTRODUCTION.....	1
2. INDIRECT DETERMINATION OF EQUILIBRIUM CONSTANTS	5
2.1 The relation between the chemical shift of hydrogen ions and the average chemical shift of aqueous hydrochloric acid.....	6
2.2 The theory of weight average for acetic acid-water system.....	8
2.3 The application of equilibrium constants...	14
3. EXPERIMENTS.....	15
3.1 Determination of the equilibrium constants.	15
3.1.1 Chemicals.....	15
3.1.2 Instruments.....	17
3.1.3 Procedure.....	18
3.1.3.1 Preparations of the solutions	18
3.1.3.2 NMR measurement.....	19
3.1.3.3 Conductivity measurement.....	24
3.2 Determination of the heat of solvent transfer	29
3.2.1 Chemicals.....	29
3.2.2 Instrument.....	29

CHAPTER	PAGE
3.2.3 Procedure.....	29
3.3 The infrared spectroscopic study of aqueous acetic acid.....	32
4. CALCULATION.....	34
4.1 Determination of the chemical shift of hydrogen ions.....	34
4.2 Determination of limiting molar conductance of acetic acid.....	36
4.3 Calculation involving data for the computer.	42
4.4 Calculation of the equilibrium constants by the computer.....	51
4.5 Calculation of mole fraction and other results.....	53
4.6 Calculation of the heat of solvent transfer.	58
5. DISCUSSION AND CONCLUSION.....	68
Concluding Remarks.....	79
Suggestion for the future work.....	79
BIBLIOGRAPHY.....	82
APPENDIX 1 DERIVATION OF $X_i$ .....	88
APPENDIX 2 DERIVATION OF $\sum_{i=2}^{Mg} X_i$ .....	89
APPENDIX 3 DERIVATION OF $\sum_{i=2}^{Mg} (i)X_i$ .....	90
APPENDIX 4 THE CONVERSION OF $C_{H^+}$ TO $X_{H^+}$ .....	91
APPENDIX 5 THE CONVERSION OF THE CONCENTRATION SCALES.....	93
APPENDIX 6 CALCULATION OF THE FRACTION OF PROTONS.....	93
APPENDIX 7 CONDUCTIVITY FORMULAE.....	94
APPENDIX 8 COMPUTER PROGRAMS.....	95
VITA.....	103



## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 The proton shift of acid proton and methyl proton of acetic acid in the aqueous solution at various concentrations.....	20
3.2 The carbon shift of carbonyl carbon and methyl carbon of acetic acid in the aqueous solution at various concentrations.....	22
3.3 The proton shift of aqueous hydrochloric acid at various concentrations.....	24
3.4 The resistance of the aqueous solution of hydrochloric acid.....	25
3.5 The resistance of the aqueous solution of sodium chloride.....	26
3.6 The resistance of the aqueous solution of sodium acetate.....	26
3.7 The resistance of the aqueous solution of acetic acid at various concentrations.....	27
3.8 The resistance of the aqueous solution of acetic acid at various concentrations.....	28
3.9 The molar concentration of acetic acid in water and benzene at 32°C.....	30
3.10 The molar concentration of acetic acid in water and carbon tetrachloride at 32°C.....	30
3.11 The molar concentration of acetic acid in water and benzene at 35°C.....	31

TABLE	PAGE
3.12 The molar concentration of acetic acid in water and benzene at 25°C.....	31
3.13 The molar concentration of acetic acid in water and benzene at 20°C.....	32
4.1 Fraction of proton of hydronium ions and the difference of proton shifts of aqueous hydrochloric acid and water.....	34
4.2 Molar conductances of hydrochloric acid at various concentrations.....	37
4.3 Molar conductances of sodium chloride at various concentrations.....	37
4.4 Molar conductances of sodium acetate at various concentrations.....	38
4.5 Molar concentrations and molar conductances of acetic acid.....	43
4.6 Molar concentrations and molar conductances of acetic acid.....	44
4.7 Fraction of protons of hydrogen ions at various concentrations.....	45
4.8 Fraction of protons of hydrogen ions at various concentrations.....	46
4.9 The ratio of $C_{H^+}/\beta$ for using in the computer program I.....	47
4.10 The ratio of $C_{H^+}/\beta$ for using in the computer program II.....	48

TABLE	PAGE
4.11 The collection of necessary data for using in the computer program I .....	49
4.12 The collection of necessary data for using in the computer program II.....	50
4.13 The chemical shifts (observed and calculated) at various concentrations of acetic acid (from the computer program I).....	53
4.14 The chemical shifts (observed and calculated) at various concentrations of acetic acid (from the computer program II).....	54
4.15 The mole fraction of the hydrogen-bonded species at various concentrations of acetic acid.....	55
4.16 The mole percent of the hydrogen-bonded species at various concentrations of acetic acid.....	56
4.17 Fraction of protons of the species groups at various concentrations of acetic acid.....	57

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 The NMR cell with the external reference.....	19
3.2 The IR spectrum of 10 %w/w acetic acid in water.....	33
3.3 The IR spectrum of 3 %w/w acetic acid in benzene.....	33
3.4 The IR spectrum of 3 %w/w acetic acid in carbon tetrachloride.....	33
4.1 Plot of the difference of proton shifts of hydrochloric acid and water against the fraction of proton of hydronium ions.....	35
4.2 The Onsager plot of hydrochloric acid.....	39
4.3 The Onsager plot of sodium chloride.....	40
4.4 The Onsager plot of sodium acetate.....	41
4.5 Plot of $C_A(\text{benzene})/C_A(\text{H}_2\text{O})$ against $C_A(\text{H}_2\text{O})$ at 32°C.....	60
4.6 Non-linear relationship between $C_A(\text{CCl}_4)/C_A(\text{H}_2\text{O})$ and $C_A(\text{H}_2\text{O})$ .....	61
4.7 Plot of $C_A(\text{benzene})/C_A(\text{H}_2\text{O})$ against $C_A(\text{H}_2\text{O})$ at 35°C.....	62
4.8 Plot of $C_A(\text{benzene})/C_A(\text{H}_2\text{O})$ against $C_A(\text{H}_2\text{O})$ at 25°C.....	63
4.9 Plot of $C_A(\text{benzene})/C_A(\text{H}_2\text{O})$ against $C_A(\text{H}_2\text{O})$ at 20°C.....	64
4.10 Plot of $\ln K_1$ against $1/T$ .....	66
4.11 Plot of $\ln K_2$ against $1/T$ .....	67

FIGURE	PAGE
5.1 Calculated and observed chemical shifts at various concentrations (32°C).....	72
5.2 Fraction of proton of species groups at various concentrations (%w/w).....	73
5.3 Fraction of proton of species groups at various concentrations (mole fraction).....	74
5.4 Viscosities of aqueous acetic acid at various concentrations.....	75
5.5 Mole percent of hydrogen-bonded species at various concentrations (%w/w).....	76
5.6 Mole percent of hydrogen-bonded species at various concentrations (mole fraction).....	77
5.7 Mole percent of hydrogen-bonded species at dilute concentrations.....	78
5.8 The curve of methyl carbon shift against the concentration of aqueous acetic acid at 32°C.....	80
5.9 The curve of carbonyl carbon shift against the concentration of aqueous acetic acid at 32°C.....	81



## LIST OF SYMBOLS

$C_A$	molar concentration of aqueous acetic acid	M
$C_{A^-}$	molar concentration of acetate ions	M
$C_{H^+}$	molar concentration of hydrogen ions (ionized from acetic acid molecule, then $C_{H^+} = C_{A^-}$ )	M
$C_{HCl}$	molar concentration of aqueous hydrochloric acid	M
$D_{A,C}$	density of aqueous acetic acid at C M.	gm cm <sup>-3</sup>
$D_{HCl,C}$	density of aqueous hydrochloric acid at C M.	gm cm <sup>-3</sup>
%w/w	weight percent of aqueous acetic acid	
$n_c$	mole of cyclic dimer	
$n_i$	mole of i unit species	
$X_{A^-}$	mole fraction of acetate ions	
$X_{H^+}$	mole fraction of hydrogen ions ( $X_{H^+} = X_{A^-}$ )	
$X_{AS}$	mole fraction of aqueous acetic acid	
$X_{HCl}$	mole fraction of aqueous hydrochloric acid	
$X_{H^+S}$	mole fraction of simple hydrogen ions	
$f(1)$	fraction of proton of hydronium ions	
$f(H_2O)$	fraction of proton of water	
$f(H^+)$	fraction of proton of hydrogen ions	
$\alpha_A$	degree of ionization of aqueous acetic acid	
$K_{\text{solution}}$	specific conductance of solution B	ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>

$\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$	specific conductance of water	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$\kappa_{\text{B}}$	specific conductance of solute B	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$\Lambda_{\text{B}}$	molar conductance of B	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mole}^{-1}$
$\Lambda_{\text{B}}^{\circ}$	limiting molar conductance of B	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mole}^{-1}$