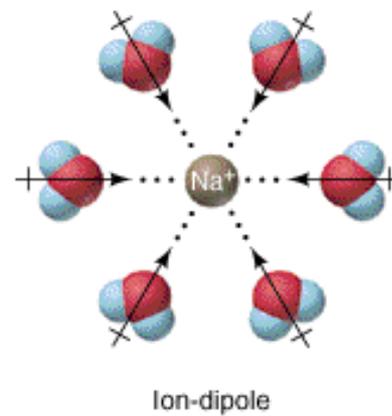
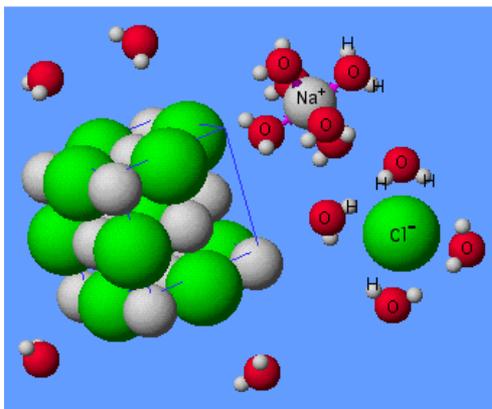


INTERAZIONI IONI-SOLVENTE

Ver 29.04.19



COSA SONO GLI ELETTROLITI ?

ELETTROLITI SONO CLASSIFICATI IN 2 MODI

1) CLASSIFICAZIONE PER LE LORO PROPRIETÀ

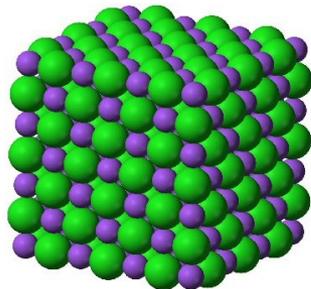
1) ELETTROLITI VERI O IONOFORI

- PRODUCONO IONI PER INTERAZIONI **FISICHE**
- SE PURI SONO FATTI DA IONI
- SE FUSI CONDUCONO BENE LA CORRENTE

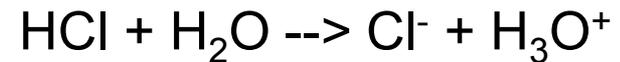
2) ELETTROLITI POTENZIALI O IONOGENI

- PRODUCONO IONI PER INTERAZIONI **CHIMICHE**
- SE PURI **NON** SONO FATTI DA IONI
- SE FUSI CONDUCONO BENE LA CORRENTE

Es. NaCl, CaO



Es. HCl, CH₃COOH



2) CLASSIFICAZIONE CHE DIPENDE DAL SOLVENTE

ELETTROLITI FORTI: DANNO SOLUZIONI ACQUOSE CON ELEVATA CONDUCTIBILITÀ ELETTRICA

ELETTROLITI DEBOLI: DANNO SOLUZIONI ACQUOSE CON BASSA CONDUCTIBILITÀ ELETTRICA

PERCHÉ UN CRISTALLO IONICO SI SCIoglie IN UN SOLVENTE PREFERENZIALMENTE POLARE?

Come si studia l'interazione ione-solvente dal 1980 in poi? (Sviluppo dei computer)

Metodi più recenti: Meccanica statistica

si fanno delle assunzioni strutturali,

si costruiscono dei modelli

si calcolano delle funzioni di partizione,

si confrontano con dati sperimentali

(spettroscopici, calorimetrici,...)

PERCHÉ UN CRISTALLO IONICO SI SCIoglie IN UN SOLVENTE PREFERENZIALMENTE POLARE?

Esempio di modelli pre 1980

Per poter rispondere bisogna prima ricordare alcune espressioni già studiate nel corso di chimica fisica I

È necessario prima dimostrare che il valore di ΔG associato ad un processo rappresenta il **lavoro massimo**, escluso quello di espansione, che si può ottenere da quel processo in condizioni di T e p costante.

a T and p constanti $\Delta G = \Delta W_{\text{extra max}}$

$$1) G = H - TS \quad \text{a T costante} \quad 2) dG = dH - TdS$$

$$3) H = U + pV \quad 4) dH = dU + pdV + Vdp$$

$$5) dU = dq + dw$$

G e U sono funzioni di stato
 q e w non sono funzioni di stato

$$6) dw = dw_{\text{extra}} + dw_{\text{espansione}} = \quad 7) dw_{\text{extra}} - pdV$$

$$8) dU = dq - pdV + dw_{\text{extra}}$$

$$9) dH = dq - \cancel{pdV} + dw_{\text{extra}} + \cancel{pdV} + Vdp$$

$$dH = dq + dw_e + Vdp$$

a pressione costante $dH = dq + dw_e$

$$dG = dH - TdS = dq + dw_e - TdS$$

Se il processo è reversibile $dq = TdS$ e quindi

$dG = dw_{\text{extra}}$ che è anche w_{max} dato che il processo è reversibile

$$\Delta G = W_{\text{extra, max}}$$

$$\Delta G = W_{e, \max}$$

Questa relazione serve per trattare i modelli presi successivamente in considerazione.

**In condizioni di T e p costanti e reversibilità
il lavoro W si comporta come una funzione di stato**

IL MODELLO DI BORN (1920) PER LO STUDIO DELL'INTERAZIONE IONE-SOLVENTE

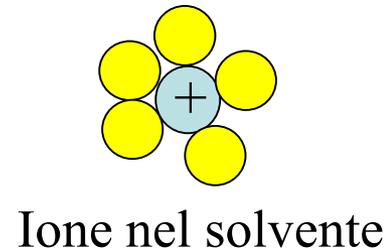
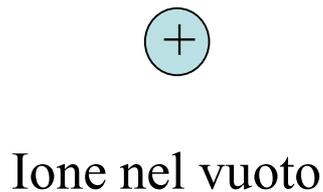
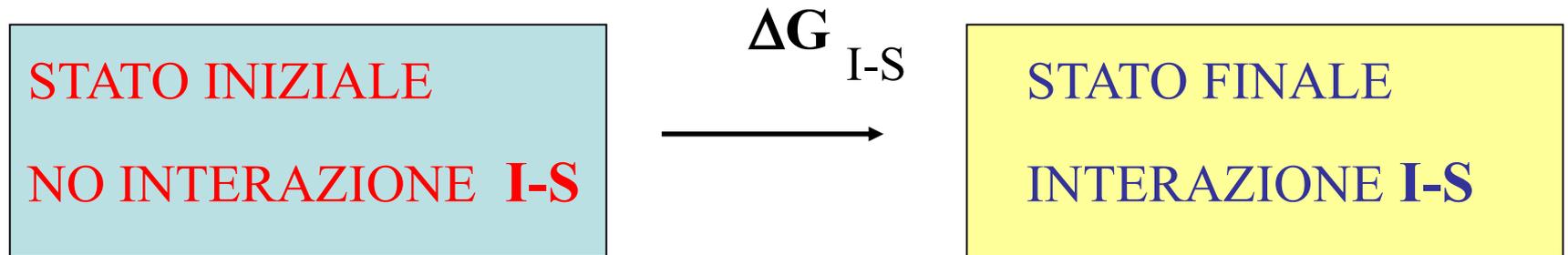
1) SI CONSIDERANO GLI IONI COME SFERE (raggio r_i) E CARICA ($z_i e_0$)

2) LE INTERAZIONI TRA IONI E SOLVENTE SONO PURAMENTE ELETTROSTATICHE

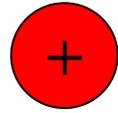
3) IL SOLVENTE È UN CONTINUO CON COSTANTE DIELETTRICA ϵ COSTANTE

TEORIA DI BORN (1920)

interazione ione-solvente

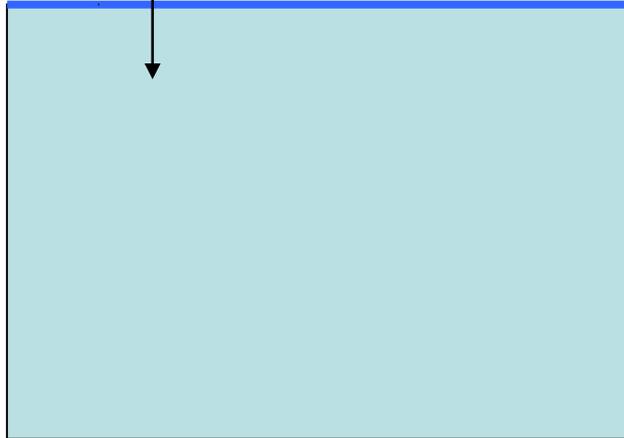


La variazione ΔG corrisponde all'energia libera di interazione ione-solvente



VUOTO

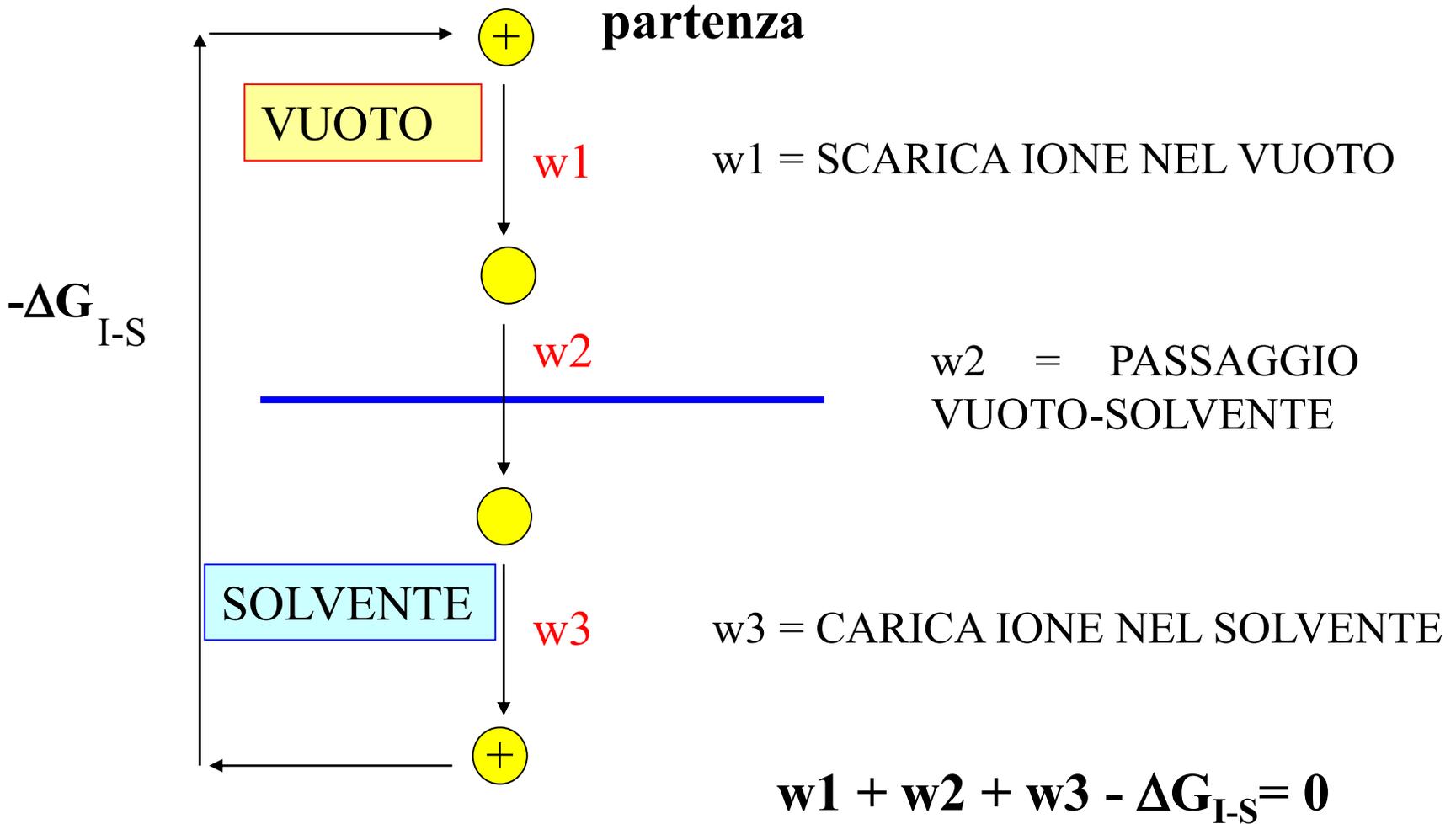
STATO INIZIALE



SOLVENTE

STATO FINALE

PER FARE I CALCOLI SI PUÒ USARE UN CICLO PERCHÉ **w SI**
COMPORTE IN QUESTO CASO COME UNA **FUNZIONE DI STATO**.



$$w_2 = 0$$

perché le interazioni sono solo elettrostatiche

$$w_1 + w_3 = \Delta G_{I-S}$$

CALCOLO DI w_1

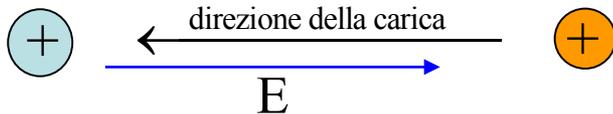
POTENZIALE ELETTROSTATICO

Ψ in un punto = lavoro per portare \oplus unitaria dall'infinito al punto.

Ψ_r ad una distanza r da una sfera carica = lavoro per portare \oplus unitaria dall'infinito ad r .

$$|\Psi_r| = E_r \times r$$

da considerazioni vettoriali $\Psi_r = -E_r \times r$ $E_r =$ campo elettrico



Poiché $E = f(r)$ $\Psi_r = -\int_{\infty}^r E_r dr$

se la sfera ha raggio r_i $\Psi_{r_i} = -\int_{\infty}^{r_i} E_r dr$ pot. elettrostatico sulla sup. della sfera

$$F = \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

F tra 2 cariche nel vuoto

$$\frac{F}{q_2} = \frac{q_1}{r^2}$$

se $q_1 = q$ e $q_2 = 1$

$$F = \frac{q}{r^2}$$

ma F per unità di carica = E

$$E_r = \frac{q}{r^2}$$



$$\Psi_{r_i} = -\int_{\infty}^{r_i} \frac{q}{r^2} dr = +\frac{q}{r_i}$$

lavoro di carica di una sfera raggio **ri** inizialmente scarica

$$dw = \Psi_{ri} \times dq$$

per **caricare** fino a $z_i e_0$ ($z_i = n^\circ$ di cariche elementari, $e_0 =$ carica elementare 1.6×10^{-19} coulombs)

$$w = \int_0^{z_i e_0} \Psi_{ri} dq = \int_0^{z_i e_0} \frac{q}{r_i} dq = \frac{(z_i e_0)^2}{2r_i}$$

lavoro di scarica

di uno ione nel vuoto

$$w = -\frac{(z_i e_0)^2}{2r_i} = w1$$



CALCOLO DI w_3

LAVORO DI CARICA AVVIENE NEL SOLVENTE

ESISTE LA COSTANTE DIELETTRICA ϵ

$$\epsilon = \frac{\text{Forza elettrica nel vuoto}}{\text{Forza elettrica nel mezzo}}$$

$$\epsilon > 1$$

$$F = \frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2}$$

$$\text{lavoro di carica nel mezzo } w_3 = + \frac{(z_i e_0)^2}{2 \epsilon r_i}$$


$$\Delta G_{I-S} = w1 + w3 = -\frac{(z_i e_0)^2}{2r_i} + \frac{(z_i e_0)^2}{2\epsilon r_i} = -\frac{(z_i e_0)^2}{2r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)$$

$$\Delta G_{I-S} = -N_A \frac{(z_i e_0)^2}{2r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad \text{per mole di ioni (} N_A = \text{Avogadro)}$$

> 0
> 1

PREVISIONI DELLA TEORIA

1) $\Delta G_{I-S} < 0$ **sempre**: lo ione è più stabile in soluzione che nel vuoto

2) ΔG_{I-S} **diventa più negativa** al diminuire del raggio ionico e al crescere di ϵ .

SOLVENTE	ϵ
Acqua	78.30
Propilene carbonato	64.92
Dimetilsolfossido	46.45
DMF	36.71
Nitrometano	35.94
Acetonitrile	35.94
Benzonitrile	25.20
EtOH	24.55
MeOH	32.66
Diclorometano	8.93
Tetracloroetano	8.20
Tetraidrofurano	7.58
Toluene	2.38
Benzene	2.27

ΔG quantità poco pratica: \longrightarrow è molto più facile e pratico misurare calore $\longrightarrow \Delta H$)

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

se processo reversibile $dG = VdP - SdT$

a **P** costante

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S$$

$$\Delta S_{I-S} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{I-S}}{\partial T}\right)_P = \frac{N(z_i e_0)^2}{2r_i} \frac{1}{\epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T}$$

variazione di entropia per l'interazione I-S

Dalla $\Delta H_{I-S} = \Delta G_{I-S} + T\Delta S_{I-S}$

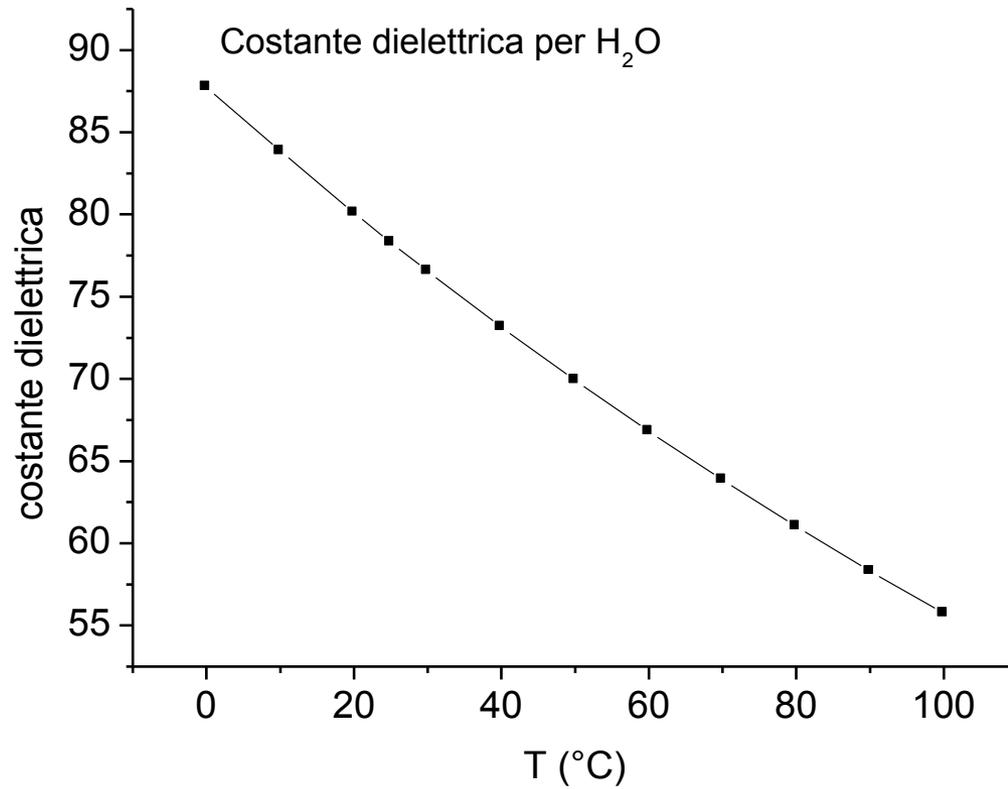
$$\Delta H_{I-S} = -\frac{N(z_i e_0)^2}{2r_i} \left[1 - \frac{1}{\varepsilon} - \frac{T}{\varepsilon^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right]$$

variazione di
entalpia per
l'interazione I-S

ΔH_{I-S} facilmente determinabile da misure di calore

ϵ dipende da T ?

$$\epsilon = f(T)$$



**E' POSSIBILE EFFETTUARE MISURE
IONICHE INDIVIDUALI?**

**NON È POSSIBILE EFFETTUARE MISURE SU UN
SINGOLO IONE:**

(ECCEPPO NUMERI DI TRASPORTO)

**SI DEVONO FARE MISURE SU COPPIE DI IONI DI
SEGNO OPPOSTO!!!**

Si osserva che la differenza sperimentale di $\Delta H_{\text{sale-H}_2\text{O}}$ per sali con ioni comuni è costante:
 è una prova che esistono dei contributi ionici individuali costanti

sale	$\Delta H_{\text{I-H}_2\text{O}}$ kcal/mol	diff.	sale	$\Delta H_{\text{I-H}_2\text{O}}$ kcal/mol	diff.
LiF	-245.2		NaCl	-183.8	
NaF	-217.8	-27.4	KCl	-163.8	-20.0
LiCl	-211.2		NaBr	-177.3	
NaCl	-183.8	-27.4	KBr	-157.3	-20.0
LiBr	-204.7		NaI	-167.5	
NaBr	-177.3	-27.4	KI	-147.5	-20.0
LiI	-194.9				
NaI	-167.5	-27.4			

Si può ottenere sperimentalmente o con i calcoli il valore del
 contributo ionico individuale?

Secondo Born, a parità degli altri parametri, ioni con stesso r_i devono dare stesso contributo a ΔH_{I-S} e ΔG_{I-S} **È VERO ?**

ione	raggio ionico Å	ione	raggio ionico Å
Li ⁺	0.60	Zn ²⁺	0.74
Na ⁺	0.95	Mn ²⁺	0.80
K⁺	1.33	Fe ²⁺	0.76
Rb ⁺	1.48	Fe ³⁺	0.64
Cs ⁺	1.69	Co ²⁺	0.74
Be ⁺²	0.31	Ni ²⁺	0.72
Mg ²⁺	0.61	Cu ²⁺	0.72
Ca ²⁺	0.99		
Sr ²⁺	1.13	F⁻	1.36
Ba ²⁺	1.35	Cl ⁻	1.81
		Br ⁻	1.95
		I ⁻	2.16

$$\Delta H_{I-S} = -\frac{N(z_i e_0)^2}{2r_i} \left[1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right]$$

Tab. con valori di r per alcuni ioni

Se si considera **KF**

si può attribuire lo stesso contributo al ΔH per i due ioni???

Altro problema

la dissoluzione di un sale sperimentalmente fornisce valori < 10 kcal/mol

Dalla teoria di Born si prevedono **100-200** kcal/mol

come mai la discrepanza ?

Il modello rispecchia la realtà?

Modello di Born

ione isolato vuoto \longrightarrow soluzione

Realtà

ione nella struttura cristallina \longrightarrow soluzione

- 1) ioni interagiscono tra loro nel cristallo
- 2) si rompe la struttura cristallina
- 3) gli ioni interagiscono col solvente

Ad esempio per un cristallo di KF

1) dissociazione cristallo in gas
di ioni K^+ e F^- molto lontani tra loro

$\Delta H_{\text{reticolare}}$ si misura (spettroscopia)

Ions in
crystal
lattice

3) chiusura ciclo si
ricostruisce il
cristallo in soluzione

$\Delta H_{\text{soluzione}}$
si misura
(calorimetria)

2) introduzione nel solvente:
si calcola $\Delta H_{\text{Sale-Solvente}}$

$$\Delta H_{\text{ret}} + \Delta H_{\text{S-S}} - \Delta H_{\text{soluz.}} = 0$$

$$\Delta H_{\text{S-S}} = \Delta H_{\text{soluz.}} - \Delta H_{\text{ret}}$$

$\Delta H_{\text{soluz.}}$ ---> da misure di calore

$\Delta H_{\text{ret.}}$ ---> da misure spettroscopiche

TABELLA COMPARATIVA PER ALCUNI SALI

spettr

calorimetr

calcolato

sale	$\Delta H_{\text{reticolare}}$	$\Delta H_{\text{soluzione}}$	$\Delta H_{\text{interaz sale-H}_2\text{O}}$
LiF	+246.3	+1.1	-245.2
NaF	+217.9	+0.1	-217.8
KF	+193.6	-4.2	-197.8
NaCl	+184.7	+0.9	-183.8
KCl	+167.9	+4.1	-163.8
NaBr	+177.1	-0.2	-177.3
KBr	+162.1	+4.8	-157.3

VERIFICA DEL MODELLO BORN

Se si prende in considerazione il fatto che secondo Born 2 ioni di uguale raggio hanno uguale ΔH_{I-H_2O}

$$\Delta H_{K^+-H_2O} = \Delta H_{F^--H_2O} = \frac{-197.8}{2} = \mathbf{-98.9 \text{ kcal/mol}}$$

Da cui si può ricavare ΔH_{IONE-H_2O} “sperimentale” per qualunque ione e confrontarlo con dati dall’equazione teorica

$$\Delta H_{I-S} = -\frac{N(z_i e_0)^2}{2r_i} \left[1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right]$$

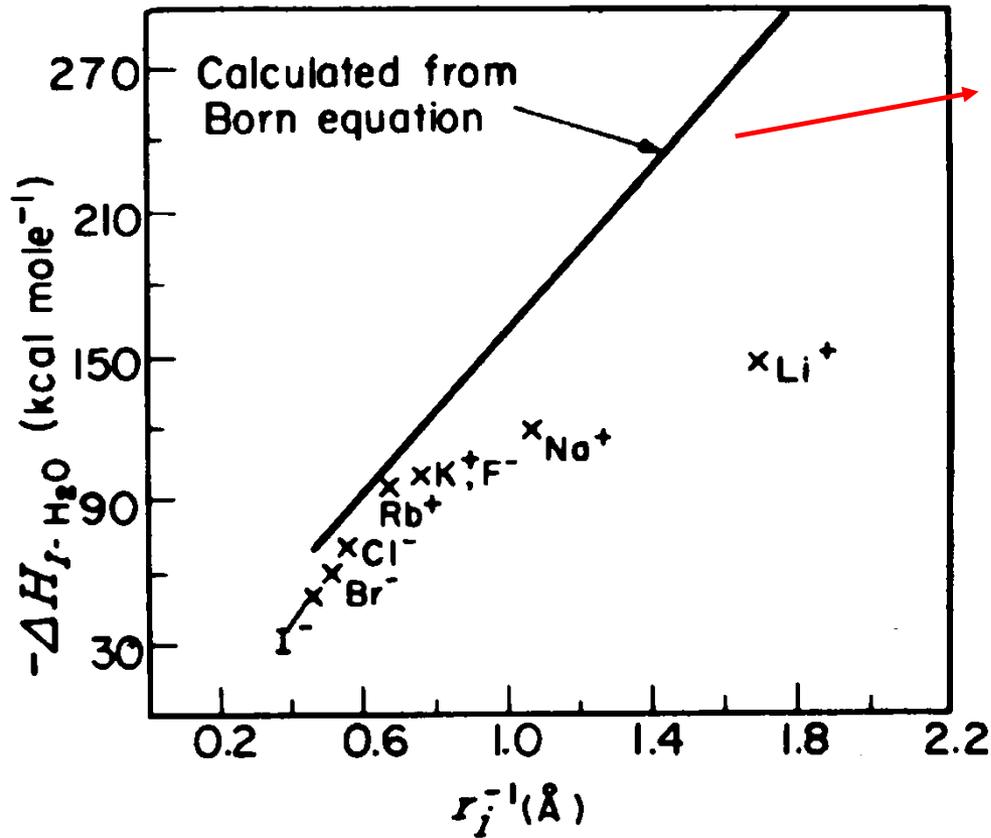
Confronto di $\Delta H_{\text{IONE-H}_2\text{O}}$ in kcal/mol assumendo che
 colonna 1) sia vera l'equazione di Born (*)

colonna 2) $\Delta H_{\text{K}^+-\text{H}_2\text{O}} = \Delta H_{\text{HF}^--\text{H}_2\text{O}} = -98.9$ kcal/mole

$$(*) \quad \Delta H_{I-S} = -\frac{N(z_i e_0)^2}{2r_i} \left[1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right]$$

		$\Delta H_{\text{IONE-H}_2\text{O}}$	
	r ionico Å	calc. dall' equaz. (*)	dalla tabella assumendo $\Delta H_{\text{K}^+-\text{H}_2\text{O}} =$ $\Delta H_{\text{HF}^--\text{H}_2\text{O}} = -98.9$ kcal/mole
Li ⁺	0.60	-277.7	-146.3
Na ⁺	0.95	-175.5	-118.9
K ⁺	1.33	-125.3	-98.9
F ⁻	1.36	-122.6	-98.9
Cl ⁻	1.81	-92.1	-64.9
Br ⁻	1.95	-85.5	-58.4
I ⁻	2.16	-77.2	-48.6

Sono i valori della colonna 4 proporzionali ad $1/r$?



$$\Delta H_{I-S} = -\frac{N(z_i e_0)^2}{2r_i} \left[1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right]$$

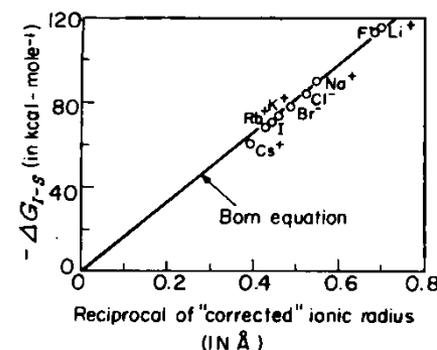
È VALIDA LA TEORIA DI BORN ?

Se si sommano 0.85 Å ai raggi dei cationi e 0.1 Å ai raggi degli anioni, il grafico $-\Delta G_{I-S}$ vs $1/r_i$ risulta una retta: ma perché proprio questi 2 valori ?

NON ESISTE UNA GIUSTIFICAZIONE



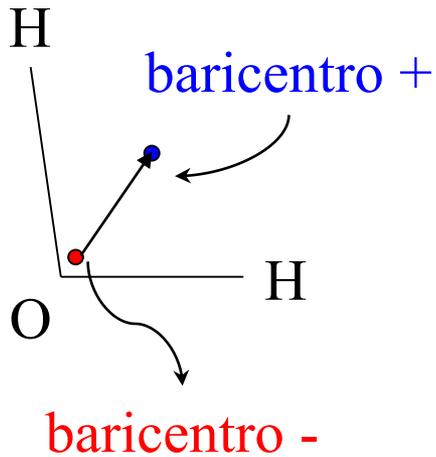
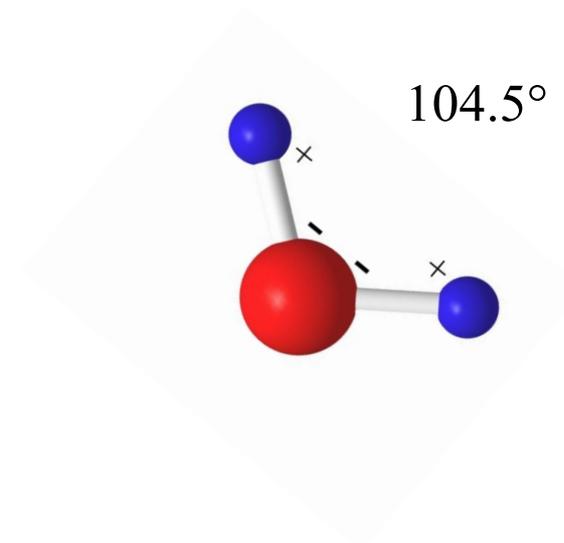
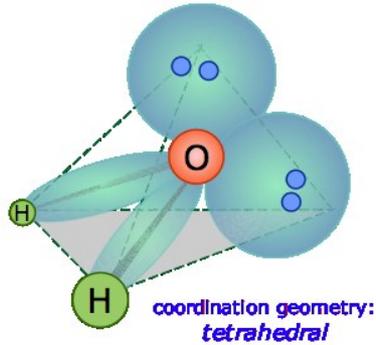
BISOGNA IMPLEMENTARE IL MODELLO!!!



STRUTTURA DELL'ACQUA



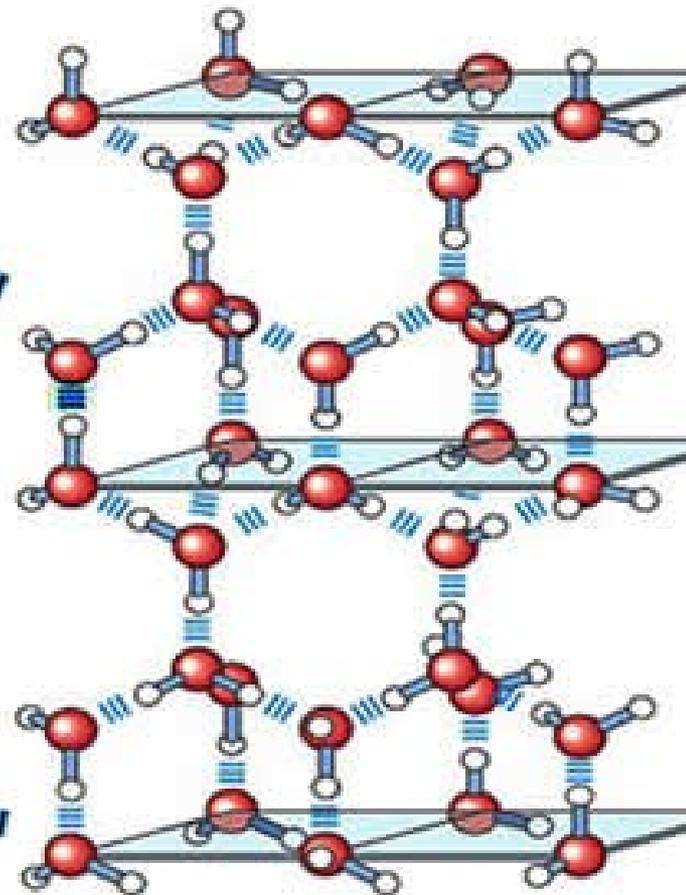
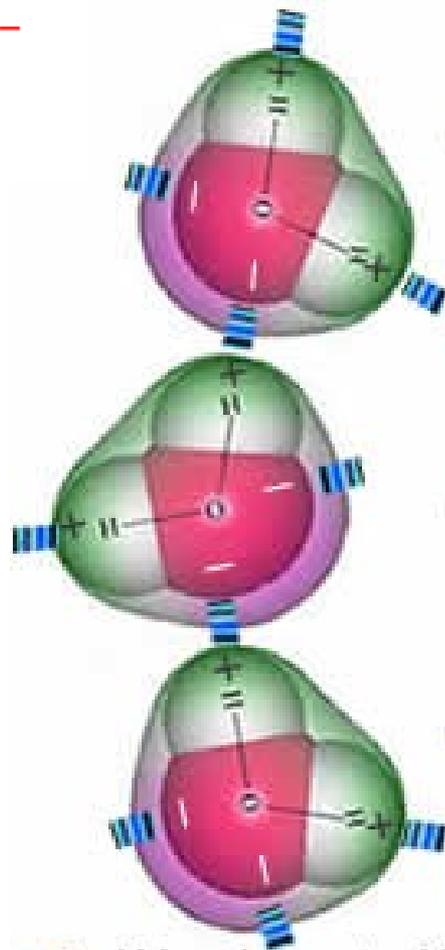
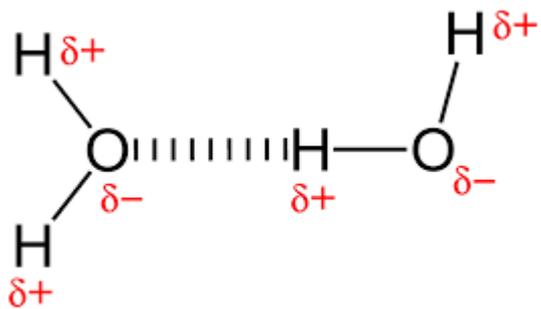
H₂O è un dipolo



$$\mu = 6.17 \times 10^{-30} \text{ Cm}$$

poiché 1 debye = $3.33 \times 10^{-30} \text{ Cm}$

$$\mu = 1.85 \text{ debye}$$

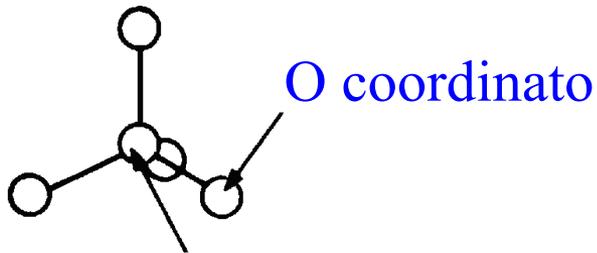
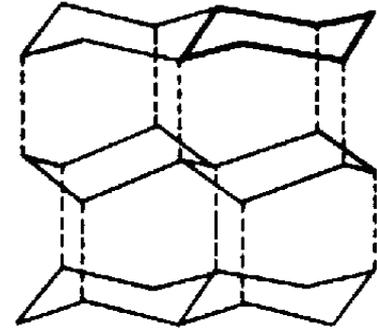
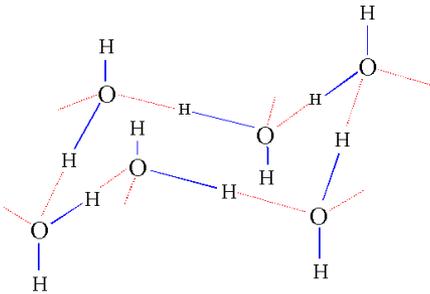


— H-bond opportunities

3D organization

H_2O in fase solida

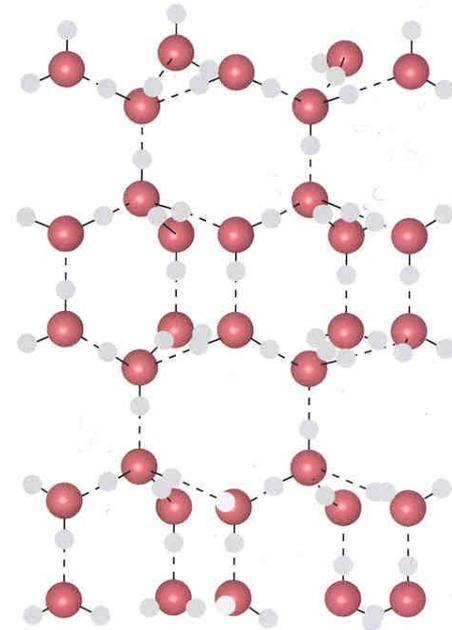
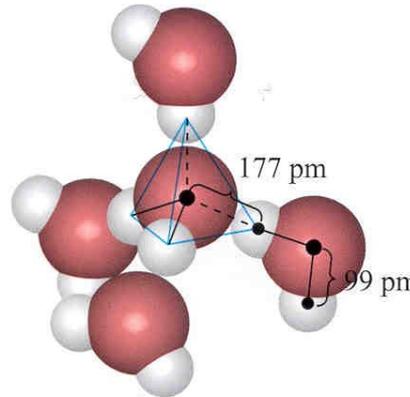
gli O sono messi ai vertici di una struttura aperta esagonale corrugata

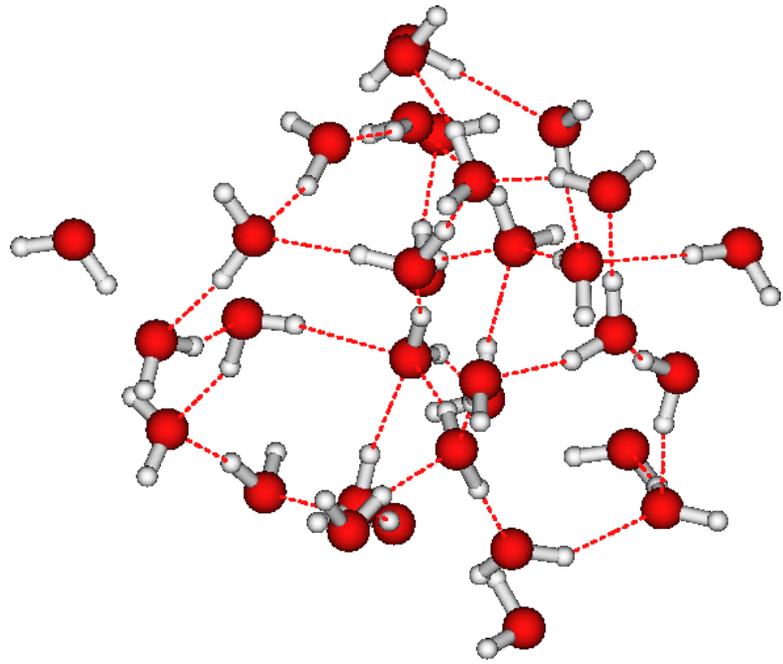
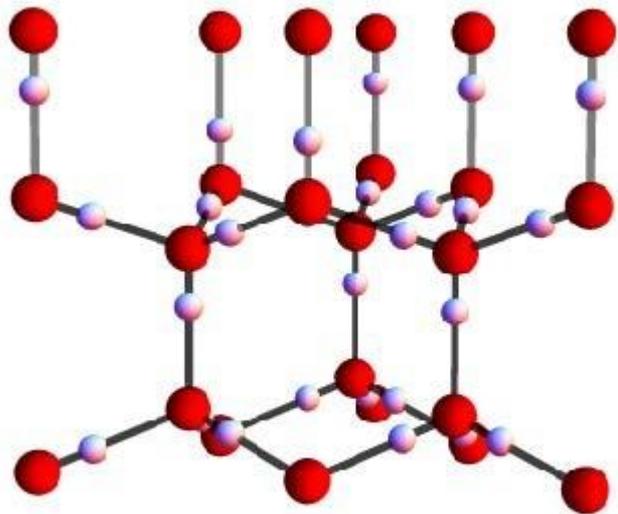


O centrale

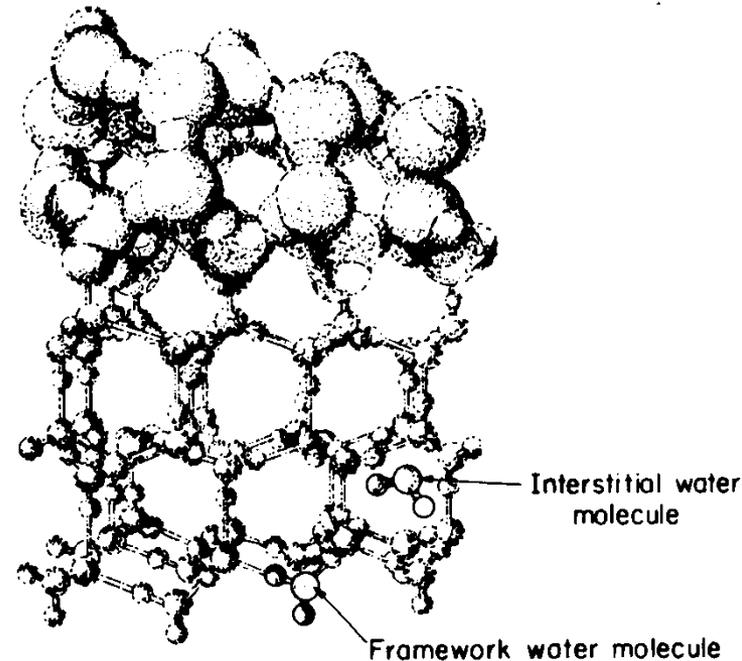
ogni O è coordinato ad altri 4 O

coordinazione tetraedrica





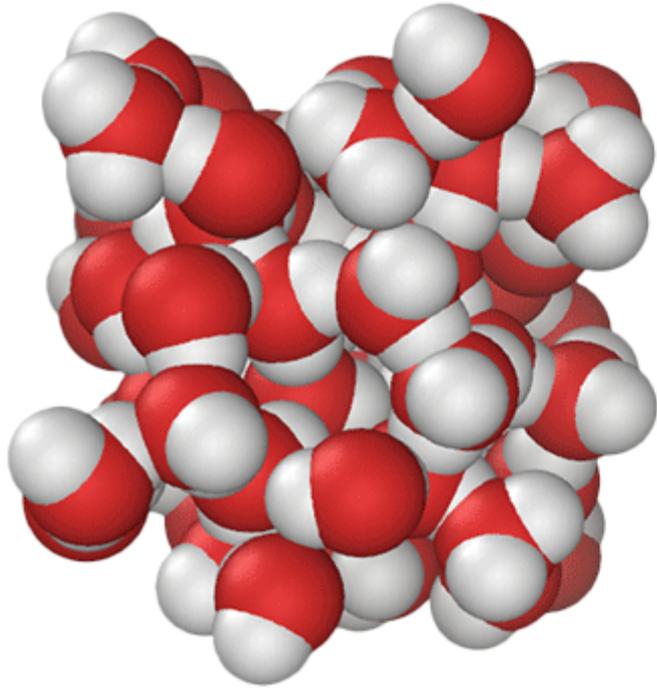
TEORIA DI BERNAL-FOWLER



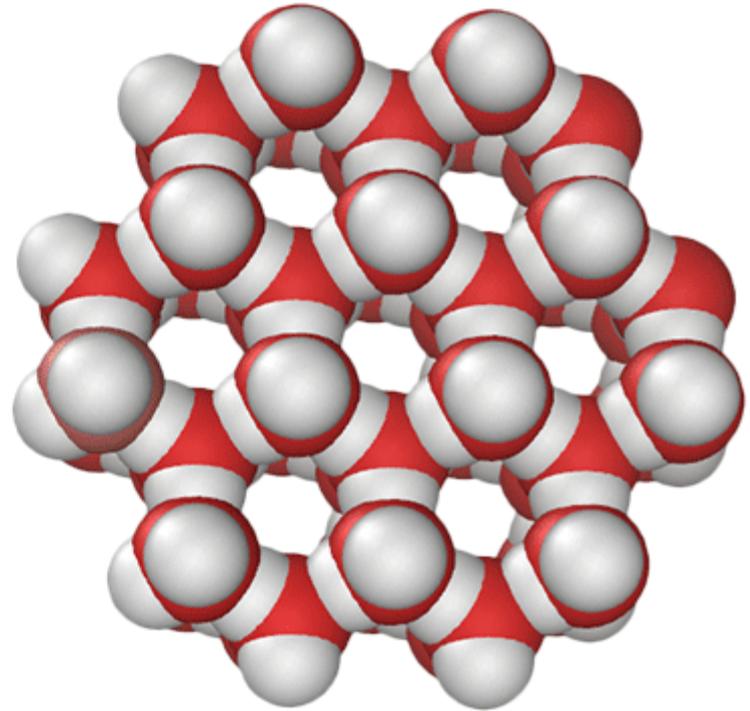
La struttura **parzialmente** si conserva quando H_2O fonde, **tuttavia alcune molecole si infilano negli ampi interstizi vuoti quindi il volume molare diminuisce.**



densità H_2O (l) > densità H_2O (s)

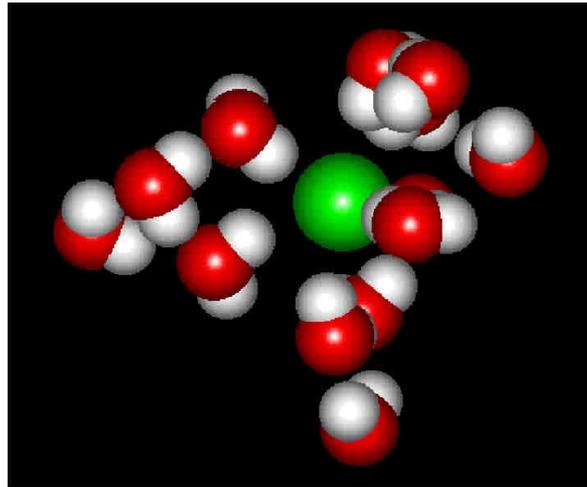
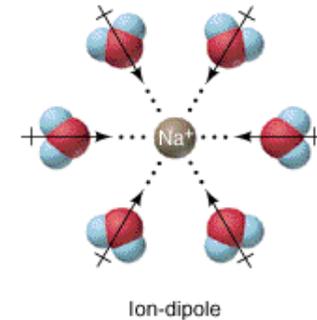
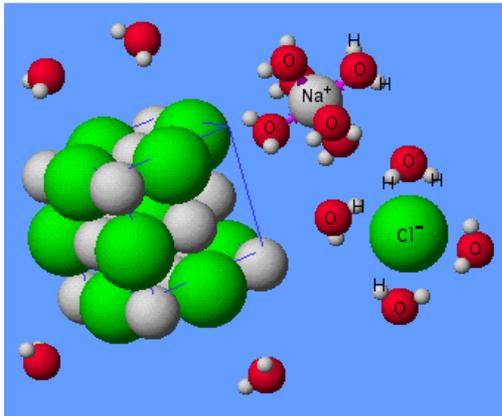


acqua liquida

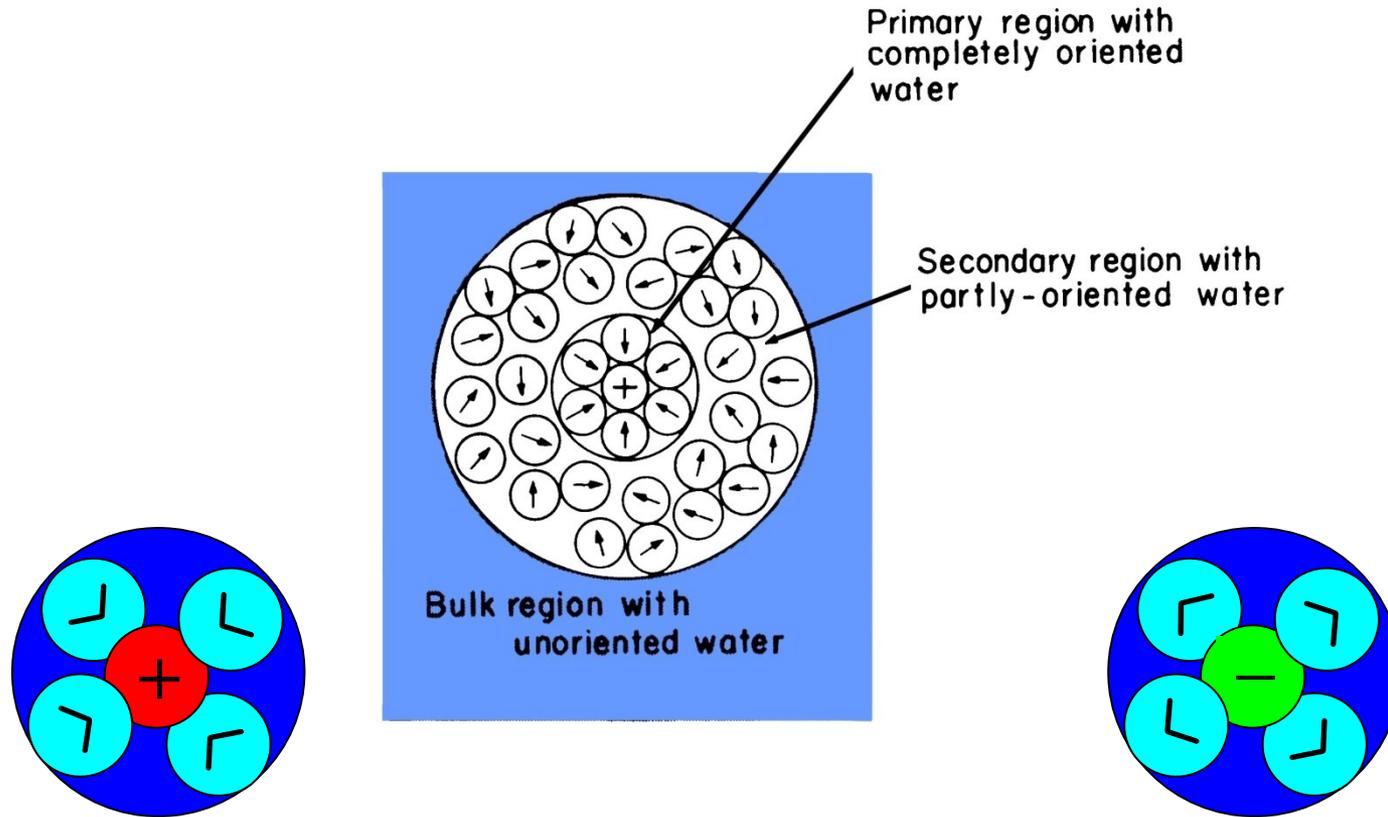


acqua solida

COSA SUCCEDE QUANDO UNO IONE ENTRA NELL'ACQUA?



Si può pensare alla formazione di 3 zone distinte

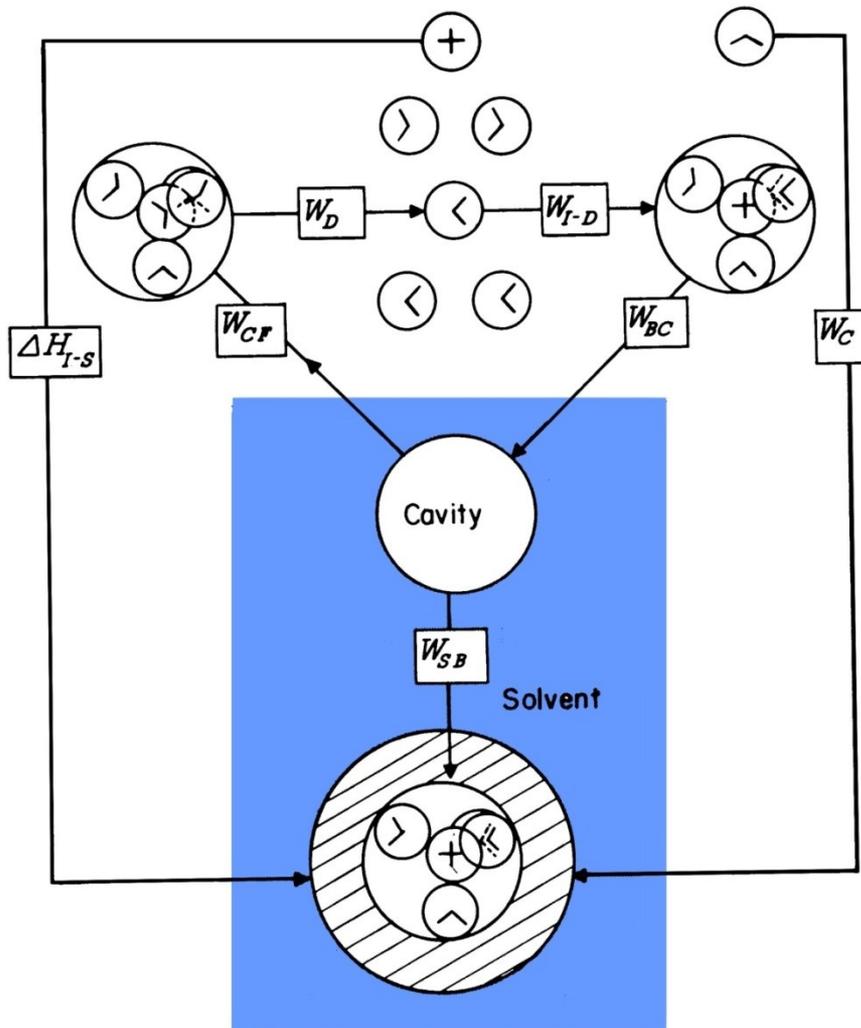


H₂O solidale con ione

Da queste considerazioni nasce il modello successivo:

MODELLO IONE-DIPOLO

Bernal-Fowler (1933)

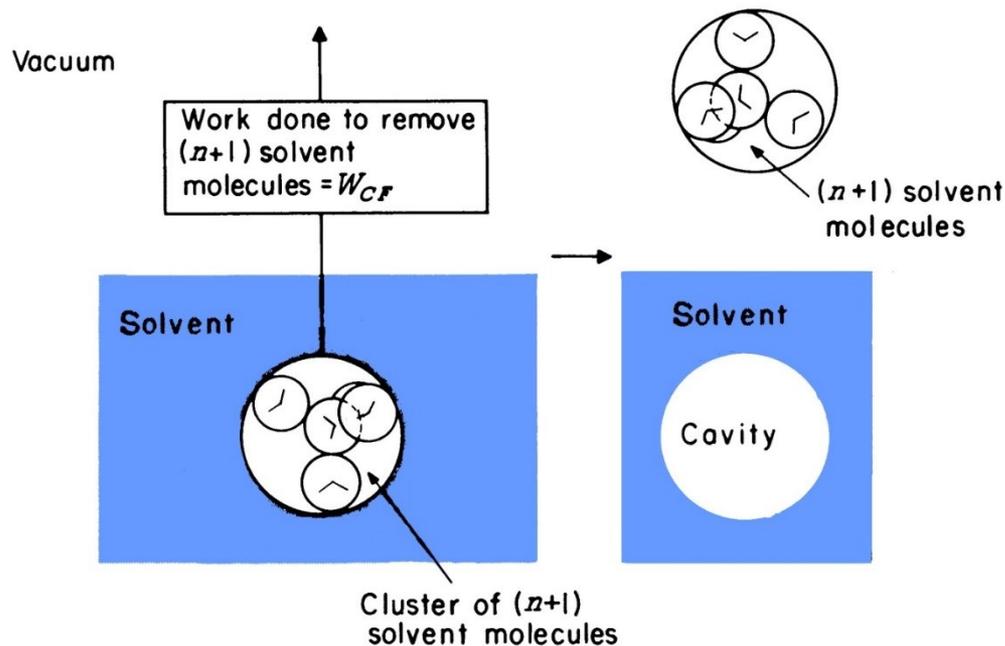


Si suppone che uno ione in H_2O sia attorniato da n molecole di H_2O nella prima sfera (in questo esempio $n=4$)

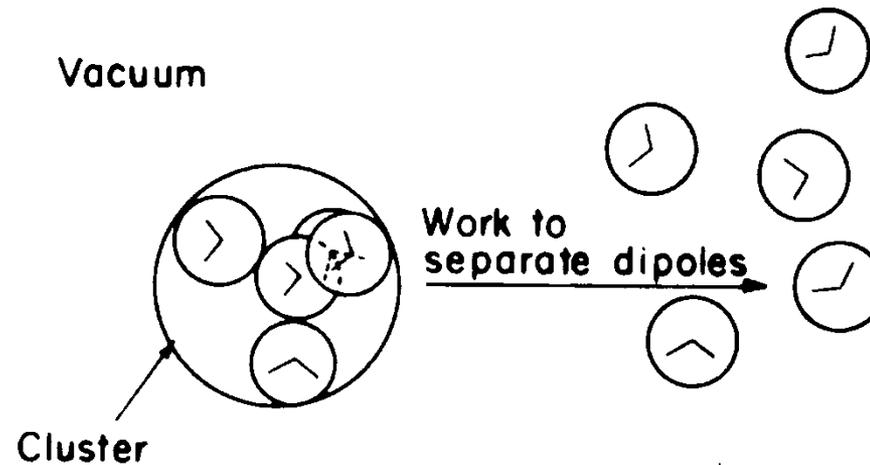
Si costruisce un ciclo più complicato di quello precedente di Born e per ciascuno stadio si calcola \mathbf{W}

Sempre considerando T, p costanti e reversibilità

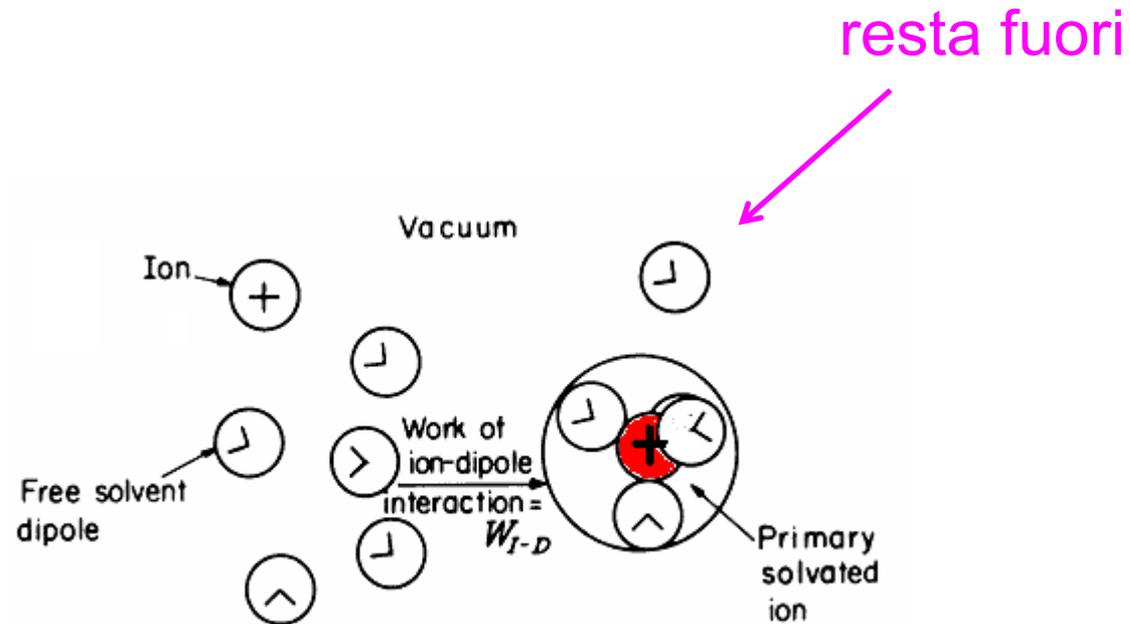
1) \mathbf{W}_{CF} : lavoro per formare una cavità nel solvente di $n+1$ molecole di H_2O (in questo esempio 5)



2) W_D : Dissociazione del solvente in $n+1$ molecole **discrete**



3) W_{I-D} : coordinazione di n molecole di H_2O attorno allo ione per interazione ione-dipolo (in questo esempio 4)



Una molecola di H_2O resta fuori

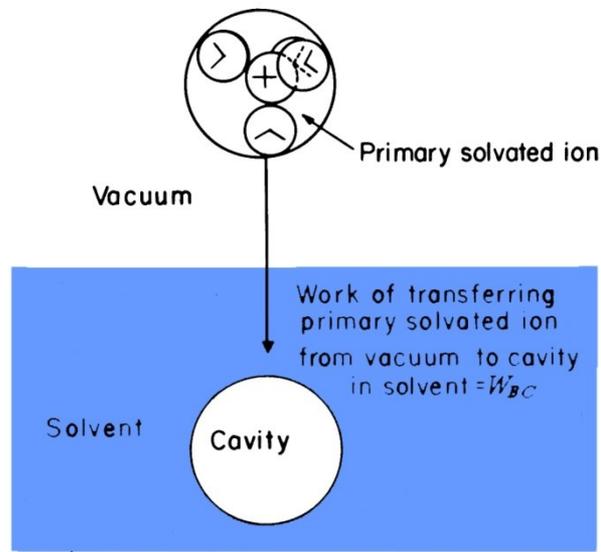
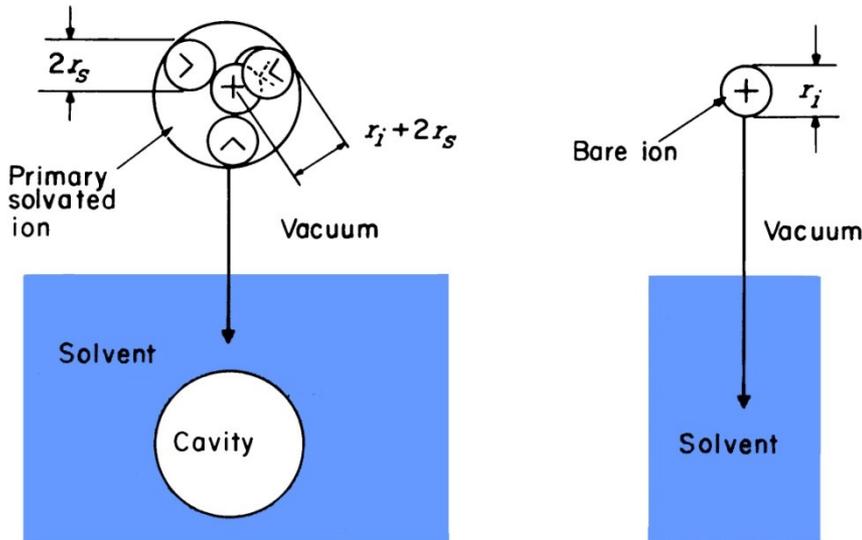


Fig. 2.34. Transfer of a primary solvated ion from vacuum into a cavity in the solvent.

4) W_{BC} : scarica dello ione e ri-introduzione del sistema ione- H_2O coordinata nella cavità (stesso approccio usato da Born)



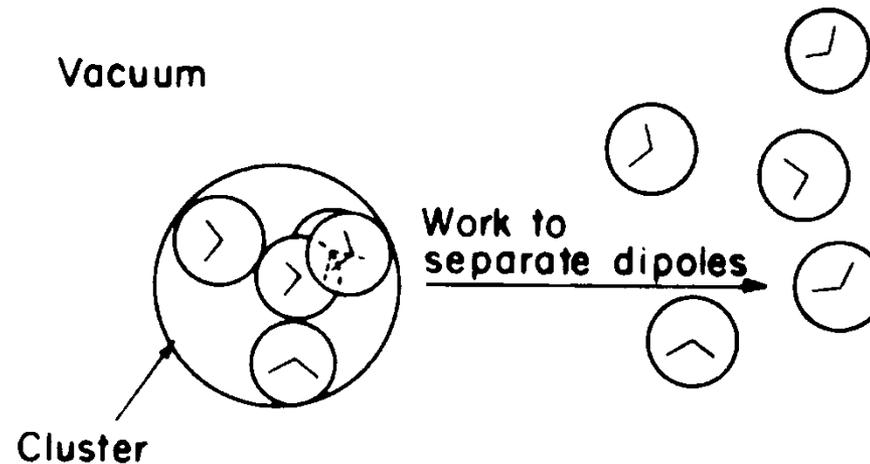
Attenzione: rispetto al modello di Born il raggio effettivo = $r_i + 2r_s$

5) W_{SB} : riorganizzazione del sistema ione-molecole di H_2O nella cavità.

6) W_C : condensazione della molecola di H_2O rimasta fuori

$$\Delta G_{I-S} = W_{CF} + W_D + W_{I-D} + W_{BC} + W_{SB} + W_C$$

2) W_D : Dissociazione del solvente in $n+1$ molecole **discrete**



$$W_D = 4 \times 5 = 20 \text{ kcal/mole}$$

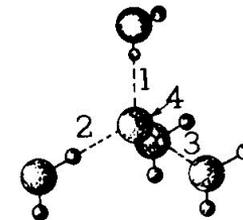
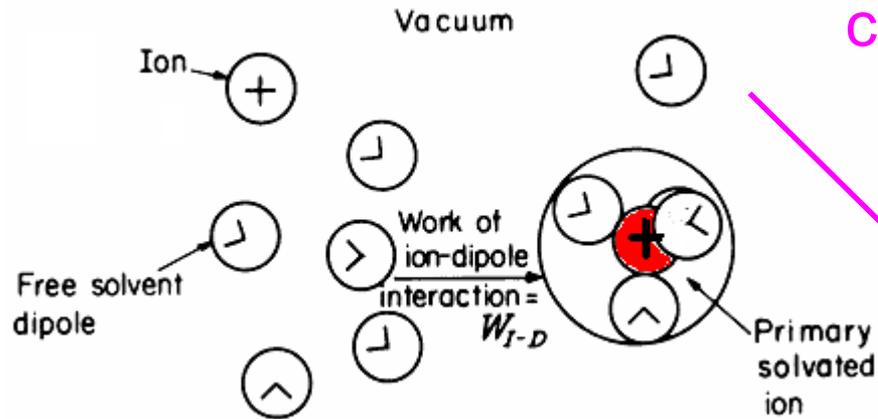


Fig. 2.39. Four hydrogen bonds (which are numbered) must be broken to separate the cluster of $4 + 1 = 5$ water molecules.

W_C di condensazione



molecola H_2O non coordinata

torna in soluzione per condensazione

$$W_C = -10 \text{ kcal/mole}$$

$$W_{I-D} = -\frac{N_A n z_i e_0 \mu}{(r_i + r_s)^2}$$

W di coordinazione di 4 molecole di H₂O attorno allo ione: per interazione ione-dipolo

$$W_{BC} = -\frac{N_A (z_i e_0)^2}{2(r_i + 2r_s)} \left[1 - \frac{1}{\varepsilon} - \frac{T}{\varepsilon^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right]$$

scarica nel vuoto dello ione coordinato con H₂O, introduzione in H₂O e ricarica (Born)

GLI ALTRI **W** QUANTO VALGONO?

QUANTI LEGAMI H VENGONO ROTTI
PORTARE FUORI **n+1** H₂O?

QUANTI LEGAMI H VENGONO FORMATI PER
RI-INSERIRE **n** H₂O + 1 IONE?

DALLA DIFFERENZA SI CALCOLA **W_{CF}** E **W_{SB}**

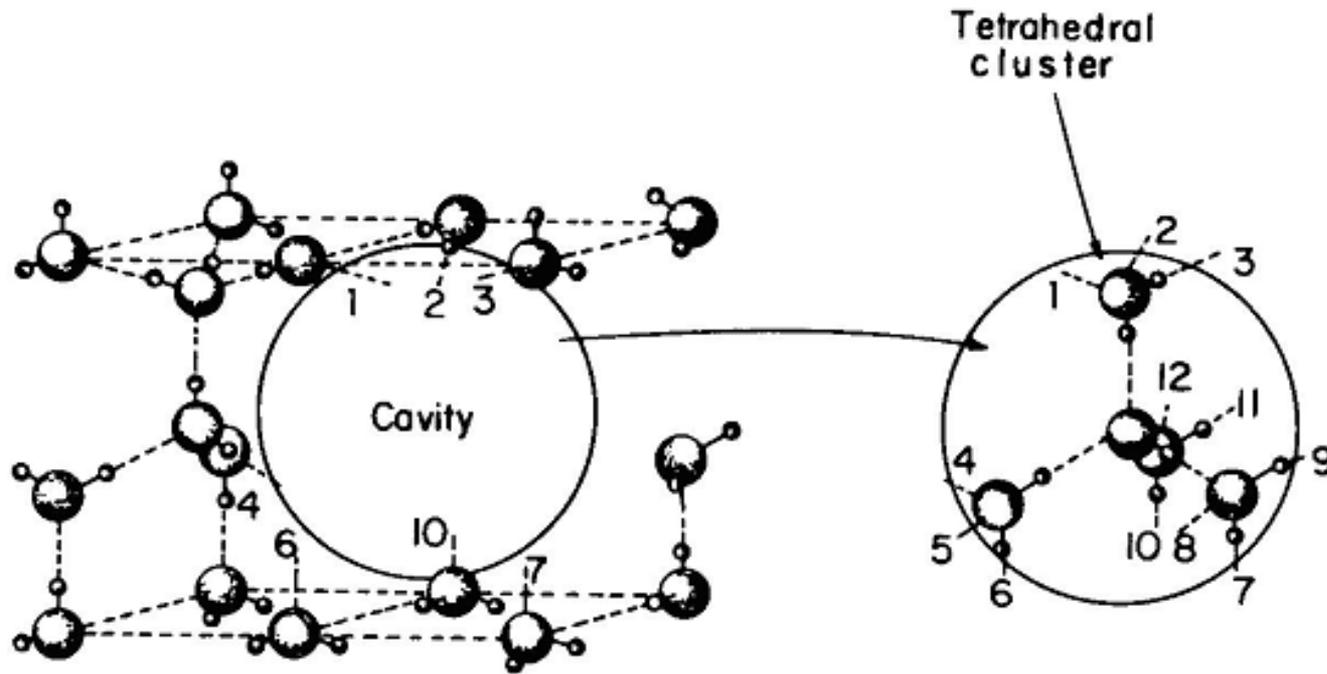
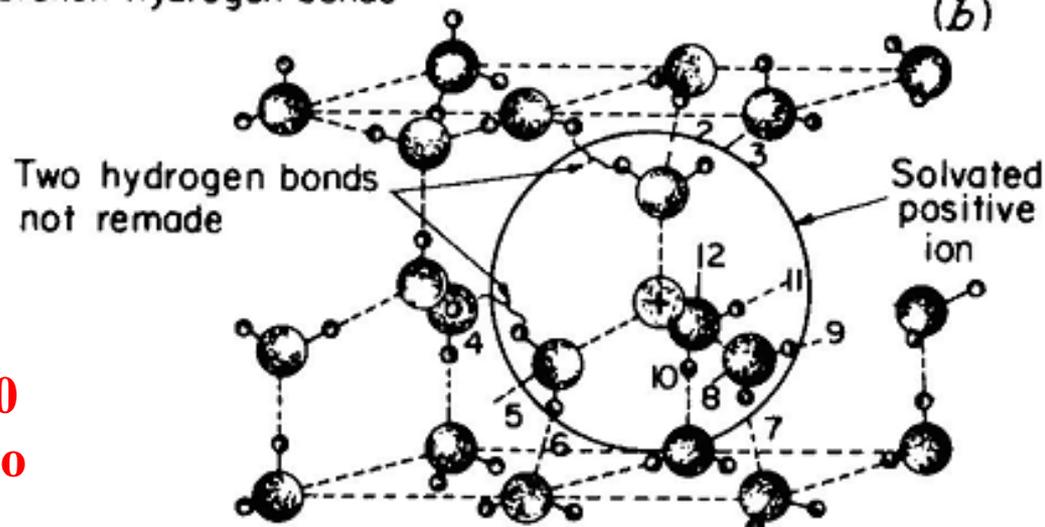
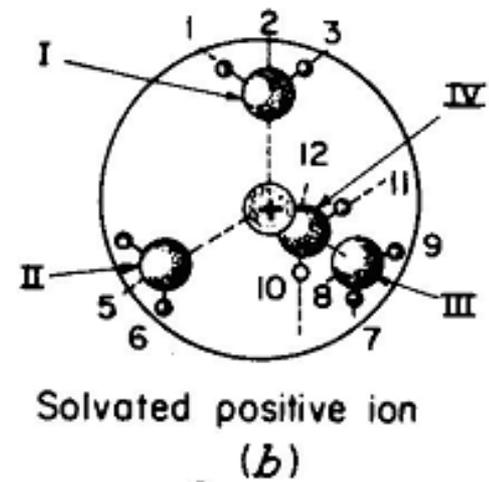
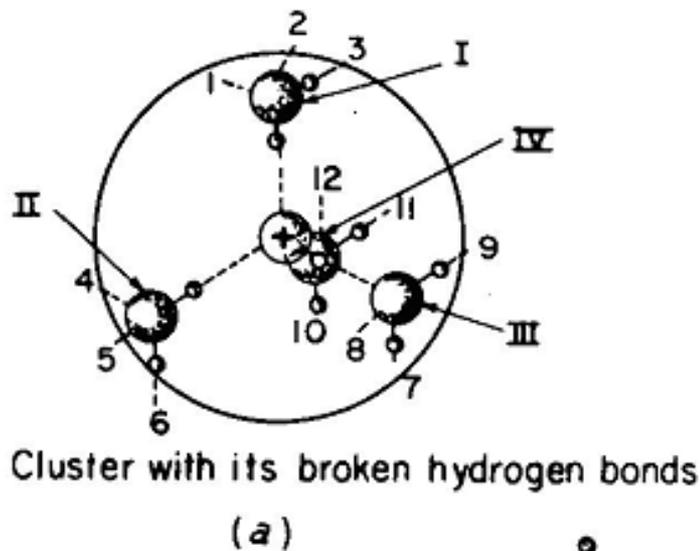


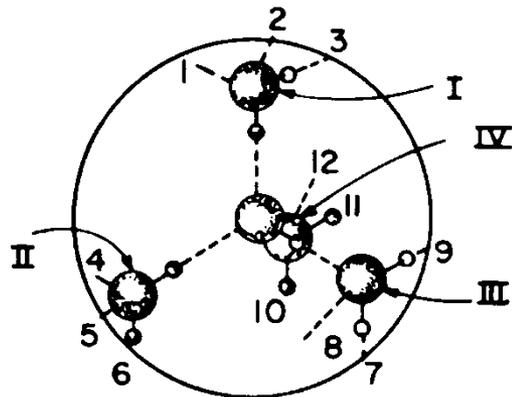
Fig. 2.41. A total of 12 hydrogen bonds are broken when a tetrahedral cluster of water molecules is removed from the solvent to form the cavity (numbers represent broken hydrogen bonds).

Per generare una cavità di 5 molecole di H_2O si rompono $4 \times 3 = 12$ legami idrogeno

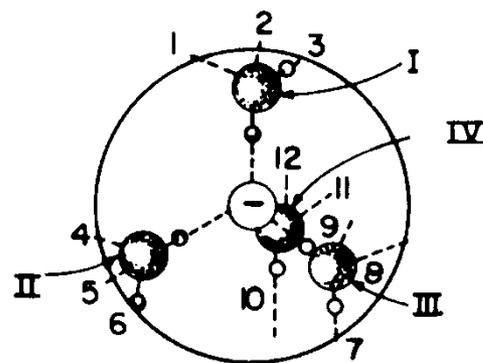


**IONE +
si riformano 10
legami idrogeno**

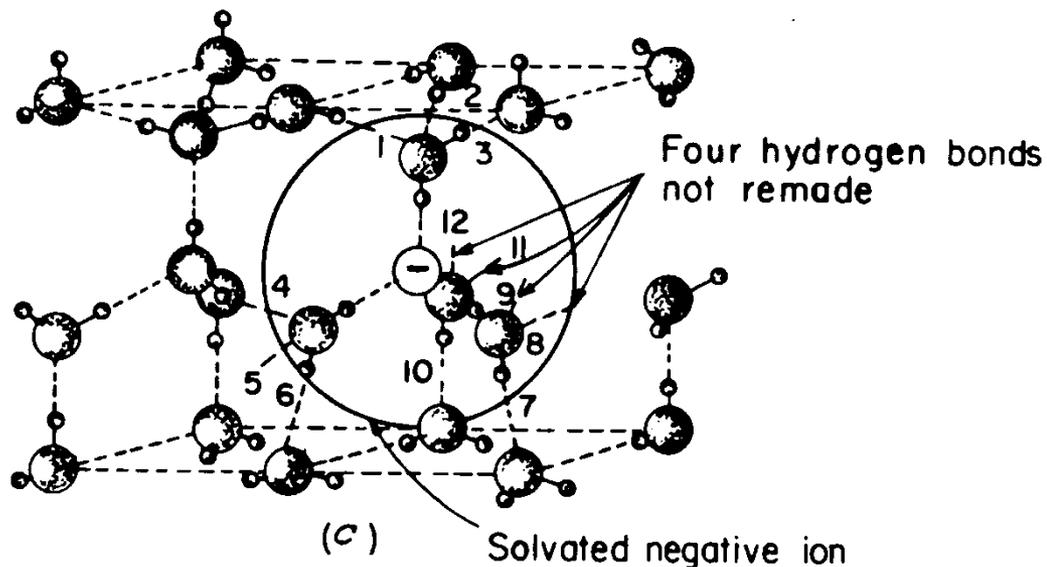
Fig. 2.42. Schematic diagram to show that, out of four coordinating water molecules [I, II, III, and IV in (a)] in a tetrahedral cluster removed from the cavity, two water molecules [I and II in (b)] reorient in the formation of a primary solvated positive ion, and, therefore, only 10 H bonds [see (a)] are remade when the solvated *positive* ion is introduced into the cavity.



Cluster with its broken H-bonds
(a)



Solvated negative ion
(b)



IONE -
si riformano 8
legami idrogeno

Fig. 2.43. Schematic diagram similar to Fig. 2.42 except that a *negative* ion is being considered here. Thus, two water molecules [III and IV in Fig. 2.42 (b)] reorient in the formation of a primary solvated negative ion; and, therefore, only 8 H bonds [1 to 7 and 10 in Fig. 2.42 (c)] out of 12 H bonds [see Fig. 2.42 (a)] are remade when the solvated ion is introduced into the cavity.

PER IONI + **TETRA**COORDINATI SI ROMPONO 12
LEGAMI H E SE NE RIFORMANO 10.
DIFFERENZA 2 LEGAMI H.

OGNI LEGAME H = 5 kcal/mol

$$W_{CF} + W_{SB} = 2 \times 5 = \mathbf{10} \text{ kcal/mol}$$

PER IONI - **TETRA**COORDINATI SI ROMPONO 12
LEGAMI H E SE NE RIFORMANO 8.
DIFFERENZA 4 LEGAMI H.

OGNI LEGAME H = 5 kcal/mol

$$W_{CF} + W_{SB} = 4 \times 5 = \mathbf{20} \text{ kcal/mol}$$

ESISTE UNA DIFFERENZIAZIONE TRA IONI + E -

$$+ \quad \Delta H_{I-S} = 20 - \frac{4Nz_i e_0 \mu}{(r_i + r_s)^2} - \frac{N(z_i e_0)^2}{2(r_i + 2r_s)} \left[1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right]$$

$$- \quad \Delta H_{I-S} = 30 - \frac{4Nz_i e_0 \mu}{(r_i + r_s)^2} - \frac{N(z_i e_0)^2}{2(r_i + 2r_s)} \left[1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right]$$

Le differenze tra cationi e anioni possono essere anche maggiori considerato che ioni + e - possono anche avere numero diverso molecole di H₂O nella prima sfera di solvente

Es. NaI: n=6 per Na⁺ e n=1 per I⁻

È VALIDA LA TEORIA DELLE INTERAZIONI IONE-DIPOLO ?

Dal confronto tra dati ricavati dalle 2 equazioni precedenti e quelli ottenuti considerando

$$\Delta H_{K^+-H_2O} = \Delta H_{F^--H_2O} = -98.9 \text{ kcal/mole}$$

si osserva che dati sono in miglior accordo rispetto a quelli ottenuti dalla teoria di Born.

		$\Delta H_{\text{IONE-H}_2\text{O}}$	
	dall' equaz. (*)	dall'equaz. (**) e (***)	assumendo $\Delta H_{\text{K}^+-\text{H}_2\text{O}} = \Delta_{\text{F}^--\text{H}_2\text{O}}$ = -98.9 kcal/mole
Li⁺	-277.7	-160.1	-146.3
Na⁺	-175.5	-119.2	-118.9
K⁺	-125.3	-90.5	-98.9
F⁻	-122.6	-78.6	-98.9
Cl⁻	-92.1	-58.8	-64.9
Br⁻	-85.5	-51.6	-58.4
I⁻	-77.2	-44.7	-48.6

$$(*) \Delta H_{I-S} = -\frac{N(z_i e_0)^2}{2r_i} \left[1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right]$$

$$(**) \Delta H_{I-S} = 20 - \frac{4Nz_i e_0 \mu}{(r_i + r_s)^2} - \frac{N(z_i e_0)^2}{2(r_i + 2r_s)} \left[1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right]$$

$$(***) \Delta H_{I-S} = 30 - \frac{4Nz_i e_0 \mu}{(r_i + r_s)^2} - \frac{N(z_i e_0)^2}{2(r_i + 2r_s)} \left[1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right]$$

In termini quantitativi i due termini elettrostatici

$$\Delta H_{I-S} = A - \frac{nNz_i e_0 \mu}{(r_i + r_s)^2} - \frac{N(z_i e_0)^2}{2(r_i + 2r_s)} \left[1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right]$$

W coordinazione di n molecole

interazione ione-dipolo

sono quelli che influenzano maggiormente il valore di ΔH rispetto all'energia necessaria per ri-arrangiare i ponti idrogeno

Quindi l'interazione ione-solvente è essenzialmente di origine elettrostatica

Se non è possibile determinare il valore reale di ΔH , si può ovviare con quelli relativi

Calori relativi di solvatazione degli ioni rispetto ad H^+

Si consideri un acido HX

$$\Delta H_{HX} = \Delta H_{H^+(ass)} + \Delta H_{X^-(ass)} \quad (1)$$

se si pone $\Delta H_{H^+(ass)} = 0$

$$\Delta H_{X^-(rel)} = \Delta H_{HX} \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} (1) \\ (2) \end{array} \right. \quad \Delta H_{X^-(rel)} = \Delta H_{H^+(ass)} + \Delta H_{X^-(ass)} \quad (3)$$

per un sale MX

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H_{MX} = \Delta H_{M+(ass)} + \Delta H_{X-(ass)} \\ 3) \end{array} \right.$$

$$\Delta H_{X-(ass)} = \Delta H_{X-(rel)} - \Delta H_{H+(ass)}$$

$$\Delta H_{X-(ass)} = \Delta H_{HX} - \Delta H_{H+(ass)}$$

$$\Delta H_{MX} = \Delta H_{M+(ass)} + \Delta H_{HX} - \Delta H_{H+(ass)}$$

$$\Delta H_{M+(ass)} - \Delta H_{H+(ass)} = \Delta H_{MX} - \Delta H_{HX}$$

se $\Delta H_{\text{H}^+(\text{ass})} = 0$

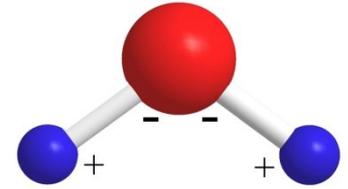
$$\Delta H_{\text{M}^+(\text{rel})} = \Delta H_{\text{M}^+(\text{ass})} - \Delta H_{\text{H}^+(\text{ass})}$$

$$\Delta H_{\text{M}^+(\text{rel})} = \Delta H_{\text{MX}} - \Delta H_{\text{HX}}$$

poiché i valori di ΔH_{MX} e ΔH_{HX} sono certi e non ambigui

è certo il valore $\Delta H_{\text{M}^+(\text{rel})}$

ULTERIORI MIGLIORAMENTI ALLA TEORIA

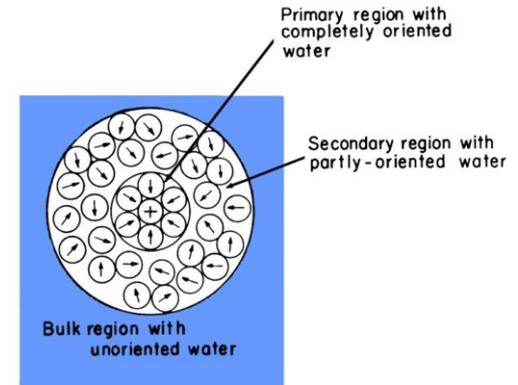


1) Si considera che H_2O è un QUADRUPOLO

2) Lo ione induce un ulteriore μ sull' H_2O perché ne distorce la struttura.

3) Il n° di molecole di H_2O nella I sfera di coordinazione varia nel tempo.

4)



n° di solvatazione (idratazione per H₂O)

N° DI MOLECOLE DI SOLVENTE IMMEDIATAMENTE INFLUENZATE DALLO IONE.

DIPENDE DALLA TECNICA USATA E DALLA SUA SENSIBILITÀ.

ES: Na⁺ 1, 2, 2.5, 6-7, 44.5, 71

n° primario di solvatazione

N° DI MOLECOLE DI SOLVENTE CHE SI MUOVONO ASSIEME ALLO IONE OPPURE N° DI MOLECOLE DI SOLVENTE ALLINEATE NEL CAMPO ELETTRICO DELLO IONE

n° di coordinazione

N° DI MOLECOLE DI SOLVENTE IN CONTATTO CON LO IONE, LE MOLECOLE + VICINE.

N° DI COORDINAZIONE \leq N° PRIMARIO DI SOLVATAZIONE

SI DETERMINANO IN VARI MODI:

A) COMPRESSIBILITA' (PASSYNSKY)

B) MOBILITÀ IN CAMPO ELETTRICO (ULICH)

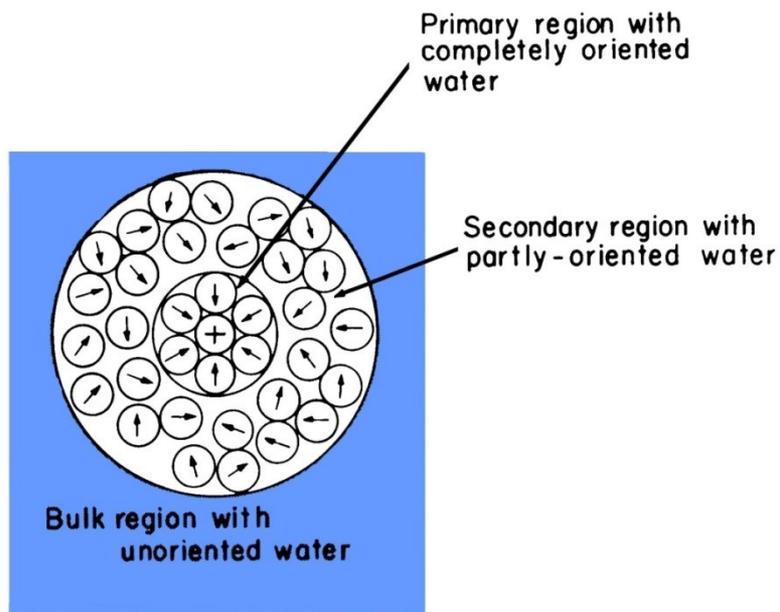
C) NUMERO DI TRASPORTO

ione	Num idrataz
Li ⁺	11
Na ⁺	6-7
K ⁺	3
F ⁻	7
Cl ⁻	3
I ⁻	0

Da misure di compressibilità

Metodo di Passynnsky

(Bianchi Mussini pag. 100 e Bocris seconda edizione pag 61)



Modello:

I legami tra le molecole **lontane** dallo ione risentono di sbalzi di pressione

I legami tra le molecole **vicine** dallo ione **non** risentono di sbalzi di pressione

Se si sottopone una soluzione contenente un elettrolita a un forte aumento di p , il volume della soluzione diminuisce perché si avvicinano le molecole di H_2O **non di idratazione**. Le molecole possono occupare gli spazi interstiziali

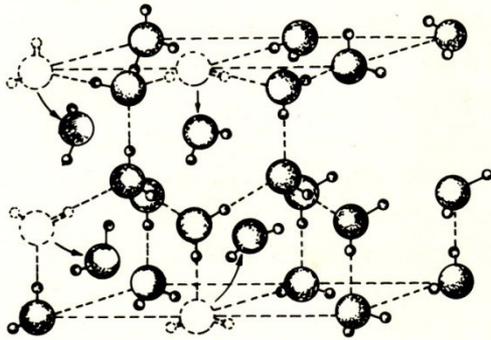


Fig. 2.61. Schematic diagram to show that, when an external pressure is applied to water, water molecules break out of the networks and occupy interstitial spaces.

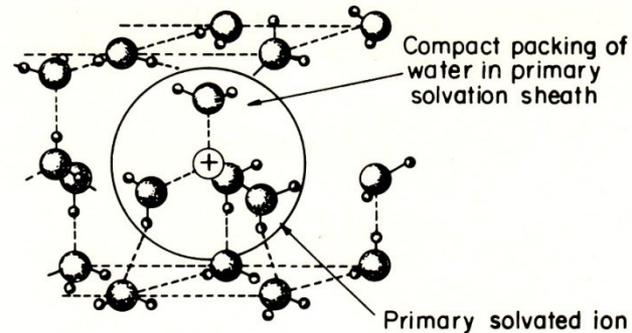


Fig. 2.62. Schematic diagram to illustrate the principle of electrostriction; owing to the ionic field, water molecules are more compactly packed in the primary solvation sheath than in the field.

Si assume che invece il volume delle molecole vicine allo ione non subisca variazione perché le molecole di H_2O sono già compresse per il fenomeno dell'elettrocostrizione.

Si determina la compressibilità di una soluzione dalla misura della velocità con cui si propagano in essa gli ultrasuoni.

Dalla fisica si può dimostrare che $\beta = \frac{1}{c^2 \rho}$

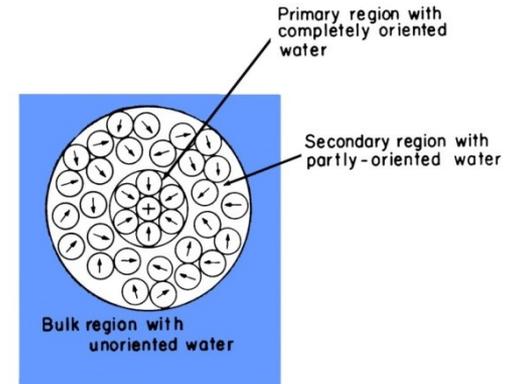
β = compressibilità, c = velocità degli ultrasuoni, ρ = densità

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad \text{compressibilità}$$

sia n_h il numero primario di idratazione
sia n_i = moli di ioni presenti



moli di H_2O incompressibili = $n_h \times n_i$



sia n_w = moli di H_2O che corrispondono a un certo V totale di soluzione



$n_h \times n_i$ moli di H_2O incompressibili hanno un volume = $V \times (n_h \times n_i) / n_w$

sia $y = n_h \times n_i / n_w$

$$\beta_{H_2O} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

per H₂O pura

$$\beta_{soluzione} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial(V - yV)}{\partial p} \right)_T$$

per soluzione di elettrolita



$$\frac{\beta_{soluzione}}{\beta_{H_2O}} = 1 - y$$



$$\frac{\beta_{soluzione}}{\beta_{H_2O}} = 1 - \frac{nh \times ni}{nw}$$

$$nh = \frac{nw}{ni} \left(1 - \frac{\beta_{soluzione}}{\beta_{H_2O}} \right)$$

nh = numero primario di idratazione

Le misure sono fatte su soluzioni di sali ma lo scopo di ottenere informazioni ioniche individuali.

Si fa l'assunzione che ioni grandi come I^- e Cs^+ abbiano num idratazione = 0 perché hanno poca densità di carica.



Si fanno misure di β su sali diversi di I^- e Cs^+ e si attribuiscono i valori del num. di idratazione al partner.

Combinando anioni e cationi diversi si ottengono i num di idratazione per tutti gli ioni.

METODO DELLA MOBILITÀ IN CAMPO ELETTRICO (ULICH)

In un campo elettrico uno ione sperimenta una forza elettrica

$$F_{el} = qE = ze_0E = \frac{ze_0\Delta\phi}{d}$$

lo ione sente anche una $F_{attrito}$ proporzionale alla sua velocità v

$$F_{att} = 6\pi\eta av \quad F \text{ di Stokes}$$

a = raggio idrodinamico dello ione (ione + le molecole di solvente solidali)

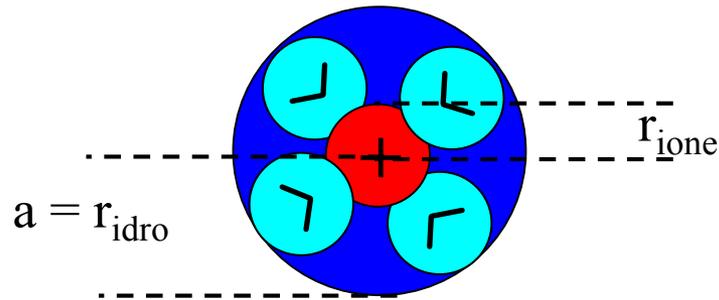
$$F_{att} = f(\text{viscosità del solvente}, a)$$

mostrano attrito minore gli ioni + grandi perché hanno < densità di carica e quindi meno molecole di solvente coordinate

quando v è costante $F_{el} = ze_0E = F_{att} = 6\pi\eta av \rightarrow a = \frac{ze_0E}{6\pi\eta v}$

$\frac{v}{E} = u$ $u =$ mobilità ionica: è una grandezza misurabile (vedi dopo)

$a = \frac{ze_0}{6\pi\eta u}$



sfera di idratazione

dalla fig. schematica si vede che se r_{idro} è il raggio ione + diametro delle molecole di H_2O e $r_{ione} =$ raggio del solo ione nudo

num di idratazione = num di sferette (H_2O) che possono stare mediamente in prossimità dello ione

$$n = \frac{V_{idro} - V_{ione}}{V_{molec\ H_2O}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_{idro}^3 - \frac{4}{3}\pi r_{ione}^3}{\frac{4}{3}\pi r_{H_2O}^3} = \frac{r_{idro}^3 - r_{ione}^3}{r_{H_2O}^3}$$

buona
approssimazione

Approssimazioni vantaggi e svantaggi:

compressibilità: si assume che

- molecole di solvente nella sfera di coordinazione sono incompressibili
- molecole di solvente appena fuori nella sfera di coordinazione si comportano come quelle nel bulk

- si ottiene n per la coppia di ioni

mobilità: si assume che

- la viscosità sia costante in tutto il sistema
- si trascura l'effetto dell'elettrocostrizione

- si ottiene n per un singolo ione

In totale si possono usare circa 5 metodi di misura che danno risultati con precisione di ± 1

APPROFONDIMENTI SULLA **COSTANTE DIELETTICA**

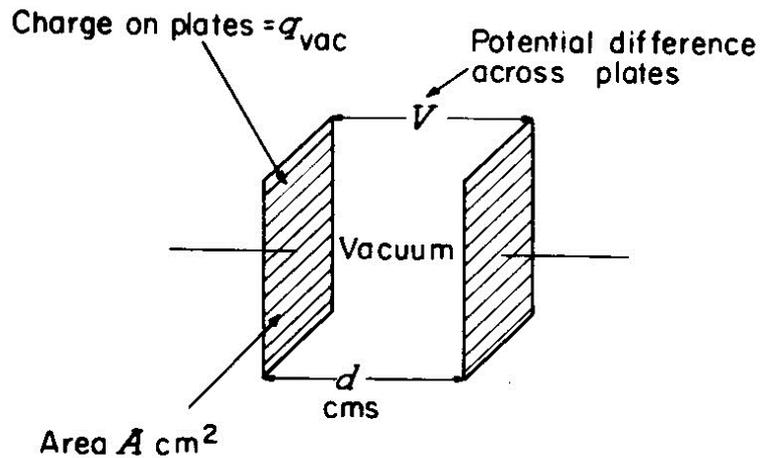


Fig. 2.66. A capacitor with vacuum between the plates.

nel vuoto

$$C_{vuoto} = \frac{q_{vuoto}}{V}$$

con
dielettrico

$$C_{dielettrico} = \frac{q_{diel}}{V}$$

$$\frac{C_{diel}}{C_{vuoto}} = \epsilon$$

Perché un dielettrico modifica la carica necessaria a mantenere la V tra le due armature di un condensatore ???

LA PRESENZA DI E ($E=V/d$) **ORIENTA I DIPOLI O LI INDUCE.**

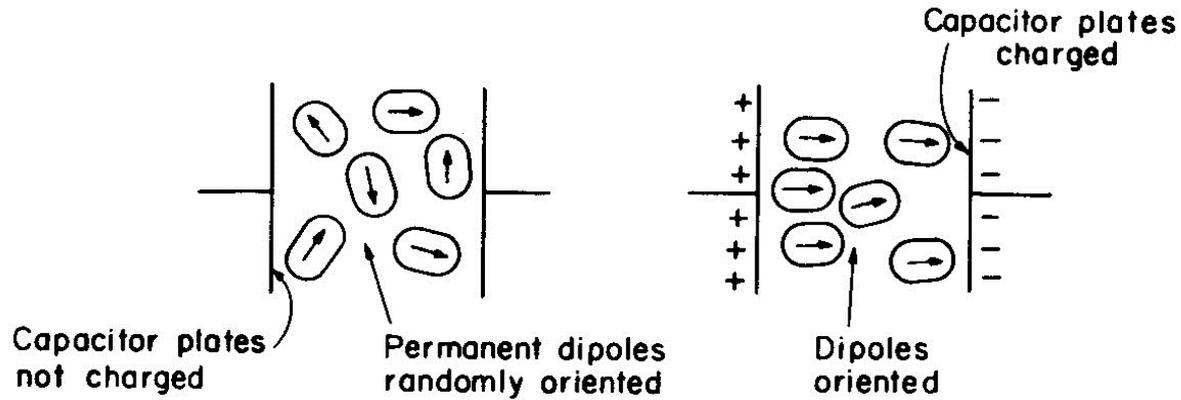


Fig. 2.68. The charge on the capacitor plates orients the permanent dipoles of a dielectric which consists of polar molecules.

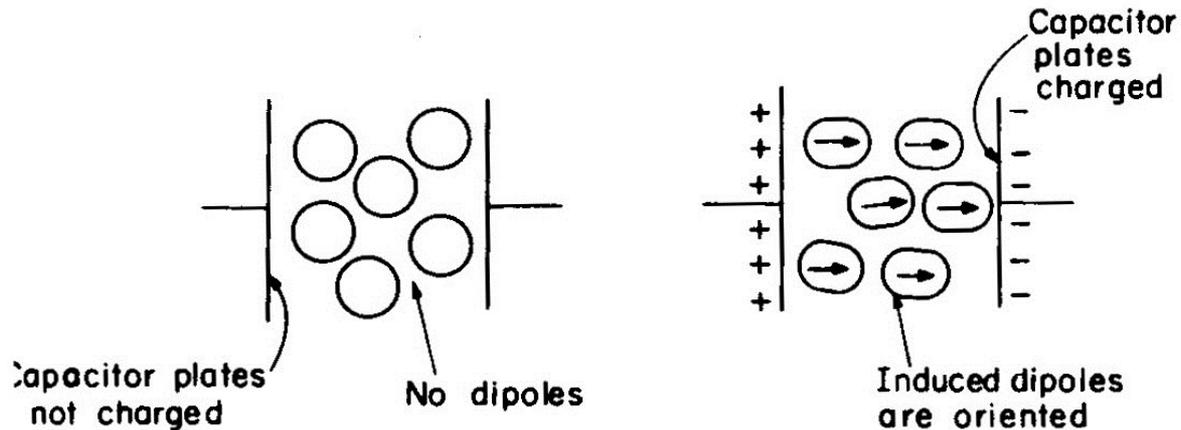


Fig. 2.69. The charge on the capacitor plates induces dipoles in the molecules of a dielectric.

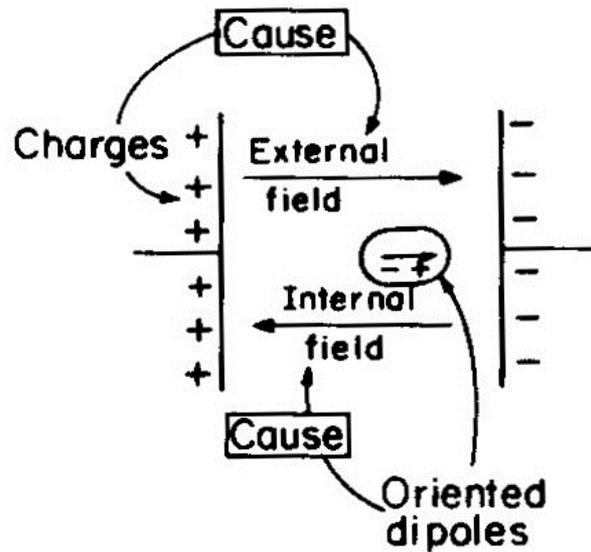


Fig. 2.70. The orientation of dipoles in the dielectric sets up an internal field which is directed counter to the external field produced by the charges on the plates.

I DIPOLI ORIENTATI GENERANO UN E_{INTERNO} **OPPOSTO** A QUELLO E_{ESTERNO}

$$\mathbf{E}_{\text{TOTALE}} = \mathbf{E}_{\text{ESTERNO}} - \mathbf{E}_{\text{INTERNO}}$$

La presenza di un dielettrico fa diminuire V.

Se Q è costante la presenza di un dielettrico fa diminuire V

oppure si puo' dire

una carica piu' grande è necessaria per ottenere una unità di V

$$E = V \times d$$

$$C = q/V$$

$$C = \frac{q \times d}{E}$$

$$\text{Se } E_{\text{vuoto}} > E_{\text{diel}} \text{ ----> } C_{\text{diel}} > C_{\text{vuoto}} \text{ ----> } \frac{C_{\text{diel}}}{C_{\text{vuoto}}} = \epsilon > 1$$

Per H₂O **vapore** si dimostra che il momento di dipolo medio è soggetto sia alle forze di E che alle forze dispersive termiche

Origine della costante dielettrica

Al campo elettrico orientante E si oppone il moto disorientante termico.

Debye dimostro' che considerando entrambi i fenomeni, si ottiene per **un gas** un'equazione del tipo:

$$\varepsilon = \alpha_{\text{deformazione}} + \alpha_{\text{orientamento}}$$

$\alpha_{\text{deformazione}}$ = polarizzabilità di deformazione = misura della facilità con cui la molecola neutra viene deformata da un campo E per dare dipolo indotto

$\alpha_{\text{orientamento}}$ = polarizzabilità di orientamento = misura della facilità con cui un dipolo viene orientato da un campo E

$$\varepsilon = \alpha_{\text{deformazione}} + \alpha_{\text{orientamento}}$$



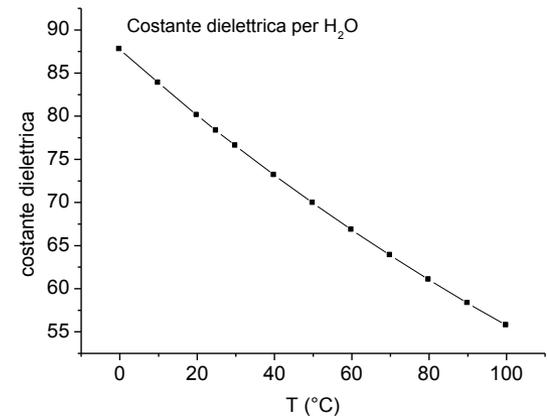
$$a \times \frac{q}{E}$$



$$b \times \frac{\mu^2}{3kT}$$

All'aumentare di T diminuisce ε perché aumenta l'effetto disorientante termico

Ad una certa T il secondo termine diventa trascurabile e la deformazione dei dipoli mantiene la ε ad un certo valore anche se i dipoli non sono in gradi di orientarsi.



Per H₂O **liquida** si deve tener conto delle interazioni tra molecole e della formazione di unità tetraedriche.

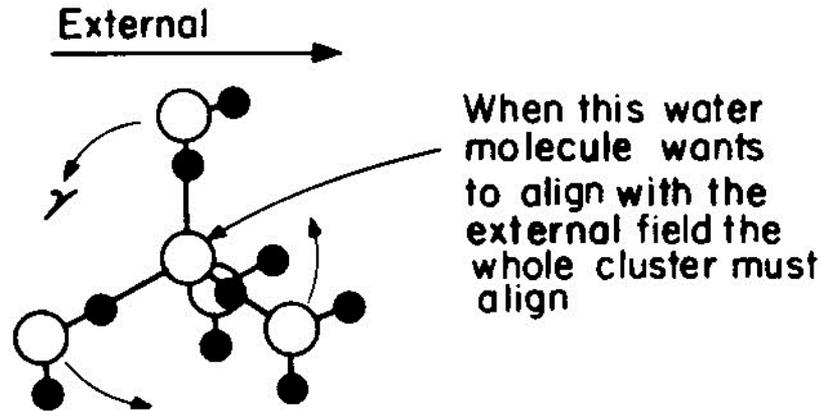


Fig. 2.83. When the central molecule of the tetrahedral group tries to align with the external field, the whole group aligns.

$$\mu_{grupp} = \mu(1 + g \overline{\cos\gamma}) \quad g = \text{num di molecole legate a quella centrale}$$

Kirkwood dimostrò che nei liquidi è importante considerare le associazioni tra i dipoli che si formano per interazioni a breve distanza

da non sapere

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} = \frac{4n\pi}{3} \left[\alpha_{\text{deformazione}} + \frac{\mu^2 (1 + \overline{g \cos \gamma})^2}{3kT} \right]$$

T	Calc	Osservato
0	84.2	88.0
25	78.2	78.5
62	72.5	66.1
83	67.5	59.9

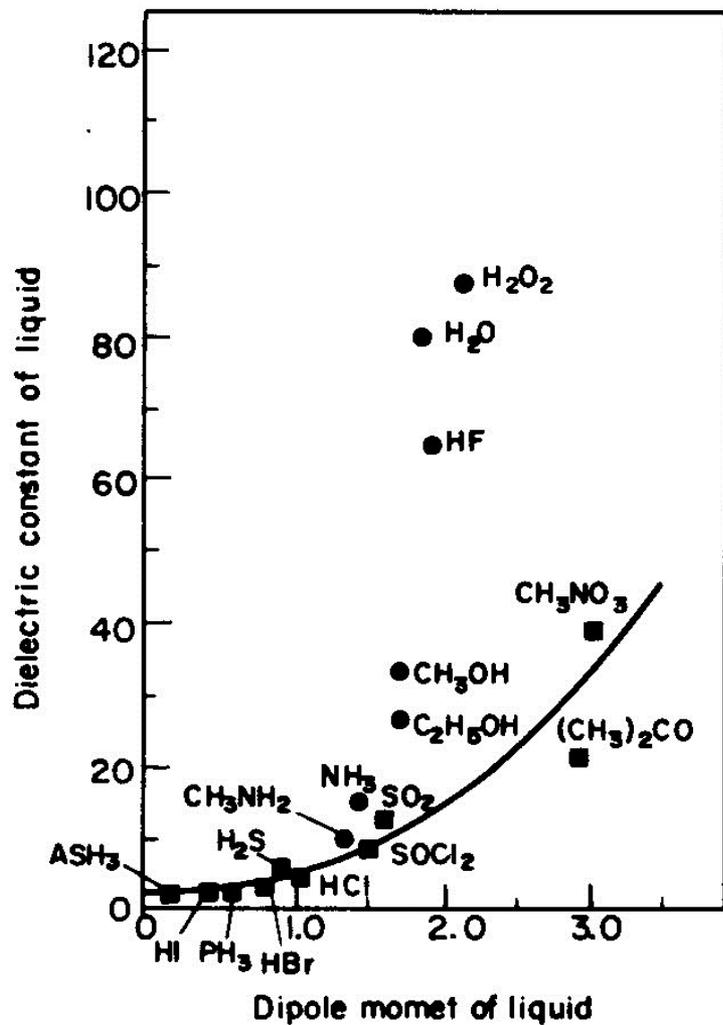
e per H₂O liquida

Nei liquidi ϵ dipende in modo complesso da α_{def} e dalla **associazione di dipoli**.

teoria in buon accordo con esperimenti

Ad esempio H_2O ed SO_2 , nonostante abbiano μ simile, mostrano una ϵ molto diversa perché in SO_2 non ci sono associazioni di dipoli.

	μ Debye	ϵ
H_2O	1.85	78.5
SO_2	1.67	12.35



il valore di ϵ è molto più grande nei sistemi in cui si possono formare associazioni di dipoli

Fig. 2.88. The dielectric constants of liquids as a function of their dipole moments (■'s represent unassociated liquids, and ●'s represent H-bonded liquids).

In presenza di ioni in soluzione ϵ diminuisce: infatti le molecole di H_2O vicine allo ione sono parzialmente o totalmente orientate inoltre diminuisce g .

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} = \frac{4n\pi}{3} \left[\alpha_{\text{deformazione}} + \frac{\mu^2 (1 + \overline{g \cos \gamma})^2}{3kT} \right]$$

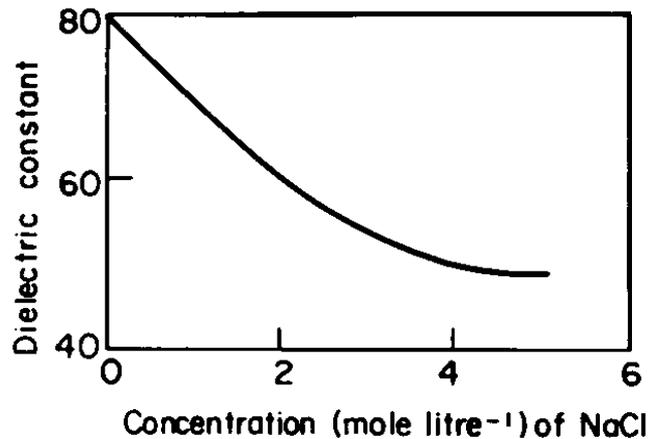


Fig. 2.90. The variation of the dielectric constant of NaCl solutions with electrolyte concentration.

ϵ non è costante in soluzione ionica ma diminuisce avvicinandosi ad uno ione:

le molecole di H_2O vengono orientate dallo ione e non sono libere di orientarsi nel campo

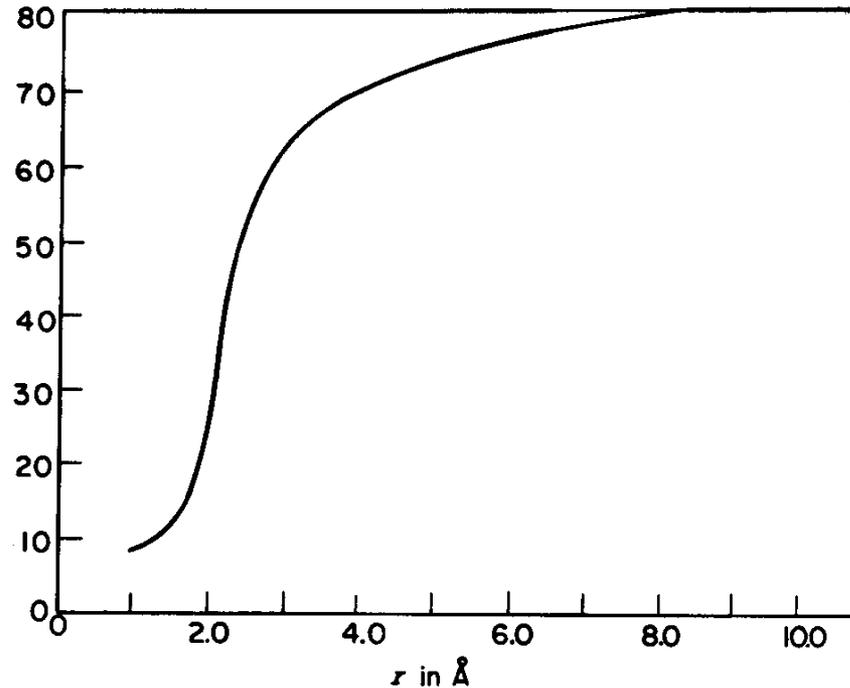


Fig. 2.89. The variation of the dielectric constant around an ion.