

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI FIRENZE
Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali
Corso di Laurea in Chimica Applicata

**EFFETTO DELLO IONE
SPECIFICO
O SERIE DI HOFMEISTER**

**SPECIFIC ION EFFECT OR
HOFMEISTER SERIES**

Tesi di Laurea in Chimica Applicata
di
Luca Calamai

Relatore:
Dott. Pierandrea Lo Nostro

Anno Accademico 2011/2012

INDICE

RIASSUNTO Pag. 3

INTRODUZIONE Pag. 4

- Cenni sulla formazione della coppia ionica in solventi protici e aprotici
- Solvatazione di cationi
- Solvatazione di anioni
- Interazioni soluto-solvente fra sali uni-univalenti e solventi organici
- Coppie ioniche e superiori aggregati ionici
- Fenomeni di Hofmeister
- Effetti di bulk ed effetti superficiali
- Proprietà chimico-fisiche dei carbonati ciclici

MATERIALI E METODI Pag. 30

RISULTATI E DISCUSSIONE Pag. 35

CONCLUSIONI Pag. 55

BIBLIOGRAFIA Pag. 57

RINGRAZIAMENTI Pag. 64

RIASSUNTO

Il presente studio sulla solubilità di alcuni elettroliti di potassio in etilene carbonato rileva che la solubilità delle specie considerate ripercorre la serie di Hofmeister degli anioni.

L'etilene carbonato è un solvente organico molto polare, dotato di elevata costante dielettrica (ϵ) e alto momento di dipolo (μ). Purtroppo, al contrario dell'acqua, non presenta legami a idrogeno.

L'entità della solubilizzazione - determinata tramite spettrofotometria di assorbimento atomico in funzione della temperatura - risulta specifica per ogni tipo di ione, e dato che le sole forze di natura elettrostatica non possono giustificare il fenomeno osservato, in quanto anioni con carica uguale hanno effetti molto diversi sulla solubilità, si ipotizza un importante ruolo delle forze di dispersione (London, Keesom, Debye, in generale forze di van der Waals) nel processo summenzionato.

Dato che nell'etilene carbonato non sono presenti legami a idrogeno, la comparsa della serie di Hofmeister nello studio della solubilità di alcuni elettroliti forti in questo solvente dimostra che l'effetto dello ione specifico non è direttamente collegato alla presenza di legami a idrogeno nel solvente.

INTRODUZIONE

Cenni sulla formazione della coppia ionica in solventi protici e aprotici

Il comportamento degli elettroliti in soluzioni acquose è stato descritto in termini di effetti strutturali, i quali coinvolgono la perturbazione della struttura del solvente da parte degli ioni, e in termini di aggregazione ionica.

La semplice teoria dell'associazione ionica è basata sul modello delle sfere fortemente cariche in un continuum dielettrico. Ma dato che la solvatazione e la strutturazione hanno luogo perchè il solvente non è un continuum dielettrico, questi effetti sono il risultato di costanti di associazione che differiscono dalle predizioni teoriche.

Due dei modelli teorici utilizzati in modo intensivo sono quelli di Fuoss-Onsager (1) (Eq. [3]) e Bjerrum (2) (Eq. [4]).

Il modello Fuoss-Onsager è stato elaborato a partire dall'equazione di Onsager (Eq. [1]):

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left(\frac{ex}{300} \frac{z}{6\pi\eta} F + e^2 \frac{x}{6\epsilon kbT} \Lambda_0 \omega \right) \quad [1]$$

dove Λ indica la conduttanza elettrica della soluzione (ovvero l'inverso della sua resistenza elettrica, espressa in ohm^{-1}), Λ_0 la conduttanza equivalente dell'elettrolita considerato a diluizione infinita, e la carica elettronica, x il raggio effettivo dell'atmosfera ionica, z ($z_+ + z_-$) la valenza elettronica degli elettroni, η la viscosità nel mezzo, ϵ la costante dielettrica, kb la costante di Boltzman ($kb = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/}^\circ\text{K}$), F la costante di Faraday ($F = N_A q$, dove N_A è il numero di Avogrado, e q è la carica di un elettrone), T la temperatura

assoluta, e ω un fattore definito come:

$$\omega = \frac{2ez}{(1 + \sqrt{e})} \quad \text{in cui: } e = \frac{(z\lambda)}{((z)(z\lambda))}$$

dove λ ($\lambda_+ + \lambda_-$) indica le mobilità ioniche.

Il primo termine entro la parentesi dell'equazione di Onsager dà la diminuzione di conducibilità dovuta all'effetto elettroforetico ed il secondo termine quella dovuta all'effetto di asimmetria.

Il primo è influenzato dalla viscosità del solvente, mentre il secondo è influenzato dalla sua costante dielettrica.

Introducendo i valori numerici si ottiene:

$$A = A_0 - \left(\frac{(29.15(z))}{((\varepsilon T)^{1/2} \eta)} + \frac{(9.90 \cdot 10^5)}{((\varepsilon T)^{3/2})} A_0 \omega \right) (C(z))^{1/2}$$

dove C è la concentrazione della soluzione in g. equiv. per litro, assumendo che l'elettrolita sia totalmente sotto forma di ioni liberi.

Nel caso semplice di un elettrolita uni-univalente, z_+ e z_- sono eguali all'unità, e $\omega = 2 - \sqrt{2}$, da cui:

$$A = A_0 - \left(\frac{82.4}{((\varepsilon T)^{1/2} \eta)} + \frac{(8.20 \cdot 10^5)}{((\varepsilon T)^{3/2})} A_0 \right) (C)^{1/2}$$

nella quale è lecito mettere c al posto di C poiché la concentrazione in mole o in g. equiv. è la stessa.

La forma generale dell'equazione su indicata è data dall'Eq. [2]:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{c} \quad [2]$$

In cui A e B sono costanti dipendenti solo dalla temperatura e dal solvente.

L'Eq. [2] esige che la conducibilità equivalente vari linearmente con la radice quadrata della concentrazione, il che è generalmente in accordo con l'esperienza per soluzioni diluite in solventi di costante dielettrica maggiore di 20 circa.

L'equazione di Fuoss-Onsager (Eq. [3]) è una elaborazione della più semplice legge di Onsager, che prevedeva solo una dipendenza della Λ dalla \sqrt{C} :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{C} + EC \log C + JC \quad [3]$$

La costante di equilibrio prevista dal modello di Bjerrum (2) per il processo di accoppiamento ionico per l'equilibrio: $M^+ + X^- \rightleftharpoons MX$, è data dall'Eq.

[4]:

$$K_B = (4\pi N/1000)(e^2 / \epsilon kT)^3 \int e^{-T/d} dT \quad [4]$$

dove e è la carica elementare e d ($d = e^2 / 2\epsilon kT$) la distanza che corrisponde alla separazione alla quale l'attrazione coulombiana è bilanciata dall'energia del casuale movimento termico degli ioni.

Entrambe le teorie permettono di calcolare la magnitudo assoluta della costante di associazione in dipendenza della dimensione ionica e della costante dielettrica del solvente.

Le costanti di associazione di tetrabuttilammonio cloruro, tetrabuttilammonio bromuro, tetrabuttilammonio ioduro e tetrabuttilammonio perclorato in

solventi isodielettrici, di cui uno aprotico come l'acetone (3), e uno capace di dare ponti a idrogeno come 1-propanolo (4), sono state valutate in uno studio (5) utilizzando le Eq. [3] e [4].

Dai risultati ottenuti emergono significative differenze nel processo di solvatazione o nei fattori strutturali: in acetone la costante di associazione diminuisce all'aumentare del raggio anionico, in accordo con la teoria, mentre in 1-propanolo si manifesta l'opposta dipendenza. Questo è il comportamento tipico di un solvente aprotico e di uno capace di formare ponti a idrogeno, rispettivamente.

Un fattore addizionale da considerare è l'effettiva costante dielettrica in acetone e propanolo. La costante dielettrica dei solventi che danno ponti a idrogeno è usualmente grande dato il loro momento dipolare in fase gassosa (6). Ciò può essere spiegato in termini di interazioni a ponte di idrogeno.

Tuttavia, nell'immediata vicinanza di uno ione, il legame a idrogeno normale tra le molecole del solvente diminuisce a causa dell'orientazione dei dipoli alcolici dallo ione. Come risultato, la costante dielettrica locale può essere più bassa rispetto alla costante dielettrica di bulk, e l'attrazione coulombiana tra ioni maggiore, causando una maggiore associazione. Questo riguarda l'aumento della costante di magnitudo di associazione nel propanolo ma non è una dipendenza peculiare dall'anione

Questo comportamento complesso non può essere rappresentato dalle teorie del continuum o dalla semplice solvatazione e si deve prendere in considerazione la natura discreta molecolare del solvente e la sua interazione dinamica con gli ioni considerati.

Solvatazione di cationi

La presenza contemporanea di gruppi acidi e basici in acqua e altri solventi capaci di dare ponti a idrogeno permette la solvatazione di cationi e anioni.

Questi solventi protici sono stati a lungo considerati come una classe distinta dai solventi polari aprotici, che interagiscono con i cationi attraverso la loro coppia ionica ma non hanno netti e definiti siti positivi per interagire con gli anioni.

Dall'Eq. [5] (7) sono stati ricavati in uno studio (8) i coefficienti osmotici di ioduro di sodio, ioduro di potassio e ioduro di cesio ad alta concentrazione in etilene carbonato:

$$\varphi = 1.0 + 2.303/3 (0.44325) m^{1/2} \text{ kg}^{1/2} - \text{mole}^{-1/2} = E_1 m + E_2 m^{3/2} + E_3 m^2 + \dots$$

[5]

dove φ indica il volume molale apparente ricavato dalla densità attraverso l'Eq. [6], m la molalità, e il numero 0.44325 è la pendenza limite di Debye-Huckel per l'etilene carbonato a 36.34°C.

$$\varphi_v = \frac{1}{n_2} \left(\frac{n_1 MW_1}{d} + \frac{n_2 MW_2}{d} - \frac{n_1 MW_1}{d_0} \right) \quad [6]$$

dove 1 e 2 si riferiscono al solvente e al soluto rispettivamente, n è il numero di moli, MW la massa molare e d e d_0 la densità della soluzione e del solvente puro rispettivamente.

L'ordine riscontrato, $\text{Na} > \text{K} > \text{Cs}$ (9), è comune anche in altri solventi, ed è

spiegabile come il risultato di una maggiore solvatazione dei cationi più piccoli da parte dell'etilene carbonato, che ostacola l'avvicinamento da parte dello ione ioduro.

I valori della conducibilità confermano anche la grande solvatazione dei cationi dei metalli alcalini (10). I risultati indicano che gli ioduri di sodio, potassio e cesio sono forti elettroliti in etilene carbonato (11). E che per ioduro di potassio in etilene carbonato non c'è una significativa formazione di coppia ionica (12).

Il coefficiente osmotico dell'ammonio ioduro risulta essere più basso che negli altri ioduri dei metalli alcalini. Così, sulla base della dimensione cationica, l'ammonio ioduro ha un coefficiente osmotico più basso del previsto. La più semplice spiegazione di ciò risiede nel fatto che c'è una interazione a ponte a idrogeno tra lo ione ammonio e lo ioduro, che aumenta la stabilità della coppia ionica (13).

Per i bromuri di tetraetil, tetrapropil e tetrabuttilammonio l'ordine dei coefficienti osmotici in etilene carbonato è risultato essere: $\text{Et}_4\text{NBr} \approx \text{Pr}_4\text{NBr} > \text{Bu}_4\text{NBr}$ (14). La differenza fra i valori è minore rispetto a quella osservata fra gli ioduri dei metalli alcalini. L'ordine è lo stesso anche in acqua e N-metilacetammide.

Ci sono due possibili spiegazioni per questo fenomeno. Si può pensare che il tetraalchilammonio risulti maggiormente solvatato poichè più piccolo. In alternativa (15,16), a causa della flessibilità delle catene alchiliche, la distanza di massimo avvicinamento dello ione bromuro per questi tre ioni è la stessa e che, per lo ione tetrabuttilammonio, anche se vi è un certo sforzo

richiesto per spingere le catene alchiliche lontane, questi è più che compensato dalle forze di attrazione tra gli ioni in un ambiente con bassa costante dielettrica dovuto alla presenza delle catene alchiliche .

Solvatazione di anioni

L'ordine dei coefficienti osmotici per gli alogenuri del tetrabutylammonio in etilene carbonato è risultato da uno studio (17) come: $Cl^- > Br^- > I^-$. Ovvero lo stesso ordine trovato in acqua e in N-metilacetammide (18), e in altri solventi capaci di formare legami a ponte a idrogeno (19-21). In tali solventi ciò si può spiegare con una maggiore solvatazione dei più piccoli ioni alogenuri, che ostacola l'avvicinamento dello ione tetrabutylammonio.

Secondo Kay, Evans e Matesich (22), i solventi sono classificabili secondo quattro categorie: acidi, basici, capaci di formare legami a idrogeno e neutri, in base alla capacità di solubilizzare solo anioni, solo cationi, anioni e cationi, e né cationi né anioni, rispettivamente.

Vista la sua struttura, e l'incapacità di formare ponti a idrogeno, l'etilene carbonato dovrebbe essere classificato come solvente basico, in quanto capace di solvatare i cationi ma non gli anioni in modo apprezzabile. Invece, il coefficiente di attività mostra un valore simile a quello dei solventi capaci di formare ponti a idrogeno. Tuttavia, non ci sono evidenze di questa capacità per l'etilene carbonato (23). La presenza di una interazione a ponte di idrogeno tra lo ione ammonio e lo ione ioduro in etilene carbonato è una prova ulteriore per la mancanza di una apprezzabile interazione a ponte d'idrogeno tra etilene carbonato e ione ioduro.

Si può ipotizzare che sebbene gli ioni alogenuro siano meno solvatati in etilene carbonato che non nei solventi protici, essi vengano comunque solvatati e che l'ordine di solvatazione sia: $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Questo è previsto per la solvatazione attraverso un meccanismo puramente ione-dipolo, e infatti il momento dipolare dell'etilene carbonato è molto grande (4.9 Debye).

Parker (24) stabilì che la solvatazione degli anioni in un solvente dipolare aprotico seguisse invece l'ordine $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. Questa inversione dell'ordine nei solventi dipolari aprotici è dovuta alla contemporanea presenza di interazioni ione-dipolo e alla mutua polarizzabilità delle molecole dell'anione e del solvente, che è maggiore all'aumentare delle dimensioni dell'anione. In etilene carbonato è abbastanza probabile che questo effetto non sia così grande da far invertire l'ordine di solvatazione.

In base alle misure di conducibilità (25), lo ione bromuro risulta avere una leggermente minore conducibilità ionica rispetto allo ione ioduro. Una spiegazione per ciò è che il bromuro risulta essere più solubile dello ioduro in etilene carbonato. In modo analogo gli alogenuri risultano essere molto meno solvatati in etilene carbonato rispetto agli ioni dei metalli alcalini. Sulla base di questi risultati si può argomentare che per i solventi basici si possano distinguere due diverse classi: la più comune, in cui gli anioni di grosse dimensioni sono più solvatati rispetto a quelli piccoli; ed un'altra classe, di cui l'etilene carbonato sembra essere l'unico membro, in cui gli anioni piccoli sono più facilmente solvatati rispetto a quelli grandi, e ciò sarebbe dovuto ad una interazione di tipo ione-dipolo.

Confronto tra etilene carbonato e propilene carbonato

E' possibile prevedere simili proprietà di solvatazione per etilene carbonato e propilene carbonato (C₄H₆O₃).

È lecito pensare che i coefficienti osmotici degli alogenuri di litio in etilene carbonato seguano lo stesso ordine rilevato in propilene carbonato: LiCl < LiBr < LiI (26). Questo ordine non riflette una minore solvatazione di Cl⁻ rispetto ad I⁻, ma una competizione tra Li e il solvente per il piccolo ione cloruro. Per piccoli cationi il catione vince la competizione, ma per grossi cationi accade il contrario.

Similmente, possiamo predire l'ordine dei coefficienti osmotici per anioni di acidi deboli (HA) in etilene carbonato come: KA > NaA > LiA, che è l'ordine di associazione dei metalli alcalini trifluoroacetati in propilene carbonato (27). Yeager e Reid hanno mostrato che non c'è separazione della coppia da parte del solvente. Stesse considerazioni si possono fare anche sulla base di uno studio in N-metilacetammide (28).

Questi risultati indicano che questi fenomeni non sono dovuti alla presenza di ponti a idrogeno o ad una particolare proprietà strutturale, ma sono associabili all'alta costante dielettrica e/o all'alta polarità del solvente.

Interazioni soluto-solvente fra sali uni-univalenti e solventi organici

La solubilità ideale di un soluto cristallino in un solvente liquido può essere descritta dall'Eq. [7]:

$$\ln X_2^{id} = \frac{-\Delta H_{fus} \cdot (T_{fus} - T)}{RT_{fus}T} + \left(\frac{\Delta C_p}{R}\right) \cdot \left[\frac{(T_{fus} - T)}{T} + \ln\left(\frac{T}{T_{fus}}\right)\right] \quad [7]$$

dove X_2^{id} è l'ideale frazione molare di solubilità del soluto, ΔH_{fus} è l'entalpia molare di fusione del soluto puro al punto di fusione, T_{fus} è il punto di fusione espresso in gradi Kelvin, T è la temperatura assoluta della soluzione, R è la costante universale dei gas ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), ΔC_p è la differenza tra la capacità termica molare della forma cristallina e la capacità termica molare dell'ipotetica forma liquida sopraffusa, entrambi alla temperatura della soluzione (29).

Dai valori della solubilità di alcuni sali in diversi solventi, le energie libere di Gibbs di trasferimento (30) possono essere calcolate utilizzando l'Eq. [8] (con acqua come solvente di riferimento):

$$\Delta G_t (\text{sale}) = -2.303 RT \log [K_{sp} (\text{solvente organico}) / K_{sp} (\text{acqua})] \quad [8]$$

Dove K_{sp} rappresenta il prodotto di solubilità termodinamico del sale nel solvente desiderato. Il coefficiente di attività medio γ_{\pm} del sale in differenti solventi necessario per la valutazione di K_{sp} è stato calcolato dalla equazione di Debye-Huckel (31).

D'altra parte, l'energia libera standard di qualsiasi sale univalente-univalente può essere calcolata (32) mediante l'uso dell'Eq [9]:

$$\Delta G (\text{sale}) = -2.303 RT \log K_{sp(s)} \quad [9]$$

dove $K_{sp(s)}$ è il prodotto di solubilità del sale nel solvente in questione.

In uno studio (33) le solubilità di Ph_4AsCl , Ph_4AsBr , Ph_4AsI , KBPh_4 , RbBPh_4 e CsBPh_4 sono state misurate in diversi solventi organici; le energie libere e le energie libere di trasferimento sono state ricavate da questi dati. La solubilità degli elettroliti in questione diminuisce nei solventi secondo l'ordine: acqua > metanolo > dimetilsolfossido > dimetilformammide > acetonitrile > dimetilacetammide > propilene carbonato > N-metilpirrolidone > formammide.

L'esotermicità o l'endotermicità dell'energia libera di trasferimento rilevata dipende dalla natura dell'anione. Il trasferimento endotermico in acqua avviene per anioni che sono forti accettori di ponti a idrogeno (ad es. Cl^-), e quindi interagiscono fortemente con l'acqua, che è un forte donatore di legami idrogeno (34).

L'endotermicità è maggiore per il trasferimento dall'acqua ai solventi dipolari aprotici, che non sono donatori di legami a idrogeno come n-metilpirrolidone, dimetilacetammide e dimetilformammide. L'energia libera di trasferimento di Ph_4AsBr e Ph_4AsI è esotermica, perchè Br^- e I^- sono deboli accettori di ponti a idrogeno e anche altamente polarizzabili (35).

I processi di trasferimento di KBPh_4 , RbBPh_4 e CsBPh_4 sono esotermici.

L'aumento della esotermicità di questi sali sul trasferimento dall'acqua ai solventi dipolari aprotici è il risultato di una perdita sostanziale di entropia.

Le energie libere di trasferimento del sale di Cs^+ sono esotermiche più di quelle di entrambi i sali di Rb^+ e K^+ , come conseguenza degli effetti combinati di dispersione e di interazioni di formazione di cavità (36).

Le energie libere di trasferimento di KCl , KBr , KI , RbCl , RbBr , RbI , CsCl

CsBr e CsI sono state valutate indirettamente (37). L'ordine di ΔG_t per i sali MX è risultato essere: $KCl > KBr > KI - RbCl > RbBr > RbI - CsCl > CsBr > CsI$, come frutto di effetti competitivi (38).

Il relativo ordine, $\Delta G_t(KCl) > \Delta G_t(KBr) > \Delta G_t(KI)$, è probabilmente dovuto ad un incremento della destabilizzazione dei semplici anioni.

Sono state valutate indirettamente (39) anche le energie libere di trasferimento per i singoli ioni Cl^- , Br^- , I^- , K^+ , Rb^+ e Cs^+ . L'esotermicità o l'endotermicità delle energie libere di trasferimento rilevate dipendono dalla natura di catione, anione e solvente. Diversi fattori influenzano i singoli ioni ed è difficile isolare un meccanismo di interazione come responsabile di un particolare valore; fra questi possiamo considerare (40):

(I) Interazioni coulombiane ione-dipolo.

(II) Interazioni speciali tra ione e solvente, come legami a idrogeno, complessi- π e interazioni acido-base secondo lewis.

(III) La rottura di ponti a idrogeno intermolecolari solvente-solvente specialmente in solventi altamente strutturati come acqua e formammide.

(IV) Forze di dispersione o mutua polarizzabilità tra soluto e solvente.

Coppie ioniche e superiori aggregati ionici

Nella tecnologia delle batterie a Li l'elettrolita è di solito ottenuto dalla dissoluzione di un sale di litio in una miscela binaria o ternaria di solventi come etilene carbonato o propilene carbonato, associati a eteri o carbonati basso bollenti (41-43). Le proprietà della soluzione dipendono non solo dalla capacità di dissolvere gli ioni litio, ma anche da un aumento di conducibilità

delle miscele.

La solubilità del fluoruro di litio in etilene carbonato, in propilene carbonato e in acqua è stata comparata in uno studio (44) mediante misure di conduttimetria e di spettroscopia di impedenza elettrochimica, per spiegare la natura della specie in soluzione in questi solventi.

Etilene carbonato e propilene carbonato, caratterizzati da alta costante dielettrica ($\epsilon=90,5$ a 40°C per EC; $\epsilon=66,6$ a 25°C per PC) ed elevato momento dipolare ($\mu=4.61$ D per EC; $\mu= 4.81$ D per PC) vengono considerati come solventi con "struttura dielettrica ideale" per lo studio degli elettroliti (45). La loro elevata costante dielettrica permette infatti di sciogliere i sali ionici a concentrazioni di diverse moli per litro (46).

In solventi con permittività relativamente alta ($20 < \epsilon > 65$), la conduttività di molti sali monovalenti può essere espressa in termini di rapporto tra coppie di ioni (MX), ioni tripli (M_2X^+ e MX_2^-) e quadrupoli (M_2X_2) (47).

I valori della conducibilità molare (Λ) di LiF negli alchilcarbonati sono spiegabili come frutto della presenza di ioni liberi Li^+ e F^- , coppie ioniche LiF, e superiori aggregati ionici, come tripli ioni "simmetrici" (Li_2F^+ e LiF_2^-), e quadrupoli (Li_2F_2) (48).

I valori sperimentali di conducibilità molare, ricavati a 20°C per acqua e propilene carbonato, e a 40°C per etilene carbonato ($T_{\text{fusEC}}=36^\circ\text{C}$), indicano che il sale non è dissociato negli alchilcarbonati, e ciò dimostra l'assenza di ioni in soluzione, che sono abitualmente le specie che conducono (49).

I risultati sperimentali indicano che in etilene carbonato e propilene

carbonato la formazione della coppia quadrupolare predomina all'aumentare della concentrazione di sale (fino ad un 98% di quadrupoli in soluzione), mentre per le soluzioni acquose la formazione di ioni liberi predomina a bassa concentrazione, poi la formazione del dipolo diventa favorevole. In tutti i solventi studiati la formazione di ioni triplici è trascurabile.

La tendenza di LiF a formare quadrupoli è dovuta essenzialmente alle proprietà particolari dello ione F^- . Lo ione F^- è responsabile della scarsa solubilità di LiF nei carbonati alchilici, al contrario di altri sali di litio solubili come LiCl, LiBr o $LiBF_4$. Questo dato è supportato dal fatto che F^- è un membro fondamentale degli ioni alogenuro e l'unico che non mostra un coinvolgimento dell'orbitale d nelle sue interazioni di legame. La grande associazione tra gli ioni Li^+ e F^- può essere spiegata con l'interazione coulombiana e interazioni aggiuntive, come le forze di legame di coordinamento (o covalente), considerando le dimensioni della specie ionica nella soluzione. La struttura ipotizzata per Li_nF_n è ad anello o a cubo (50). La solubilità del fluoruro di litio è stata inoltre misurata (51) a varie temperature in propilene carbonato, etilene carbonato e dimetilcarbonato mediante spettroscopia ad assorbimento atomico. La solubilità di LiF differisce in maniera significativa con la natura del solvente, ed etilene carbonato risulta essere il più solubilizzante. L'elevato potere solubilizzante verso LiF non può essere spiegato da una delle proprietà chimico-fisiche del solvente, ma da un fenomeno entropico.

Gli autori ipotizzano il seguente meccanismo di dissoluzione per LiF in acqua e alchilcarbonati:

- (I) Rottura del cristallo di LiF in ioni gassosi. Questo è quantificato dall'energia reticolare, che dipende solo dalla natura del sale.
- (II) Rottura delle interazioni solvente-solvente, per esempio legami idrogeno in acqua e associazioni dipolo-dipolo in solventi dipolari aprotici come gli alchilcarbonati.
- (III) Formazione di nuovi legami tra soluto (ioni) e solvente in solvatazione. Questo processo è favorito in acqua, la cui dissociazione consente la formazione di ioni liberi solvatati che sono in grado di contribuire alla conducibilità di LiF.
- (IV) In alternativa, in solventi dipolari aprotici, le interazioni soluto-soluto sono favorite rispetto a quelle solvente-soluto. Ciò significa che gli ioni di carica opposta possono associarsi in coppie (LiF), e in quadrupoli (Li_2F_2) e superiori aggregati come osservato in fase vapore (52).

Table 4. Results of Vapor-Liquid Equilibrium (P,T,x) Measurements for the Water (1)/Ethylene Carbonate (2) System

x_1	$y_{1,calcd}$	T	P_{exptl}	P_{calcd}	$(P_{exptl} - P_{calcd})$
		K	kPa	kPa	kPa
0.400	0.9989	314.23	6.58	6.57	0.01
0.400	0.9986	319.95	8.73	8.74	-0.01
0.400	0.9984	325.63	11.43	11.45	-0.02
0.400	0.9979	333.13	16.16	16.05	0.11
0.400	0.9975	340.17	21.60	21.65	-0.05
0.400	0.9969	347.39	28.82	28.95	-0.13
0.400	0.9964	353.95	37.42	37.18	0.24
0.400	0.9959	360.15	46.75	46.58	0.17
0.400	0.9953	365.87	57.24	56.83	0.41
0.400	0.9947	372.15	70.03	70.03	0.00
0.400	0.9941	378.02	84.38	84.42	-0.04
0.400	0.9935	383.13	98.73	98.72	0.01
0.600	0.9991	312.99	6.61	6.63	-0.02
0.600	0.9989	318.53	8.85	8.83	0.02
0.600	0.9987	323.90	11.50	11.52	-0.02
0.600	0.9984	331.35	16.36	16.39	-0.04
0.600	0.9981	337.81	21.89	21.91	-0.02
0.600	0.9978	344.39	29.05	29.05	0.00
0.600	0.9975	350.47	37.28	37.26	0.02
0.600	0.9972	356.26	46.74	46.77	-0.03
0.600	0.9969	361.65	57.44	57.33	0.12
0.600	0.9965	367.27	70.14	70.32	-0.18
0.600	0.9962	372.69	85.13	85.01	0.12
0.600	0.9959	377.48	99.97	99.95	0.01
0.800	0.9992	312.91	6.74	6.74	0.00
0.800	0.9990	319.29	9.41	9.40	0.01
0.800	0.9988	324.66	12.30	12.29	0.02
0.800	0.9985	332.14	17.63	17.55	0.08
0.800	0.9983	338.09	23.11	23.00	0.11
0.800	0.9981	344.45	30.43	30.34	0.09
0.800	0.9978	351.27	40.39	40.31	0.08
0.800	0.9976	356.72	50.23	50.13	0.09
0.800	0.9974	361.61	60.72	60.56	0.15
0.800	0.9972	366.88	73.88	73.76	0.12
0.800	0.9970	372.12	89.27	89.16	0.11
0.800	0.9969	375.15	99.37	99.20	0.17

Tab.1 Valori di pressione e temperatura per la miscela binaria di acqua ed etilene carbonato.

Fenomeni di Hofmeister

Nel suo lavoro pionieristico del 1888 Hofmeister studiò gli effetti di ioni specifici di vari sali, ad una forza ionica fissa, per la precipitazione (salting-out) di ovoalbumina (53,54).

L'efficienza nella precipitazione degli anioni dei sali di sodio riscontrata segue il seguente ordine: $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{ClO}_4^- > \text{SCN}^-$.

Questo consueto ordine della serie Hofmeister è qualitativo. A volte, a seconda del tipo di proteine o di altre sospensioni colloidali, si verifica in ordine inverso (55,57). Inoltre, mentre l'efficienza del salting-out (ovvero una procedura che consente di separare le proteine dal loro solvente mediante precipitazione, indotta da un'elevata concentrazione salina) segue la sequenza quando il pH è superiore al punto isoelettrico (pI), avviene nell'ordine opposto quando $\text{pH} < \text{pI}$ (55,58).

Il fenomeno di inversione della serie di Hofmeister, studiato fin dagli anni '20 (56,57), fornisce una prova di riferimento per alcune teorie. Anioni come co-ioni o come contro-ioni che portano a questa inversione della serie di Hofmeister implicano l'esistenza di interazioni anioni-substrato.

Occasionalmente alcuni anioni mostrano un comportamento anomalo (59).

Il numero di dati sperimentali in cui si riscontrano sequenze di questo tipo, con una significativa specificità dello ione, è molto cospicua.

Fin dalle prime osservazioni riportate da Hofmeister, gli esempi più familiari sono la solubilizzazione delle proteine (60-62), la cromatografia di scambio ionico (63,64), la flocculazione di particelle colloidali (65), l'associazione di

ioni (66), il cloud-point di dispersioni acquose di tensioattivi non ionici (67), le inversioni di fase nelle microemulsioni (68) con formazione di proteine e siti recettoriali (69), le proprietà di trasporto delle proteine (70), il comportamento di fase di fosfo- e glico-lipidi (71), il rilascio controllato di farmaci in siti (72), e le attività di enzimi di restrizione (73).

A parte l'effetto di parecchi composti inorganici, anche alcuni materiali di tipo organico mostrano simili attività, accompagnate da modifiche della struttura dell'acqua, e delle interazioni di tipo ione-dipolo. Tramite l'impiego di composti inorganici o di soluti di tipo organico sarebbe così possibile elaborare microambienti per l'ottimizzazione di funzioni biologiche come la catalisi enzimatica, il riconoscimento molecolare e biomolecolare, e la stabilità conformazionale (74).

Nel quadro del linguaggio convenzionale per la descrizione della struttura di acqua ed elettroliti, gli ioni sono designati come cosmotropici o caotropici (si vedano le fig. 1,2).

Ioni di piccole dimensioni e ad alta carica (come fluoruro, solfato, calcio, alluminio) appartengono alla classe cosmotropica, mentre i grandi ioni monovalenti (come tiocianato, ioduro, cesio) sono considerati caotropici.

Questa classificazione si riferisce alla capacità degli ioni di rafforzare o di rompere il network di legami a idrogeno in soluzioni acquose.

La specificità ionica è attribuita ad un effetto non locale di bulk che è determinato da processi di solvatazione. Tuttavia, è stato recentemente dimostrato che gli ioni influenzano solo lievemente la prima sfera di idratazione. Gli ioni né migliorano né indeboliscono la rete di legami

idrogeno, almeno per la scala del tempo della spettroscopia a femtosecondi (75,76).

L'assegnazione di un maggior ruolo nei fenomeni di Hofmeister agli effetti superficiali o di bulk indotti da ioni è una questione di vecchia data.

Secondo una delle ipotesi proposte per l'interpretazione di questi fenomeni di specificità ionica, gli ioni rispondono a un potenziale elettrostatico in prossimità dell'interfase, e ad un potenziale che è dovuto alle forze di dispersione. Quest'ultimo prende il sopravvento per concentrazioni saline superiori a 0.1 M (tipiche dei sistemi biologici).

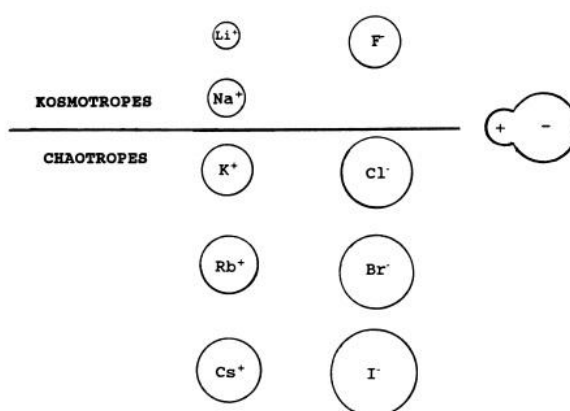


Figura 1. Divisione dei cationi del IA gruppo e degli anioni del VIIA gruppo in kosmotropici (fortemente idratati) e chaotropici (debolmente idratati). Una molecola di acqua virtuale è rappresentata da uno zwitterione di raggio di 1.78 Å per la parte anionica e di 1.06 Å per la parte cationica. In soluzione acquosa Li⁺ ha 0,6 molecole di acqua strettamente collegate, Na⁺ 0,25 molecole di acqua strettamente collegate, F⁻ ha 5,0 molecole di acqua strettamente collegate, e gli ioni restanti non hanno acqua strettamente collegata (77).

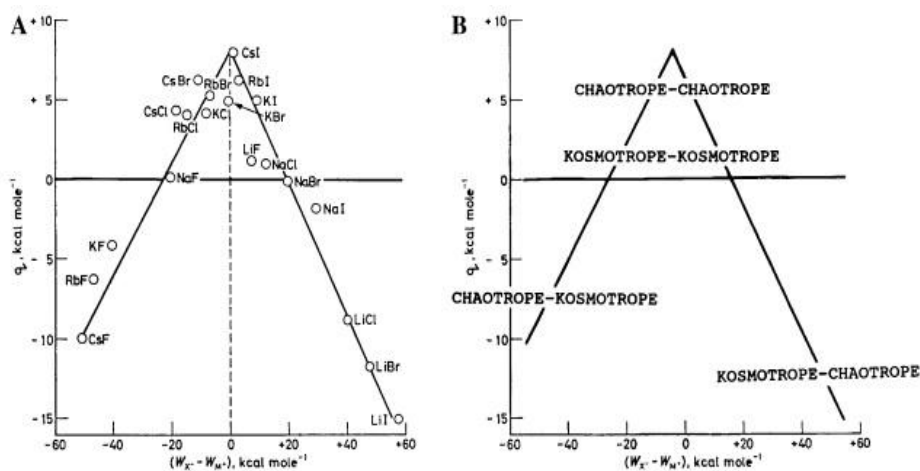


Figura 2. Relazione tra il calore standard della soluzione di alogenuri alcalini cristallini (a diluizione infinita) in kcal mol⁻¹ e la differenza tra il calore assoluto di idratazione dei corrispondenti anioni e cationi gassosi, ancora in kcal mol⁻¹. Identificazione degli ioni in caotropici (debolmente idratati) e kosmotropici (fortemente idratati). L'entalpia della soluzione di sali caotropico-caotropico e kosmotropico-kosmotropico è positiva (assorbe calore), mentre l'entalpia della soluzione di sali caotropico-kosmotropico e kosmotropico-caotropico è sia negativa (libera calore) o positiva (assorbe calore) (78).

Alcuni dei parametri chimico-fisici generalmente indice di un effetto di Hofmeister sono: polarizzabilità, volume parziale molare e incremento della tensione superficiale molare. Dal momento che dipendono dalla natura chimica, queste quantità forniscono un marker per ogni specie ionica o coppia di ioni (79).

• α (polarizzabilità) (A³)

Questo parametro chimico-fisico illustra come il momento dipolare di un materiale subisce l'effetto di un campo elettrico esterno ($\mu_{\text{ind}} = \alpha \epsilon_0 E$) ed è strettamente collegato all'indice di rifrazione. La polarizzabilità risulta essere

il parametro più interessante per evidenziare la specificità di uno ione, in quanto dipende direttamente dalla struttura elettronica. In effetti la serie di Hofmeister evidenzia in modo inequivocabile che non tutti gli ioni producono gli stessi effetti, e questo non può essere spiegato con l'ausilio delle sole forze elettrostatiche, in quanto la legge di Coulomb non comprende parametri che dipendano specificatamente dalla natura chimica delle specie interagenti. Al contrario, le forze di dispersione (London, Keesom, Debye, Van der Waals, interazioni idrofobiche) dipendono direttamente dalla polarizzabilità e dal potenziale di ionizzazione delle specie coinvolte, infatti il potenziale di interazione delle forze di dispersione è proporzionale a $\alpha_1\alpha_2I_1I_2/[r^6(I_1+I_2)]$ dove α indica la polarizzabilità, I l'energia di ionizzazione e r la distanza fra le particelle interagenti. Ciò dimostra come la natura specifica degli ioni sia illustrata esplicitamente dalla polarizzabilità. Gli anioni, più ricchi di elettroni dei cationi, hanno valori di α ben differenziati e più alti, particolarmente dipendenti dalla forma geometrica dello ione (sferica, cilindrica, planare...). I valori di α dipendono inoltre dalle condizioni di misura: in fase gassosa gli ioni hanno valori di polarizzabilità molto maggiori rispetto a quelli nel reticolo cristallino e in soluzione (80).

• v_s (volume parziale molare) (cm^3/mol)

Il Volume parziale molare di una sostanza j in una miscela, è la variazione di volume per mole di j aggiunta ad un volume della miscela, ed è definito come:

$$V_j = \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{p, T, n'}$$

dove δV indica la variazione di volume, δn_j la variazione del numero di moli del componente j , a temperatura, pressione e numero di moli di tutte le altre sostanze costanti.

Ioni cosmotropici hanno valori molto bassi, talora negativi (elettrostrizione) di questo parametro; ioni caotropici hanno invece valori molto alti (81).

• $\Delta\gamma_{\text{mol}}$ (incremento della tensione superficiale molare) (mN L/m mol)

$\gamma_{\text{mol}} = \gamma V^{2/3}$, dove γ indica la tensione superficiale di un liquido e V il volume molare.

$$\gamma V^{2/3} = k(T_c - T)$$

dove k indica la costante di Eötvös ($k = 2.1 \cdot 10^{-7} \text{ J}/(\text{K mol}^{-2/3})$), T la temperatura e T_c la temperatura critica.

Rappresenta l'incremento molare della tensione superficiale ed esprime quanto la tensione superficiale di una soluzione di elettrolita cambia rispetto a quella dell'acqua pura (circa 72mN/m a 20°C), con la concentrazione del sale. Ioni cosmotropici hanno valori molto alti, mentre ioni caotropici presentano valori più bassi di $\Delta\gamma_{\text{mol}}$ (82).

Effetti di bulk ed effetti superficiali

L'effetto di elettroliti nella misurazione del pH tramite elettrodi di vetro è stato indagato (83) con soluzioni tampone a pH 7 (fosfato e cacodilato di

sodio). Variando le concentrazioni dei sali e del tampone sono stati osservati effetti di Hofmeister diretti e inversi. I fenomeni sono risultati essere significativi per concentrazioni saline superiori a 0,1 M e per concentrazioni di tampone inferiori a 20 mM. Le variazioni di pH misurate sono apparse inoltre più marcate con gli anioni. Ciò può essere correlato ai parametri chimico-fisici usuali (volume molare anionico, rifrazione molare e tensione superficiale) che sono caratteristici della serie di Hofmeister; essi sono inoltre strettamente correlati a eccessi di polarizzabilità anionici; ciò suggerisce il coinvolgimento di forze non-elettrostatiche, o di dispersione, che agiscono sugli ioni. Queste forze contribuiscono all'adsorbimento ionico sulla superficie dell'elettrodo di vetro.

Proprietà chimico-fisiche dei carbonati ciclici

I carbonati ciclici presentano una insolitamente alta costante dielettrica, generalmente attribuita al grande momento dipolare permanente, piuttosto che alla specifica associazione intermolecolare responsabile dell'alta costante dielettrica in solventi come per esempio l'acqua (84). Tuttavia, l'evidenza non è del tutto priva di ambiguità. Per esempio, le costanti di Trouton per etilene carbonato e propilene carbonato sono significativamente alte rispetto al valore normale per i liquidi non-associati. Anche la presenza di doppietti nella banda di stretching dello spettro IR del carbonile è stata riportata nel caso del carbonato di etilene e di alcuni composti strettamente correlati, ma non in carbonato di propilene. Effetti simili nello spettro IR di esteri alogenati di acidi acetici sono stati attribuiti ad associazione molecolare (85)

o a isomerismo di rotazione (86).

Le proprietà dielettriche di carbonato di etilene e propilene carbonato sono state indagate in uno studio (87) con una tecnica di riflessione di impulsi a misura alternata nella gamma di frequenza 1-9000 MHz. Le costanti di equilibrio dielettrico per liquidi puri e miscele con altri liquidi dielettrici sono coerenti con l'assenza di forze intermolecolari specifiche.

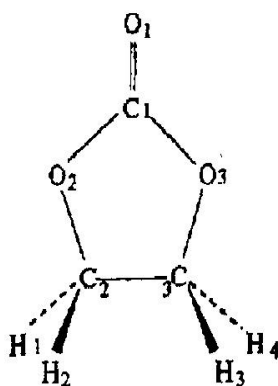


Figura 3. *Molecola di etilene carbonato*

La più importante caratteristica strutturale dell'etilene carbonato è la mancanza di planarità dell'anello. Matias et al. (88) e Brow (89) hanno determinato la struttura dell'etilene carbonato in fase cristallina, riportando una simmetria del C_2 dell'etilene carbonato con un angolo diedro $O_2 - C_2 - C_3 - O_3$ di 24.8° e 27.1° rispettivamente. Alonso et al. hanno riportato in uno studio (90) l'inversione dell'anello dell'etilene carbonato attraverso l'anello planare del C_{2v} simmetrico con una barriera di 0.67 Kcal/mol.

Da una simulazione al computer (91) è emerso che il C_2 conformero con angolo diedro di 29.5° è più stabile del C_{2v} di 1.18 Kcal/mol. AMBER force field prevede una molecola troppo contorta, con un angolo diedro $O_2 - C_2 - C_3 - O_3$ di 38.5° ed una importante differenza di energia con la struttura

planare, di 4.72 Kcal/mol che può essere comparata con il valore sperimentale di 0.67 Kcal/mol. Con CVFF lo stesso angolo diedro è di 21.0° e la barriera energetica di 0.27 Kcal/mol. CFF91 predice un angolo diedro O₂ - C₂ - C₃ - O₃ di 28.4° e una differenza di energia fra la struttura C₂ e la struttura planare di 0.57 Kcal/mol. Quest'ultima simulazione è stata scelta per descrivere le interazioni intramolecolari. La struttura simulata al calcolatore è stata comparata con i dati sperimentali determinati alla stessa temperatura della simulazione (323 K) attraverso un esperimento di diffrazione dei raggi-X (92), di cui si sono riportati i risultati in tab.2:

Distanza intramolecolare r_{ij} (Å) e fluttuazione termica l_{ij} (Å) in etilene carbonato:

	ab initio r _{ij}	X-ray r _{ij}	X-ray l _{ij}
C ₁ - O ₁	1.190	1.20	0.09
C ₁ - O ₂	1.362	1.34	0.12
O ₂ - C ₂	1.428	1.46	0.13
C ₂ - C ₂	1.520	1.52	0.11
O ₁ - O ₂	2.23	2.18	0.10
O ₁ - C ₂	3.28	3.42	0.20
C ₂ - O ₃	2.29	2.37	0.17
C ₁ - C ₂	2.25	2.28	0.16
O ₂ - O ₃	2.18	2.19	0.15

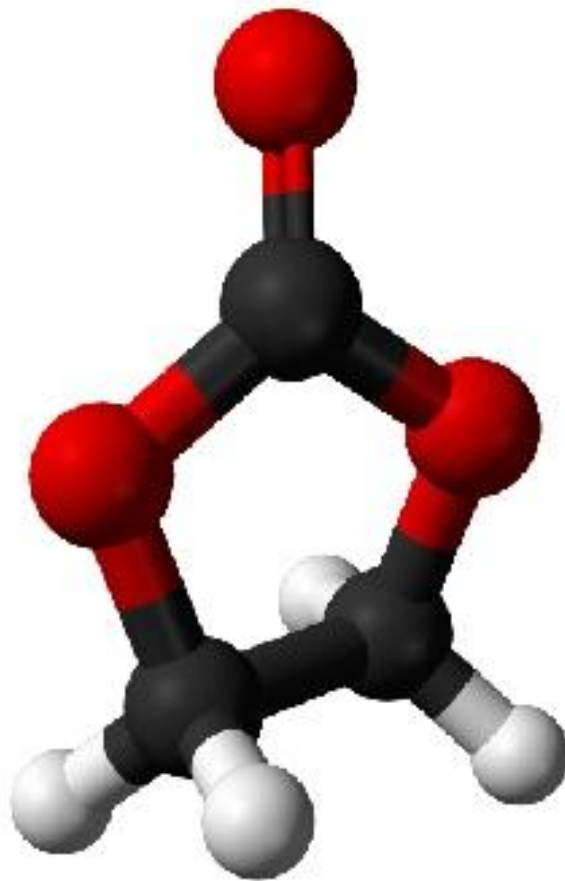
Tabella 2. *Comparazione fra valori strumentali e simulazione al calcolatore per le distanze intramolecolari nella molecola di etilene carbonato.*

In uno studio (93) con analisi IR dell'etilene carbonato allo stato solido, liquido e vapore a $3600-400\text{ cm}^{-1}$ è stato inoltre evidenziato che i cinque membri dell'anello della molecola non sono planari ed hanno simmetria C_2 nel cristallo. Tuttavia, la simmetria della molecola cambia dal C_2 dello stato solido al C_{2v} negli altri stati e i cinque membri dell'anello diventano planari.

MATERIALI E METODI

Etilene carbonato

Formula: $C_3H_4O_3$



Nome IUPAC: 1,3-diossolan-2-one

Proprietà chimico-fisiche (94)

Massa molare	88.0621 g/mol
Punto di fusione (p=1 atm)	36.4 °C
Punto di ebollizione normale	248 °C
Entalpia di fusione	13.3 kJ/mol
Variazione capacità termica liquido-solido	17 J/molK
Entalpia di evaporazione	51 KJ/mol
Densità	1.3214 g/ml
Tensione superficiale	37.3 mN/m
Costante dielettrica	89.78
Momento dipolare	4.81 D
Polarizzabilità	6.81 Å
Viscosità (T= 40°C)	1.90 cP
Volume molare (T= 40°C)	67.3 mL/mol
Indice rifrazione riga D del sodio (T= 40°C)	1.4255

Procedura operativa

Una porzione di carbonato etilene (*Sigma-Aldrich* anidro, 99%), tenuto in essiccatore su P₂O₅ per 24 ore, è stata distillata a pressione ridotta, con pompa criogenica ad azoto liquido, mediante l'utilizzo di un mantello di riscaldamento. La prima frazione della distillazione, costituita da prodotti basso-bollenti, è stata raccolta nel primo palloncino in un intervallo di

temperatura di 86-100°C. La frazione desiderata è stata distillata nell'intervallo di temperatura di 100-104°C, e messa in essiccatore su P₂O₅, previa lunga aspirazione di aria. Nel pallone di distillazione sono stati trattenuti i prodotti alto-bollenti.

I sali di potassio utilizzati sono stati purificati mediante riscaldamento in stufa a 130°C per 4 ore e posti in essiccatore (KNO₃, KBr, KCl, KI, KSCN su P₂O₅, e KF su CaCl₂ per impedire il possibile sviluppo di HF).

Sono state preparate sette provette con tappo a tenuta, in ciascuna delle quali è stato aggiunto etilene carbonato e uno dei sali fino a completa saturazione della soluzione (testimoniata dalla presenza di un vistoso corpo di fondo); in una provetta era contenuto solo etilene carbonato. I campioni sono stati posti, sotto agitazione magnetica tramite ancoretta, in un bagno d'acqua in cui la temperatura veniva tenuta sotto controllo mediante un termostato e registrata da una sonda. Ad ogni fase di agitazione magnetica, della durata di un'ora, seguiva un periodo di riposo della soluzione di mezz'ora. Dalla temperatura di 60°C e fino al raggiungimento del punto di congelamento della soluzione, ad intervalli di 5°C, si è prelevato con pipetta pasteur un determinato quantitativo di soluzione da ciascun campione, con pesata alla bilancia analitica, e portato a volume con acqua Milli-Q in un matraccio tarato. Il campione costituito da etilene carbonato + KSCN è stato prima di ogni prelievo sottoposto ad una preventiva centrifugazione a causa della torbidità della soluzione.

I campioni così ottenuti sono stati analizzati con la Spettroscopia di Assorbimento Atomico in emissione, a 766.5 nm, fenditura 0.7, in assenza di

corrente. Una serie di misure è stata realizzata anche a 769.9 nm, con fenditura 0.2, ma ottenendo risultati meno accurati.

Le soluzioni standard utilizzate per costruire la retta di taratura sono state preparate per accurata pesata di KCl portato a volume con acqua Milli-Q a cui è stato aggiunto un piccolo quantitativo di etilene carbonato, per ottenere una soluzione il più possibile simile alle soluzioni da analizzare.

I campioni per le misure calorimetriche sono stati preparati ponendo le sette provette a 40°C per qualche minuto sotto agitazione magnetica in bagno d'acqua (sufficienti a portare etilene carbonato allo stato liquido); determinati quantitativi di queste soluzioni sono stati prelevati con pipetta pasteur e posti in crogiuoli T ZERO (di cui sono stati determinati la tara e il peso totale) per la Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC). Lo strumento è stato predisposto mettendo sugli alloggiamenti due crogiuoli identici scelti in modo da resistere alle temperature di prova senza interagire con il campione in esame. Uno dei due crogiuoli era vuoto in quanto serviva come riferimento per la misura differenziale. In due cicli sono state registrate la temperatura di onset e quella di fusione e la variazione di entalpia di fusione per ciascun campione.

I sette campioni, riscaldati preventivamente alla temperatura di 65°C in bagno d'acqua per 90 minuti (condizione necessaria per far sì che l'etilene carbonato si mantenesse allo stato liquido per il tempo necessario ad effettuare la misura), sono stati sottoposti ad analisi con Spettroscopia Infrarossa, in Riflettanza Totale Attenuata, alla temperatura dell'azoto liquido. Sono state effettuate 64 scansioni a 4000-1100 cm^{-1} . Sono state

effettuate anche letture su campioni solidi.

I sette campioni sono stati analizzati successivamente alla Diffrazione dei raggi X (SAXS, WAXS), eseguita sia sulle soluzioni di etilene carbonato + sale, in capillare di quarzo (50kV, 10mA, 25°C), che sui soli sali solidi (macinati con un pestello) in cella (2000 W, 850mA, 25°C). La calibrazione è stata ricavata utilizzando lupulene.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Dai valori dell'assorbanza, rilevati alla spettroscopia di assorbimento atomico per ciascuna soluzione di sale in etilene carbonato alle diverse temperature, sono state ricavate, attraverso la formula di Lambert-Beer (Eq. [9]), le corrispondenti concentrazioni (esprese come frazione molare).

$$A = \varepsilon C l \quad [9]$$

dove A indica l'assorbanza, ε il coefficiente di assorbimento molare, C la concentrazione e l il cammino ottico.

Grafico 1. *Curva di calibrazione assorbimento vs concentrazione ottenuta da soluzioni 0, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 15, 20 ppm di KCl in acqua Milli-Q + 0.05 g di etilene carbonato*

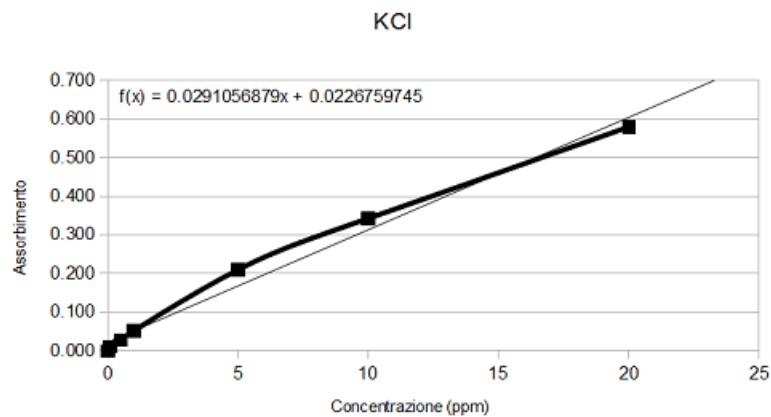


Tabella 3. Valori sperimentali di assorbanza (*Abs*) per le soluzioni dei sali a diverse temperature (°C) e alle corrispondenti concentrazioni (g/L)

<i>Abs</i>						
------------	--	--	--	--	--	--

	60°C	55°C	50°C	45°C	40°C	35°C
KBr	0,054 [0,030 g/L]	0,038 [0,034 g/L]	0,035 [0,037 g/L]	0,028 [0,032 g/L]	0,025 [0,034 g/L]	0,024 [0,032 g/L]
KF	0,166 [0,063 g/L]	0,141 [0,064 g/L]	0,108 [0,062 g/L]	0,071 [0,062 g/L]	0,041 [0,064 g/L]	0,022 [0,060 g/L]
KCl	0,079 [0,042 g/L]	0,051 [0,042 g/L]	0,040 [0,042 g/L]	0,033 [0,042 g/L]	0,027 [0,041 g/L]	0,028 [0,049 g/L]
KNO₃	0,079 [0,042 g/L]	0,067 [0,042 g/L]	0,062 [0,039 g/L]	0,059 [0,040 g/L]	0,054 [0,040 g/L]	0,049 [0,040 g/L]

<i>Abs</i>				
------------	--	--	--	--

	30°C	25°C	20°C	15°C
KSCN	0,340 [0,133 g/L]	0,400 [0,135 g/L]	0,516 [0,129 g/L]	0,570 [0,122 g/L]

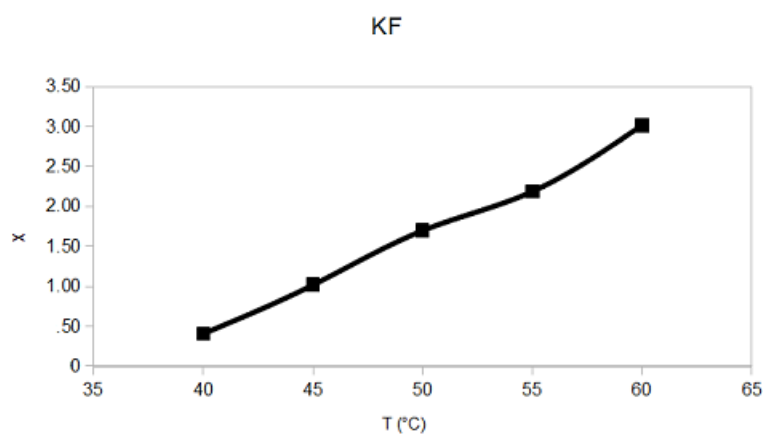
<i>Abs</i>								
------------	--	--	--	--	--	--	--	--

	60°C	55°C	50°C	45°C	40°C	35°C	30°C	25°C
KI	0,309 [0,127 g/L]	0,391 [0,127 g/L]	0,402 [0,127 g/L]	0,409 [0,127 g/L]	0,420 [0,127 g/L]	0,450 [0,126 g/L]	0,481 [0,123 g/L]	0,510 [0,123 g/L]

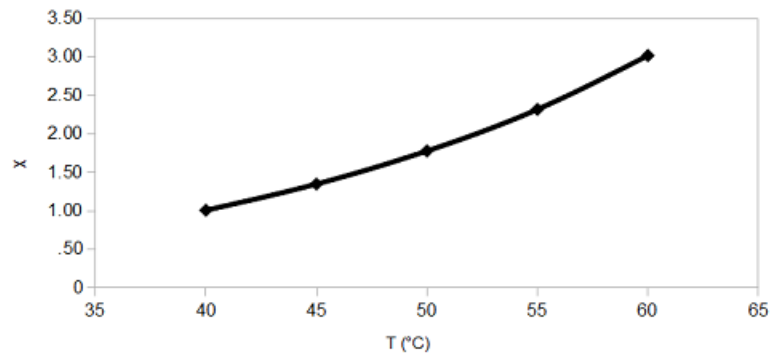
Tabella 4. Valori della frazione molare χ dei sali in etilene carbonato a diverse temperature ($^{\circ}\text{C}$). I valori sono espressi come $10^3 \chi$

$T(^{\circ}\text{C})$	<i>KF</i>	<i>KCl</i>	<i>KBr</i>	<i>KI</i>	<i>KNO₃</i>	<i>KClO₄</i>	<i>KSCN</i>
	$10^3 \chi$						
9°							0.26
15°							0.27
19°							0.29
25°				81.04			0.30
30°				75.26			0.32
35°				70.07			
40°	0.41	1.01	1.64	65.38	2.19	25.09	
45°	1.02	1.35	1.97	61.14	2.69	28.00	
50°	1.70	1.78	2.28	57.29	3.28	31.15	
55°	2.19	2.32	2.77	53.79	3.98	34.53	
60°	3.02	3.02	3.22	50.61	4.79	38.17	

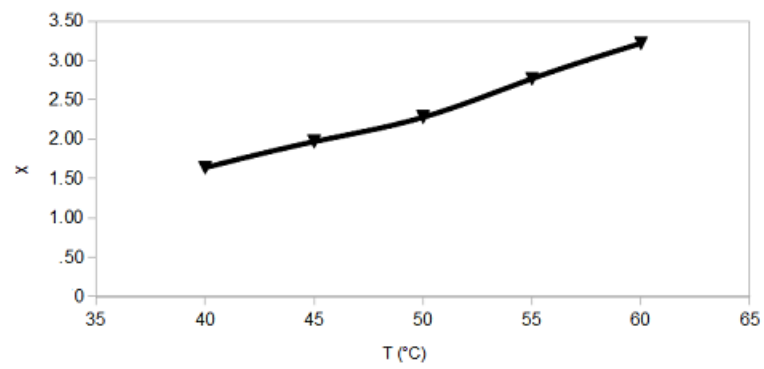
Grafico 2. Curve di solubilità dei sali in etilene carbonato ottenute riportando i valori di χ in funzione della temperatura ($^{\circ}\text{C}$)



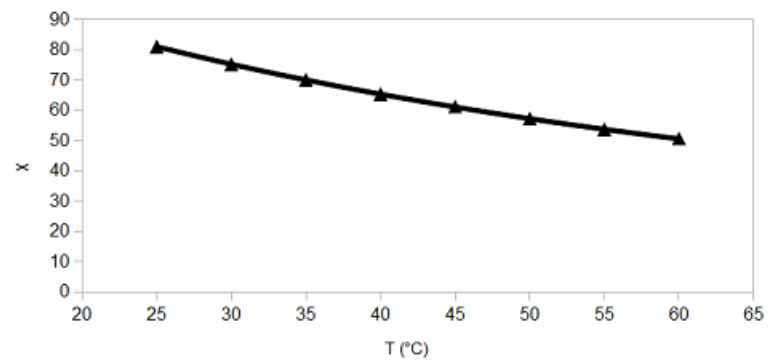
KCl



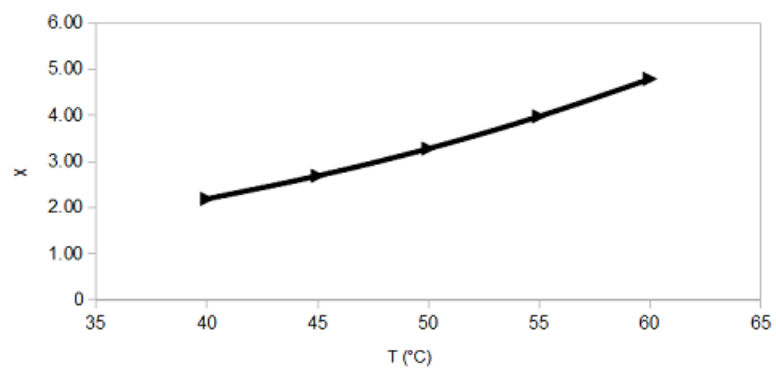
KBr



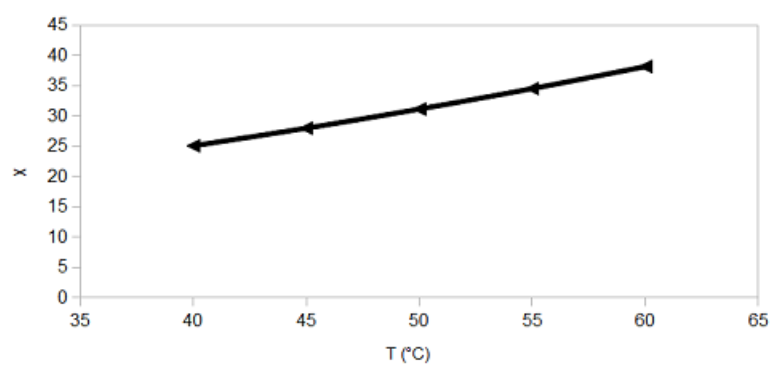
KI



KNO3



KClO4



KSCN

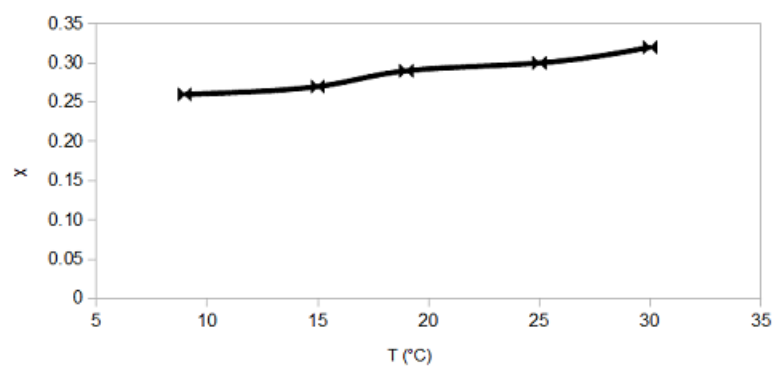
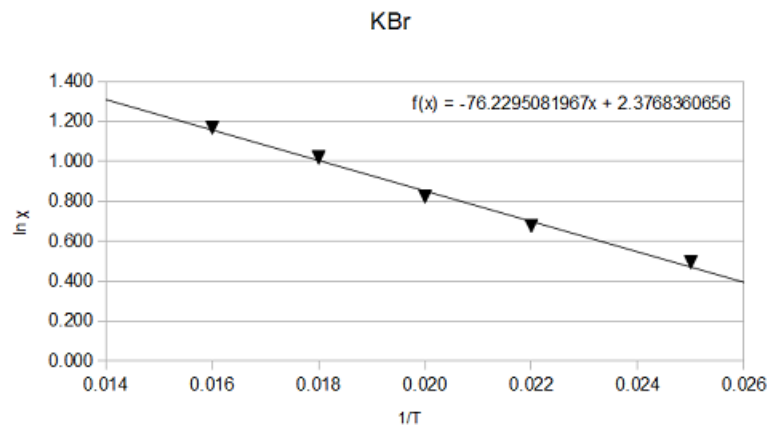
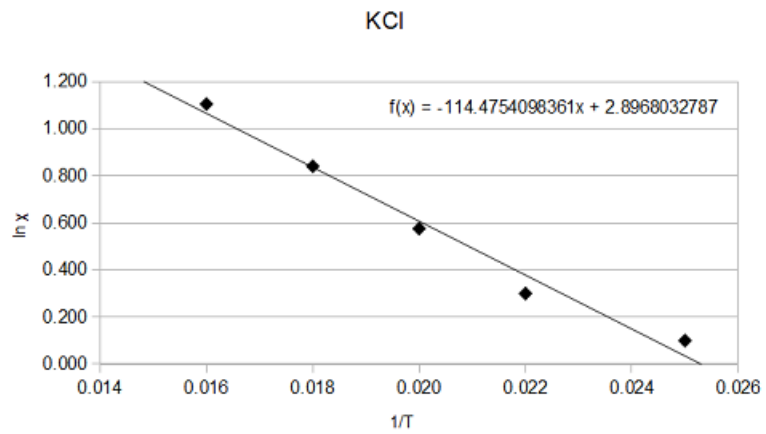
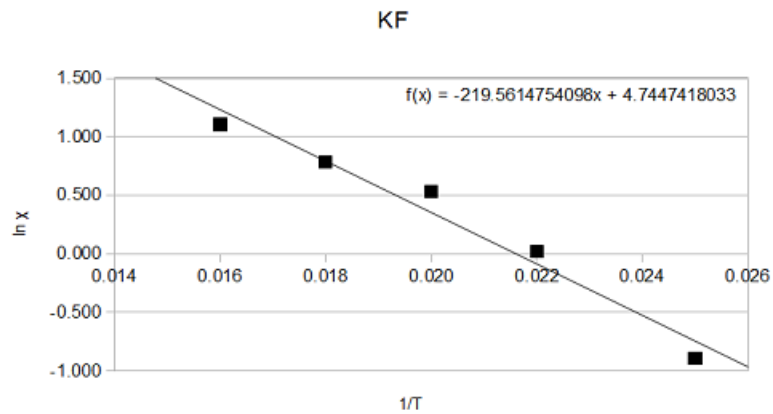
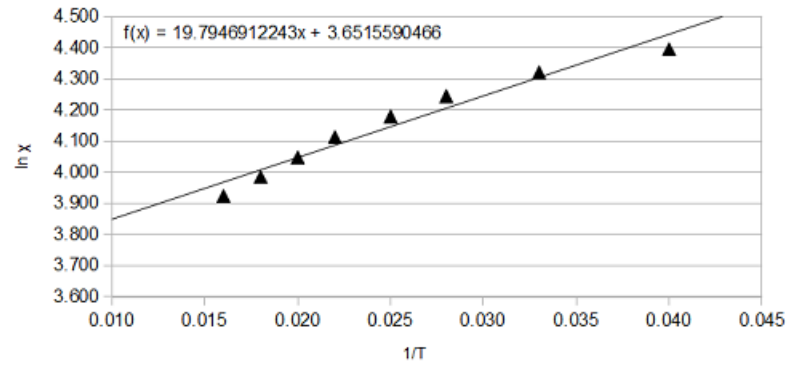


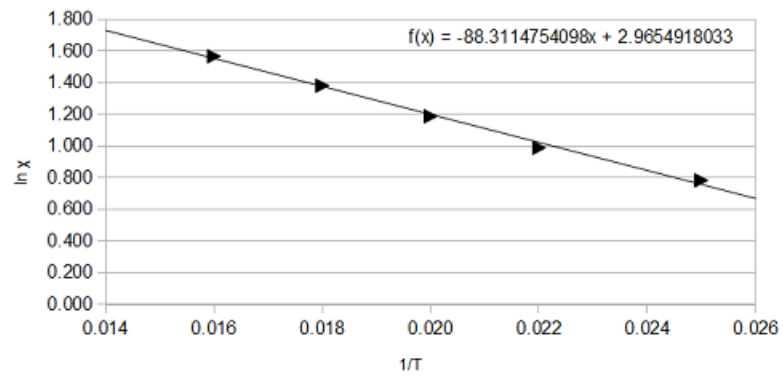
Grafico 4. Curve di fitting ottenute riportando il reciproco della temperatura ($1/T$) in funzione di $\ln \chi$, e approssimate ad una retta, di cui si riporta la corrispondente equazione



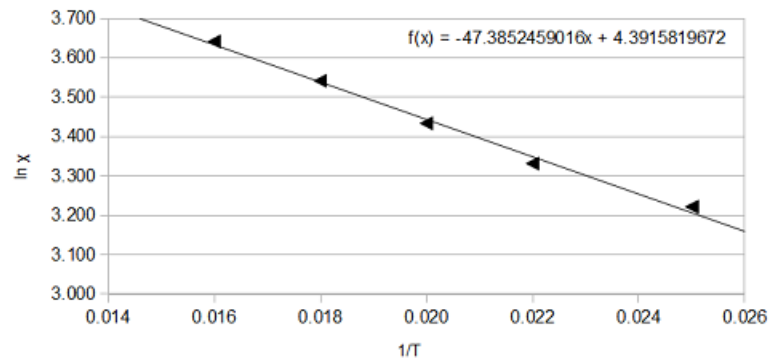
KI

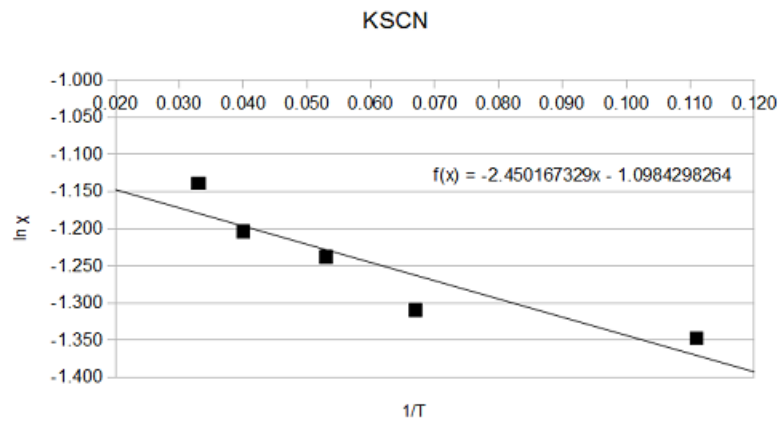


KNO3



KClO4





Dai coefficienti angolari (m) delle rette sopra riportate, è possibile ricavare i valori dell'entalpia di soluzione secondo la formula: $\Delta H_{\text{solv}} = m \cdot 8,31 / 1000$, dove ΔH_{solv} indica l'entalpia di soluzione, e 8,31 è la costante universale dei gas espressa in J/molK.

Per il processo di soluzione di un solido in un liquido è possibile definire un calore o entalpia di soluzione, ΔH_{solv} , che è sostanzialmente uguale all'energia di solvatazione (negativa) più l'energia reticolare (positiva):

$$\Delta H_{\text{solv}} = \text{energia di solvatazione} + U$$

dove U indica l'energia reticolare.

Se prevale l'energia di solvatazione il processo di soluzione è esotermico ($\Delta H_{\text{solv}} < 0$), mentre se prevale l'energia reticolare il processo è endotermico ($\Delta H_{\text{solv}} > 0$).

Tabella 6. Valori di energia reticolare (U) per i diversi sali espressi in KJ/mol

Sale	U (KJ/mol)
KF	821
KBr	682
KCl	715
KI	649
KNO ₃	-164
KClO ₄	-599
KSCN	----

Tabella 5. Valori di ΔH_{solv} ricavati per ciascuna soluzione salina dai coefficienti angolari delle curve di fitting

Soluzione etilene carbonato+sale	ΔH_{solv} (KJ/mol)
KF	-1,824
KBr	-0,633
KCl	-0,951
KI	+0,164
KNO ₃	-0,734
KClO ₄	-0,394
KSCN	-0,023

Tabella 7. Valori sperimentali di temperatura onset ($^{\circ}\text{C}$), temperatura di fusione ($^{\circ}\text{C}$) e variazione di entalpia di fusione (J/g) per ciascuna soluzione di sale in etilene carbonato, su due cicli di lettura. Per ciascuna soluzione se ne riporta il quantitativo in mg

	T° onset ($^{\circ}\text{C}$)	T° fusione $^{\circ}\text{C}$	ΔH (J/g)
Etilene carbonato (28,54 mg)	-4,88	+37,27	150,9
	-5,18	+37,26	150,9
KNO_3 (21,79 mg)	+29,42	+34,92	144,9
	+31,51	+35,10	144,9
KCl (24,64 mg)	+16,38	+35,20	147,5
	+18,36	+35,17	147,4
KF (25,79 mg)	+0,25	+35,60	147,4
	+3,94	+35,64	147,5
KBr (29,46 mg)	+10,00	+35,14	146,9
	-5,58	+35,41	147,0
KI (21,59 mg)	-1,15	+28,60	122,4
	-3,03	+28,58	122,3

Sottoponendo il campione ad una prova di riscaldamento programmato, la prima informazione che si ottiene da un'analisi DSC è la temperatura di onset, cioè quella temperatura alla quale lo strumento riesce a percepire l'inizio di un fenomeno esotermico.

Il tracciato ottenuto nel corso della prova registra l'andamento della produzione di calore in funzione della temperatura e la stima dell'area di un eventuale picco dà un'indicazione quantitativa del calore coinvolto nella

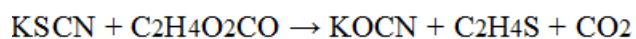
trasformazione.

La temperatura di fusione di una sostanza è definita invece come il valore di temperatura ad una data pressione a cui coesistono le fasi solida e liquida in equilibrio termodinamico.

Per la soluzione di etilene carbonato + KSCN non è stato possibile rilevare la T° di onset.

Da ricerche bibliografiche (95-97) è emerso che KSCN converte etilene carbonato in solfuro di etilene. Se utilizzato per questo scopo, KSCN deve essere ben secco; l'acqua è rimossa fondendo KSCN sotto vuoto e successiva solidificazione.

La reazione complessiva è la seguente:



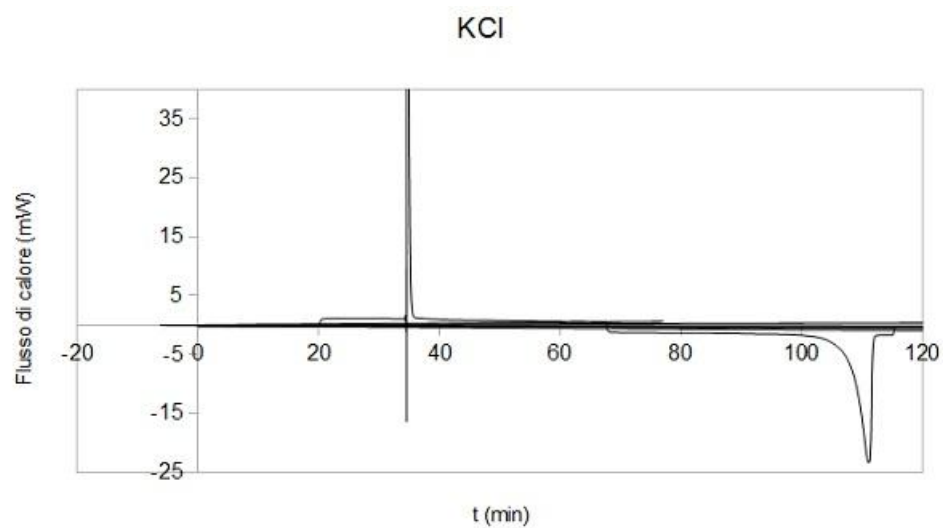
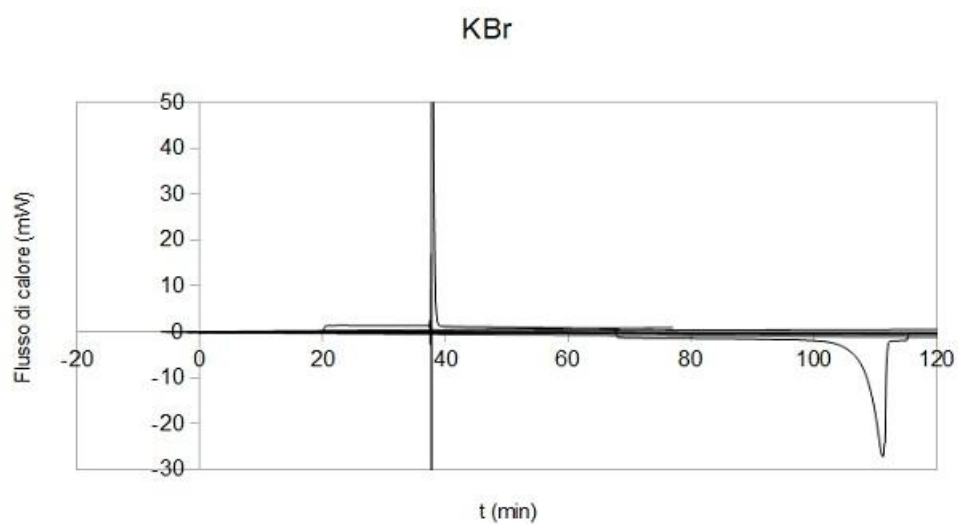
Un riscaldamento di 95°C permette di ottenere un prodotto con un grado di purezza dell'81-87%. E il prodotto ottenuto può essere conservato a temperatura ambiente per circa tre settimane senza che subisca polimerizzazione.

Il gruppo tiocianato è termicamente instabile e un prolungato riscaldamento oltre i 50°C può causare un riarrangiamento intramolecolare termodinamicamente favorito degli isomeri isotiocianato.

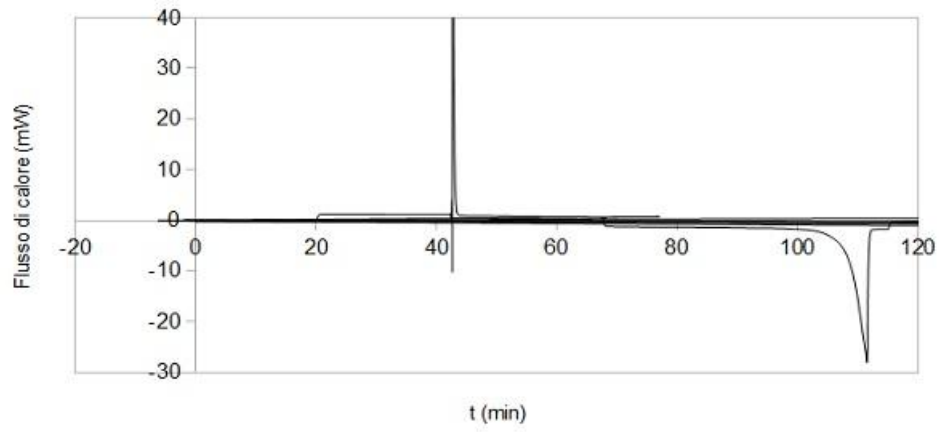
Ad esempio la reazione di CH₃OC(O)Cl con KSCN permette di ottenere come prodotto principale CH₃OC(O)NCS e in misura minore

$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SCN}$.

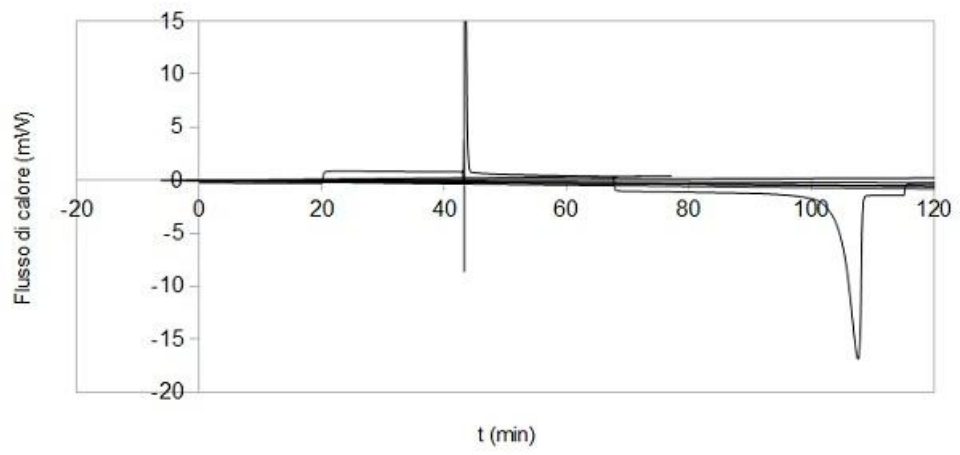
Grafico 5. Curve ottenute riportando per ciascuna soluzione di sale in etilene carbonato il tempo (min) in funzione del flusso di calore (mW)



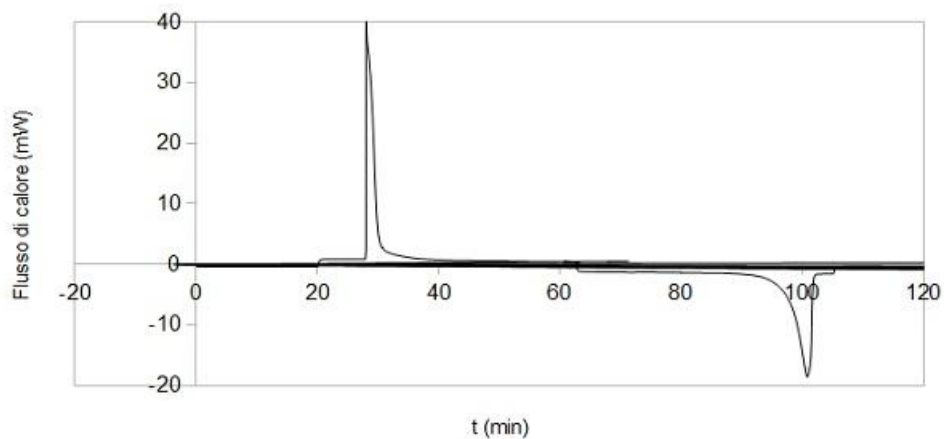
KF



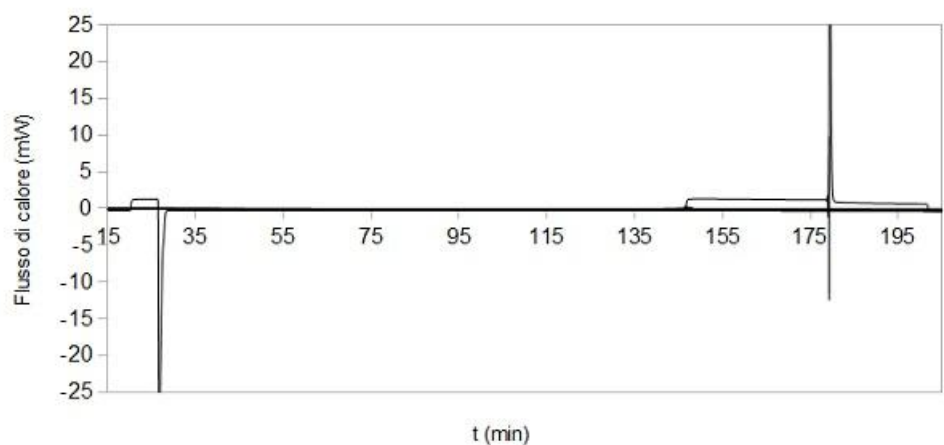
KI



KNO₃



Etilene carbonato

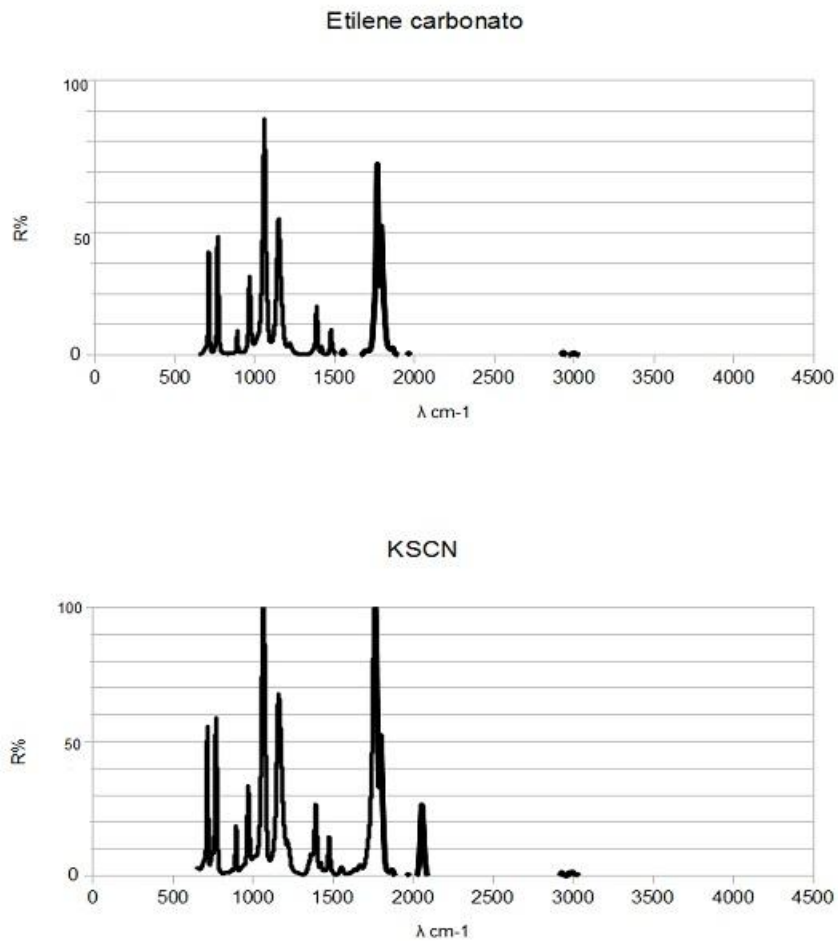


I campioni di etilene carbonato puro e dei sali in soluzione sono stati sottoposti ad analisi spettrofotometrica ATR IR.

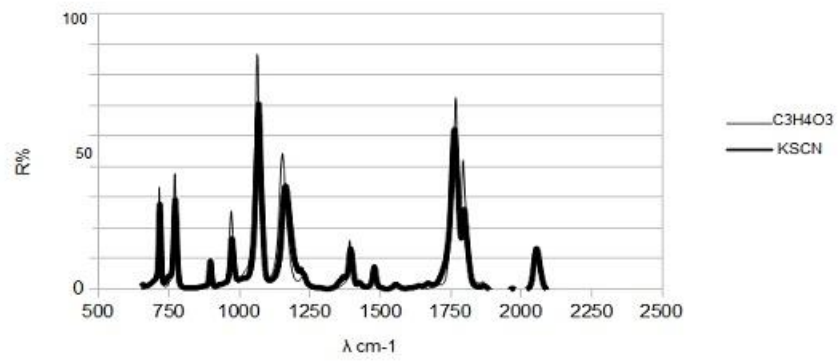
In questa tecnica il campione è posto in stretto contatto con un elemento ottico definito elemento di riflessione interna (o cristallo ATR) costituito da un cristallo ad elevato indice di rifrazione. Il raggio IR emesso dalla fonte, prima di giungere al campione, passa dapprima attraverso questo elemento: quando l'angolo di incidenza è maggiore dell'angolo critico avviene il

fenomeno noto come riflessione totale. Questo raggio riflesso, arrivando sulla superficie del campione che costituisce l'interfaccia, può penetrare fino a uno spessore di $2 \mu\text{m}$ del materiale meno rifrangente. In tal modo forma una onda evanescente, che a seguito dell'assorbimento di radiazione da parte del campione risulterà in un raggio attenuato; in questo modo è possibile registrare lo spettro ATR. (98)

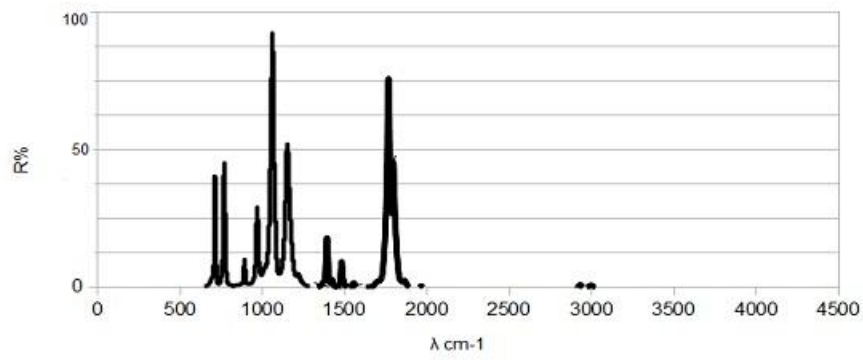
Grafico 6. Spettri ATR IR su campioni liquidi di etilene carbonato puro e dei sali in soluzione. Si riporta la percentuale di riflettanza ($R\%$) in funzione della lunghezza d'onda (λ) in cm^{-1} . Si confrontino in particolare gli spettri dei campioni di etilene carbonato puro e KSCN in soluzione



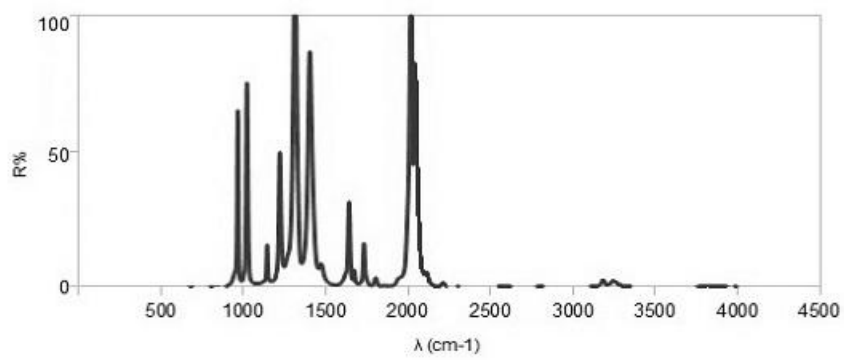
Etilene carbonato - KSCN

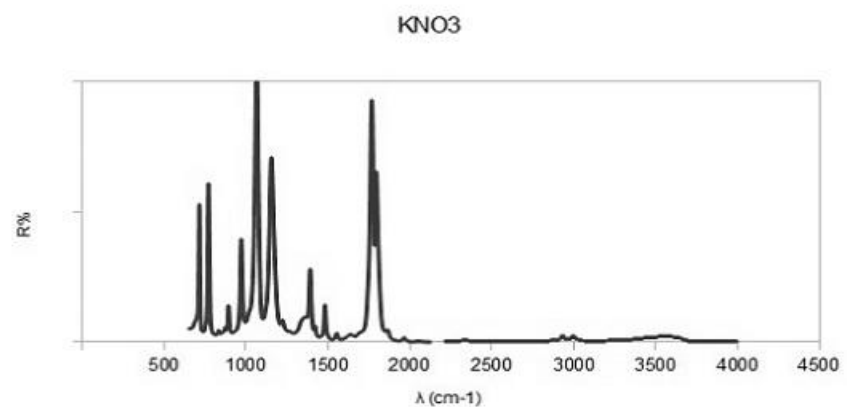
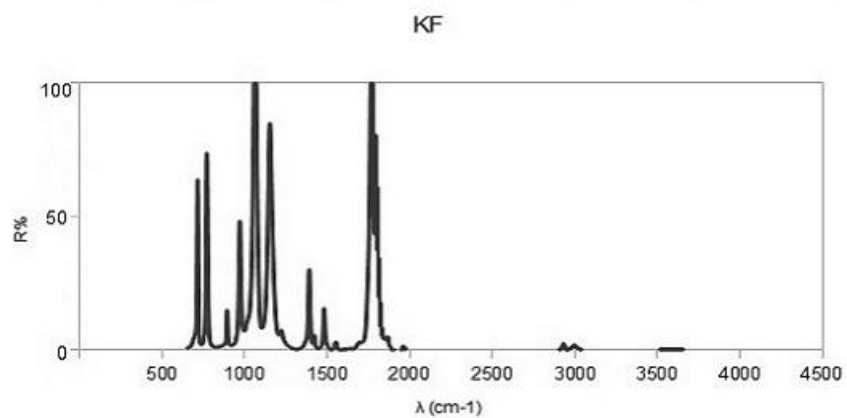
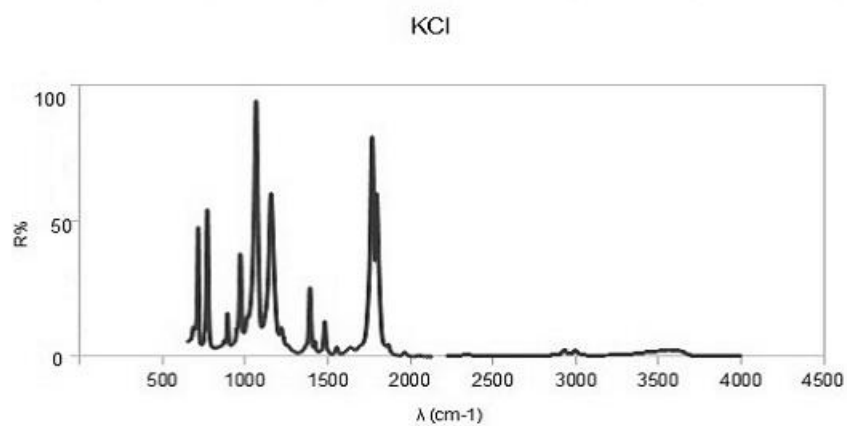


KI



KBr





Da questi risultati possiamo riscontrare come la variazione dei parametri fenomenologici - nello specifico l'entità della solubilità degli elettroliti di

potassio in etilene carbonato - sia altamente dipendente dal tipo di anione presente in soluzione, e abbiamo conferma inequivocabile della presenza di un fenomeno del tipo "serie di Hofmeister".

Il meccanismo della serie Hofmeister non è del tutto chiaro, ma non sembra risultare da cambiamenti nella struttura generale del solvente, quanto piuttosto da più specifiche interazioni tra gli ioni e le molecole di solvente in diretto contatto.

L'aggiunta del sale all'etilene carbonato provoca infatti una variazione dei parametri termodinamici di soluzione dovuta alle interazioni degli ioni con il solvente, che possono essere sia di natura elettrostatica, che di dispersione. Avendo mantenuto costante il catione tali variazioni possono essere ascritte fondamentalmente all'anione.

Infatti, dato che le sole forze di natura elettrostatica non possono giustificare il fenomeno osservato nello studio, in quanto anioni con carica uguale hanno effetti molto diversi sulla solubilità, occorre prendere in considerazione anche le forze non-elettrostatiche di dispersione (London, Keesom, Debye, ovvero nel complesso le interazioni di van der Waals) che sono specifiche per ogni tipo di ione.

Il processo di solubilizzazione può inoltre essere o favorito dall'aumento di temperatura oppure potrà esso stesso fornire calore all'ambiente.

La quantità di energia scambiata fra il sistema e l'ambiente sotto forma di calore durante il processo di solubilizzazione è detta entalpia di solubilizzazione. La solubilizzazione può essere endotermica (il soluto per

solubilizzarsi assorbe calore dall'esterno), oppure esotermica (il sistema fornisce calore all'ambiente).

Un processo di solubilizzazione endotermica sarà favorito dall'aumento di temperatura, mentre un processo di solubilizzazione esotermica è favorito da una diminuzione della temperatura.

Per i sali considerati, soltanto la specie KI mostra una diminuzione della solubilità all'aumentare della temperatura del sistema. Per tutte le altre specie la solubilizzazione è invece favorita dall'aumento della temperatura.

L'aggiunta dei diversi sali in soluzione ha dato altresì luogo ad interessanti fenomeni di abbassamento crioscopico (soprattutto nel caso di I^- ed F^-), ovvero nella differenza osservata tra le temperature di fusione del solvente puro e di una sua soluzione.

Nel caso di soluzioni di non-elettroliti, l'abbassamento crioscopico - ΔT_c - è proporzionale alla molalità (m) della soluzione, per una costante K_c tipica del solvente (detta costante crioscopica):

$$\Delta T_c = K_c m$$

dove:

$$\Delta T_c = T_{c,solvente} - T_{c,soluzione}$$

L'abbassamento crioscopico è una proprietà colligativa, ovvero una proprietà delle soluzioni che dipende solo dal numero di particelle distinte - molecole, ioni o aggregati sopramolecolari - che compongono la soluzione e non dalla natura delle particelle stesse.

Dato che un elettrolita in soluzione si dissocia in ioni, una mole di elettrolita, in soluzione, libera più particelle di una mole di un non elettrolita e ha quindi maggior effetto sulle proprietà colligative.

Per calcolare l'effetto sulle proprietà colligative indotto dalla presenza di un elettrolita è necessario considerare il numero di particelle in cui l'elettrolita si dissocia, introducendo nella formula un coefficiente detto coefficiente di van't Hoff (i):

$$\Delta T_c = K_c m i$$

Ulteriori misure sono necessarie per valutare il coefficiente di van't Hoff nel caso delle soluzioni di sali in etilene carbonato, e quindi per studiare la formazione delle coppie ioniche in questo solvente.

CONCLUSIONI

In questo lavoro è stato determinato e quantificato l'effetto dovuto all'aggiunta di alcuni elettroliti con lo stesso catione (potassio) e diversi anioni ad una soluzione di etilene carbonato.

Si è riscontrato un notevole effetto dello ione specifico, che ripercorre la serie di Hofmeister degli anioni.

L'entità della solubilizzazione delle diverse specie in soluzione mostra una chiara dipendenza dalla natura del tipo di anione considerato visto che le sole forze di natura elettrostatica non possono giustificare il fenomeno osservato, in quanto anioni con carica uguale hanno effetti molto diversi sulla solubilità.

Le interazioni di tipo elettrostatico non possono spiegare le osservazioni effettuate. Occorre prendere in considerazione anche forze di tipo non-elettrostatico (interazioni dispersive), che dipendono ultimamente dalla polarizzabilità e dalla configurazione elettronica degli ioni presenti, e che quindi riflettono in modo più o meno diretto la natura specifica delle specie coinvolte.

L'etilene carbonato è un solvente organico molto polare (alta costante dielettrica e alto momento di dipolo), ma in esso sono assenti del tutto i legami a idrogeno.

Possiamo quindi concludere che l'effetto di Hofmeister è presente anche in sistemi non-acquosi, e che non è evidentemente correlabile a legame a idrogeno.

BIBLIOGRAFIA

- 1) R.M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc. 80, 5059 (1958)
- 2) N. Bjerrum, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. 7,9 (1926)
- 3) D.F. Evans, J. Thomas, J.A., Nadas, and M.A. Matesich, J. Phys. Chem. 75, 1714 (1971)
- 4) D.F. Evans and P. Gardam, J. Phys. Chem. 72, 3281 (1968)
- 5) D.F. Vans, M.A. Matesich, Ionic Association in Hydrogen-Bonding Solvents, P.P. Corp. (1973)
- 6) W.M. Latimer and W.H. Rodebush, J. Am. Chem. Soc. 42, 1419 (1920)
- 7) R.W. Kreis and R.H. Wood, J. Phys. Chem. 75, 2319 (1971)
- 8) O.D. Bonner, S.J. Kim, and A.L. Torres, J. Phys. Chem. 73, 1968 (1969)
- 9) J.L. Katz and B. Post, Acta Crystallogr. 13, 624 (1960)
- 10) R.F. Kempa and W.H. Lee, J. Chem. Soc. (London), 100 (1961)
- 11) R.H. Wood and Q.D. Craft, J. of Sol. Chem. 7, 11 (1978)
- 12) A. D'Aprano, J. Komiyama, and R.M. Fuoss, J. Solution Chem. 5, 279 (1976)
- 13) O.D. Bonner, S.J. Kim, and A.L. Torres, J. Phys. Chem. 73, 1968 (1969)
- 14) W.F.K. Wynne-Jones, J. Chem. Soc. (London), 795 (1931)
- 15) S.R.C. Hughes and S.H. White, J. Chem. Soc. A, 1216 (1966)
- 16) S.R.C. Hughes and D.H. Price, J. Chem. Soc. A, 1903 (1967)
- 17) R.H. Wood and Q.D. Craft, J. of Sol. Chem. 7, 11 (1978)
- 18) R.H. Wood and Q.D. Craft, J. of Sol. Chem. 7, 11 (1978)
- 19) R.H. Wood and Q.D. Craft, J. of Sol. Chem. 7, 11 (1978)

- 20) R.H. Wood and Q.D. Craft, *J. of Sol. Chem.* 7, 11 (1978)
- 21) R.H. Wood and Q.D. Craft, *J. of Sol. Chem.* 7, 11 (1978)
- 22) R.L. Kay, D.F. Evans and M.A. Matesich, *Solute-Solute Interactions*, F. Franks, P. Press (1973)
- 23) R.H. Wood and Q.D. Craft, *J. of Sol. Chem.* 7, 11 (1978)
- 24) A.J. Parker, *Q. Rev. (London)* 16, 163 (1962)
- 25) R.F. Kempa and W.H. Lee, *J. Chem. Soc. (London)*, 100 (1961)
- 26) R.H. Wood and Q.D. Craft, *J. of Sol. Chem.* 7, 11 (1978)
- 27) R.H. Wood and Q.D. Craft, *J. of Sol. Chem.* 7, 11 (1978)
- 28) R.W. Kreis and R.H. Wood, *J. Phys. Chem.* 75, 2319 (1971)
- 29) Jimenez, J.A., Martinez, F.; Thermodynamic study of the solubility of acetaminophen in propylene glycol + water cosolvent mixtures, *J. Braz. Chem. Soc.* 17, 125-134 (2006)
- 30) C. Kalidas and H. Schneider, *Z. Phys. Chem., N.F.*, 120, 145 (1980)
- 31) O. Popovych, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1 73 (1970)
- 32) J.I. Kim, *J. Phys. Chem.*, 82 191 (1978)
- 33) E.A. Gomaa, *Thermochimica Acta*, 120 183-190 (1987)
- 34) B.G. Cox and A.J. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 6879 (1973)
- 35) B.G. Cox, G.R. Hedwig, A.J. Parker and D.W. Wattes, *Aust. J. Chem.*, 27, 477 (1974)
- 36) R.G. Bates, in A.K. Covington and P. Jones, *Hydrogen-bonded Solvent Systems*, London (1968)
- 37) E.A. Gomaa, *Thermochimica Acta*, 120 183-190 (1987)
- 38) I.M. Kolthoff and M.K. Chantooni, *J. Phys. Chem.*, 76 2024 (1972)

- 39) E.A. Gomaa, *Thermochimica Acta*, 120 183-190 (1987)
- 40) F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, NY, (1966)
- 41) Tobishima, S; Yamaji, A. *Electrochim. Acta*, 28, 1067-1072 (1983)
- 42) Tobishima, S; Yamaji, A; Okada, T. *Electrochim. Acta*, 29, 1471-1476 (1984)
- 43) Tobishima, S; Okada, T; *Electrochim. Acta*, 30, 1715-1722 (1985)
- 44) J. Jones; M. Anouti, M. Caillon-Caravanier; P. Willmann, D. Lemordant, *J. of Mol. Liq.* 153, 146-152 (2010)
- 45) Y. Chernyak, *J. Chem. Eng. Data* 51, 416 (2006)
- 46) W. Makihara, O. Yamamoto, *Lithium Ion Batteries Fundamentals and Performance*, Kadansha Ltd, Tokyo (1998)
- 47) M. Hojo, T. Takyguchi, M. Hagiwara, H. Nagai, Y. Imai, *J. Phys. Chem* 93, 955 (1989)
- 48) J. Jones; M. Anouti, M. Caillon-Caravanier; P. Willmann, D. Lemordant, *J. of Mol. Liq.* 153, 146-152 (2010)
- 49) J. Jones; M. Anouti, M. Caillon-Caravanier; P. Willmann, D. Lemordant, *J. of Mol. Liq.* 153, 146-152 (2010)
- 50) J. Jones; M. Anouti, M. Caillon-Caravanier; P. Willmann, D. Lemordant, *J. of Mol. Liq.* 153, 146-152 (2010)
- 51) J. Jones; M. Anouti, M. Caillon-Caravanier; P. Willmann, D. Lemordant, *Fluid Phase Equilibria* 285, 2-68 (2009)
- 52) M. Yamawaki, M. Hirai, M. Yasumoto, M. Kanno, *J. Nucl. Sci. Technol.* 19 (7), 563-570 (1982)

- 53) Hofmeister, F. Arch. Exp. Pathol, Pharmakol. 1888, 24,247.
- 54) Kunz, W.; Henle, J.; Ninham, B.W. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2004, 9, 19.
- 55) M. Bostrom; F.W. Tavares; S. Finet; F. Skouri-Panet; A. Tardieu; B.W. Ninham. Biophys. Chem. 2005, In Press.
- 56) Loeb, J. Science 1920, LII, 449
- 57) Gustavson, K.H. Specific ion effects in the behaviour of tanning agents toward collagen treated with neutral salts. In Colloid Symposium Monograph; Weiser, H.B., Ed.; The Chemical Catalog Company Inc.: New York, 1926.
- 58) Finet, S.; Skouri-Panet, F.; Casselyn, M.; F. Bonnete; A. Tardieu; Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2004, 9, 112.
- 59) Lonetti, B.; Lo Nostro, P.; Ninham, B.W., Baglioni, P. Langmuir 2005, 21, 2242.
- 60) Baldwin, R.L.; Biophys. J. 1996, 71, 2056.
- 61) Collins, K.D., Washabaugh, M.W. Q. Rev. Biophys. 1985. 18, 323.
- 62) Hinch, D.K.; Arch. Biochem. Biophys. 1998, 358 (2), 385.
- 63) Tomas, S.; Sarkar, M. ratilainen, T.; Wittung, P.; Nielsen, P.; Norden; B.; Graslund, A.; J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 5544.
- 64) Hirayama, N. Umehara, W.; Makizawa, H.; Honjo, T.: Anal. Chim. Acta. 2000, 409, 17.
- 65) Yaminsky, V.V.; Pchelina, V.A.; Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1973, 310, 154.
- 66) Evans, D.F.; Mitchell, D.J.; Ninham, B.W.; J. Phys. Chem. 1984, 88, 6344.

- 67) Kabalnov, A.; Olsson, U.; Wennerstrom H.; J. Phys. Chem. 1995, 99, 6220.
- 68) Nyden, M.; Soderman, O.; Langmuir 1995, 11, 1537.
- 69) Vogel, R.; Fan, G.B.; Sheves, M.; Siebert, F.; Biochemistry 2001, 40, 483.
- 70) Clarke, R.J.; Lupfert, C.; Biophys. J. 1999, 76, 2614.
- 71) Koynova, R.; Brankov, J.; Tenchov, B.; Eur. Biophys. J. 1997, 25, 261.
- 72) Al-Maaieh, A.; Flanagan, D.R.; J. Controlled Release 2001, 70, 169.
- 73) Kim, H.-K.; Tuite, E.; Norden, B.; Ninham, B.W.; Eur. Phys. J. E 2001, 4, 411.
- 74) Cacace, M.G.; Landau, E.M.; Ramsden, J.J.; Q. Rev Biophys. 1977, 30 (3), 241.
- 75) Omta, A.W.; Kropman, M.F.; Woutersen, S.J. Chem.Phys. 2003, 119, 12457.
- 76) Zhang, Y.; Furyk, S.; Bergbreiter, D.E.; Cremer, P.S. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 14505.
- 77) M.Y. Kiriukhin, K.D. Collins, Biophys. Chem. 99 155-168 (2002)
- 78) D.F.C. Morris, Struct. Bond 6 157-159 (1969)
- 79) K.D. Collins, Methods 34, 300-311 (2004)
- 80) Pyper, N.C.; Pike, C.G.; Edwards, P.P.; Mol. Phys. 1992, 76, 353-72.
- 81) Lo Nostro, P.; Fratoni, L.; Ninham, B.W.; Baglioni, P.; Biomacromolecules, 2002, 3, 1217-1224.
- 82) Baldwin, R.L.; Biophys. J. 1996, 71, 2056-63
- 83) A. Salis, M.C. Pinna, D. Bilanicova, M. Monduzzi, P. Lo Nostro and

- B.W. Ninham, *J. Phys. Chem. B* 110, 2949-2956 (2006)
- 84) C.P. Smyth, "Dielectric Behavior and Structure", McGraw-Hill, NY (1955)
- 85) J.L. Hales, J.I. Jones and W. Kynaston, *J. Chem. Soc.*, 618 (1957)
- 86) E.T. McBee and D.L. Christman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 755 (1955)
- 87) R. Payne and I.E. Theodorou, *J. of Physical Chem.*, vol.76, No. 20 (1972)
- 88) P.M. Matias, G.A. Jeffrey, L.M. Wingert, and J.R. Ruble, *J. Mol. Struct.* 184, 247 (1989)
- 89) C.J. Brown, *Acta Cryst.* 7, 92 (1954)
- 90) J.L. Alonso, A.D. Esposti, D.G. Lister, and P. Palmieri, *J. Chem. Soc., Faraday Trans 2* 82, 337 (1986)
- 91) J-C Soetens, C. Millot, B. Maigret, I. Bako, *Journal of Mol. Liq.* 92, 201-206 (2001)
- 92) J-C Soetens, C. Millot, B. Maigret, I. Bako, *Journal of Mol. Liq.* 92, 201-206 (2001)
- 93) C.L. Angell. *The Infrared Spectra and Structure of Ethylene Carbonate* (1956)
- 94) Soetens, J.C.; Millot, C.; Maigret, B.; Baikò, I. *J. Mol. Liq.* 92. 201-216, (2001)
- 95) Searles, S.; Lutz, E. F.; Hays, H. R.; Mortensen, H. E., *Org. Synth.; Coll. Vol. 5*: 562 (1973)
- 96) Scott Searles Jr., Hugh R. Hays, Eugene F. Lutz *J. Org. Chem.*, 27 (8), pp 2832–2834 (1962)

- 97) S. Torrico-Vallejos, M.F. Erben, M-F Ge, H. Willner, and C.O. Della Vedova, *J. Phys. Chem. A*, 114, 3703-3712 (2010)
- 98) Francis M. Mirabella, *Internal Reflection Spectroscopy: Theory and Applications*, CRC Press, (1992)

RINGRAZIAMENTI

Ed eccoci giunti alla parte più difficile di tutta la tesi (ad esclusione della burocrazia): i ringraziamenti!

Desidero innanzitutto ringraziare il professor Pierandrea Lo Nostro per i preziosi insegnamenti e per le numerose ore dedicate alla mia tesi.

Inoltre ringrazio sentitamente i dottori Emiliano Fratini, Massimo Bonini e Rita Traversi che sono stati sempre disponibili a dirimere i miei dubbi durante il tirocinio servito per la stesura di questo lavoro.

Infine, ho desiderio di ringraziare con affetto i miei genitori per il sostegno ed il grande aiuto che mi hanno dato ed in particolare per essermi stati vicini in ogni momento durante gli anni del corso.