



Corso di Laurea in Chimica  
Dipartimento di Chimica "Ugo Schiff"

# **Solubilità di nitrati alcalini e alcalino-terrosi in metil isobutil chetone**

Tesi di Laurea Triennale in Chimica

Candidato: Alessio Bani

Relatore: Prof. Pierandrea Lo Nostro

Anno Accademico 2012-2013

# INTRODUZIONE

## Effetto Hofmeister

L'effetto Hofmeister fu identificato per la prima volta, da Hofmeister e da Lewith, durante degli studi relativi alla precipitazione di albumina in presenza di sali di diversa natura. In particolare Hofmeister trovò la seguente serie liotropica valida per i sali sodici :



questo significa che l'effetto sulla precipitazione dell'albumina è massimo per il diidrogeno fosfato e minimo per il tiocianato. Il fenomeno è sorprendente e non di immediata comprensione, almeno in base alle classiche teorie elettrostatiche, perché ioni con la stessa carica (come  $\text{F}^-$  e  $\text{SCN}^-$ ) si comportano in modo completamente diverso.

Successivamente la serie di Hofmeister è stata verificata in molti altri sistemi e fenomeni tra cui: il pH (Salis 2006), la viscosità di soluzioni acquose di elettroliti (Jenkins 1995), la cromatografia a scambio ionico (tecnica tra l' altro usata nella fase sperimentale di questa tesi) (Lo Nostro 2012) ecc...

Sia i cationi che gli anioni sono comunemente classificati, nell'ambito degli studi sull'effetto specifico, come cosmotropi o caotropi (vedi paragrafo coefficiente B di Jones-Dole). Benché questa sia una terminologia che si rifà allo studio di soluzioni acquose, mentre questa tesi studia la solubilità di nitrati alcalini e alcalino-terrosi in metil isobutil chetone, verrà mantenuto l'utilizzo di questi due termini.

Uno ione cosmotropo, per esempio il fluoro, ha caratteristiche di specie “hard”, con alta densità di carica, bassa polarizzabilità ed elevata idratazione.

Per contro ioni caotropi, come lo ioduro, presentano bassa densità di carica, elevata polarizzabilità e bassa idratazione ovvero caratteristiche peculiari delle specie denominate “soft”.

È probabilmente la biologia ad offrire il maggior numero di esempi di effetto dello ione specifico, in quanto i sistemi biologici sono per la maggior parte di tipo acquoso e coinvolgono un gran numero di specie ioniche (a concentrazione moderatamente elevata, tipicamente fra 10 mM e 1M), generalmente di tipo cosmotropico o intermedio fra i due comportamenti cosmotropico e caotropico, in quanto ioni caotropi sono poco presenti nei sistemi naturali o addirittura tossici per le specie viventi.

Alcuni esempi di effetto Hofmeister in questo campo sono: la variazione della solubilità e della temperatura di denaturazione delle proteine (Baldwin 1996,

Washabaugh 1986) e il grado di aggregazione proteica e attività enzimatica (Ru 2000, Salis 2007).

Infine è possibile citare numerosi esempi anche in campo inorganico, come l'adsorbimento di ioni su elettrodi di mercurio (Giorgi 2005) e, ambientale, come la formazione di nuclei di condensazione nelle nuvole (Demou 2002) e lo adsorbimento dei gas atmosferici all'interfase aria/acqua (Millero 2002).

L'effetto Hofmeister non è comunque limitato ai contesti acquosi. Alcuni studi infatti hanno mostrato che l'effetto dello ione specifico avviene anche in sistemi esenti da acqua, come ad esempio, la solubilità di elettroliti in solventi polari organici come l'etilen carbonato (Peruzzi 2012), le proprietà chimico-fisiche di liquidi ionici (Yang 2009, Freire 2009) e l'attività degli enzimi in ambienti non acquosi (Bilanicova 2008).

Il tema centrale di questa tesi è la solubilità di nitrati alcalini e alcalino-terrosi in un solvente polare aprotico quale il metil isobutil chetone (MIK). Oltre che per scopi applicativi relativi alla solubilizzazione di contaminanti inorganici (nitrati) su superfici di opere d'arte, il presente studio ha come finalità la verifica dello effetto dello ione specifico in un solvente come il MIK in cui sono assenti legami a idrogeno.

## Coefficiente B di Jones-Dole

L'effetto di diversi elettroliti sulla viscosità dell'acqua è stato studiato per la prima volta da Poiseulle nel 1847.

Per spiegare l'effetto degli ioni sulla viscosità dell'acqua, Jones e Dole li classificarono come cosmotropi e caotropi.

I primi determinano un aumento della viscosità, mentre i secondi la diminuiscono.

In un intervallo di concentrazioni che va da 1 mM a 1M, il valore sperimentale della viscosità  $\eta$  di una soluzione acquosa di elettroliti può essere calcolata attraverso il seguente sviluppo in serie:

$$\eta = \eta_0 (1 + A \sqrt{c} + B_{JD} c)$$

dove  $c$  è la concentrazione del sale e  $\eta_0$  è la viscosità dell'acqua pura alla stessa temperatura.

$A$  è sempre positivo ed è più grande per ioni fortemente idratati, ma è importante solo a basse concentrazioni quando il termine  $c$  diventa trascurabile rispetto a  $c^{1/2}$ , e quindi quando le interazioni elettrostatiche predominano e determinano il comportamento chimico-fisico della soluzione.  $A$  dipende essenzialmente dalla stechiometria dell'elettrolita.

Il coefficiente B dipende invece dall'idratazione (per soluzioni acquose) ed è positivo per ioni cosmotropi e negativo per quelli caotropi. Quindi, ioni poco idratati mostrano un piccolo cambiamento della viscosità con la concentrazione e viceversa per quelli molto idratati.

Ad alte concentrazioni è necessario aggiungere allo sviluppo in serie un ulteriore termine ( $Dc^2$ ).

$$\eta = \eta_0 (1 + A \sqrt{c} + B_{JD} c + Dc^2)$$

## **Forze non elettrostatiche**

Il fatto stesso che ioni aventi la stessa carica inducano effetti significativamente diversi in soluzione acquosa, purché la loro concentrazione sia sufficientemente elevata, è un chiaro segno che le forze coulombiane, le quali dipendono unicamente dalla dimensione e dalla carica dello ione, non sono in grado di spiegare in maniera soddisfacente i fenomeni osservati.

La “softness” della nuvola elettronica (che dipende dalla configurazione elettronica e quindi dalla particolare natura chimica della specie in questione) rende possibili molti altri tipi di interazioni, insieme all'esistenza di un momento

dipolare. L'insieme di queste interazioni non elettrostatiche, dette anche dispersive, rende conto della specificità degli ioni (Ninham 2010).

Per esempio le proprietà delle soluzioni, come la pressione osmotica lo abbassamento crioscopico, l'innalzamento ebullioscopico, la conducibilità elettrica ecc.. dipendono non soltanto dalla concentrazione e dalla valenza ma anche dalla natura dello ione.

Questi effetti non possono essere spiegati tramite una teoria classica di tipo elettrostatico perché, altrimenti, ioni aventi la stessa carica dovrebbero produrre gli stessi effetti.

La specificità emerge in maniera evidente quando la concentrazione del sale è moderatamente elevata ( $>10^{-2}\text{M}$ ); per soluzioni saline molto diluite (sotto 1 mM) le teorie elettrostatiche (come ad esempio la Debye-Huckel) funzionano egregiamente e riescono a prevedere, ad esempio, parametri fondamentali quali il coefficiente di attività. Quando la concentrazione supera 10 mM il comportamento reale devia da quello previsto dalla teoria e diventa altamente specifico, ed è quindi necessario prendere in considerazione interazioni di tipo dispersivo.

Questo tipo di interazioni includono:

- interazioni dipolo-dipolo quando è presente un momento di dipolo permanente

- interazioni dipolo-dipolo indotto
- interazioni dipolo istantaneo-dipolo istantaneo
- interazioni ione-dipolo
- interazioni ione-dipolo indotto
- legame a idrogeno

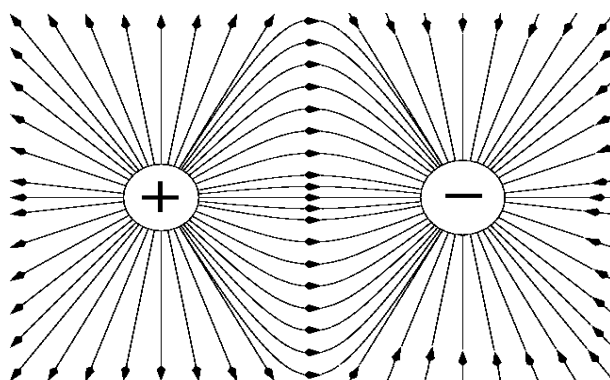
Un dipolo elettrico (Figura 01) è un sistema di due cariche uguali ma di segno opposto separate da una distanza  $d$ . Si definisce momento dipolare il vettore diretto dalla carica positiva a quella negativa, il cui modulo è dato dal prodotto della carica per la distanza :

$$p = qd$$

Il campo elettrico e il potenziale associati ad un dipolo elettrico nel vuoto sono definiti dalle seguenti relazioni:

$$E = \frac{p}{2\pi\epsilon_0 r^3} \quad \Phi = \frac{p \cdot r}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

dove  $\epsilon_0$  è la costante dielettrica del vuoto.



**Figura 01.** Dipolo elettrico con raffigurate le relative linee di campo elettrico

Di seguito riportiamo una descrizione delle interazioni sopra citate.

### **Interazione dipolo-dipolo**

L' energia potenziale di interazione tra due molecole polari è funzione della loro orientazione relativa.

Per due dipoli paralleli ma non collineari l'energia potenziale è data da:

$$V = \frac{p_1 p_2 f(\theta)}{4 \pi \epsilon_0 r^3}$$

Dove  $f(\theta)=1-3\cos^2 \theta$  e  $\theta$  è l'angolo compreso fra  $r$  e la congiungente i due dipoli. Questa formula vale per molecole polari che si trovano orientate parallelamente e ferme in un solido.

In un fluido di molecole liberamente ruotanti queste interazioni sono nulle poiché il valor medio di  $f(\theta)$  è nullo, tuttavia, poiché l'energia potenziale dipende dalla orientazione, le particelle, di fatto, non sono mai del tutto libere di muoversi e le orientazioni a più bassa energia saranno più favorite. Per questo motivo tra molecole polari in un fluido sussiste un'interazione media non nulla.

### **Interazione dipolo-dipolo indotto**

Una molecola dotata di momento dipolare è in grado di indurre un dipolo in una molecola polarizzabile vicina. Questo tipo di interazione è di tipo attrattivo e la energia media di interazione associata è data dalla seguente relazione:

$$V = -\frac{C}{r^6} \quad \text{con} \quad C = \frac{p_1^2 \alpha'_2}{4\pi \epsilon_0 r^3}$$

Dove  $p_1$  è il momento dipolare della molecola avente il dipolo permanente mentre  $\alpha'_2$  è il volume di polarizzabilità della molecola in cui viene indotto il dipolo.

Questa energia è indipendente dalla temperatura poiché l'energia termica non ha effetto sul processo di mediazione.

### **Interazione dipolo istantaneo-dipolo istantaneo**

Questo tipo di interazione è dovuto a dipoli temporanei che si instaurano nelle molecole o negli atomi a causa del moto degli elettroni attorno al nucleo, che fa sì che il baricentro delle cariche ( $e^-$ ) negative non coincida sempre con quello delle cariche positive (il nucleo). In questo modo si viene a generare un dipolo istantaneo che è in grado di polarizzare un atomo o una molecola vicina. I due dipoli si attrarranno con una conseguente diminuzione dell'energia potenziale.

### **Interazione ione-dipolo e ione dipolo-indotto**

Nel caso dell'interazione ione-dipolo, come nel caso di un sale in un solvente polare, l'energia associata è data da:

$$V = \frac{qp}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

dove  $q$  è la carica dello ione. Si tratta di interazioni molto più forti delle

precedenti poiché variano come  $r^{-2}$  piuttosto che come  $r^{-6}$ .

Uno ione può anche indurre un dipolo in una molecola o atomo apolare, modificandone la distribuzione elettronica a seconda della polarizzabilità della molecola e atomo stesso.

### **Legame a idrogeno**

Quando un atomo di idrogeno è legato ad un atomo X di piccole dimensioni e molto elettronegativo (O, N, alogeni ecc..) il legame H-X è fortemente polarizzato verso X; ed anche se la carica positiva su H è inferiore a uno, la densità di carica sarà comunque elevata a causa delle sue piccole dimensioni. L'atomo di idrogeno potrà allora interagire con le coppie di non legame presenti in una molecola. Per questo motivo il legame a idrogeno, anche se di natura elettrostatica, ha un carattere direzionale.

Nel caso dello studio effettuato per la presente tesi, verranno analizzati sistemi in cui questo tipo di interazione è assente, in modo da verificare se l'effetto Hofmeister dipende o meno dalla presenza di legami a idrogeno.

## **Studio dell'effetto Hofmeister**

L'assenza di una teoria delle forze molecolari, che possa spiegare i risultati sperimentali, ha portato molti ricercatori a correlare i fenomeni di Hofmeister ad alcune proprietà chimico fisiche.

Infatti, anche se concettualmente semplice, l'effetto dello ione specifico si basa su molti tipi di interazioni.

Anche in sistemi semplici, come una soluzione elettrolitica, sono presenti i seguenti tipi di interazione:

- catione-anione
- catione-solvente
- anione-solvente
- anione-anione
- catione-catione
- solvente-solvente

Quindi l'effetto complessivo dell'elettrolita sulle proprietà chimico fisiche del solvente dipende da vari tipi di interazione e, in particolare, dal fatto che interazioni tra specie ioniche e molecole del solvente possono essere più o meno

forti di quelle che si hanno tra le molecole del solvente stesso nella massa della soluzione.

È chiaro infatti che il processo di solubilizzazione di un cristallo di elettrolita in un solvente comporta, oltre che il collasso del reticolo cristallino, la formazione di uno shell di solvatazione con forti interazioni ione-solvente.

La correlazione di una determinata quantità misurata, in uno studio sull'effetto Hofmeister, con parametri chimico fisici è importante perché:

- suggerisce possibili meccanismi di interazione intermolecolare
- è un modo utile per studiare i fenomeni in assenza di una teoria
- permette di individuare la presenza di una serie di Hofmeister
- può essere utilizzata per prevedere il comportamento di altri elettroliti, a seconda della loro posizione nella sequenza di Hofmeister

I parametri utilizzati in questo studio sono: il raggio ionico, l'energia di reticolo, il  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  e  $\Delta S$  di soluzione (che descrivono da un punto di vista termodinamico il processo di dissoluzione degli elettroliti nel solvente) e il  $\Delta H$  di solvatazione sperimentale, calcolato tramite apposito ciclo termodinamico (Descritto in "Risultati e Discussioni"), che quantifica l'energia liberata (o assorbita) nel processo di solvatazione degli ioni costituenti il sale analizzato.

## Plot a “vulcano” di Collins

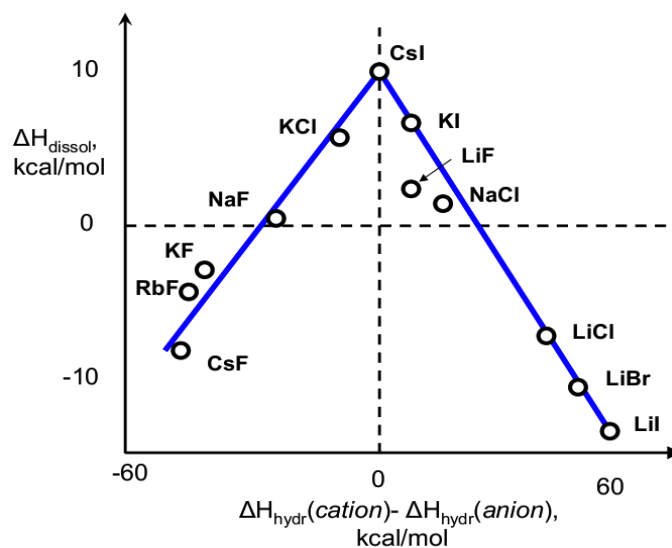
Un ulteriore spunto di discussione proviene dalla legge delle affinità corrispondenti elaborata da Collins per sistemi acquosi.

Il fatto essenziale in questa trattazione è la considerazione che le coppie ioniche sono più stabili quando gli ioni hanno proprietà di idratazione simili. Questo significa che, ad esempio, un catione cosmotropico come  $\text{Li}^+$  con un anione cosmotropico come  $\text{F}^-$ , oppure un catione caotropico come  $\text{Cs}^+$  e un anione caotropico come  $\text{I}^-$  (coppie omologhe) danno uno ion-pairing più stabile rispetto a coppie eterologhe, quali ad esempio  $\text{CsF}$  o  $\text{LiI}$ .

Questo è dovuto essenzialmente ai parametri termodinamici coinvolti nella idratazione/disidratazione degli ioni originari.

Il noto grafico a “vulcano” di Collins, riportato in Figura 02, rappresenta in maniera chiara il presupposto termodinamico di questo effetto. In ordinate è riportato il valore del  $\Delta H$  di soluzione (sperimentale), ovvero la variazione di entalpia associata al processo di solubilizzazione di una mole di sostanza in acqua.

In ascisse compare invece la differenza fra i  $\Delta H_{\text{solv}}$  dell'anione e del catione (ovvero il processo che porta uno ione in fase gassosa allo stato idrato in soluzione acquosa).



**Figura 02.** Plot a “vulcano” di Collins

Si noti che le coppie omologhe (cosmo-cosmo o cao-cao) sono posizionate al centro, e quelle eterologhe (cosmo-cao) ai piedi del “vulcano”.

## Interazione ione-solvente secondo modello di Born

L'interazioni ione-solvente intervengono tra un soluto ionico e un solvente polare o apolare.

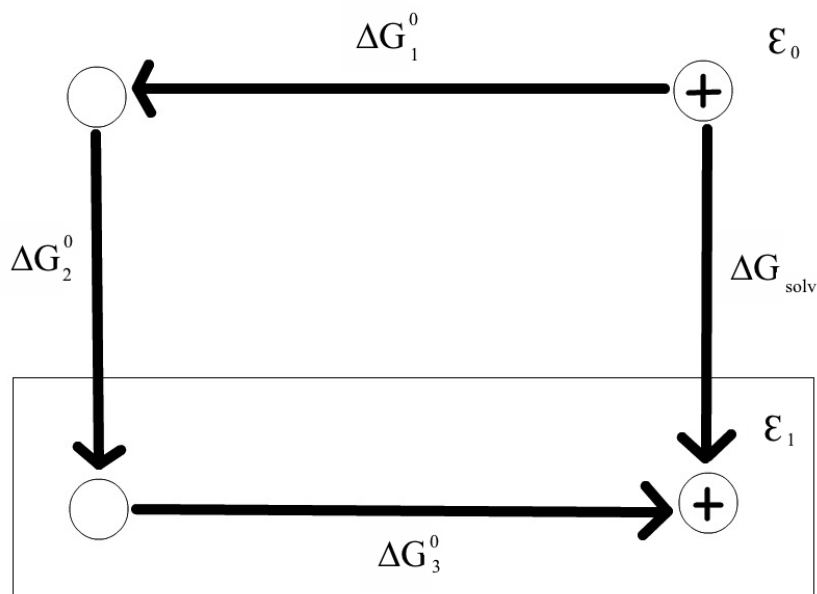
Per poter descrivere, da un punto di vista numerico, l' effetto di questo tipo di interazioni si può utilizzare il cosiddetto “modello di Born”.

Secondo tale modello lo ione viene considerato come una sfera rigida carica, mentre il solvente come un mezzo continuo caratterizzato da costante dielettrica  $\epsilon$ ; inoltre si ipotizza che le interazioni tra ione e solvente siano esclusivamente di natura elettrostatica.

È da precisare che il modello del solvente continuo prevede che la costante dielettrica delle molecole di solvente rimanga sempre la stessa e pari a quella del solvente puro. Questa assunzione evidentemente risulta grossolana in quanto le molecole più prossime allo ione vengono polarizzate dal campo elettrico, dello ione medesimo, e quindi la loro costante dielettrica cambia notevolmente, in concomitanza alla diminuzione della loro libertà di movimento.

Sarà calcolata l'energia libera di trasferimento di uno ione dal vuoto, a un mezzo con costante dielettrica relativa  $\epsilon_1$  ricavando così l'energia libera di solvatazione ( $\Delta G_{\text{solv}}$ ).

L'approccio utilizzato per questo calcolo è il seguente:



**Figura 03.** Ciclo termodinamico per lo sviluppo del modello di Born

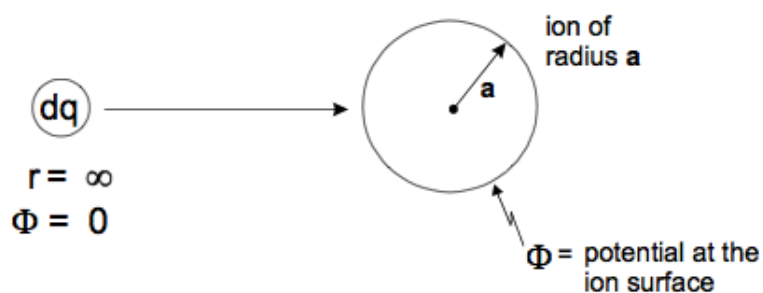
Dal ciclo termodinamico di Figura 03 si ricava la seguente formula per  $\Delta G_{solv}$

$$\Delta G_{solv} = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0$$

Dove  $\Delta G_1^0$ ,  $\Delta G_2^0$  e  $\Delta G_3^0$  sono, rispettivamente, le energie libere di Gibbs associate al processo di scarica dello ione nel vuoto, al processo di trasferimento dello ione scarico dal vuoto al mezzo con costante dielettrica relativa  $\epsilon_1$ , e al processo di

ricarica dello ione all'interno del mezzo stesso. Nell'energia libera associata al secondo processo non ci sono termini dovuti ad interazioni ione-solvente in quanto non c'è carica, per cui la dimensione di questo termine è determinata dalle proprietà chimiche dello ione piuttosto che dalle sue proprietà elettriche.

L'energia di scarica e ricarica può essere calcolata pensando allo ione come ad una sfera rigida di raggio  $r$ , sulla cui superficie viene depositata di volta in volta una quantità infinitesimale di carica  $dq$  proveniente dall'infinito (Figura 04). Questo processo viene ripetuto fino a che non viene raggiunta la carica desiderata.



**Figura 04.** Processo di carica dello ione

L'energia per portare dall'infinito una carica  $dq$  e depositarla sulla superficie di

una sfera di raggio  $r$  è data dalla seguente formula:

$$dG = \Phi(r) dq$$

Dove  $\Phi(r)$  è il potenziale elettrico sulla superficie della sfera, definito dalla seguente formula:

$$\Phi(r) = \frac{q}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r}$$

Per cui sostituendo e integrando l'espressione dell'energia fra 0 e la carica finale dello ione si ottiene:

$$\Delta G_{carica} = -\Delta G_{scarica} = \frac{Z^2 e^2}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_r r}$$

dove  $Z$  è la valenza dello ione,  $e$  è la carica elementare ed  $\epsilon_r$  e  $\epsilon_0$  sono rispettivamente la costante dielettrica relativa del mezzo considerato e la costante dielettrica del vuoto.

A questo punto si può scrivere per  $\Delta G^0_1$  e  $\Delta G^0_3$  le seguenti formule:

$$\Delta G_1^0 = -\frac{Z^2 e^2}{8 \pi \epsilon_0 r}$$

$$\Delta G_3^0 = \frac{Z^2 e^2}{8 \pi \epsilon_0 \epsilon_1 r}$$

Per cui l'energia libera di solvatazione per mole di ione è data da:

$$\Delta G_{solv} = -\frac{Z^2 e^2 N (\epsilon_1 - 1)}{8 \pi \epsilon_0 \epsilon_1 r}$$

A questo punto poiché  $(\delta \Delta G / \delta T)_p = -\Delta S$  e  $\Delta H = \Delta G + T \Delta S$  è possibile ricavarsi anche l'entropia e l'entalpia di solvatazione:

$$\Delta H_{solv} = -\frac{Z^2 e^2 N}{8 \pi \epsilon_0 \epsilon r} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{\delta \epsilon}{\delta T} \right)$$

$$\Delta S_{solv} = \frac{Z^2 e^2 N}{8 \pi \epsilon_0 \epsilon^2 r} \left( \frac{\delta \epsilon}{\delta T} \right)$$

Sperimentalmente è stato visto che  $(\delta \epsilon / \delta T) < 0$ , perciò  $\Delta S_{solv} < 0$ .

Questo può essere interpretato come un incremento nell'ordine delle molecole del solvente, dovuto ad un orientamento delle stesse attorno allo ione in esame.

# MATERIALI E METODI

## Preparazione dei campioni

Per la preparazione dei campioni è stato utilizzato MIK (metil isobutil chetone) acquistato dalla Sigma-Aldrich e i seguenti sali:

- $\text{LiNO}_3$  (Sigma-Aldrich)
- $\text{NaNO}_3$  (Merck)
- $\text{KNO}_3$  (Merck)
- $\text{RbNO}_3$  (Sigma-Aldrich)
- $\text{CsNO}$  (Aldrich)
- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich)
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (Sigma-Aldrich)
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich)
- $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (Sigma-Aldrich)
- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (Merck)

Il MIK è stato distillato una volta a pressione ambiente (nell'intervallo di temperatura di 180-185°C) per eliminare l'acqua disciolta, ed è stato conservato in una beuta da un litro con tappo smerigliato all'interno di un armadio. Alcuni sali sono stati trattati, in accordo con la letteratura (Perrin 1988), per eliminare il contenuto di acqua; i trattamenti eseguiti sono i seguenti:

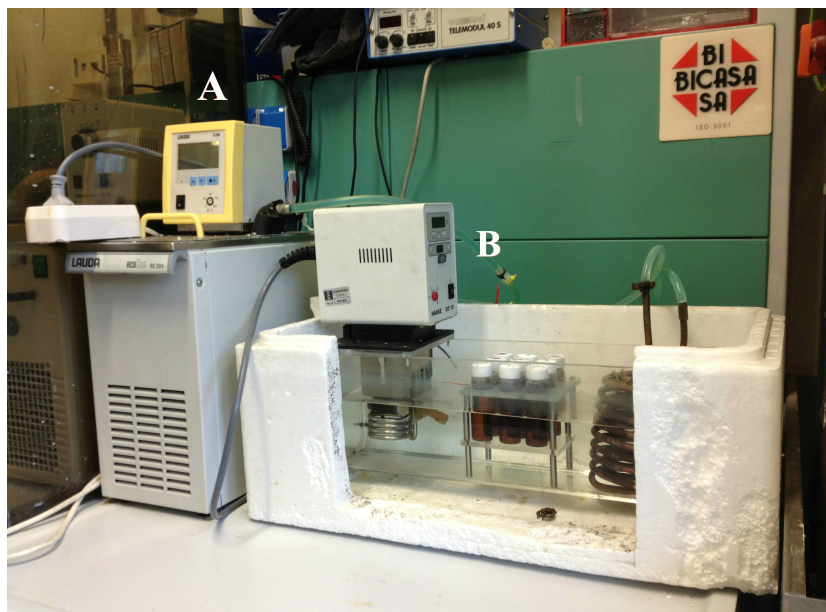
- $\text{LiNO}_3$  e  $\text{NaNO}_3$  sono stati tenuti in stufa a 120°C per 6 h
- $\text{KNO}_3$  (Merk) è stato messo in stufa a 70°C per 12 h
- $\text{RbNO}_3$  e  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  sono stati messi in stufa a 110°C per 12 h
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  è stato disidratato in un essiccatore a vuoto usando prima  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e successivamente  $\text{P}_4\text{O}_{10}$

Allo scopo di misurare la solubilità dei sali in MIK a differenti temperature, una certa quantità di solvente anidro è stata inserita all'interno di apposite vial, dopodiché è stato aggiunto all'interno delle stesse un eccesso di sale anidro in modo da assicurarsi che le soluzioni risultanti fossero sature. Le vial così preparate sono state sigillate con un tappo e con del parafilm in modo da evitare la contaminazione di acqua, e tramite un apposito portacampioni sono state inserite all'interno di un bagno termostato (tenuto alla temperatura richiesta) e sottoposte ad agitazione magnetica per due giorni. Per effettuare il riscaldamento è stato

utilizzato un termostato Haake DC 10 ad acqua, raffreddato tramite una serpentina di rame, collegata ad un secondo termostato LAUDA ECOLINE RE 204 a glicole dotato di un crio (Figura 05). Passati i due giorni l'agitazione magnetica è stata fermata, e i campioni sono stati lasciati a riposo a temperatura costante, in modo tale da assicurarsi che i cristalli di sale si depositassero completamente sul fondo delle vial.

Fatto ciò una determinata quantità di soluzione è stata prelevata, tramite pipette pasteur, dalla cima delle vial facendo attenzione a non aspirare eventuali microcristallini provenienti dal corpo di fondo. La quantità di soluzione così prelevata è stata inserita all'interno di matracci tarati da 50 mL (precedentemente pesati in modo da poter risalire alla massa del prelievo tramite una differenza di peso) che sono stati portati successivamente a volume con acqua MilliQ.

Il miscuglio acquoso così ottenuto è stato poi analizzato tramite cromatografia ionica in modo da misurare la concentrazione di ione nitrato (in mg/L).



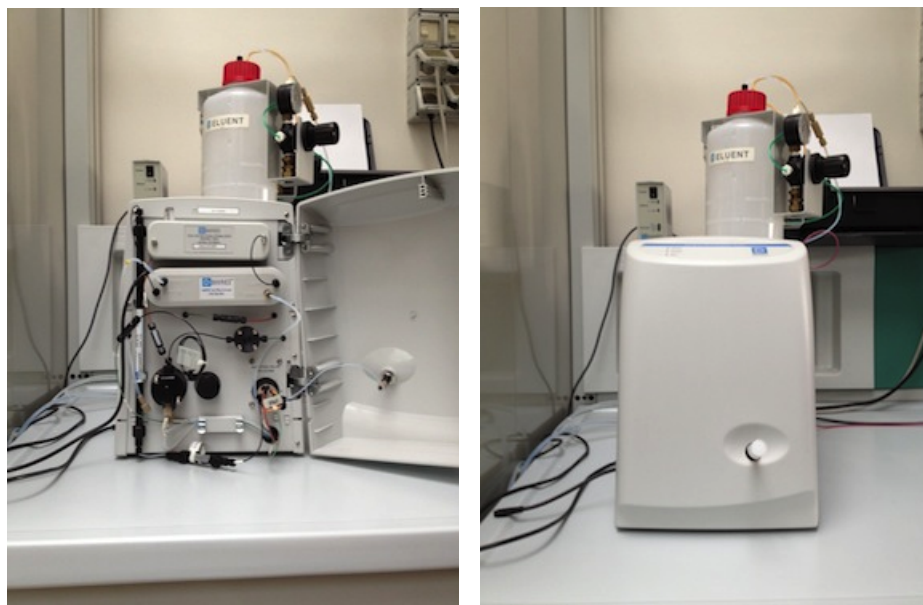
**Figura 05.** A) termostato LAUDA ECOLINE RE 204 a glicole. B) termostato Haake DC 10 ad acqua

## Cromatografia ionica

La concentrazione dello ione nitrato, nelle soluzioni da noi preparate, è stata determinata tramite cromatografia ionica.

Per la separazione degli anioni è stata utilizzata una colonna di separazione Ion Pac AS 4A (4 x 250 mm) preceduta da una colonna di guardia IonPac AG 4A (4 x 50 mm) utilizzate entrambe in condizioni isocratiche con un flusso in colonna di

1.7 ml/ min e con una soluzione tampone carbonato/bicarbonato di sodio (1.8 mM per entrambe le specie,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ ) come eluente. L'eluente è mantenuto in una bottiglia da 2 litri pressurizzata mediante  $\text{N}_2$  ultra puro. Come sistema di rivelazione dei picchi, in uscita dalla colonna di separazione, è stata utilizzata una cella conduttometrica operante in conducibilità soppressa. Il soppressore (ASRS-ULTRA II 4 mm) è stato utilizzato come soppressore chimico, con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20 mM come rigenerante. Il cromatografo ionico (ICS-90, Figura 06) e tutti i suoi componenti sono prodotti dalla ditta Dionex (Sunnyvale, CA, USA).



**Figura 06.** Cromatografo ionico ICS-90

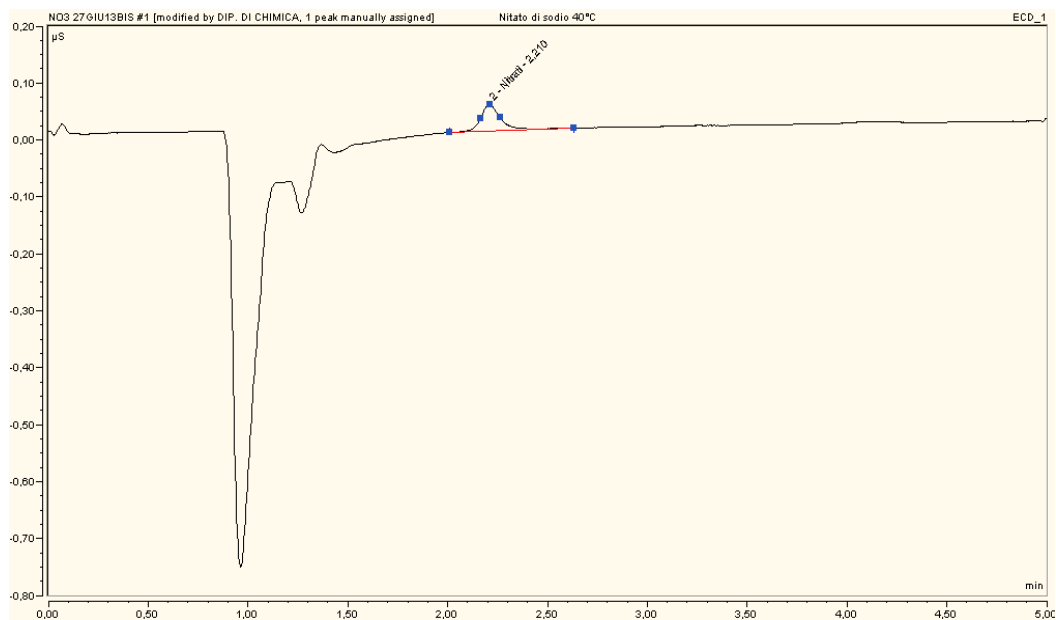
I campioni sono stati iniettati in colonna attraverso una valvola campionatrice sulla quale è stato montato un loop da 25  $\mu\text{L}$ . Il loop è stato lavato con almeno 2 mL di acqua ultra pura (Milli Q resistività  $> 18 \text{ M}\Omega/\text{m}$ ) e avvinato con circa 2 mL di soluzione prima di ogni iniezione.

Le condizioni di separazione utilizzate hanno permesso di ottenere sempre una buona separazione tra i segnali dei componenti, con una durata dell'intera corsa cromatografica di circa 5 minuti.

| <b><i>ANIONI INORGANICI</i></b> |                                                          |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Cromatografo                    | ICS-90                                                   |
| Iniezione                       | Loop 25 $\mu\text{L}$                                    |
| Precolonna                      | AG 4A 4 x 50 mm                                          |
| Colonna                         | AS 4A 4x 250 mm                                          |
| Flusso pompa cromatografo       | 1.7 mL/min                                               |
| Eluizione                       | Isocratica                                               |
| Eluente                         | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 1.8 mM/ $\text{NaHCO}_3$ 1.8 mM |
| Pressione Sistema               | 1800 psi                                                 |
| Soppressore                     | Chimico                                                  |
| Rigenerante                     | $\text{H}_2\text{SO}_4$ 20mM                             |
| Detector                        | Cella conduttometrica                                    |

**Tabella 01.** Riepilogo delle condizioni di separazione degli anioni inorganici

In Tabella 01 sono riassunte le condizioni operative, mentre in Figura 07 è riportato un esempio di cromatogramma ottenuto per un campione a concentrazione 0.29 mg/L



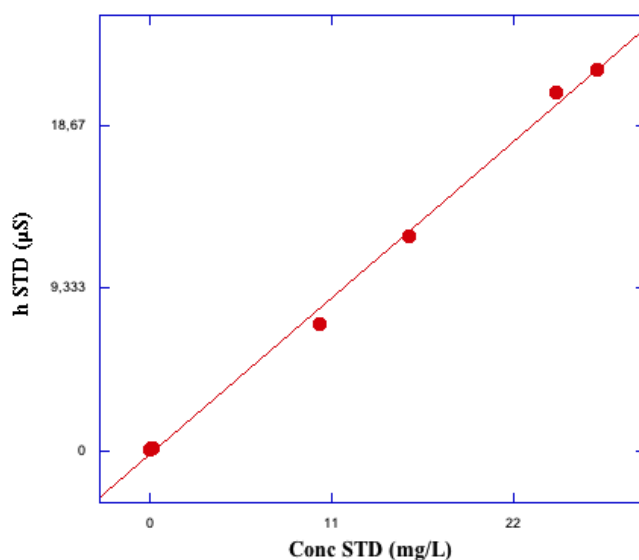
**Figura 07.** Cromatogramma di un campione di nitrato di sodio a concentrazione 0.29 mg/L

Per la retta di taratura sono state utilizzate sette soluzioni standard alle seguenti concentrazioni:

- Standard 1: 0.06 mg/L
- Standard 2: 0.13 mg/L
- Standard 3: 0.2 mg/L
- Standard 4: 10.31 mg/l
- Standard 5: 15.68 mg/L
- Standard 6: 24.6 mg/L

- Standard 7: 27.03 mg/L

preparate diluendo opportunamente una soluzione standard di  $\text{NO}_3^-$  alla concentrazione di 60 mg/L. In Figura 08 è riportato un esempio di retta di taratura per lo ione  $\text{NO}_3^-$ .



**Figura 08.** Retta di taratura per campioni a 20°C:  $y = 0.81873x - 0.23492$  ;  $R = 0.99854$

Il detection limit per la determinazione dei nitrati è risultato essere di 0.27 mg/L ed è stato calcolato come 3 volte la deviazione standard del segnale, riportato in concentrazione, relativo a 10 repliche di standard con concentrazione 0.06 mg/L.

Il valore basso del d.l. ha permesso di determinare in maniera affidabile anche le più basse concentrazioni misurate nelle soluzioni derivanti di sali poco solubili.

La riproducibilità associata alla misura è di 1.7%, ed è stata ottenuta dalla deviazione standard percentuale del segnale relativo a 10 repliche di standard con concentrazione 0.06 mg/L.

La solubilità dei nostri sali, in termini di molalità (ovvero di moli di soluto per Kg di solvente), è stata calcolata tramite le seguenti formule:

$$1) \quad m = \frac{1000Vc}{1000M_{NO_3}b - VcM} \quad \text{per i sali 1:1}$$

$$2) \quad m = \frac{1000Vc}{2000M_{NO_3}b - VcM} \quad \text{per i sali 1:2}$$

dove  $V$  è il volume delle soluzioni acquose preparate,  $c$  è la concentrazione di nitrato nelle stesse ( $c$ , in mg/L),  $M_{NO_3}$  è la massa molecolare dello ione nitrato (62.005 g/mol),  $b$  è la massa del prelievo ( $b$ , in mg) e  $M$  è la massa molecolare dei vari sali.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

È stata determinata la solubilità dei nitrati di litio, sodio, potassio, rubidio, cesio, magnesio (sale esaidrato), calcio, calcio (sale tetraidrato), stronzio e bario in MIK in funzione della temperatura, utilizzando il cromatografo ionico ICS-90 descritto in “Materiali e Metodi”.

Una volta ottenuta la concentrazione in ioni nitrato presente in ciascun campione, si risale alla solubilità, espressa come molalità, tramite le equazioni 1 e 2 presenti nella sezione “Materiali e Metodi”. Alla saturazione, le concentrazioni delle specie disciolte, in equilibrio con il corpo di fondo, soddisfano le seguenti relazioni:

$$3) \quad K_{ps} = [a_{A+}] \cdot [a_{NO3-}] = (\gamma_{\pm} m)^2 \quad \text{per elettroliti 1:1}$$

$$4) \quad K_{ps} = [a_{B2+}] \cdot [a_{NO3-}]^2 = 4(\gamma_{+} m)^3 \quad \text{per elettroliti 2:1}$$

dove  $a_{A+}$ ,  $a_{B2+}$  e  $a_{NO3-}$  rappresentano rispettivamente l'attività del generico catione alcalino, del generico catione alcalino-terroso, e dello ione nitrato;  $\gamma_{\pm}$  rappresenta il coefficiente di attività ionico medio e  $m$  indica la molalità (concentrazione del

catione).

In Tabella 02 sono riportate le solubilità, in termini di molalità, in funzione della temperatura. La solubilità, nei limiti dell'errore sperimentale ( $\pm 2\%$ ), aumenta per tutti i sali eccetto  $\text{CsNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Questo significa che i processi di solubilizzazione sono tutti endotermici fatta eccezione per il nitrato di cesio, il nitrato di calcio e il nitrato di calcio tetraidrato.

### **Determinazione dei parametri termodinamici**

Una volta ottenuta la solubilità, in termini di molalità, dei sali in MIK in funzione della temperatura (Tabella 02), è stata calcolata la variazione di entalpia, di entropia e di energia libera di Gibbs di soluzione tramite le seguenti formule (Strong 1972):

$$(5) \quad \Delta G_{sol} = -RT \ln K_{ps} = -RT \ln (\gamma_{\pm} m)^2 \quad \text{per elettroliti 1:1}$$

$$(6) \quad \Delta G_{sol} = -RT \ln K_{ps} = -RT \ln (4(\gamma_{\pm} m)^3) \quad \text{per elettroliti 2:1}$$

$$(7) \quad \Delta H_{sol} = -2R \left[ \frac{\partial \ln (\gamma_{\pm} m)}{\partial (1/T)} \right] \quad \text{per elettroliti 1:1}$$

$$(8) \quad \Delta H_{sol} = -R \left[ \frac{\partial \ln(4(\gamma_{\pm} m)^3)}{\partial (1/T)} \right] \text{ per elettroliti 2:1}$$

$$(9) \quad \Delta S_{sol} = \frac{\Delta H_{sol} - \Delta G_{sol}}{T}$$

Dove  $K_{ps}$  e  $\gamma_{\pm}$  sono rispettivamente il prodotto di solubilità e il coefficiente di attività ionico medio dei sali in MIK.

| T (K)                                                | 293.15              | 298.15              | 303.15              | 308.15                | 313.15              |
|------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
| LiNO <sub>3</sub>                                    | $9.6 \cdot 10^{-3}$ | $9.6 \cdot 10^{-3}$ | $1.2 \cdot 10^{-2}$ | $1.490 \cdot 10^{-2}$ | $1.5 \cdot 10^{-3}$ |
| NaNO <sub>3</sub>                                    | $3.3 \cdot 10^{-4}$ | $3.8 \cdot 10^{-4}$ | $3.9 \cdot 10^{-4}$ | $4.0 \cdot 10^{-4}$   | $4.7 \cdot 10^{-4}$ |
| KNO <sub>3</sub>                                     | $3.7 \cdot 10^{-4}$ | $3.8 \cdot 10^{-4}$ | $4.2 \cdot 10^{-4}$ | $4.3 \cdot 10^{-4}$   | $4.5 \cdot 10^{-4}$ |
| RbNO <sub>3</sub>                                    | $3.6 \cdot 10^{-4}$ | $3.3 \cdot 10^{-4}$ | $5.4 \cdot 10^{-4}$ | $3.6 \cdot 10^{-4}$   | $3.9 \cdot 10^{-4}$ |
| CsNO <sub>3</sub>                                    | $6.4 \cdot 10^{-4}$ | $3.2 \cdot 10^{-4}$ | $5.6 \cdot 10^{-4}$ | $5.5 \cdot 10^{-4}$   | $4.5 \cdot 10^{-4}$ |
| Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | $1.7 \cdot 10^{-3}$ | $2.3 \cdot 10^{-3}$ | $3.0 \cdot 10^{-3}$   | $3.9 \cdot 10^{-3}$ |
| Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | $3.2 \cdot 10^{-2}$ | $2.9 \cdot 10^{-2}$ | $2.6 \cdot 10^{-2}$ | $2.4 \cdot 10^{-2}$   | $2.4 \cdot 10^{-2}$ |
| Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O | $1.2 \cdot 10^{-2}$ | $2.3 \cdot 10^{-2}$ | $1.1 \cdot 10^{-2}$ | $1.1 \cdot 10^{-2}$   | $1.0 \cdot 10^{-2}$ |
| Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | $1.9 \cdot 10^{-4}$ | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | $2.3 \cdot 10^{-4}$ | $2.8 \cdot 10^{-4}$   | $2.9 \cdot 10^{-4}$ |
| Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | $1.7 \cdot 10^{-4}$ | $2.4 \cdot 10^{-4}$ | $2.6 \cdot 10^{-4}$ | $3.2 \cdot 10^{-4}$   | $3.6 \cdot 10^{-4}$ |

**Tabella 02.** solubilità, in molalità, dei sali in MIK in funzione della temperatura (errore sul dato di  $\pm 2\%$ )

Per calcolare i  $\Delta H_{sol}$  e i  $\Delta G_{sol}$  dei sali sono stati anzitutto determinati i coefficienti di attività ionici medi tramite la teoria di Debye-Hückel estesa (Hernández 2004), che si assume essere valida date le basse concentrazioni in gioco:

$$(10) \quad \log \gamma_{\pm} = \frac{-A\sqrt{m}}{1 + Ba\sqrt{m}}$$

Dove  $m$  è la concentrazione molale dei sali

$$(11) \quad A = 1.8247 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{\rho}{\epsilon_r^3 T^3}}$$

$$(12) \quad B = 50.2901 \sqrt{\frac{\rho}{\epsilon_r T}}$$

$\rho$ ,  $\epsilon_r$  e  $T$  sono rispettivamente la densità del solvente, la costante dielettrica relativa del solvente e la temperatura assoluta.  $A$  è espresso in  $\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{1/2}$  e  $B$  in  $\text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{1/2} \cdot \text{\AA}^{-1}$ .

$a$  nella teoria di Debye-Hückel è la distanza di massimo avvicinamento la quale può essere calcolata come lunghezza di Bjerrum ( $q$ ) tramite la seguente formula:

$$(13) \quad q = \frac{|z_+ z_-| e^2}{2 \epsilon_r k_B T}$$

dove  $e$  e  $k_B$  sono rispettivamente la carica elementare e la costante di Boltzmann.

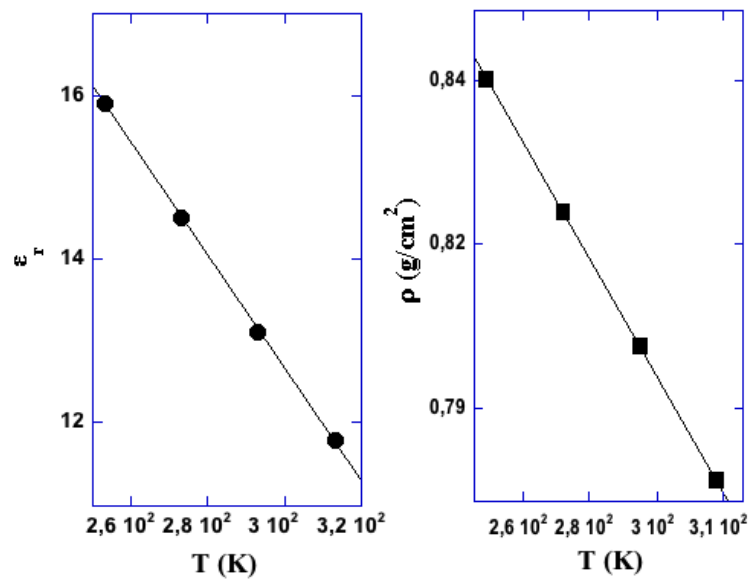
I fattori  $\rho$  ed  $\epsilon_r$  che appaiono nelle formule 11, 12 e 13 dipendono dalla

temperatura secondo le seguenti espressioni valide tra i -20 e i 40 °C:

$$14) \quad \rho = 1.0815 - 9.53 \cdot 10^{-4} T$$

$$15) \quad \epsilon_r = 33.334 - 0.0689 T$$

Tali formule sono state ricavate mettendo in grafico i valori di  $\rho$  e di  $\epsilon_r$ , ottenuti dalla letteratura (Cole 1941), in funzione di  $T$  e facendo un fitting lineare (Figura 09):



**Figura 09.** Fitting lineare di  $\rho$  e di  $\epsilon_r$  in funzione di  $T$

La Tabella 03 mostra i valori di  $\rho$ ,  $\epsilon_r$ ,  $A$ ,  $B$  e  $q$  in funzione delle temperature usate per il calcolo dei coefficienti di attività ionici medi nelle soluzioni di MIK.

| $T$    | $\epsilon_r$ | $A$    | $B$     | $\rho$ | $q$    |
|--------|--------------|--------|---------|--------|--------|
| 293.15 | 13.136       | 6.8384 | 0.72577 | 0.8020 | 21.693 |
| 298.15 | 12.791       | 6.9175 | 0.72710 | 0.7972 | 21.904 |
| 303.15 | 12.447       | 7.0079 | 0.72878 | 0.7924 | 22.139 |
| 308.15 | 12.102       | 7.1104 | 0.73084 | 0.7876 | 22.399 |
| 313.15 | 11.758       | 7.2259 | 0.73328 | 0.7828 | 22.688 |

**Tabella 03.** Valori di  $\rho$ ,  $\epsilon_r$ ,  $A$ ,  $B$  e  $q$  in funzione delle temperature utilizzate per il calcolo di  $\gamma_{\pm}$  nelle soluzioni di MIK

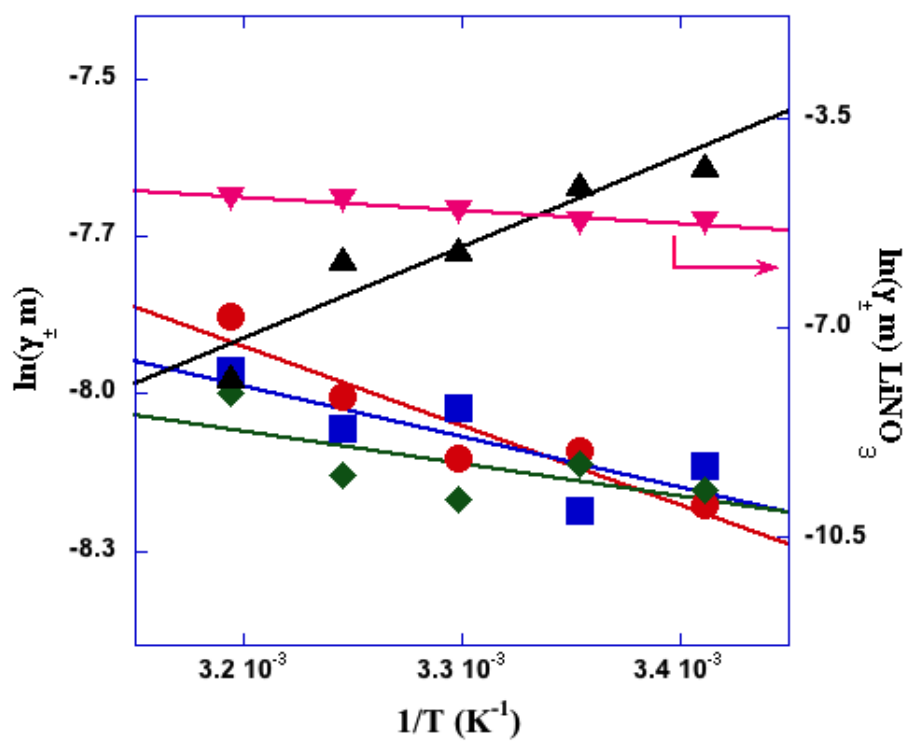
Una volta calcolati i coefficienti di attività ionici medi tramite l'ausilio della formula 10 e dei dati presenti in Tabella 02, è stato riportato in grafico il valore di  $\ln(\gamma_{\pm m})$  (per i sali 1:1; Figura 10) e di  $\ln[4(\gamma_{\pm m})^3]$  (per i sali 2:1; Figura 11) in funzione di  $1/T$  in modo da ottenere, tramite regressione lineare, le relative pendenze  $[\delta \ln(\gamma_{\pm m})/\delta(1/T)]$  e  $[\delta \ln 4(\gamma_{\pm m})^3/\delta(1/T)]$  che compaiono rispettivamente nelle Formule 7 e 8.

Sono stati quindi calcolati i parametri termodinamici di soluzione, i cui valori sono riportati in Tabella 04.

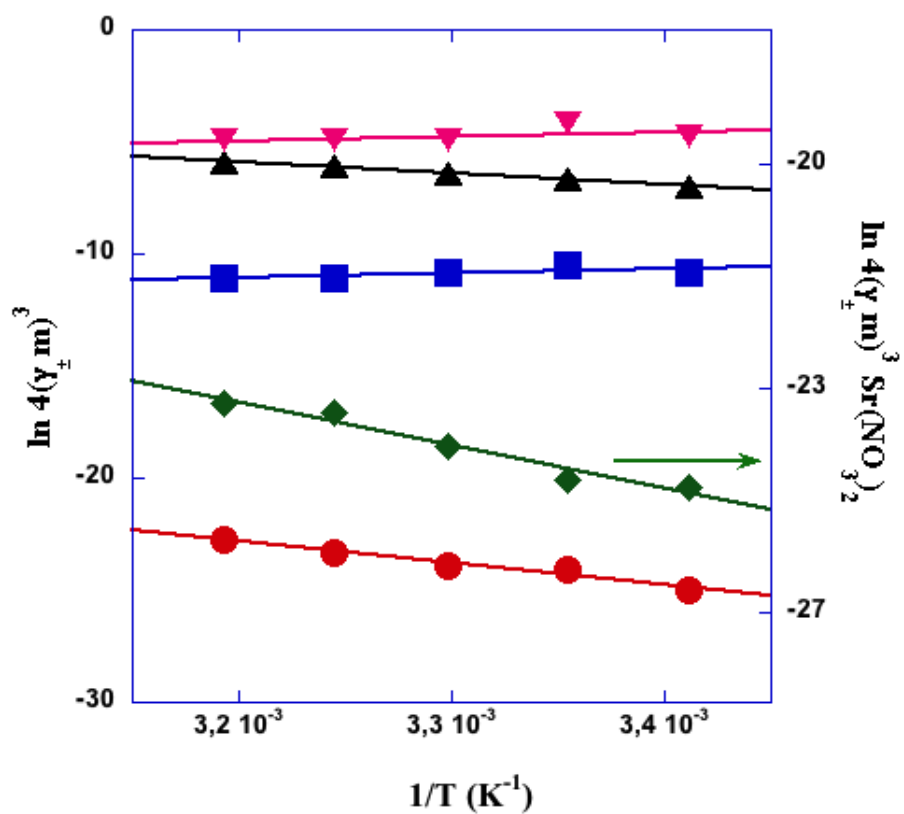
| Sali                                                 | $\Delta H_{\text{sol}}$<br>(kJ/mol) | $\Delta G_{\text{sol}}$<br>(kJ/mol) | $\Delta S_{\text{sol}}$<br>(J/K·mol) | U<br>(kJ/mol) | $\Delta H_{\text{sol}}^{\text{exp}}$<br>(kJ/mol) |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------|
| LiNO <sub>3</sub>                                    | 35.9                                | 25.5                                | 34.7                                 | 848           | -812.0                                           |
| NaNO <sub>3</sub>                                    | 20.9                                | 40.8                                | -65.9                                | 755           | -734.1                                           |
| KNO <sub>3</sub>                                     | 13.3                                | 40.4                                | -89.6                                | 685           | -671.7                                           |
| RbNO <sub>3</sub>                                    | 8.9                                 | 39.3                                | -100.0                               | 662           | -653.0                                           |
| CsNO <sub>3</sub>                                    | -5.8                                | 39.1                                | -148.1                               | 648           | -653.8                                           |
| Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O | 125.1                               | 44.8                                | 264.9                                | 2468          | -2342.9                                          |
| Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | -2.4                                | 27.3                                | -97.8                                | 2209          | -2211.4                                          |
| Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O | -18.6                               | 33.8                                | -172.7                               |               |                                                  |
| Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | 44.4                                | 60.9                                | -54.6                                | 2092          | -2047.6                                          |
| Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | 80.6                                | 60.1                                | 67.4                                 | 1975          | -1894.4                                          |

**Tabella 04.** variazione di entalpia, di energia libera di Gibbs e di entropia di soluzione a 30°C, energia di reticolo (U) (CRC) e variazione di entalpia di solvatazione sperimentale calcolata (errore sui parametri termodinamici calcolati di  $\pm 10\%$ )

I valori di  $\Delta H_{\text{sol}}$  mostrano che i processi di dissoluzione sono esotermici per CsNO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O mentre sono endotermici per tutti gli altri sali, inoltre i valori negativi di  $\Delta S_{\text{sol}}$  (ad eccezione di LiNO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) suggeriscono che l'aggiunta di elettrolita, induce nelle molecole di solvente una maggiore strutturazione rispetto al MIK puro.



**Figura 10.**  $\ln(\gamma_{\pm}m)$  VS  $1/T$  per i sali 1:1 in MIB:  $\text{LiNO}_3$  (triangoli rosa con vertice in basso),  $\text{NaNO}_3$  (cerchi rossi),  $\text{KNO}_3$  (quadrati blu),  $\text{RbNO}_3$  (rombi verdi),  $\text{CsNO}_3$  (triangoli neri con vertici in alto)



**Figura 11.**  $\ln [4(g_{\pm}m)^3]$  VS  $1/T$  per i sali 2:1 in MIK:  $\text{Ca(NO}_3)_2$  (quadrati blu),  $\text{Sr(NO}_3)_2$  (rombi verdi),  $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (triangoli neri con vertici in alto),  $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (triangoli rosa con vertici in basso),  $\text{Ba(NO}_3)_2$  (cerchi rossi)

In Figura 12 e in Figura 13 sono riportate rispettivamente la variazione di entalpia di soluzione e la variazione di entropia di soluzione entrambe in funzione del raggio ionico cristallino ( $r_i$ , vedi Tabella 05).

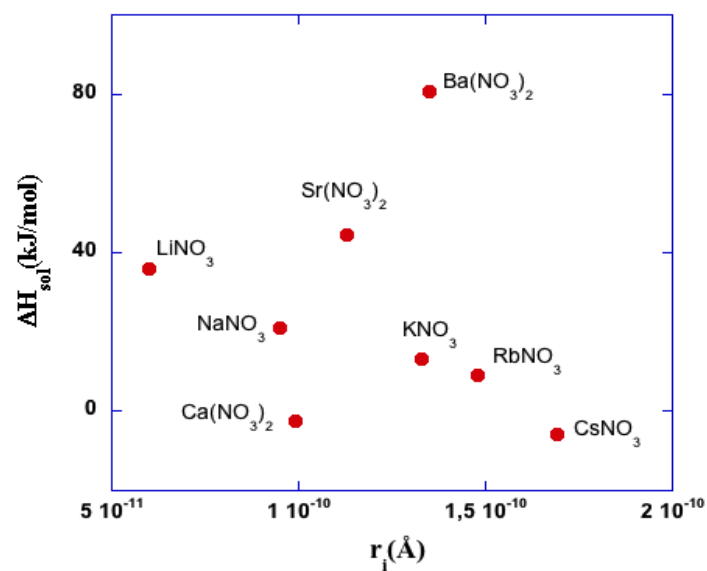


Figura 12.  $\Delta H_{sol}$  in funzione di raggio ionico

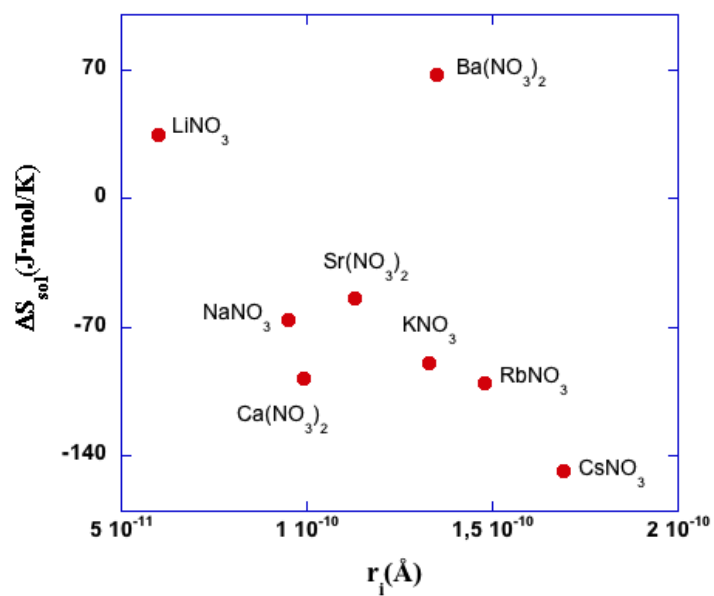


Figura 13.  $\Delta S_{sol}$  in funzione di raggio ionico

Si osserva che per gli elettroliti 1:1 entrambi i parametri termodinamici decrescono con l'aumentare del raggio ionico, mentre per i sali 2:1, i valori di  $\Delta S_{\text{sol}}$  e  $\Delta H_{\text{sol}}$ , aumentano al progredire del raggio ionico stesso.

La differenza energetica tra le interazioni catione-anione e solvente-ione (che è quella che determina il  $\Delta H_{\text{sol}}$ ) produce, all'aumentare del raggio ionico, in un caso (sali 1:1) processi sempre meno endotermici (fino ad arrivare a  $\text{CsNO}_3$  il cui processo di dissoluzione è esotermico), mentre nell'altro (sali 2:1) processi sempre meno esotermici. In altre parole nel caso del  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e del  $\text{CsNO}_3$ , l'energia richiesta per spezzare il reticolo, e quindi per vincere le interazioni catione-anione, è più piccola rispetto a quella coinvolta nelle interazioni solvente-ione. Nel caso, invece, dei sali 1:1 e di  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  le interazioni tra cationi e anioni sono molto più forti e il processo di dissoluzione risulta sfavorito da un punto di vista entalpico.

Osservando i valori di  $\Delta H_{\text{sol}}$  e  $\Delta S_{\text{sol}}$  si nota che seguono le seguenti serie di Hofmeister :

per  $\Delta H_{\text{sol}}$ :



per  $\Delta S_{\text{sol}}$ :



I valori relativi a  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  non sono stati inseriti nella sequenza perché risultano essere anomali, presumibilmente a causa della presenza di acqua di cristallizzazione che altera le proprietà di solubilizzazione dei sali, modificando presumibilmente anche la costante dielettrica e il momento di dipolo del solvente.

Nel caso dell'acqua i valori di  $\Delta S_{\text{sol}}$  sono in valore assoluto più piccoli rispetto a quelli trovati in MIK, infatti nel caso di  $\text{KNO}_3$   $\Delta S_{\text{sol}} (25^\circ\text{C}) = 49.4 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  (CRC 2006-2007).

Questa differenza è dovuta al fatto che l'acqua è un solvente che allo stato liquido è molto più strutturato del MIK, e questo lo si può dedurre da diversi fattori quali la simmetria delle molecole, le interazioni intermolecolari presenti, la costante di Trouton ( $\Delta S_{\text{vap}}/R$ ) e il coefficiente di correlazione di Kirkwood,  $g$ , definito come:

$$16) \quad g = \frac{9k_B \epsilon_0 V_m T (\epsilon - 1.1n_D^2)(2\epsilon + 1.1n_D^2)}{\epsilon N \mu^2 (2 + 1.1n_D^2)}$$

dove  $k_B$ ,  $\epsilon_0$ ,  $V_m$ ,  $T$ ,  $n_D$ ,  $\epsilon$ ,  $N$  e  $\mu$  sono rispettivamente la costante di Boltzmann, la costante dielettrica del vuoto, il volume molare, la temperatura assoluta, il coefficiente di rifrazione, la costante dielettrica del mezzo (nel seguente caso il MIK), il numero di Avogadro e il momento di dipolo (Marcus 1992).

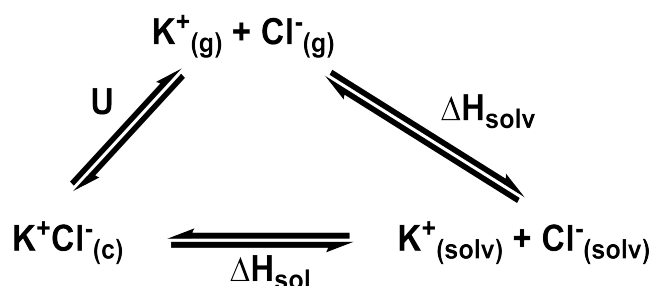
L'acqua è una molecola più simmetrica del metil isobutil chetone, e oltre alle interazioni dipolo-dipolo sono presenti anche interazioni via legame a idrogeno. Per quanto riguarda invece la costante di Trouton e il coefficiente di correlazione di Kirkwood si ricavano i seguenti valori per i due solventi (Marcus 1992):

- $H_2O$      $\Delta S_{vap}/R = 13.15$      $g = 2.57$
- MIK     $\Delta S_{vap}/R = 11.06$      $g = 1.17$

Ricordiamo che per solventi non strutturati il valore di  $\Delta S_{vap}/R \leq 11.6$  mentre quello di  $g \leq 1.3$ , e quindi l'acqua risulta essere un liquido strutturato mentre il MIK è sicuramente un solvente a bassa strutturazione sulla base dei parametri descritti.

La variazione di entalpia di solvatazione sperimentale,  $\Delta H_{solv}^{exp}$ , è stata calcolata attraverso il ciclo termodinamico in Figura 14 come:

$$17) \quad \Delta H_{solv} = \Delta H_{sol} - U$$



**Figura 14.** Ciclo termodinamico per il calcolo della variazione di entalpia di solvatazione sperimentale

Dove  $U$  è l'energia di reticolo di ogni solido.

Assumendo che il contributo alle energie di solvatazione di  $\text{NO}_3^-$  sia costante, le interazioni soluto-solvente, per elettroliti 1:1, sono più forti per  $\text{Li}^+$  (che è uno ione cosmotropo in acqua) che per  $\text{Cs}^+$  (che è uno ione caotropo in acqua), mentre per elettroliti 2:1 sono più forti per  $\text{Ca}^{2+}$  che per  $\text{Ba}^{2+}$  (vedi Tabella 04).

### **Determinazione dei parametri termodinamici di solvatazione tramite il modello di Born**

La variazione di energia libera di Gibbs, di entalpia e di entropia di solvatazione (Tabella 5) sono state stimate tramite le equazioni modificate del modello

elettrostatico di Born (Solomon 1970):

$$18) \quad \Delta G_{solv,i} = -\frac{z^2 e^2 N (\epsilon - 1)}{8 \pi \epsilon_0 \epsilon (r_i + \delta_i)}$$

$$19) \quad \Delta H_{solv,i} = -\frac{z^2 e^2 N}{8 \pi \epsilon_0 \epsilon (r_i + \delta_i)} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{\delta \epsilon}{\delta T} \right)$$

$$20) \quad \Delta S_{solv,i} = \frac{z^2 e^2 N}{8 \pi \epsilon_0 \epsilon^2 (r_i + \delta_i)} \left( \frac{\delta \epsilon}{\delta T} \right)_p$$

Dove  $z$  è la carica del catione metallico, i  $\delta_i$  sono stati assunti indipendenti dalla temperatura e  $(\delta \epsilon / \delta T)_p$ , che compare nelle formule 19 e 20, è uguale a -0.0689 e viene ricavato mettendo in grafico  $\epsilon$  in funzione di  $T$  (la relazione è valida fra -20 e 40 °C).

I termini  $\delta_i$  sono correttivi e servono per far coincidere i valori calcolati, tramite il modello di Born, con i valori sperimentali. Essi saranno tanto più piccoli quanto più il modello di Born (puramente elettrostatico) sarà in grado di riprodurre i valori sperimentali. Per determinare tali termini correttivi è stato eguagliato il valore sperimentale delle variazioni di entalpia di soluzione ( $\Delta H_{solv}^{exp}$ ), per ogni sale, con quello calcolato, dato dalla somma delle entalpie di solvatazione del

catione e dell'anione che costituiscono l'elettrolita in esame:

$$\Delta H_{\text{solv}}^{\text{calc}} = \Delta H_{\text{solv}}(\text{A}^{n+}) + n \cdot \Delta H_{\text{solv}}(\text{NO}_3^-).$$

Tramite l'uguaglianza è stata ottenuta la seguente formula con la quale sono stati determinati valori di  $\delta_i$  specifici per ogni ione (Tabella 05):

$$21) \quad \delta_i = C \left( \Delta H_{\text{solv}}^{\text{exp}} - \frac{C_{\text{NO}_3}}{(r_{i,\text{NO}_3} + \delta_{i,\text{NO}_3})} \right)^{-1} - r_i \quad \text{per elettroliti 1:1}$$

$$22) \quad \delta_i = C \left( \Delta H_{\text{solv}}^{\text{exp}} - \frac{2C_{\text{NO}_3}}{(r_{i,\text{NO}_3} + \delta_{i,\text{NO}_3})} \right)^{-1} - r_i \quad \text{per elettroliti 2:1}$$

Dove C e  $C_{\text{NO}_3}$  sono costanti definite dalle seguenti formule:

$$23) \quad C = -\frac{z^2 e^2 N}{8 \pi \epsilon_0 \epsilon} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{\delta \epsilon}{\delta T} \right)$$

$$24) \quad C_{\text{NO}_3} = -\frac{e^2 N}{8 \pi \epsilon_0 \epsilon} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{\delta \epsilon}{\delta T} \right)$$

mentre  $r_{i,\text{NO}_3}$ ,  $r_i$ , e  $\delta_{i,\text{NO}_3}$  sono rispettivamente il raggio ionico cristallografico dello ione nitrato, il raggio ionico cristallografico dei vari cationi metallici e il fattore

correttivo per lo ione nitrato, che è stato preso uguale ad 0.80 Å. La scelta per il termine  $\delta_{i,\text{NO}_3}$  è stata fatta partendo dal valore precedentemente trovato per il nitrato di potassio in etilen carbonato (  $\delta_{i,\text{NO}_3}=0.94$ ) (Peruzzi 2012).

Poiché il valore di  $\delta_{i,\text{NO}_3}$  rappresenta la distanza compresa fra la superficie dell'anione ed il gruppo C=O della molecola di solvente (dove è situato il  $\delta^+$  del dipolo), il suo valore in MIK sarà inferiore a quello in etilen carbonato in quanto detto polo è meno ingombrato stericamente.

Da un punto di vista numerico, inoltre si è riscontrato, che i valori dei  $\delta_i$  dei cationi, in un intervallo di  $\delta_{i,\text{NO}_3}$  che va da 0.7 a 1.5 Å, non variano apprezzabilmente e quindi appare lecita la scelta di porre  $\delta_{i,\text{NO}_3}$  pari a 0.8 Å.

| Ione                         | $\Delta G_{\text{solv},i}$<br>(kJ/mol) | $\Delta S_{\text{solv},i}$<br>(J/mol·K) | $\Delta H_{\text{solv},i}$<br>(kJ/mol) | $r_i$<br>(Å) | $\delta_i$<br>(Å) |
|------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|--------------|-------------------|
| Li <sup>+</sup>              | -470.7                                 | -0.22                                   | -539.8                                 | 0.60         | 0.76              |
| Na <sup>+</sup>              | -402.8                                 | -0.19                                   | -461.9                                 | 0.95         | 0.64              |
| K <sup>+</sup>               | -348.4                                 | -0.17                                   | -399.5                                 | 1.33         | 0.50              |
| Rb <sup>+</sup>              | -332.0                                 | -0.16                                   | -380.8                                 | 1.48         | 0.44              |
| Cs <sup>+</sup>              | -332.7                                 | -0.16                                   | -381.5                                 | 1.69         | 0.23              |
| Ca <sup>2+</sup>             | -1453.4                                | -0.70                                   | -1666.8                                | 0.1          | 0.77              |
| Sr <sup>2+</sup>             | -1310.6                                | -0.63                                   | -1503.1                                | 1.13         | 0.82              |
| Ba <sup>2+</sup>             | -1177.0                                | -0.57                                   | -1349.9                                | 1.35         | 0.82              |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | -237.4                                 | -0.1                                    | -272.3                                 | 1.89         | 0.80              |

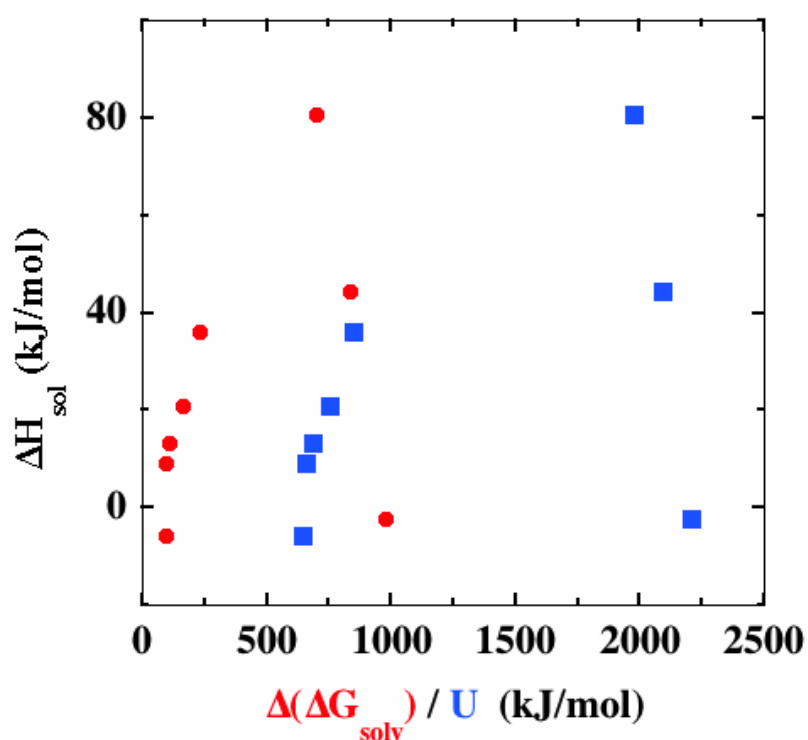
**Tabella 05.** Variazione di energia libera di Gibbs di solvatazione, di entropia di solvatazione e di entalpia di solvatazione calcolate, raggio cristallografico  $r_i$  (Nightingale 1959) e parametri correttivi di fitting  $\delta_i$

Osservando i  $\Delta H_{\text{solv},i}$  si nota che i valori per i cationi sono molto più negativi del valore per il nitrato, ovvero i cationi risultano più solvatati rispetto a NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, e questo è probabilmente dovuto a fattori sterici, ovvero dal fatto che i cationi possono essere avvicinati più facilmente dall'addensamento di carica negativa sull'ossigeno, mentre il nitrato interagisce più difficilmente con il carbonio carbonilico.

Infatti l'interazione fra l'anione e il polo positivo delle molecole di solvente (il carbonio carbonilico del MIK) è ostacolata dall'ingombro sterico dovuto al gruppo isobutilico.

Perciò, in MIK, il processo di solvatazione è dominato dai cationi in quanto la solvatazione del nitrato è debole a confronto.

A questo punto è possibile comparare i dati raccolti tramite la legge delle affinità corrispondenti elaborata da Collins, mettendo in grafico i valori di  $\Delta H_{\text{sol}}$  in funzione della differenza fra le energie libere di solvatazione del nitrato e dei cationi (vedi paragrafo specifico in “introduzione”), come in Figura 15



**Figura 15.**  $\Delta H_{\text{sol}}$  in funzione della differenza fra le energie libere di solvatazione del nitrato e del catione ( $\Delta(\Delta G_{\text{solv}})$ ) per i nitrati alcalini e alcalino-terrosi (cerchi rossi) e in funzione dell'energia di reticolo (U) (quadrati blu)

È importante sottolineare che nel presente caso sono riportati i valori ottenuti per soluzioni sature in MIK, mentre Collins prende in considerazione soluzioni acquose di elettroliti 1:1 a diluizione infinita, e quindi il confronto con i nostri dati sperimentali è puramente qualitativo. Dal grafico in Figura 15 si nota la stessa inversione di andamento, che si aveva nei grafici in Figura 12-13, che si ha passando dai nitrati alcalini a quelli alcalino-terrosi. Questa inversione può essere spiegata mettendo a confronto il plot a “vulcano” con il grafico che mette in relazione il  $\Delta H_{\text{sol}}$  con l'energia di reticolo  $U$  (Figura 15-quadrati blu). Dal confronto si osserva che tutti gli elettroliti seguono lo stesso andamento in entrambi i grafici, e questo è segno che il processo di solubilizzazione dei nitrati è guidato dall'energia di reticolo piuttosto che dalla variazione dell'energia libera di Gibbs di solvatazione.

## CONCLUSIONI

Metil isobutil chetone (MIK) è un solvente polare non strutturato, come suggeriscono la simmetria della molecola, le interazioni intermolecolari (deboli interazioni dipolari) e i parametri chimico-fisici come la costante di Trouton e il coefficiente di correlazione di Kirkwood. Tra le interazioni intermolecolari è rilevante l'assenza di legami a idrogeno.

Per valutare se l'effetto dello ione specifico, esistente nel caso di soluzioni acquose di elettroliti forti, dipenda dalla presenza di un esteso network di legami a ponte di idrogeno in acqua, sono state determinate le principali funzioni termodinamiche di soluzione e di solvatazione per alcuni nitrati alcalini e alcalino-terrosi tramite misure di solubilità in MIK in funzione della temperatura.

I valori di solubilità trovati vanno da un massimo di  $3.220 \cdot 10^{-2}$  mol/kg per il  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  a 20 °C, fino a un minimo di  $1.7 \cdot 10^{-4}$  mol/kg per  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  a 20 °C.

Dai dati sperimentali sono stati ottenuti i valori di  $\Delta H_{\text{sol}}$ ,  $\Delta G_{\text{sol}}$  e  $\Delta S_{\text{sol}}$ , dopodiché, tramite un ciclo termodinamico, è stato ottenuto il valore di  $\Delta H_{\text{solv}}^{\text{exp}}$ .

I valori della variazione di entalpia di soluzione sono positivi per tutti i sali, fatta eccezione per  $\text{CsNO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , il che indica che il processo di solubilizzazione

è sotto controllo entropico.

Tramite il modello elettrostatico di Born sono stati calcolati  $\Delta H_{\text{solv},i}$ ,  $\Delta S_{\text{solv},i}$  e  $\Delta G_{\text{solv},i}$  per ogni ione ed eguagliando i  $\Delta H_{\text{solv}}^{\text{exp}}$  con i  $\Delta H_{\text{solv}}^{\text{calc}}$  sono stati ottenuti i parametri aggiustabili  $\delta_i$  diversi per ogni ione analizzato.

I valori trovati confermano la presenza della serie di Hoffmeister per quanto riguarda la solubilizzazione dei nitrati in MIK, in particolare la serie descritta in termini di solubilità per i sali alcalini a 25°C è:



Mentre per i sali alcalino-terrosi, sempre a 25°C è:



Nel caso dei nitrati di magnesio e di calcio idrati si è riscontrato un comportamento anomalo rispetto alla serie trovata per i sali alcalino-terrosi anidri, il che è dovuto presumibilmente alla presenza dell'acqua di cristallizzazione che altera le proprietà di solubilizzazione dei sali stessi, presumibilmente modificando la costante dielettrica e il momento di dipolo del solvente.

Poiché l'acqua possiede legami a idrogeno che invece sono assenti nel MIK si può

concludere che l'effetto di ione specifico non sembra dipendere dalla presenza dei legami a idrogeno. L'effetto di specificità sembra essere dovuto alle specifiche interazioni ione-solvente le quali dipendono principalmente dalla dimensione dello ione, dalle sue proprietà elettroniche (polarizzabilità) e dal momento di dipolo e dalle caratteristiche strutturali delle molecole di solvente.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

Bilanicova, D.; Salis, A.; Ninham, B. W.; Monduzzi, M. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 12066-12072

Baldwin, R. L. *Biophys. J.* **1996**, 71, 2056-2063

Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1940**, 9, 251-257

*CRC Handbook of chemistry and Physics*, 87th ed.; Lide, D. R., Ed.; CRC, Taylor and Francis: Boca Raton, FL, 2006-2007

Demou, E.; Donaldson, D. J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 982-987

Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Silva, A. M. S.; Santos, L. M. N. B. F.; Rebelo, L. P. N.; Marrucho, I. M.; Coutinho, J. A. P. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 202-211

Giorgi, R.; Bozzi, L.; Dei, L.; Gabbiani, C.; Ninham, B. W.; Baglioni, P. *Langmuir* **2005**, 21, 8495-8501

Hernández-Luiz, F.; Vazquez, M. V.; Estes, M. A. *Fluid Phase Eq.* **2004**, 218, 295-304

Jenkins, H. D. B.; Marcus, Y. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2695-2724

Lo Nostro, P.; Ninham, B. W. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2286-2322

Marcus, Y. *J. Solution Chem.* **1992**, 21, 1217-1230

Millero, F. J.; Huang, F.; Laferriere, A. L. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, 66, 2349-2359

Nightingale, E. R. Jr. *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 1381-1387

Ninham, B. W.; Lo Nostro, P. *Molecular Forces and Self Assembly. In Colloid, Nano Sciences and Biology*; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 2010.

- Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed.; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1992.
- Peruzzi, N.; Ninham, B. W.; Lo Nostro, P.; Baglioni, P. *J. Phys. Chem. B* **2022**, 116, 14398-14405
- Ru, M. T.; Hirokane, S. Y.; Lo, A. S.; Dordick, J. S.; Reimer, J. A.; Clark, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1565-1571
- Salis, A.; Pinna, M. C.; Bilanicova, D.; Monduzzi, M.; Lo Nostro, P.; Ninham, B. W. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 2949-2956
- Salis, A.; Bilanicova, D.; Ninham, B. W.; Monduzzi, M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 1149-1156
- Salomon, M. *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 2519-2524
- Strong, J.; Tuttle, T. R. *J. Phys. Chem.* **1972**, 77, 533-539
- Yang, Z. *J. Biotechnol.* **2009**, 144, 12-22
- Washabaugh, M. W.; Collins, K. D. *J. Biol. Chem.* **1986**, 261, 12477-12485