

Termodinamika hidratacije iona i hidrofobnih kemijskih vrsta

Papić, Tamara

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:204967>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Tamara Papić

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

TERMODINAMIKA HIDRATACIJE IONA I HIDROFOBNIH KEMIJSKIH VRSTA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: izv.prof.dr.sc. „Josip Požar

Zagreb, 2023. godina

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

21. kolovoza 2023.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

22. rujna 2023.

Mentor rada: izv.prof.dr.sc. „Josip Požar

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Termodinamički parametri.....	1
1.2. Važnost termodinamike hidratacije.....	2
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	3
2.1. Ionska hidratacija	3
2.1.1. Konvencijski hidratacijski parametri iona.....	3
2.1.2. Modeli ionske solvatacije.....	3
2.1.3. Konvencijske entalpije hidratacije iona.....	6
2.1.4. Konvencijska entropije hidratacije iona	8
2.1.5. Apsolutni parametri hidratacije iona.....	9
2.2. Hidratacija hidrofobnih vrsta.....	10
2.2.1. Apsolutni termodinamički parametri hidratacije hidrofobnih vrsta i njihova temperaturna ovisnost.....	10
2.2.2. Klasični hidrofobni efekt i iceberg model	12
2.2.3. Hidratacija šupljina i neklasični hidrofobni efekt.....	13
2.2.4. Alternativne interpretacije iceberg modela.....	14
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XV

§ Sažetak

Tema ovog završnog rada, termodinamika hidratacije iona i neutralnih vrsta izuzetno je važna u brojnim granama kemije i srodnih disciplina. Poznavanje termodinamičkih parametara hidratacije nabijenih i hidrofobnih vrsta u vodi ključno je za predviđanje ishoda reakcija u vodenim otopinama, razumijevanje ravnoteže tih reakcija i fizikalno-kemijskih svojstava tvari u vodenim otopinama kao što su: topljivost, osmotski tlak i električna provodnost otopina.¹ Budući da se sve biološke reakcije odvijaju u vodi, hidratacija i hidrofobne interakcije imaju ključnu ulogu u različitim biološkim procesima: u oblikovanju tercijalnih i kvaternih struktura proteina i reakcijama između supstrata i enzima te prilikom predviđanja stabilnosti makromolekula i lijekova u organizmima.^{2,3} Nadalje, pri uvjetima konstantnog tlaka i temperature termodinamički parametri: entalpija, entropija i Gibbsova energija hidratacije pružaju ključni uvid u razumijevanje fizikalnih i kemijskih svojstava otopina i strukture različitih tvari u ovom sveprisutnom otapalu. Ovisno o topljivosti u vodi tvari najjednostavnije možemo podijeliti na hidrofilne i hidrofobne. Hidrofilne tvari čine različiti ionski te neutralni polarni spojevi. Njihovim otapanje dolazi do razaranja kristalne rešetke i hidratacije pojedinih iona. Prije no što je i određena struktura vode predloženi su različiti modeli ionske solvatacije. Otkriće strukture vode u tekućem i čvrstom stanju omogućilo je napredak na području termodinamike solvatacije, odnosno hidratacije. Hidrofobne tvari, čije ime u doslovnom prijevodu znači one koje se boje vode, tvari su čija je hidratacija u vodi kompleksnija od hidratacije iona. Riječ je o nepolarnim, neutralnim tvarima čija je topljivost u vodi niska. Način na koji se voda organizira oko njih ovisi o njihovoj veličini i obliku.²

§ 1. UVOD

1.1. Termodinamički parametri

Termodinamika bilo kojega procesa pri uvjetima konstantnog tlaka i temperature opisuje se termodinamičkim parametrima: entalpijom, entropijom i Gibbsovom energijom. Poznavanje vrijednosti tih veličina i njihove ovisnosti o kemijskim svojstvima otopljene tvari i otapala te temperaturi, ključno je u razumijevanju termodinamike hidratacije. Procesom hidratacije smatra se transfer neke kemijske vrste iz plinovitog stanja u vodu. Takav se proces u slučaju ionske hidratacije može zapisati jednadžbom $M^z(g) \rightarrow M^z(aq)$.⁴ Kako bismo mogli promatrati promjenu termodinamičkih parametara definiramo referentnu vrijednost s obzirom na koju promatramo promjenu, odnosno standardne termodinamičke veličine. Ako definiramo standardne termodinamičke veličine, treba naglasiti da su sva početna i konačna stanja standardna. Standardno stanje za plin je definirano kao idealni plin pri standardnom tlaku, odnosno ne postoje nikakve interakcije između pojedinih čestica. Standardno stanje za otopljenu tvar definirano je kao idealna otopina pri standardnom tlaku i standardne koncentracije. Budući da standardna koncentracija iznosi 1 mol dm^{-3} , standardno je stanje otopina hipotetsko. U slučaju iona, otopina standardne koncentracije nije idealna, a u slučaju nepolarnih tvari topljivost takvih vrsti u vodi je niska pa nije moguće postići otopinu standardne koncentracije.

Entalpija je funkcija stanja definirana kao suma unutrašnje energije i korekcije pV . Pri konstantnom tlaku izmijenjena toplina postaje jednaka razlici entalpija početnog i konačnog stanja. Spontanosti procesa pogoduje negativna promjena entalpije.^{4,5}

Drugi stavak termodinamike definira entropiju. Entropija je funkcija stanja kojoj infinitezimalna promjena dva beskonačno bliska ravnotežna stanja termodinamičkog sustava iznosi omjer topline razmijenjene u reverzibilnom procesu kojim sustav prelazi iz jednog stanja u drugo i apsolutne temperature. Prilikom svakog spontanog procesa entropija izoliranog sustava će rasti. Odnosno, pozitivna promjena entropije u izoliranom sustavu uvjetuje spontanosti procesa. Ni jedan realni sustav ne može biti u potpunosti izoliran i iz toga razloga oslanjanje samo na podatke o promjeni entropije promatranog sustava ili entalpije ne može biti točan kriterij spontanosti procesa. Potrebno je pronaći funkciju čija će promjena biti kriterij

spontanosti pri najčešćim uvjetima u laboratoriju, uvjetima konstantnog tlaka i temperature, stoga je definirana Gibbsova energija.^{4,5}

Iz Clausiusove nejednakosti koja glasi $dS_s \geq \frac{dq_s}{T}$ i odnosi se na sustav koji se promatra, pri uvjetima konstantnog tlaka i temperature pri čemu je rad koji je obavljen u procesu jednak $-pdV$, množenjem s $(-T)$ dobiva se: $dH - TdS \leq 0$.⁴ Na temelju ove nejednadžbe definirana je promjena Gibbsova energija i uvjeti pri kojima se smatra kriterijem spontanosti. Riječ je o uvjetima kada su njene prirodne varijable konstantne. Gibbsova energija je funkcija stanja definirana izrazom: $G = H - TS$.⁴ Definirana je pri bilo kojim uvjetima, a kao kriterij spontanosti, točnije njena promjena koristi se pri uvjetima konstantnog tlaka i temperature. Promjena Gibbsove energije ima dva doprinosa: entalpijski i entropijski doprinos sadržan u članovima dH i $-TdS$. Smanjenje entalpije kao i povećanje entropije pogoduje spontanosti procesa. Ako je u uvjetima konstantnog tlaka i temperature Gibbsova energija negativna proces je povoljan, odnosno spontan. Upravo zato što njena promjena uvjetuje spontanost procesa pri uvjetima koji su najčešći u laboratorijima i zato što ovisi isključivo o varijablama promatranog sustava, Gibbsova energija od iznimne je važnosti u termodinamici.⁴

1.2. Važnost termodinamike hidratacije

Voda je sveprisutna: 96% našega planeta sačinjava voda. Najčešće je korišteno otapalo koje se nalazi u svim živim bićima. Otud i važnost poznavanja termodinamike hidratacije. Određivanjem termodinamičkih parametara hidratacije možemo dobiti uvid u topljivost neke tvari te objasniti zašto se naprimjer kuhinjska sol dobro otapa, a heksan ne.

U fizikalnoj kemiji kao i ostalim granama kemije često se prije same reakcije uklanja otapalo. Takav postupak provodi se kako bi se izbjegle nepoželjne reakcije između otapala i reaktanata, reakcije hidrolize i razgradnje, kako bi se povećala koncentracija reaktanata te kako bi se izolirale hidrofobne vrste. Ako se želi postići reakcija hidrofobne i nabijene vrste, uklanjanje otapala stvara se povoljnije okruženje za takvu reakciju. Smanjuje se efekt interakcije vode i hidrofobne vrste i olakšava se interakcija hidrofobne vrste s drugim molekulama.⁵

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Ionska hidratacija

2.1.1. Konvencijski hidratacijski parametri iona

Najznačajniji doprinos razumijevanju i napretku termodinamike ionske hidratacije u prvoj polovici 20. stoljeća dao je Wendell M. Latimer.^{6,7} On je uveo konvencijske termodinamičke parametre hidratacije kako bi se riješio problem eksperimentalno nedostupnih termodinamički parametara za samo jednu vrstu iona u otopini.⁷ Budući da u otopini elektrolita postoje i pozitivni i negativno nabijeni ioni, nije potrebno poznavati apsolutne vrijednosti termodinamičkih parametara solvatacije za pojedine ione ako je cilj njihovo međusobno uspoređivanje. Latimer je odabrao da ion čije će vrijednosti termodinamičkih parametara hidratacije biti nula bude H^+ ion. Prema njegovoj konvenciji predložene su vrijednosti:⁶

$$\Delta_f X^\circ(H^+(aq), \text{conv.}) = 0 \quad X = G, H$$

$$S_m^\circ(H^+(aq), \text{conv.}) = 0$$

Često se rabi i konvencija s proizvoljnim odabirom gdje se kao ništica uzima $\Delta_{hyd} X^\circ(H^+, \text{conv.}) = 0$. Iz toga je razloga bitno navesti koja konvencija je upotrijebljena. Dvije konvencije međusobno su povezane izrazom:⁵

$$\Delta_{hyd} X^\circ(H) = \Delta_f X^\circ(H^+(aq)) - \Delta_f X^\circ(H^+(g)) = \Delta_f X^\circ(H^+(aq)) - \Delta_{dis} X^\circ(H_2(g)) - \Delta_{ion} X^\circ(H^+(g)).$$

2.1.2. Modeli ionske solvatacije

Max Born je predložio prvi jednostavni model ionske solvatacije na temelju koga se mogu procijeniti termodinamički parametri solvatacije iona. U njegovom modelu ioni se smatraju nestlačivim sferama radijusa r , a otapalo bezstrukturnim kontinuumom relativne permitivnosti ϵ_r .⁸ U takvom se modelu standardna Gibbsova energija za proces solvatacije može izjednačiti s razlikom u električnom radu koji je potrebno uložiti da se ionu radijusa r naboj poveća od $q=0$ do $q=ze$ u otapalu permitivnost $\epsilon_r \epsilon_0$, odnosno u vakuumu permitivnosti ϵ_0 . Standardna Gibbsova energija solvatacije nekog kationa M^{z+} tada je dana izrazom:⁸

$$\Delta_{sol}G^\circ(M^{z_M}) = \int_0^{z_M e} \frac{q dq}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} - \int_0^{z_M e} \frac{q dq}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{1}{r} \left(\frac{z_M^2 e^2 L}{8\pi\epsilon_r\epsilon_0} - \frac{z_M^2 e^2 L}{8\pi\epsilon_0} \right)$$

gdje je s L označena Avogadrova konstanta. Standardna reakcijska entropija solvatacije iona može se odrediti iz prve derivacije gornjeg izraza s obzirom na temperaturu $\left(\left(-\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = S \right)$ uz poznavanje ovisnosti dielektrične konstante o temperaturi. Standardna se reakcijska entalpija solvatacije tada može odrediti kao $\Delta_{sol}H^\circ = T\Delta_{sol}S^\circ - \Delta_{sol}G^\circ$.

No, kada je Bernal⁹ riješio strukturu molekule vode i predložio strukturni model vode u tekućem stanju, model vode kao bezstrukturnog kontinuuma polako se počeo napuštati. Ako se kao primjer promatraju maleni kation poput Li^+ i veliki poput Cs^+ koji su istog naboja, odnosno otopine soli klorida tih kationa, uočena je različita viskoznost otopine. Otopina LiCl ima veću viskoznost, a otopina CsCl manju viskoznost od čiste vode. Ovakva opažanja objašnjena su time da mali ioni s velikom gustoćom naboja poput Li^+ znatno uređuju strukturu otapala u primarnoj i sekundarnoj solvatacijskoj sferi. Takav je doprinos uređenosti strukture otapala veći od negativnog doprinosa narušavanja strukture vode u prijelaznoj domeni. Nasuprot tome, veliki ioni s malom gustoćom naboja poput Cs^+ ne pokazuju takvo ponašanje.

Frank i Evans su stoga podijelili jednovalentne ione na *structure makers*, one s kristalografskim radijusim manjim od radijusa kalijeva iona, i na *structure breakers*¹⁰, one s većim kristalografskim radijusom. Odnosno, riječ je o podjeli jednovalentnih iona na one koji uređuju strukturu vode i na one koji ju narušavaju. Kao potvrda takve tvrdnje istraženi su toplinski kapaciteti otopina soli istog aniona, a različitih jednovalentnih kationa. Uočeno je da je toplinski kapacitet otopine KCl manji od onog otopine LiCl . Budući da K^+ narušava strukturu vode, toplinski kapacitet takve otopine bit će manji jer su molekule vode pokretljivije u otopini KCl nego u otopini LiCl gdje Li^+ uređuju strukturu vode.¹⁰ Temeljem novih saznanja Frank i Evans¹⁰ predlažu novi model hidratiziranog iona u otopini u ovisnosti o njegovu naboju, odnosno gustoći naboja. Prema njihovom modelu svi poznati ioni orijentiraju molekule vode u primarnoj solvatacijskoj sferi, a ovisno o gustoći naboja i u sekundarnoj solvatacijskoj sferi (slika 1). Međutim, za pojašnjenje razlika u hidrataciji iona suprotnog naboja s termodinamičkog stajališta bilo je potrebno poznavati i apsolutne solvatacijske funkcije stanja. Između ostalog, iz toga se razloga pojavila potreba za realnijim i složenijim modelom ionske solvatacije od onoga kojeg je predložio Born, odnosno Frank i Evans.

D.A. Buckingham je, 1956. godine, predložio prvi model ionske solvatacije koji uzima u obzir diskretne interakcije sfernih iona s molekulama otapala. Takav se model ionske solvatacije temelji na nekoliko pretpostavki. Ioni se smatraju nestlačivim sferama radijusa R s elektronski konfiguracijama koje odgovaraju konfiguracijama plemenitih plinova, to jest primjenjiv je na ione s d^{10} elektronskim konfiguracijama. Molekule otapala su neutralne polarizabilne sfere radijusa a s permanentnim multipolima u središtu sfere, a ukupna potencijalna energija interakcije iona sa molekula otapala u primarnoj solvatacijskoj sferi (u) može se rastaviti na četiri glavna doprinosa. Takva ukupna potencijalna energija podrazumijeva razlike potencijalne energije između slučaja u kojem ion-otapalo postoje u odnosu na slučaj u kojem ih nema čemu je pripisana vrijednost 0.¹¹ Analizom doprinosa pojedinih članova u izrazu za ukupnu potencijalnu energiju interakcije iona s molekulama otapala pokazano je da je ona

funkcija udaljenosti između centra iona i centra molekule ($R+a$) oblika: $u = \sum_{i=2}^6 \frac{c_i}{(R+a)^i}$.

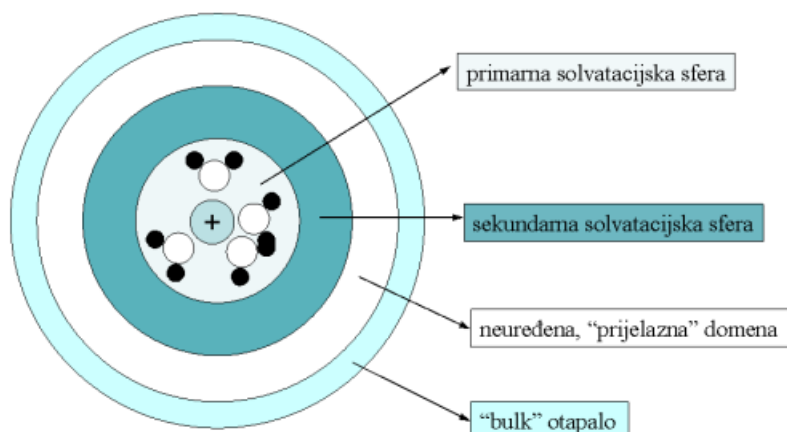
Koeficijenti koji ovise o dipolnom i kvadrupolnom momentu molekula otapala, naboju iona, rasporedu molekula otapala te polarizabilnosti molekula otapala i iona označeni su s c_i . Glavni doprinos potencijalnoj energiji u potječe od ion-dipol interakcija. Prilikom računanja vrijednosti u u obzir se uzima i doprinos člana povezanog s ion-kvadrupol interakcijama ($i=3$), dok se ostali viši članove sume poput doprinosa ion-inducirani dipol interakcija i doprinosa Londonovih interakcija mogu zanemariti. Ako se razmatra razlika u potencijalnoj energiji interakcija iona suprotnog naboja i jednakog radijusa s molekula otapala u izrazu

$u^- - u^+ = \Delta u = \sum_{i=3}^6 \frac{c_i}{(R+a)^i}$ glavni doprinos u povezan sa ion-dipol interakcija iščezava.

Razlika u potencijalnoj energiji interakcije aniona i kationa istog radijusa s molekulama otapala u primarnoj koordinacijskoj sferi potječu uglavnom od razlike u iznosu ion-kvadrupol doprinosa potencijalnoj energiji. Ako anion i kation istog radijusa u plinskoj fazi imaju samo translacijske stupnjeve slobode, tada se razlika u aniona i kationa pomnožena s Avogadrovom konstantnom može izjednačiti s razlikom u promjeni unutrašnje energije uslijed solvatacije aniona i kationa. Tada je $L\Delta u = U^-(aq) - U^-(g) - (U^+(aq) - U^+(g))$. Budući da je slobodna molarna unutrašnja energija idealnog ionskog plina pri standardnom tlaku i temperaturi T jednaka $\frac{3}{2}RT$ i za kation i anion ti doprinosi se pokrate u gornjem izrazu pa vrijedi da je

$$L\Delta u = L \sum_{i=3}^6 \frac{c_i}{(R+a)^i} = U^-(aq) - U^+(aq).$$

Takav se izraz dovodi u vezu s apsolutnim hidratacijskim unutrašnjim energijama i uz konvenciju $\Delta_{hyd}U^\circ(\text{H}^+, \text{conv.}) = 0 \text{ J}$ dobiva se da je razlika $L(u^- - u^+)$ jednaka razlici $\Delta_{hyd}U_{(abs.)}^- - \Delta_{hyd}U_{(abs.)}^+ = \Delta_{hyd}U_{(conv.)}^- - \Delta_{hyd}U_{(conv.)}^+ - 2\Delta_{hyd}U(\text{H}^+, \text{abs})$.^{5,11} Na temelju Buckinghamova modela određene su prve apsolutne hidratacije iona.⁵



Slika 1. Frankov i Evansov model hidratiziranog iona (preuzeto iz reference 5)

2.1.3. Konvencijske entalpije hidratacije iona

Konvencijske hidratacijske entalpije za katione i anione moguće je opisati nekom funkcijom ionskog radijusa, a takav opis može biti posve empirijski. Iz dobivenih parametara ovisnosti konvencijskih hidratacijskih entalpija o ionskom radijusu moguće je izračunati iznose konvencijskih hidratacijskih entalpija za hipotetske ione istog radijusa.⁵ Nyburg i Halliwell su konvencijske hidratacijske entalpije za monovalentne katione i anione izračunali iz eksperimentalnih podataka. Vrijednosti konvencijskih entalpija hidratacija nekih iona prikazani su u tablici 1. Podijelili su konvencijske hidratacijske entalpije u tri skupine ovisno o točnosti dostupnih eksperimentalnih podataka.¹²

Tablica 1. Konvencijske entalpije hidratacije nekih iona pri 25°C (konvencija $\Delta_{hyd}H^\circ(H^+, conv.) = 0.$)¹³

X	$\Delta_{hyd}H^\circ(X, conv.) / \text{kJ mol}^{-1}$
Li ⁺	571,9
K ⁺	769,5
Cs ⁺	820,0
F ⁻	-1613,4
Br ⁻	-1438,7
I ⁻	-1394,4

Primarne konvencijske hidratacijske entalpije u potpunosti su određene iz eksperimentalnih podataka te se koriste za određivanje sekundarnih i tercijarnih. Kao primarne konvencijske hidratacijske entalpije odabrane su entalpije kationa, a korištena je konvencija $\Delta_{hyd}H^\circ(H^+, conv.) = 0.$ Eksperimentalno određene entalpije korištene za računanje $\Delta_{hyd}H^\circ(M^+, conv.)$ su entalpije slijedećih procesa:¹²

- $H^+(aq, 298,15 \text{ K}) + e^-(g, 298,15 \text{ K}) \rightarrow \frac{1}{2} H_2(g, 298,15 \text{ K}); -\Delta_f H^\circ(H^+(aq), abs)$
- $M(g, 298,15 \text{ K}) \rightarrow M(s, 298,15 \text{ K}); -\Delta_f H^\circ(M(g), 298,15 \text{ K})$
- $M^+(g, 298,15 \text{ K}) + e^-(g, 298,15 \text{ K}) \rightarrow M^+(aq, 298,15 \text{ K}); -\frac{5}{2} RT - \Delta_{ion} H^\circ(M^+, 0 \text{ K})$
- $\frac{1}{2} H_2(g, 298,15 \text{ K}) \rightarrow H^+(g, 298 \text{ K}) + e^-(g, 298,15 \text{ K}); \Delta_f H^\circ(H^+(g), 298,15 \text{ K})$
- $M(s, 298,15 \text{ K}) \rightarrow M^+(aq, 298,15 \text{ K}) + e^-(g, 298,15 \text{ K}); \Delta_f H^\circ(M^+(aq), 298,15 \text{ K})$

Zbroj ovih standardnih entalpija daje $\Delta_{hyd}H^\circ(M^+, conv.)$ koja opisuje proces:



Pri čemu je $\Delta_{hyd}H^\circ(M^+, conv.)$ definirana kao razlika standardnih apsolutnih entalpija hidratacije iona metala i H⁺ iona. Određene eksperimentalne vrijednosti standardnih entalpija mogu se odrediti različitim termodinamičkim ciklusima koji su uvjetovani time da je entalpija funkcija stanja te će kao takva njena promjena biti neovisna o putu prijelaza iz jednog termodinamičkog stanja u drugo.^{5,12}

Sekundarne konvencijske hidratacijske entalpije odnose se na anione⁵. One se za traženi anion X⁻ mogu izračunati iz primarnih konvencijskih entalpija hidratacije kationa M⁺, entalpija kristalne rešetke soli M⁺ X⁻ te entalpija otapanja navedene soli. Budući da vrijednosti entalpija kristalne rešetke većine soli nisu eksperimentalno dostupne veličine potrebno ih je izračunati

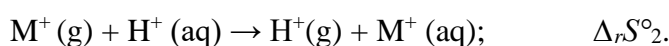
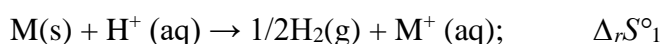
na temelju poznate kristalne strukture što unosi pogreške u određivanju sekundarnih konvencijskih entalpija hidratacija.

Tercijarne konvencijske entalpije hidratacije odnose se na katione koji se sastoje od više atoma^{5,12}, P^+ . Eksperimentalno određivanje energija ionizacije za takve ione nije moguće, pa se za određivanje njihovih standardnih konvencijskih entalpija hidratacije koriste sekundarne hidratacijske entalpije X^- , entalpije kristalne rešetke i entalpije otapanja odgovarajućih soli $P^+ X^-$. Pogreška iz određivanja sekundarnih konvencijskih entalpija prenosi se i u konvencijske entalpije hidratacije P^+ . Dodatnu pogrešku unosi procjena entalpije kristalne rešetke soli $P^+ X^-$.

2.1.4. Konvencijska entropije hidratacije iona

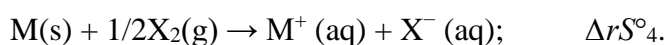
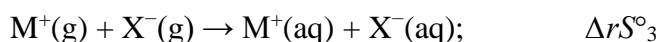
Kao što je moguće odrediti standardne konvencijske entalpije hidratacije iona, moguće je i odrediti standardne konvencijske entropije hidratacije iona. Međutim, češće se proglašuje nulom standardna parcijalna molarna entropija jednog iona i tada se definira standardna parcijalna molarna konvencijska entropija iona. Konvencijska parcijalna molarna entropija za anion X^- definirana je izrazom $S^\circ(X^-(aq), conv.) = S^\circ(X^-(aq), abs.) + S^\circ(H^+(aq), abs.)$.

Najčešće se kao referentna vrijednost uzima da je $S^\circ(H^+(aq), conv.) = 0$. Tada konvencijsku parcijalnu molarnu entropiju nekog kationa M^+ definiramo kao $S^\circ(M^+(aq), conv.) = S^\circ(M^+(aq), abs.) - S^\circ(H^+(aq), conv.)$.¹⁴ Određivanje je moguće ukoliko su nam poznate standardne reakcijske entropije za procese:⁵



Pojedini doprinosi $\Delta_r S^\circ_1$ i $\Delta_r S^\circ_2$ izračunavaju se postavljanjem čestične particijske funkcije za ione i molekule vodika u plinskoj fazi, odnosno poznavanjem ovisnosti toplinskog kapaciteta metala o temperaturi.

Određivanjem konvencijskih parcijalnih molarnih entropija hidratacije mogu se odrediti i odgovarajuće vrijednosti za anione uz poznavanje standardnih reakcijskih entropija za procese:⁵



2.1.5. Apsolutni parametri hidratacije iona

Kada su poznate vrijednosti konvencijskih parametara hidratacije iona, moguće je odrediti i apsolutne hidratacijske parametre iona. Određivanje apsolutnih vrijednosti entalpije hidratacije i entropije za pojedine ione važno je za objašnjenje razlike u hidrataciji iona suprotnog naboja. Procjena apsolutnih entalpija hidratacije pojedinih iona moguća je primjenom Buckinghamova modela ionske solvatacije¹¹ kojim se procjenjuje apsolutna entalpija hidratacije H⁺ iona u kombinaciji s eksperimentalno određenim konvencijskim entalpijama hidratacija kationa i aniona. Iz konvencijski hidratacijskih parametara nije moguće procijeniti utjecaj predznaka naboja na iznos entalpije, odnosno entropije ionske hidratacije.⁵

Na temelju Buckinghamova modela, Halliwell i Nyburg su procijenili apsolutnu entalpiju hidratacije protona poznajući konvencijske entalpije hidratacije pojedinih iona.¹² Apsolutne entalpije hidratacije iona određuje se i Marcusovom metodom koja se temelji na pretpostavci jednakih standardnih entalpija hidratacije tetrafenilarsonijevog kationa, tetrafenilboratnog aniona i tetrafenilfosfonijeva kationa.⁵

Određivanje apsolutne entalpije hidratacije metodom Nyburga i Halliwella¹² u potpunosti se temelji na Buckinghamovu modelu ionske solvatacije primjenom na konvencijske entalpije hidratacije kationa i aniona. U procjeni apsolutne entalpije ionske hidratacije kao funkcije ionskog radijusa načinjena je aproksimacija u kojoj su elektrostatske interakcije između otapala radiju a i iona radijusa R jedini doprinos unutrašnjoj energiji. Nakon što su izračunate konvencijske entalpije hidratacije za katione i anione istog radijusa, razlika tih konvencijskih entalpija hidratacija hipotetskih iona trebala bi biti funkcija ionskog radijusa. Ovisnost te funkcije o ionskom radijusu sadržana je u članu $\sum_{i=3}^6 \frac{c_i}{(R+a)^i}$. Apsolutna entalpija hidratacije protona određuje se nelinearnom regresijom zanemarujući članove sume za $i > 4$. Procjena apsolutnih entalpija hidratacije pojedinih iona moguća je primjenom Buckinghamova modela ionske solvatacije¹¹ kojim se procjenjuje apsolutna entalpija hidratacije H⁺ iona u kombinaciji s eksperimentalno određenim konvencijskim entalpijama hidratacija kationa i aniona.

Pristup određivanja apsolutne entropije ionske hidratacije sličan je onom u slučaju određivanja apsolutne entalpije ionske hidratacije empirijskim ovisnostima konvencijske entalpije hidratacije iona o ionskom radijusu, no problematična je funkcijska ovisnost konvencijskih parcijalnim molarnih entropija kationa i aniona o ionskim parametrima koja je

najčešće složenijeg oblika. Apsolutne parcijalne molarne entropije određuju se iz toga razloga iz konvencijskih vrijednosti pomoću vrijednosti apsolutne parcijalne molarne entropije protona koja utvrđena eksperimentalno kao prosjek osam različitih neovisnih mjerenja.¹⁵ Moguće je odrediti vrijednosti apsolutne parcijalne molarne entropije i metodom de Ligny Alfenaar i van der Veena. Metoda se temelji na određivanju standardne Gibbsove energije hidratacije protona.¹⁶

2.2. Hidratacija hidrofobnih vrsta

2.2.1. Apsolutni termodinamički parametri hidratacije hidrofobnih vrsta i njihova temperaturna ovisnost

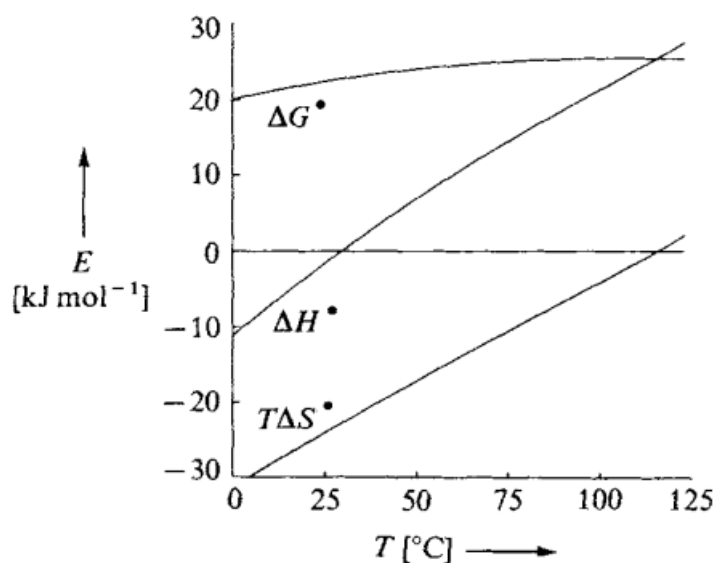
Termodinamičkih parametara hidratacije nepolarnih molekula i organskih tvari (tablica 2) određivane su promatranjem transfera između vodenih i nepolarnih faza. Najveći izazovi takvih istraživanja su pronalasci povezanosti termodinamičkih parametara hidratacije sa svojstvima otopljene tvari i vodom kao otapalom. Poveznicu oplošja i molekularnog volumena hidrofobne tvari predložio je Cramer.¹⁷ Takva korelacija postala je očiglednija nakon istraživanja koje je proveo Abraham¹⁸. Abraham je osmislio set parametara nepolarne tvari koji su usko povezani sa oplošjem molekule, ali su optimizirani kako bi odgovarali eksperimentalnim podacima solvatacije u različitim otapalima. Vrsta otopljene hidrofobne tvari ima izuzetan utjecaj na termodinamičke parametre hidratacije. Entalpija hidratacije raste povećanjem nepolarne površine molekule iako povećanje površine ima znatniji utjecaj kod entropije hidratacije. Smanjenje entropije veći je što je veća hidrofobna površina molekule stoga će hidrofobnost rasti povećanjem nepolarne površine.²

Također je uočena i temperaturna ovisnost termodinamičkih parametara hidratacije. Promjena temperature utječe na organiziranost vode u tekućem stanju, a posljedično i na termodinamiku asocijacije hidrofobnih vrsta u vodi. Jedna od metoda istraživanja temperaturne ovisnosti Gibbsove energije, entalpije i entropije solvatacije nepolarnih tvari je mikrokalometrija.² Dokazano je da povišenjem temperature entalpija hidratacije postaje manje povoljna, a entropija povoljnija (tablica 2). Takvi rezultati u skladu su sa velikim i pozitivnim toplinskim kapacitetima solvatacije pri sobnoj temperaturi. Toplinski kapaciteti za procese hidratacije povišenjem temperature padaju. Takvi su rezultati očekivani jer vodikove veze pri

visokom temperatura pucaju i voda povišenjem temperature ima sve manju uređenost strukture.^{2,19} Temperaturna ovisnost termodinamičkih parametara hidratacije istražena na velikom broju nepolarnih tvari u vodi pokazuje mnogobrojne sličnosti. Pri sobnoj temperaturi entalpija otapanja nepolarnih tvari iznosom se kreće oko nule ovisno o vrsti hidrofobne tvari, a entalpije hidratacije poprilično su negativne. Oko 110°C entropija hidratacije postaje nula. Kao što je vidljivo na slici 2 entalpijski doprinos Gibbsovoj energiji hidratacije uslijed poraste temperature raste, ali $-T\Delta S$ opada. Takvi rezultati pokazuju temperaturnu kompenzaciju zbog čega Gibbsova energija gotovo da ni ne ovisi o temperaturi.

Tablica 2. Standardne entalpije i entropije hidratacije inertnih plinova i nižih ugljikovodika pri različitim temperaturama.

Kemijska vrsta	$\Delta_{tr}H^\circ / \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta_{tr}S^\circ / \text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
N ₂ (25 °C)	-2,14	-29,8
N ₂ (40 °C)	-1,99	-29,3
N ₂ (80 °C)	-0,18	-23,9
Kr (25 °C)	-3,55	-32,3
Kr (50 °C)	-2,350	-27,8
Kr (80 °C)	-0,74	-23,2
Rn (25 °C)	-5,05	-34,3
Rn (50 °C)	-3,10	-28,2
Rn (80 °C)	-0,72	-21,1
CH ₄ (25 °C)	-3,18	-31,8
C ₂ H ₆ (25 °C)	-4,43	-35,4



Slika 2. Temperaturna ovisnosti ΔG , ΔH , ΔS hidratacije neopentana (prilagođeno prema referenci 20)

2.2.2. Klasični hidrofobni efekt i iceberg model

Tendencija agregiranja zbog smanjenja dodirne površine između nepolarne, hidrofobne tvari i vode naziva se hidrofobnim efektom, a interakcije koje su zaslužne za agregiranje nepolarnih molekula hidrofobnim interakcijama. Koncept klasičnog hidrofobnog efekta proizlazi izravno iz svojstava vode. Glavna okosnica ovog efekta je svojstvo hidrofobnih molekula da narušavaju uređenu strukturu čiste vode. Struktura čiste vode mreža je molekula povezanih vodikovim vezama pri čemu svaka molekula vode sudjeluje u četiri vodikove veze: u dvije kao donor, a u dvije kao akceptor u ledu, odnosno u procijenjenih 3,62 vodikove veze pri 25°C s time da se taj broj smanjuje s porastom temperature. Nepolarne molekule narušavaju strukturu vode jer ne mogu sudjelovati u vodikovim vezama ni polarnim interakcijama pa njihove interakcije s vodom nisu povoljne za razliku od interakcija između molekula vode. Molekule vode stoga oko hidrofobne tvari stvaraju uređeniju strukturu sličnu kavezu, od one u čistom otapalu. To dovodi do smanjenja entropije. Međutim, takvo je povezivanje vode izrazito entalpijski povoljno. Entropijska nepovoljnost hidratacije može se umanjiti približavanjem nepolarnim molekula pri čemu se smanjuje broj molekula vode koje su u izravnom kontaktu s hidrofobnom tvari. Površina solvatacijske sfere oko takvog agregata manja je od zbroja površina solvatacijskih sfera oko pojedinačnih hidrofobnih molekula.^{2,18,21}

Kako bi se objasnio veliki gubitak entropije prilikom hidratacije nepolarnih tvari, Frank i Evans su 40-tih godina prošlog stoljeća predložili takozvani *iceberg* model. Analizirajući entalpije miješanja tekućina primijetili su da se voda ponaša drugačije od ostalih otapala, odnosno da je miješanje vode i nepolarnih tekućina entropijski nepovoljno. Takvi rezultati ukazivali su na veću strukturnu uređenost molekula vode oko nepolarne tvari. Prema predloženom modelu, molekule vode u blizini hidrofobne tvari imaju strukturu sličnu ledu, tvoreći kaveze slične klatratima, odnosno hidratacijske omotače oko malih hidrofobnih molekula. Ovakav model potvrđivala je i činjenica da je toplinski kapacitet otopine hidrofobne tvari veći od onoga čiste vode, što ukazuje na veću uređenost strukture otopine u odnosu na otapalo.²² Iako takav model dobro objašnjava smanjenje entropije i povećanje toplinskog kapaciteta otopine hidrofobne vrste u odnosu na čistu vodu, nedostaje mu čvrsta eksperimentalna potvrda.¹⁸

2.2.3. Hidratacija šupljina i neklasični hidrofobni efekt

Hidrofobne su interakcije istraživane u sklopu reakcija inkluzija manjih molekula u šupljine velikih hidrofobnih organskih molekula kao što su ciklodekstrini i kukurbiturili. Ciklodekstrini su prirodni ciklički oligomeri glukoze. Postoji veliki broj ciklodekstrina različitih veličina šupljina. Budući da su izgrađeni od glukoznih podjedinica, bogati su hidroksilnim skupinama zbog kojih mogu ostvarivati interakcije s lipofilnim gostima. Takve molekule goste najčešće se smještaju u hidrofobnu šupljinu u kojoj se nalazi voda.²³ Za reakcije inkluzije ciklodekstrina najvažnije je dehidratacija šupljine, odnosno gosta i realizirane van der Waalsove interakcije. Molekule vode u hidrofobnim šupljinama gube vodikove veze i postaju energijski frustrirane u usporedbi sa čistom vodom. Najčešće se provode titracijska kalorimetrijska istraživanja kako bi se objasnila termodinamika kompleksiranja. Kod manjih ciklodekstrina ti su procesi uglavnom entalpijski kontrolirani.^{23,24}

Za razliku od fleksibilnijih i funkcionaliziranih ciklodekstrina, kukurbiturili imaju bačvasti oblik rigidne šupljine koja dobro odvaja molekule vode od čistog otapala. strši izvan šupljine. Naravno, ključno je da su molekule gosta dovoljno velike kako bi istisnule svu vodu iz hidrofobne šupljine i tada će kompleksiranje biti entalpijski najpovoljnije.²⁵ Zanimljivo je da je kod nastajanja heteroternarnih kompleksa proces kooperativan. Vežanje prvog gosta istiskuje samo dio molekula vode iz šupljine, a takav proces nema zamjetan ni entalpijski ni entropijski

doprinos, no potiče vezanje drugog gosta te, zbog loše povezanosti preostalih molekula vode u hidrofobnoj šupljini, inkluzija drugog gosta ima znatno negativniju entalpiju.^{25,26}

Takva termodinamika agregiranja, odnosno kompleksiranja temeljena na povoljnom entalpijskom doprinosu naziva se neklasičnim hidrofobnim efektom.²⁷ Neklasično objašnjenje hidrofobnog efekta također je povezano s jakosti interakcija i brojem ostvarenih vodikovih veza između molekula vode. Suprotno klasičnom tumačenju hidrofobnog efekta, istraživanja su pokazala da je strukturiranje čiste vode izraženije nego one unutar hidrofobne šupljine. Takvu tvrdnju potvrđuju rezultati računalnih istraživanja. Razlika u strukturi vode nije jedini čimbenik koji određuje termodinamičke parametre agregiranja nepolarnih vrsta. Na dominantnost entalpijskog doprinosa ukazuju i negativne reakcijske entalpije i entropije tijekom kompleksiranja hidrofobnih vrsta,^{27,28} za razliku od endotermnog, entropijski kontroliranog klasičnog hidrofobnog efekta.

2.2.4. Alternativne interpretacije iceberg modela

Budući da je uočen entropijski i entropijski kontroliran hidrofobni efekt, predložene su i alternativne interpretacije termodinamičkih parametara hidratacije. Smanjenje entropije uslijed hidratacije hidrofobne vrste također se pripisuje i sporijem kretanju molekula vode u hidratacijskoj sferi.²² Takvo je ponašanje uočeno eksperimentalno i pomoću molekularnih simulacija.²² Dodatno, molekule vode u blizini nepolarnih grupa sporije se transliraju i reorijentiraju, iako struktura vode ostaje gotovo istobitna sa strukturom čiste vode. Očekivano je da gubitak translacijske i rotacijske slobode ima utjecaj na strukturu vode pri čemu ona počinje nalikovati onoj pri niskim temperaturama. Pokazano je da struktura vode ostaje visoko očuvana oko malih hidrofobnih molekula, što je u suglasju s rezultatima neutronske difrakcije i generalnom molekularnom slikom hidrofobne hidratacije.²⁹ Iako je uočeno tetraedarsko strukturiranje molekula vode u prvoj solvatacijskoj sferi, ono nije veće nego uređenost strukture vode pri 10°C, što je i dalje veoma različito od strukture leda. *Iceberg* model stoga, uz određene promjene u interpretaciji, odgovara eksperimentalnim rezultatima.²¹ Struktura vode nalik onoj predviđenoj u okviru klasičnog hidrofobnog efekta i *iceberg* modela povišenjem temperature se narušava.² Poveznica klasičnog i neklasičnog hidrofobnog efekta upravo je temperaturna ovisnost termodinamičkih parametara hidratacije gdje je pri nižim temperaturama dominantniji klasični, a pri višim neklasični hidrofobni efekt.^{2,19}

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. F. Waibl, J. Kraml, M. L. Fernández-Quintero, J. R. Loefer, K. R. Liedl, *J. Comput. Aid. Mol. Des.* **36** (2022) 101–116.
2. W. Blokzijl, J. B. F. N. Engberts, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32** (1993) 1545–1579.
3. P. K. Bijan, *Chem. Phys. Impact* **5** (2022) 100104.
4. P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry, 9th Ed.*, W. H. Freeman and Company, New York, 2010, str. 56–62., 65–70., 96–103., 113–118., 210.
5. *Termodinamika ionske solvatacije*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2009.
6. W. M. Latimer, *J. Am. Chem. Soc.* **48** (1926) 1234–1239.
7. W. M. Latimer, *J. Am. Chem. Soc.* **48** (1926) 2297–2305.
8. M. Born, *Z. Physik* **1** (1920) 45–49.
9. J. D. Bernal, *J. Chem. Phys.* **1** (1933) 515–548.
10. H. S. Frank, W. Wen, *Disc. Faraday Soc.* **24** (1957) 133–140.
11. D. A. Buckingham, *Disc. Faraday Soc.* **24** (1957) 151–157.
12. H. F. Halliwell and S. C. Nyburg, *Trans. Faraday Soc.* **59** (1963) 1126–1140.
13. J. Burgess, *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1978.
14. Y. Marcus and A. Loewenschuss, *Annu. Rep. Chem. Soc. C* **81** (1985) 81–135.
15. B. E. Conway, *J. Soln. Chem.* **7** (1978) 721.
16. C. L. de Ligny, M. Alfenaar, G van der Veen, *Recueil* **87** (1968) 585–598.
17. R. D. Cramer III, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5408.
18. M. H. Abraham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **80** (1984) 153.
19. P. L. Privalov, S. J. Gill, *Adv. Protein Chem.* **39** (1988) 191.
20. B. Lee, *Biopojmery* **31** (1991) 993.
21. J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biokemija*, Školska knjiga, Zagreb, 2013, str. 7–65.
22. H. S. Frank, M. W. Evans, *J. Chem. Phys.* **13** (1945) 507.
23. Avilasha A. Sandilya, Upendra Natarajan, and M. Hamsa Priya, *ACS Omega* **5** (2020) 25655–25667.

24. K. I. Assaf, D. Gabel, W. Zimmermann i W. M. Nau, *Org. Biomol. Chem.* **14** (2016) 7702–7706.
25. F. Biedermann, V. D. Uzunova, O. A. Scherman, W. M. Nau, A. De Simone, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 15318–15323.
26. H. J. Kim, J. Heo, W. S. Jeon, E. Lee, J. Kim, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, i K. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.* **40** (2001) 1526–1529.
27. T. D. Kühne i R. Z. Khaliullin, *Nat. Comm.* **4** (2013) 1450.
28. M. F. Vidal, S. H. White A. S. Ladokhin, *J. Membrane Biol* **239** (2011) 5–14.
29. N. Galamba, *J. Phys. Chem.* **117** (2013) 2153–2159.