
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

MARIO AGENO

Un modello semplificato della struttura dell'acqua

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 46 (1969), n.4, p. 427–435.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1969_8_46_4_427_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)*

SIMAI & UMI

<http://www.bdim.eu/>

SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

Fisica degli stati condensati. — *Un modello semplificato della struttura dell'acqua* (*). Nota (**) del Corrisp. MARIO AGENO (***).

SUMMARY. — A Simplified Model for the Structure of Water.

The collective model of the hydrogen bond proposed by the Author two years ago is used as a starting point for developing a model for the structure of water in which only linear chains of molecules are considered. Other types of aggregates, even if in agreement with the collective model, are disregarded. Only one equilibrium constant K is introduced to take into account all the different reactions between polymers in the liquid, and the concentration of each type of polymer is calculated. The mean number L of molecules per polymer is deduced and from the values of L derived from experiments presented in a previous paper, the dependence on temperature of K is obtained. The graph of $\log K$ plotted against $1/T$ is strictly linear while the energy of the hydrogen bond in the liquid is 0.11 ev. The variation in the chemical shift of water protons is examined. According to the model, three different types of protons exist in the liquid, the molar fraction of which can be calculated in terms of L . The observable chemical shift of water protons is then calculated at various temperatures in the case of rapid exchange, and the result agrees very well with the measurements of Hindman.

La struttura dell'acqua è stata oggetto di numerosissime ricerche [1-4]. Non si può dire tuttavia che i risultati finora raggiunti siano molto soddisfacenti, nè che si sia riusciti a individuare il legame che necessariamente deve collegare tra loro i valori relativi all'acqua delle varie grandezze fisiche macroscopiche che si possono considerare. Scopo di questa Nota è di presentare un modello della struttura dell'acqua molto rozzo, perché molto semplificato, che differisce tuttavia da quelli fino ad oggi presi in esame in quanto basato sul modello collettivo del legame a idrogeno [5-8]. Alcune previsioni del modello verranno confrontate coi dati sperimentali.

Il modello collettivo del legame a idrogeno porta, nel caso dell'acqua, a una previsione che differisce in modo sostanziale, qualitativo, dalle previsioni di tutti gli altri modelli: l'esistenza nel liquido di catene polimeriche lineari, in cui ciascuna molecola è collegata alla precedente da un legame a idrogeno costituito da un doppio ponte, come schematicamente indicato nella

(*) Lavoro eseguito nel quadro delle ricerche in corso presso i Laboratori di Fisica dell'Istituto Superiore di Sanità, con l'apporto finanziario del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

(**) Presentata nella seduta dell'8 marzo 1969.

(***) Laboratori di Fisica dell'Istituto Superiore di Sanità, Roma.

fig. 1. Naturalmente, il modello prevede anche l'esistenza di altri tipi di polimeri, con anelli costituiti da tre o più molecole [6]: essi tuttavia dovrebbero essere abbastanza frequenti solo a temperature prossime a quella di congelamento e, nel seguito, noi ne trascureremo completamente l'esistenza.

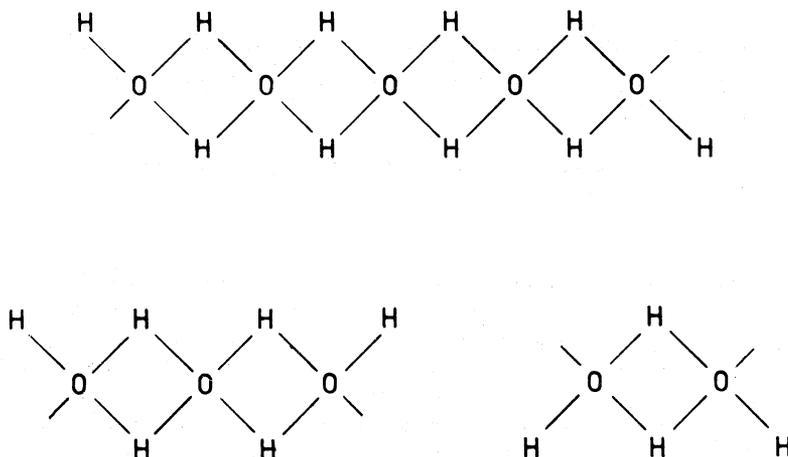


Fig. 1.

Supporremo dunque che l'acqua sia costituita esclusivamente da catene polimeriche lineari d'ogni lunghezza e che ad una certa temperatura si stabilisca un equilibrio statistico, in cui la concentrazione d'ogni tipo di polimero si mantiene costante. In seno al liquido, avverranno tuttavia i seguenti tipi di reazioni:

1) due catene polimeriche, P_n di n molecole e P_m di m molecole rispettivamente, si saldano insieme venendo a costituire un'unica catena polimerica di $(n + m)$ molecole, P_{n+m} . Supporremo che a tutte le reazioni di questo tipo corrisponda una stessa costante di equilibrio K , per qualunque valore di n e di m . Si tratta ovviamente di una rozza approssimazione, che tra l'altro considera equivalente tutti i legami a idrogeno, qualunque sia la loro distanza dagli estremi della catena polimerica.

2) Una catena polimerica di n molecole, P_n , si spezza in due parti P_a , P_b , di a e b molecole rispettivamente, con $a + b = n$. A tutte le reazioni di questo tipo viene a corrispondere evidentemente una costante di equilibrio K^{-1} .

3) Due catene polimeriche P_n , P_m si scambiano tra loro un pezzo, dando luogo a due nuove catene $P_{n'}$, $P_{m'}$ con $n' + m' = n + m$. A reazioni di questo tipo viene evidentemente a corrispondere nella nostra schematizzazione una costante di equilibrio uguale ad 1. Esse sono infatti equivalenti alla successione di una reazione di tipo 1 e di una reazione di tipo 2.

Indicando ora con $[P_n]$ la concentrazione, espressa in moli/litro del polimero di n molecole, dalle condizioni di equilibrio:

$$(1) \quad \frac{[P_i]}{[P_{i-1}][P_1]} = K \quad (i = 2, 3, \dots)$$

si ottiene:

$$(2) \quad [P_n] = K^{n-1} [P_1]^n$$

e si vede subito che questa espressione è in accordo con le posizioni da noi fatte circa le costanti di equilibrio delle varie reazioni. Le (2) permettono di determinare facilmente $[P_1]$, ove si tenga conto che la quantità totale di acqua, in moli/litro, è $(1000 d/18) = 55,5 d$, ove d è la densità dell'acqua alla temperatura considerata. Dunque:

$$\sum_1^{\infty} i [P_i] = \sum_1^{\infty} i K^{i-1} [P_1]^i = \frac{1000d}{18}$$

da cui, se:

$$(3) \quad K [P_1] < 1$$

si ottiene subito

$$\frac{[P_1]}{\{1 - K[P_1]\}^2} = \frac{1000d}{18} = 55,5 d$$

come pure:

$$[P_1] = \frac{1}{K} \left[\frac{1+h - \sqrt{1+2h}}{h} \right] \quad h = 2 \times 55,5 dK$$

dove la soluzione col segno + davanti al radicale è stata scartata non soddisfacendo alla (3). La (2) fornisce infine:

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} [P_n] = \frac{1}{K} \left[\frac{1+h - \sqrt{1+2h}}{h} \right]^n \\ h = 111 dK \end{array} \right.$$

La (4) esprime la concentrazione di ogni tipo di polimero, in funzione dell'unica costante di equilibrio K . Essa ci permette di calcolare, in particolare, la lunghezza media L (espressa in numero di molecole) delle catene polimeriche. Si ha evidentemente:

$$(5) \quad L = \frac{\text{Somma delle lunghezze di tutte le catene}}{\text{Numero totale dei polimeri}} = \frac{\sum_1^{\infty} i [P_i]}{\sum_1^{\infty} [P_i]} = \frac{1}{2} (1 + \sqrt{1+2h})$$

od anche:

$$(6) \quad h = 2L(L - 1)$$

relazione questa che collega la costante di equilibrio K con la lunghezza media delle catene polimeriche L , ad ogni temperatura.

L'ultimo risultato si presta ad un primo confronto coi dati sperimentali. Osserviamo, a questo scopo, che la lunghezza media delle catene polimeriche L è stata, in un lavoro precedente [6] ricavata in funzione della temperatura sia dai calori di vaporizzazione dell'acqua, sia dalle misure di viscosità delle

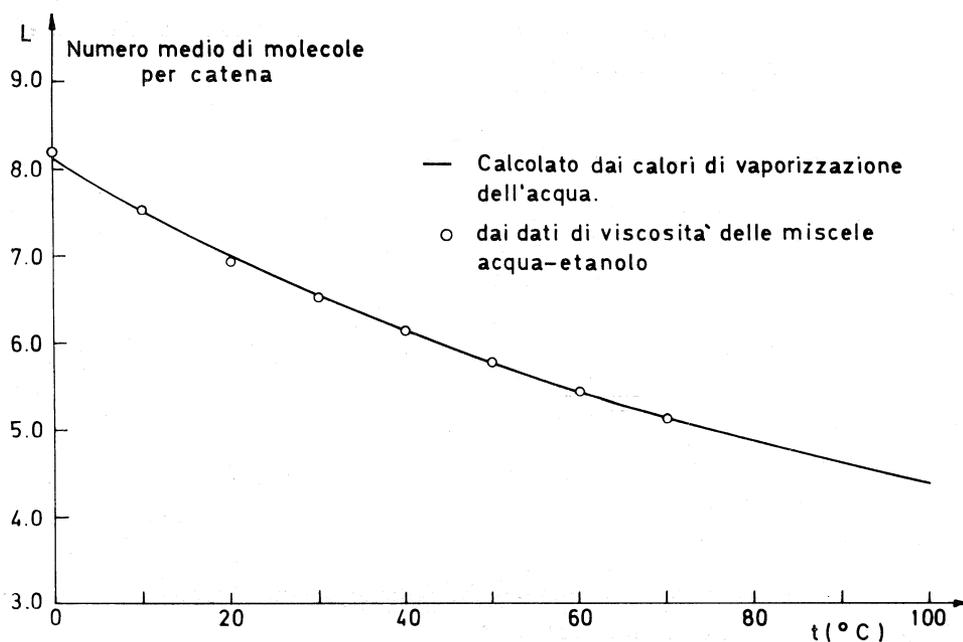


Fig. 2.

miscele acqua-etanolo. Per quanto nel corso della deduzione si facessero parecchie ipotesi semplificative, l'accordo quasi perfetto dei risultati (fig. 2) è una prova a posteriori della validità delle approssimazioni fatte. Essendo nota sperimentalmente L in funzione della temperatura, la (6) ci permette di calcolare in funzione della temperatura la costante di equilibrio K . Siccome una costante di equilibrio deve dipendere dalla temperatura attraverso un fattore di Boltzman, riportando in un grafico il logaritmo di K in funzione di $1/T$, si deve ottenere una retta. La fig. 3 mostra che questo è esattamente ciò che si ottiene: dalla pendenza del grafico l'energia di attivazione risulta di 0,11 eV, valore questo del tutto ragionevole. Possiamo anche dire, con altre parole, che si assume per la costante di equilibrio K il valore

$$(7) \quad K = 8.46 \cdot 10^{-3} e^{1318/T}$$

la (5) permette di calcolare L in funzione della temperatura e che il risultato del calcolo risulta in perfetto accordo coi dati sperimentali raccolti nella fig. 2.

La (6) permette anche di esprimere la concentrazione dei vari polimeri in funzione di L . Si ottiene:

$$(8) \quad [P_n] = \frac{1000 d}{18 L^2} \left(\frac{L-1}{L} \right)^{n-1}.$$

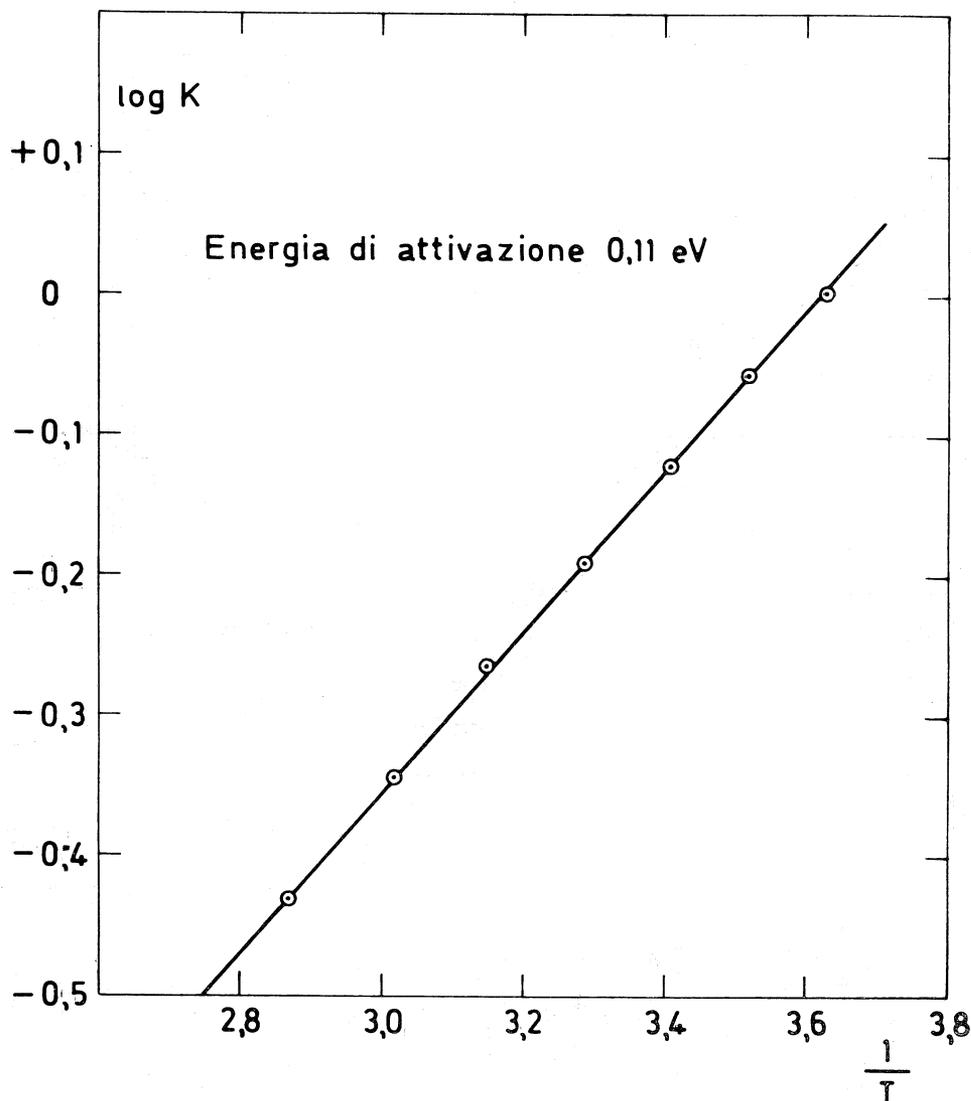


Fig. 3.

La fig. 4 mostra tali concentrazioni a 2° C e a 75° C, mentre nella fig. 5 è indicata, sempre in funzione di n , la quantità di acqua legata nei vari polimeri a 2° C, 20° C e 75° C.

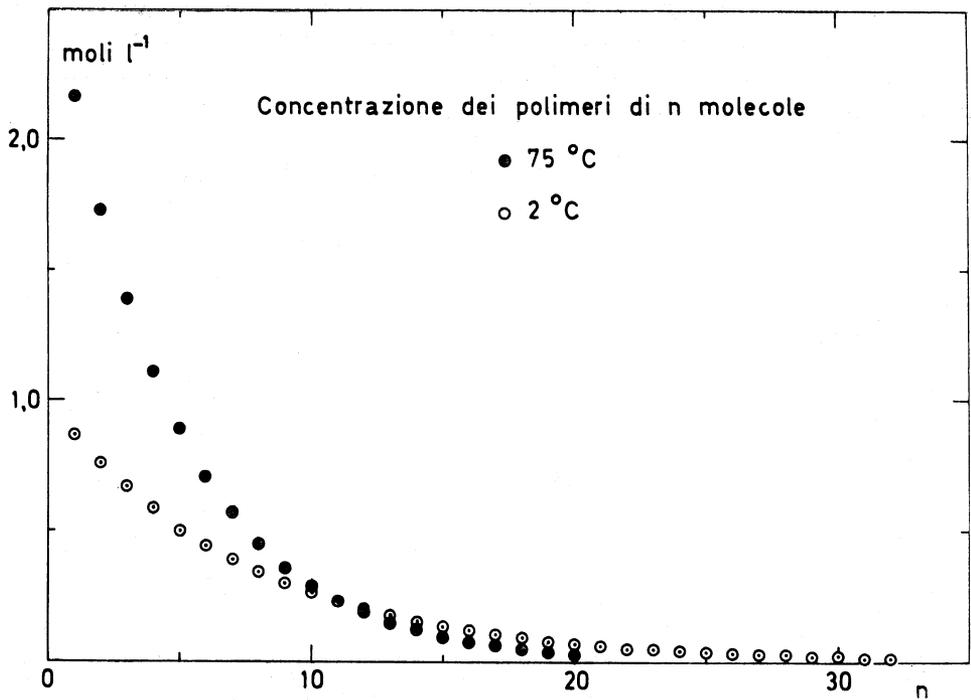


Fig. 4.

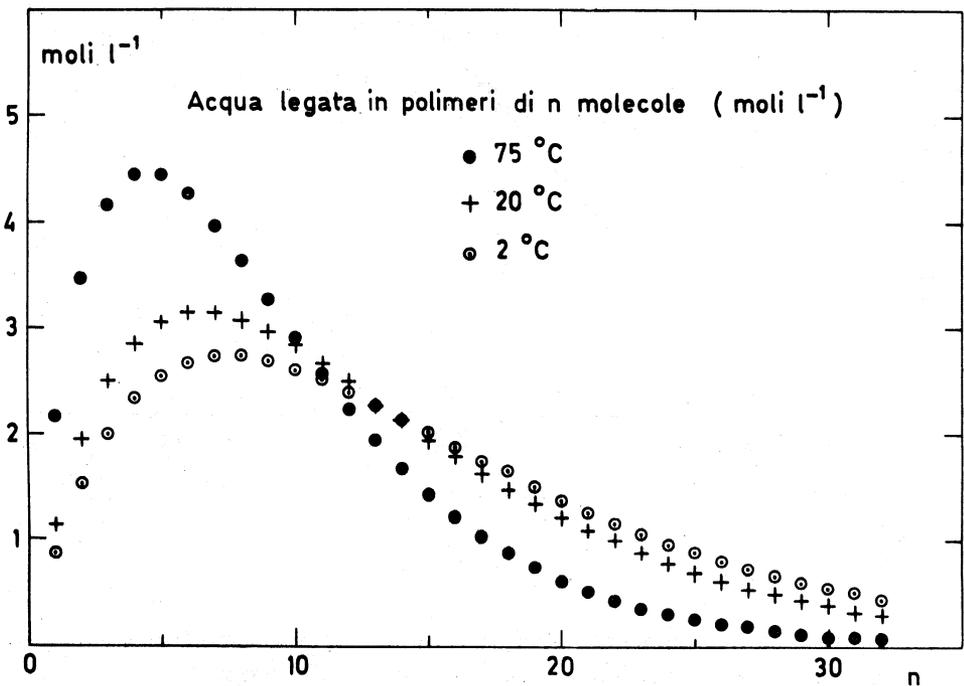


Fig. 5.

Il modello qui descritto è stato infine usato per calcolare la variazione con la temperatura dello spostamento chimico dei protoni dell'acqua in RMN. Tale variazione, che è stata determinata sperimentalmente con molta cura da Hindman [9], può giustificarsi qualitativamente nel modo seguente. Nell'acqua, a causa della sua complessa struttura polimerica, esistono diverse specie di protoni alle quali competono campi di risonanza diversi. Tra i polimeri hanno luogo scambi di molecole molto rapidi, di guisa che ciascun protone viene a trovarsi per una frazione del tempo di misura in ciascuna delle

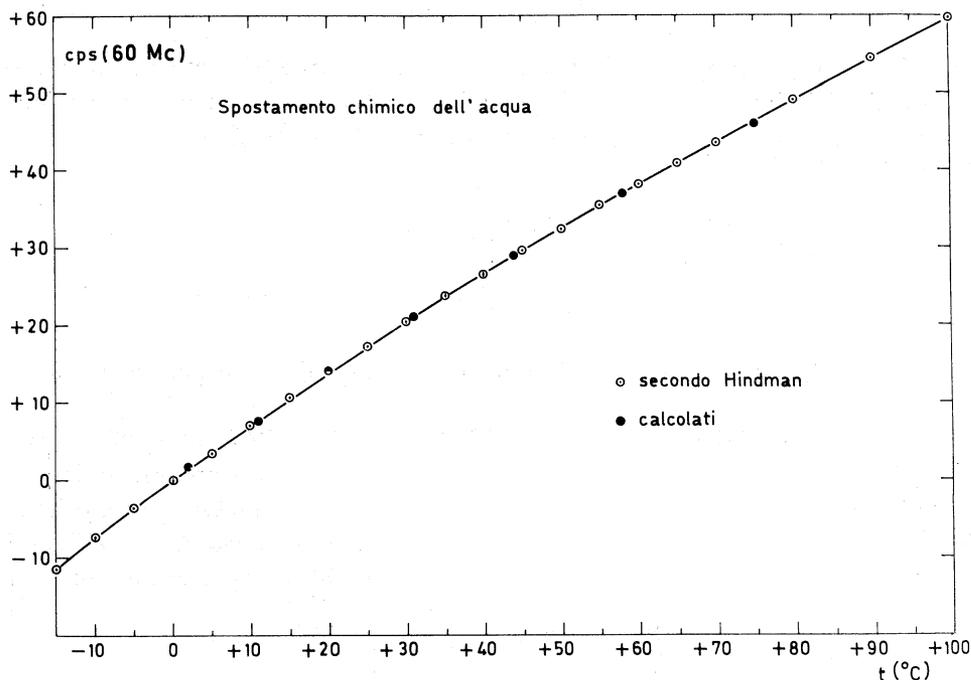


Fig. 6.

differenti posizioni possibili. Il campo di risonanza che si misura è perciò una media pesata dei campi di risonanza relativi a quelle varie posizioni, con pesi proporzionali al numero totale di protoni di ciascuna specie. Col variare della temperatura, la ripartizione dei protoni tra queste specie cambia e perciò il segnale di risonanza si sposta.

Secondo il nostro modello, esistono nell'acqua tre diverse specie di protoni, le cui percentuali relative si valutano facilmente in funzione di L (e quindi della temperatura):

1) i protoni delle molecole d'acqua non associate in polimeri. Si ricava immediatamente dalla (8) che frazione f_1 del numero totale di protoni essi rappresentano. Viene:

$$(9) \quad f_1(t) = \frac{1}{L^2}$$

2) i protoni estremi delle catene polimeriche (di due o più molecole). Da (5) e (8) deriva ch'essi rappresentano una frazione:

$$(10) \quad f_2(t) = \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{L^2} \right)$$

del totale.

3) i protoni dei ponti a idrogeno. La relativa frazione si ricava da (9) e (10) ed è:

$$(11) \quad f_3(t) = \left(1 - \frac{1}{L} \right).$$

Indichiamo ora con $\delta_{oss}(t)$ la funzione della temperatura rilevata sperimentalmente da Hindman. Essa dovrà potersi esprimere come una combinazione lineare delle tre funzioni della temperatura $f_1(t)$, $f_2(t)$, $f_3(t)$ ora calcolate. Si avrà cioè:

$$(12) \quad \begin{aligned} \delta_{oss}(t) &= f_1(t) \cdot \delta_1 + f_2(t) \cdot \delta_2 + f_3(t) \delta_3 = \\ &= \frac{1}{L^2} \delta_1 + \left(\frac{1}{L} - \frac{1}{L^2} \right) \delta_2 + \left(1 - \frac{1}{L} \right) \delta_3 \end{aligned}$$

dove δ_1 , δ_2 , δ_3 sono delle costanti opportune, indipendenti in particolare dalla temperatura.

La fig. 5 fa vedere il risultato dell'adattamento della (12) ai dati sperimentali di Hindman. I punti calcolati cadono sulla curva sperimentale con tutta la precisione desiderabile; i valori delle costanti, assumendo come origine la posizione del picco di risonanza dell'acqua a 0°C e prendendo positivi gli spostamenti che corrispondono a valori crescenti del campo, risultano:

$$\begin{aligned} \delta_1 &= -704,3 & cps & (60 Mc) \\ \delta_2 &= 1042 & cps & \\ \delta_3 &= -115,7 & cps & \end{aligned}$$

Naturalmente, il fatto che la funzione sperimentale di Hindman possa essere correttamente rappresentata mediante un'opportuna combinazione lineare delle tre funzioni calcolate (9), (10) e (11) potrebbe anche essere soltanto casuale e non sembra facile giustificare mediante confronto con altri dati già noti i valori che ne risultano per le tre costanti. Va tuttavia posto in rilievo come il presente modello stabilisca dei collegamenti tra grandezze così diverse come i calori di vaporizzazione dell'acqua alle varie temperature, i valori della viscosità delle miscele acqua-etanolo, la variazione con la temperatura dello spostamento chimico dei protoni dell'acqua in R.M.N. e come la dipendenza dalla temperatura dell'unica costante di equilibrio, introdotta per descrivere lo stato dell'acqua, risulti corretta.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. C. PIMENTEL, A. L. MC CLELLAN, *The Hydrogen Bond* (San Francisco and London, W. H. Freeman and Co., 1960), pp. 203-205.
- [2] G. NÉMETHY e H. SCHERAGA, « J. Chem. Phys. », *36*, 3382 (1962).
- [3] C. M. DAVIS JR. e T. A. LITOVITZ, « J. Chem. Phys. », *42*, 2563 (1964).
- [4] M. S. JHON, J. GRASH, T. REE e H. EYRING, « J. Chem. Phys. », *44*, 1465 (1966).
- [5] M. AGENO, « Proc. Nat. Acad. Sci. US », *57*, 567 (1967).
- [6] M. AGENO e C. FRONTALI, « Proc. Nat. Acad. Sci. US », *57*, 856 (1967).
- [7] M. AGENO e P. L. INDOVINA, « Proc. Nat. Acad. Sci. US », *57*, 1158 (1967).
- [8] M. AGENO, *Problemi attuali di scienze e di cultura*, Quaderno n. 102 Acc. Naz. Lincei, Roma 1967.
- [9] J. C. HINDMAN, « J. Chem. Phys. », *44*, 4582 (1966).