

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
CORSO DI LAUREA IN SCIENZE E TECNOLOGIE PER L'AMBIENTE

*Dipendenza delle costanti di Henry dalla temperatura:
Teoria e metodi predittivi*

Relatore: Dr. Diego Frezzato

Laureanda: Rachele De Zen
1216937

Anno accademico 2022/2023

INDICE

| | |
|---|-------|
| 1. INTRODUZIONE | 3-5 |
| 2. TERMODINAMICA DELLA RIPARTIZIONE SOLUZIONE-GAS | 6-13 |
| 2.1. L'equilibrio soluzione-gas | 6 |
| 2.2. Variabili di concentrazione per soluzioni diluite | 6-8 |
| 2.3. Legame tra costante di Henry e grandezze termodinamiche e sua dipendenza dalla temperatura | 8-12 |
| 2.4. Costante di Henry e coefficiente di ripartizione soluzione-gas | 13 |
| 3. METODI "GROUP CONTRIBUTION" | 14-20 |
| 3.1. Introduzione all'approccio "Group Contribution" "GC" in generale | 14-15 |
| 3.2. Il metodo GC per le costanti di Henry e loro dipendenza dalla temperatura | 15-20 |
| 4. CALCOLI ILLUSTRATIVI | 21-27 |
| 4.1. Le specie chimiche studiate | 21 |
| 4.2. I dati di letteratura | 21-22 |
| 4.3. Esito dei calcoli al primo ordine | 23-27 |
| 5. CONCLUSIONI | 28 |
| 6. BIBLIOGRAFIA | 30 |
| 7. APPENDICE | 31-35 |

1. INTRODUZIONE

È evidente che negli ultimi anni si sia rinnovato l'interesse nei confronti dell'ambiente, della sua tutela e delle sue dinamiche: c'è il desiderio di riuscire a capire come si può agire per preservare ciò che ci circonda.

In quest'ondata di interesse per l'ambiente, un argomento che sta ricevendo particolari attenzioni è quello dell'impatto degli inquinanti e della loro diffusione, anche per le ripercussioni che possono avere sul nostro stile di vita e sulla nostra salute.

Un inquinante può, in un tempo sufficientemente lungo, ripartirsi tra le varie fasi in grado di accoglierlo. In particolare, se la specie chimica in esame è volatile e solubile in acqua, è importante poter caratterizzare lo scambio dell'inquinante tra queste due fasi: in un sistema chiuso, in condizioni di equilibrio termodinamico, con una temperatura fissata e fasi ben omogeneizzate, l'equilibrio di ripartizione soluzione-gas è specificato dalla legge di Henry.

La versione della legge a cui si farà riferimento nell'elaborato è espressa come:

$$p_i = K_{i(solv)(T)} \times x_i$$

in cui p_i è la pressione parziale del soluto in fase gassosa [atm], K_i la costante di Henry ad una data temperatura [atm] e 'solv' indica il solvente della fase liquida (tipicamente acqua).

La legge di Henry risulta particolarmente importante nell'ambito della chimica ambientale in quanto molti inquinanti volatili vanno incontro ad ossidazione e, in seguito, a reazioni di condensazione, oppure vengono assorbiti in aerosol [C. Leng et. al., 2013]. Mettere in relazione la solubilità in acqua con la pressione parziale della specie nell'aria è utile per descrivere la formazione di nubi e di aerosol, le reazioni che avvengono al loro interno, e quindi anche il contributo di questi processi a diversi problemi ambientali, come l'inquinamento dell'aria ed il cambiamento climatico, i quali hanno effetti deleteri sulla salute della popolazione.

La legge di Henry si basa su due assunzioni: che il soluto in fase gassosa segua il comportamento di un gas ideale, e che la soluzione contenente il soluto solvatato sia diluita: essendo soprattutto interessati al caso di inquinanti volatili, e quindi a specie chimiche presenti nell'ambiente solo in tracce, tali assunzioni sono lecite.

La costante di Henry K_i rappresenta il fattore di proporzionalità tra la pressione parziale in fase gassosa e la frazione molare di specie disciolta in soluzione. Osserviamo quindi che K_i dà indicazioni sulla stabilità energetica della forma solvatata: da questa legge si deduce infatti che, a parità di pressione parziale, una K_i più bassa è propria di una specie più solubile, e quindi con un'elevata stabilità della forma solvatata, mentre una K_i maggiore implica solubilità inferiore, e quindi inferiore stabilità della forma solvatata.

Questa costante dipende da più fattori, in primis dalla temperatura – all'aumentare di T aumenta anche K_i – e questa dipendenza verrà elaborata più nello specifico nei capitoli successivi. Inoltre, la costante di Henry dipende dal solvente, nella maggior parte dei casi acqua. La costante di Henry può essere inoltre legata alla costante di ripartizione della specie in esame tra soluzione e fase aria (convenzionalmente indicata con K_{AW}), aspetto che verrà elaborato in seguito. Le costanti di ripartizione aria-acqua sono impiegate, insieme alle costanti di ripartizione della specie tra le altre coppie di fasi, per impostare i bilanci di materia e ottenere le quantità di inquinante nelle varie fasi in condizioni di stazionarietà [S. Brockbank et. al., 2014].

Queste considerazioni preliminari danno l'idea della rilevanza della legge di Henry, e quindi della costante di Henry, in campo ambientale.

Definito questo contesto si identificano due complicazioni nella valutazione della costante di Henry. In primo luogo, è possibile trovare in letteratura una quantità esaustiva di valori delle costanti di Henry tabulate alla temperatura di 25°C, ma la temperatura effettiva dell'ambiente è generalmente diversa. È quindi necessario elaborare un metodo per valutare la costante a temperature generiche, a partire dai valori tabulati, e specificare le informazioni necessarie per effettuare questa valutazione. La seconda difficoltà riguarda la stima della costante di Henry alla temperatura di interesse per sostanze volatili non ancora studiate, ad esempio di recente sintesi. Ciò richiede l'adozione di metodi per potere stimare la costante di Henry, in modo realistico, solo sulla base della formula di struttura della sostanza. A tale scopo sono state proposte numerose soluzioni, basate ad esempio sull'uso di tecniche di machine learning [R. Kühne et. al., 2005] e di varie tipologie di relazioni struttura-attività [S. Brockbank et. al., 2014; R. Kühne et. al., 2005].

In questo elaborato è stato preso in considerazione il metodo denominato “Group Contributions” facendo riferimento [nello specifico](#), alla formulazione di Sarah A. Brockbank e collaboratori [S. Brockbank et. al., 2014]. Questo metodo, come si vedrà, è di facile implementazione e consente di

ottenere stime realistiche della costante di Henry, seppur ristrette a specifiche classi di composti chimici.

In questo studio si vuole fornire una panoramica sui problemi sopra introdotti. Nella prima parte dell'elaborato si trova un'introduzione consistente e completa dal punto di vista termodinamico. A partire dalla condizione di equilibrio tra soluzione e gas si introducono le variabili di concentrazione per soluzioni diluite che saranno poi utilizzate nelle elaborazioni successive, si presentano quindi le grandezze termodinamiche correlate alla costante di Henry -soffermandosi principalmente sulla dipendenza di questa dalla temperatura- ed infine si esplicita il legame tra costante di Henry e costante di ripartizione di un soluto tra fase acquosa e fase gas.

Dopo questa digressione termodinamica si va a descrivere nel capitolo 3 il metodo "*Group contributions*" nella formulazione di Sarah A. Brockbank e collaboratori [S. Brockbank et. al., 2014]. Nel capitolo 4 vengono presentati alcuni calcoli esplicativi svolti applicando tale metodo ad alcune specie chimiche volatili di interesse attuale.

I calcoli sono stati svolti con un codice sviluppato appositamente per questo studio, il quale è fornito in appendice.

2. TERMODINAMICA DELLA RIPARTIZIONE SOLUZIONE-GAS

In questo capitolo verrà caratterizzata la costante di Henry dal punto di vista termodinamico, correlandola quindi a grandezze standard del processo di solvatazione. Si analizzeranno i fattori fisici dai quali dipende la costante di Henry. In particolare, si esplicherà la sua dipendenza dalla temperatura. Verrà inoltre presentata la connessione tra la costante di Henry e il coefficiente di ripartizione della specie in esame tra fase gassosa e fase liquida.

2.1. L'EQUILIBRIO SOLUZIONE-GAS

La legge di Henry stabilisce che, in condizioni di equilibrio ad una data temperatura, la frazione molare di un gas disciolto in fase liquida è direttamente proporzionale alla pressione che il gas esercita sulla soluzione:

$$p_i = K_{i(solv)(T)} \times x_i$$

in cui p_i è la pressione parziale del soluto in fase gas, T è la temperatura, e x_i è la frazione molare della specie in soluzione; $K_{i(solv)(T)}$ è la costante di Henry, la quale dipende dalla temperatura, dalla specie chimica, e dal solvente in esame; la sua unità di misura è la stessa della pressione, essendo la frazione molare un numero puro.

Questa legge è spesso riportata in letteratura nella seguente versione modificata:

$$p_i = K_H \times C_i$$

nella quale è presente la costante di Henry “modificata” K_H , la cui unità di misura è $[\text{atm} \times \text{L} \times \text{mol}^{-1}]$, e si utilizza la concentrazione molare della specie disciolta al posto della frazione molare. L'elaborazione per arrivare a questa forma modifica è stata illustrata nella sezione successiva.

2.2. VARIABILI DI CONCENTRAZIONE PER SOLUZIONI DILUITE

A partire dalla definizione di frazione molare è possibile riformulare la legge di Henry in termini di altre variabili di concentrazione, molarità ed eventualmente molalità, così da poter agevolare il suo utilizzo in diversi contesti.

Considerando la frazione molare espressa da

$$x_i = \frac{n_i}{n_{solv} + \sum n_j} \quad (1)$$

dove n_i è il numero di moli del soluto in esame, n_{solv} è il numero di moli del solvente, e $\sum n_j$ la sommatoria delle moli di tutti i soluti presenti, la quale si può considerare trascurabile poiché si assume la soluzione diluita come specificato in precedenza. Per questo motivo l'espressione (1) si può approssimare a:

$$x_i \simeq \frac{n_i}{n_{solv}} \quad (1)$$

A partire da questa approssimazione si può mettere in relazione la frazione molare con la molarità C_i della specie in soluzione. Il risultato è il seguente:¹

$$C_i \simeq \frac{x_i \times \rho_{solvente}}{MM_{solvente}} \quad (2)$$

in cui $MM_{solvente}$ è la massa molare del solvente espressa in kg/mol e $\rho_{solvente}$ è la densità del solvente in kg/dm³.

Si ottiene inoltre la seguente approssimazione per la molalità m_i del soluto in soluzione diluita:

¹ Per arrivare a (2) si parte dalla definizione di concentrazione volumetrica:

$$C_i = \frac{n_i}{V_{soluzione}}$$

Per soluzioni diluite, anche questa formula può essere approssimata trascurando il volume intrinseco del soluto:

$$C_i = \frac{n_i}{V_{solvente}}$$

a questo punto si esprime il volume del solvente ($V_{solvente}$) come

$$V_{solvente} = \frac{M_{solvente}}{\rho_{solvente}}$$

tenendo presente che

$$M_{solvente} = n_{solvente} \times MM_{solvente}$$

si ricava

$$C_i = \frac{n_i}{\frac{n_{solvente} \times MM_{solvente}}{\rho_{solvente}}}$$

Richiamando l'equazione (1) si arriva infine al risultato in (2). La successiva relazione (3) si ottiene considerando che la molalità è definita come

$$m_i = \frac{n_i}{M_{solvente}} = \frac{n_i}{n_{solvente} \times MM_{solvente}}$$

e utilizzando (1).

$$m_i \simeq \frac{x_i}{MM_{solvente}} \quad (3)$$

Dalla relazione (2) si ricava x_i espressa come

$$x_i = \frac{C_i \times MM_{solvente}}{\rho_{solvente}} \quad (4)$$

Inserendo (4) nella legge di Henry come presentata nella sezione precedente si ottiene:

$$p_i = \frac{K_{i(solv)} \times MM_{solv} \times C_i}{\rho_{solv}} \quad (5)$$

Si va infine a definire K_H :

$$K_H = \frac{K_{i(solv)} \times MM_{solv}}{\rho_{solv}} \quad (6)$$

per cui (5) diventa

$$p_i = K_H \times C_i \quad (7)$$

2.3. LEGAME TRA COSTANTE DI HENRY E GRANDEZZE TERMODINAMICHE E SUA DIPENDENZA DALLA TEMPERATURA

La legge di Henry specifica la ripartizione di una specie volatile tra fase gassosa e soluzione. Per valutare la costante di Henry su basi termodinamiche, e successivamente per esprimere la sua dipendenza dalla temperatura, è necessario partire dalla condizione di equilibrio termodinamico della specie “ i ” in fase gas e in forma solvatata:

$$i_{(g)} = i_{(solvato)}$$

La condizione di equilibrio è espressa dall'uguaglianza dei potenziali chimici (energie libere parziali molari di Gibbs) delle due forme:

$$\mu_{i(g)} = \mu_{i(solv)}$$

Assumendo che la specie in fase gassosa abbia il comportamento di un gas ideale si va ad esprimere il potenziale chimico secondo il modello seguente [P. Atkins, et. al., (8a Ed), 2006]:

$$\mu_{i(g)} \cong \mu_{i(g)(T)}^{\ominus} + RT \ln \frac{p_i}{p^{\ominus}} \quad (8)$$

Assumendo che la soluzione sia “diluita ideale”, il potenziale chimico della forma solvatata è conseguentemente espresso come [P. Atkins, et. al., (8a Ed), 2006]

$$\mu_{i(solv)} \cong \mu_{i(solv)(T)}^{\ominus} + RT \ln \frac{m_i}{m^{\ominus}} \quad (9)$$

Nelle espressioni (8) e (9), μ_i è il potenziale chimico della specie nella fase gassosa (g) e solvatata ($solv$), μ_i^{\ominus} è il potenziale chimico standard della specie nelle due fasi, R è la costante universale dei gas pari a $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, p^{\ominus} è la pressione standard pari a 1 bar ($=10^5$ pascal), e m^{\ominus} è la molalità standard pari a 1 mol kg^{-1} .

In condizioni di equilibrio i due potenziali si eguagliano. Ponendo uguali le espressioni in (8) e (9) si ottiene

$$\mu_{i(g)(T)}^{\ominus} + RT \ln \frac{p_i}{p^{\ominus}} = \mu_{i(solv)(T)}^{\ominus} + RT \ln \frac{m_i}{m^{\ominus}}$$

dalla quale

$$\mu_{i(solv)(T)}^{\ominus} - \mu_{i(g)(T)}^{\ominus} = RT \ln \left(\frac{p_i \times m^{\ominus}}{p^{\ominus} \times m_i} \right) \quad (10)$$

Per definizione, il primo termine di questa uguaglianza corrisponde all’energia libera standard di solvatazione della specie, $\Delta G_{solv(T)}^{\ominus}$, la quale, per la legge di Hess, è anche calcolabile a partire dalle energie libere standard di formazione delle specie gassosa e solvatata:

$$\Delta G_{solv(T)}^{\ominus} = \Delta G_{formazione(i(solv),T)}^{\ominus} - \Delta G_{formazione(i(g),T)}^{\ominus} \quad (11)$$

Facendo uso della (3), l’argomento del logaritmo in (10) diventa

$$\frac{p_i}{p^{\ominus}} \times \frac{m^{\ominus} \times MM_{solv}}{x_i}$$

il quale, considerando la legge di Henry come definita in sezione 1.1., si riduce a

$$K_{i(solv)} \times MM_{solv} \times \frac{m^\ominus}{p^\ominus} \quad (12)$$

Combinando (10), (11) e (12) si ottiene

$$\Delta G_{solv(T)}^\ominus = RT \ln \left(K_{i(solv)(T)} \times MM_{solv} \times \frac{m^\ominus}{p^\ominus} \right) \quad (13)$$

Da questa equazione si può ricavare l'espressione di K_i in funzione di $\Delta G_{solv(T)}^\ominus$:

$$K_{i(solv)(T)} = \frac{p^\ominus}{m^\ominus \times MM_{solv}} \times e^{\frac{\Delta G_{solv(T)}^\ominus}{RT}} \quad (14)$$

Questa relazione è valida ad ogni temperatura a T . Il problema è che $\Delta G_{solv(T)}^\ominus$ è generalmente tabulato a 25°C (temperatura indicata con T_0 nel seguito). Per potere esplicitare la dipendenza della costante di Henry dalla temperatura occorre quindi disporre di un modello per valutare $\Delta G_{solv(T)}^\ominus$ alla generica temperatura T a partire dal dato tabulato a 25°C. Per risolvere tale problema si procede come segue.

Dividendo entrambi i membri in (13) per la temperatura si ottiene

$$\frac{\Delta G_{solv(T)}^\ominus}{T} = R \ln \left(K_{i(solv)(T)} \times MM_{solv} \times \frac{m^\ominus}{p^\ominus} \right) \quad (15)$$

A questo punto si procede derivando entrambi i membri rispetto a $1/T$:

$$\frac{d \left(\frac{\Delta G_{solv(T)}^\ominus}{T} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = R \frac{d \ln \left(K_{i(solv)(T)} \times MM_{solv} \times \frac{m^\ominus}{p^\ominus} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)}$$

Essendo la derivata di una costante uguale a 0, ed essendo MM_{solv} , m^\ominus , p^\ominus costanti, si ottiene

$$\frac{d \left(\frac{\Delta G_{solv(T)}^\ominus}{T} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = R \frac{d \ln(K_{i(solv)(T)})}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (16)$$

Ricorrendo alla relazione di Gibbs-Helmholtz, il primo membro corrisponde all'entalpia standard di solvatazione. Si arriva quindi a

$$\frac{\Delta H_{solv(T)}^{\ominus}}{R} = \frac{d \ln(K_{i(solv)}(T))}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (17)$$

Per quanto riguarda il secondo membro in (17), svolgendo la derivata si ottiene

$$\frac{d \ln(K_{i(solv)}(T))}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -T^2 \frac{d \ln(K_{i(solv)}(T))}{dT} \quad (18)$$

e pertanto

$$-\frac{\Delta H_{solv(T)}^{\ominus}}{RT^2} = \frac{d \ln(K_{i(solv)}(T))}{dT} \quad (19)$$

Integrando membro a membro da T_0 a T generica si ottiene

$$\begin{aligned} \int_{T_0}^T \frac{d \ln(K_{i(solv)}(T'))}{dT'} &= -\frac{1}{R} \int_{T_0}^T dT' \frac{\Delta H_{solv(T')}^{\ominus}}{T'^2} \Rightarrow \\ \Rightarrow \ln\left(\frac{K_{i(solv)}(T)}{K_{i(solv)}(T_0)}\right) &= -\frac{1}{R} \int_{T_0}^T dT' \frac{\Delta H_{solv(T')}^{\ominus}}{T'^2} \quad (20) \end{aligned}$$

A questo livello, per potere ottenere $K_{i(solv)}(T)$ devono essere noti $K_{i(solv)}(T_0)$ e $\Delta H_{solv(T')}^{\ominus}$ in funzione di T' per valutare l'integrale. Per elaborare ulteriormente il secondo membro della (20) occorre esplicitare $\Delta H_{solv(T')}^{\ominus}$; a tale scopo si prosegue come descritto nel seguito.

La derivata parziale dell'entalpia, a pressione costante, è uguale a:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p(T, P)$$

con C_p la capacità termica a pressione costante della sostanza. Da questa relazione generale si ottiene

$$\frac{d\Delta H_{solv,T}^{\ominus}}{dT} = \Delta C_{p,solv(T)}^{\ominus} \Rightarrow \frac{d\Delta H_{solv,T}^{\ominus}}{dT} = C_{p(i(solv)(T))}^{\ominus} - C_{p(i(g)(T))}^{\ominus} \quad (21)$$

con $\Delta C_{p,solv(T)}^\ominus$ il calore specifico standard di solvatazione. Integrando i due membri si ottiene:

$$\Delta H_{(solv,T')}^\ominus - \Delta H_{(solv,T_0)}^\ominus = \int_{T_0}^{T'} \Delta C_{p,solv(T'')}^\ominus dT''$$

Se il calore specifico standard di solvatazione viene assunto (approssimativamente) costante tra T_0 e T' , quindi indipendente dalla temperatura, lo si può estrarre dall'integrale ottenendo:

$$\Delta H_{solv(T')}^\ominus \cong \Delta H_{solv(T_0)}^\ominus + \Delta C_{p,solv(T_0)}^\ominus \times (T' - T_0) \quad (22)$$

Questa espressione si va a sostituire al numeratore dell'integrale in (20), per cui

$$\int_{T_0}^T dT' \frac{\Delta H_{solv(T')}^\ominus}{T'^2} \cong \Delta H_{solv(T_0)}^\ominus \times \int_{T_0}^T dT' \times \frac{1}{T'^2} + \Delta C_{p,solv(T_0)}^\ominus \times \int_{T_0}^T dT' \times \frac{T' - T_0}{T'^2} \quad (23)$$

Svolgendo gli integrali, (20) diventa

$$\ln \left(\frac{K_{i\ solv}(T)}{K_{i\ solv}(T_0)} \right) = - \left(\frac{\Delta H_{solv(T_0)}^\ominus - \Delta C_{p,solv(T_0)}^\ominus \times T_0}{R} \right) \times \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \ln \frac{T}{T_0} \times \left(- \frac{\Delta C_{p,solv(T_0)}^\ominus}{R} \right) \quad (24)$$

Per rendere più compatta la scrittura di questa espressione, si introducono le seguenti costanti B e C :

$$B = - \frac{\Delta H_{solv(T_0)}^\ominus - \Delta C_{p,solv(T_0)}^\ominus \times T_0}{R} \quad (25)$$

$$C = - \frac{\Delta C_{p,solv(T_0)}^\ominus}{R} \quad (26)$$

per cui (24) si può esprimere anche come:

$$\ln \left(\frac{K_{i\ solv}(T)}{K_{i\ solv}(T_0)} \right) = B \times \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + C \times \ln \frac{T}{T_0} \quad (27)$$

Per calcolare quindi $K_{i(solv)}(T)$ ad una generica temperatura si devono conoscere $K_{i(solv)}(T_0)$, B e C . L'equazione (27) è il risultato principale dell'elaborazione svolta. Tale relazione è nota e ampiamente utilizzata in vari lavori di ricerca, tra i quali il lavoro di Sarah A. Brockbank e collaboratori [S. Brockbank et. al., 2014].

2.4. COSTANTE DI HENRY E COEFFICIENTE DI RIPARTIZIONE SOLUZIONE-GAS

Un ulteriore passaggio che può risultare utile in ambito ambientale consiste nel mettere in relazione la costante di Henry modificata, K_H come definita in (7), e la costante di ripartizione tra fase acquosa e fase gassosa, K_{AW} definita come

$$K_{AW} = \frac{C_{i(g)}}{C_{i(aq)}} \quad (28)$$

in cui le concentrazioni (volumetriche) sono intese all'equilibrio termodinamico. Ricordiamo che la costante di Henry modificata è tale che

$$K_H = \frac{p_i}{C_{i(aq)}} \quad (29)$$

Si assume che la specie in fase gassosa abbia il comportamento di un gas ideale, per cui

$$p_i \times V_g = n_{i(g)} \times R \times T \Rightarrow p_i = \frac{n_{i(g)}}{V_g} \times R \times T \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_{i(g)} = \frac{p_i}{RT} \quad (29b)$$

Combinando (28) e (29) si ottiene:

$$K_{AW} = \frac{1}{C_{i(aq)}} \times \frac{p_i}{RT} \quad (30)$$

la quale, considerando (29), si può riformulare come

$$K_{AW} = \frac{K_H}{RT} \quad (31)$$

Questa relazione esprime il legame tra le costanti K_H e K_{AW} : nota l'una si può ricavare l'altra.

3. METODI “GROUP CONTRIBUTION”

In questo capitolo si espone il metodo “group contributions”, il quale consiste nello scomporre la struttura chimica della specie in esame nei suoi frammenti costituenti (atomi, gruppi di atomi, legami multipli, gruppi ciclici, gruppi funzionali) e nell’assumere che tali frammenti contribuiscano in modo additivo al valore della proprietà specifica in esame.

In questo elaborato si va a considerare questo approccio per stimare i parametri incogniti che entrano nell’Eq. (27) per il calcolo di K_H ad una generica temperatura. I parametri incogniti sono tre: il valore $K_{i(solv)}(T_0)$ a 25°C (nel caso tale valore non fosse già noto) e i coefficienti B e C.

3.1. INTRODUZIONE ALL’APPROCCIO “GROUP CONTRIBUTION” (GC) IN GENERALE

Oltre alla definizione data sopra si può ulteriormente elaborare l’idea di “group contribution” dividendola in due categorie: “first order” e “second order” GC.

Nella prima non viene preso in considerazione l’intorno chimico del frammento considerato. Il modello si presenta come particolarmente adeguato agli idrocarburi, mentre risulta più impreciso per tipologie di molecole che includono altri elementi chimici oltre a carbonio e idrogeno.

La seconda categoria risulta più complessa perché va a considerare anche gli atomi nelle vicinanze del frammento considerato - uno stesso gruppo può quindi dare contributi diversi in base al “contesto chimico” in cui si trova - e pertanto la definizione dei frammenti è più articolata rispetto alla categoria GC del primo ordine. L’approccio al secondo ordine risulta efficiente non solo per stimare proprietà di idrocarburi, ma anche per le altre categorie di molecole includenti, ad esempio, atomi di ossigeno. Questi due approcci sono mutualmente esclusivi, per cui una volta iniziata una valutazione adottando il primo ordine non si possono integrare i calcoli con valutazioni al secondo ordine.

Nonostante i risultati migliori, l’approccio al secondo ordine risulta più limitante in quanto spesso non sono trattabili i casi di molecole con legami carbonio-carbonio insaturi per mancanza di informazioni: in presenza di doppi o tripli legami è quindi necessario adottare l’approccio al primo ordine.

Secondo il metodo GC, si assume che una proprietà chimico-fisica Y di una specie sia determinata dal contributo additivo dei vari frammenti che la compongono presi con la loro molteplicità. Specificatamente, si pone

$$Y = Y_0 + n_i \times Y_i \quad (32)$$

in cui Y_0 è un *offset* costante specifico della proprietà in esame; n_i è il numero di volte in cui il frammento i -esimo compare nella molecola, ed infine Y_i è il contributo di tale frammento alla proprietà nel suo insieme.

In questo elaborato Y può essere l'energia libera standard di idratazione a 25°C, $\Delta G_{solv(T_0)}^\ominus$, oppure i coefficienti B e C che entrano nell'equazione (27).

3.2. IL METODO GC PER LE COSTANTI DI HENRY E LORO DIPENDENZA DALLA TEMPERATURA

In questo elaborato si fa riferimento all'analisi di Brockbank et al [S. Brockbank et. al., 2014] riguardo la predizione delle costanti di Henry in acqua e della loro dipendenza dalla temperatura: si vanno a stimare i valori dei coefficienti B e C dell'equazione (27), ed il valore di $\Delta G_{solv(T_0)}^\ominus$ (necessario per il calcolo di $K_{i(solv)}(T_0)$). Il solvente, che finora è rimasto generico, da qui in poi è l'acqua.

Brockbank et al [S. Brockbank et. al., 2014] hanno elaborato il metodo GC a partire da un precedente lavoro di Plyasunov [A. V. Plyasunov, E. L. Shuck, 2000]. Gli autori hanno sostanzialmente ripetuto l'analisi di Plyasunov utilizzando dei *data set* più ampi in modo da ri-determinare i coefficienti Y_i del metodo GC ed espandere il set dei frammenti chimici che entrano nel metodo.

Al fine di determinare i valori Y_i per la stima di $\Delta G_{solv(T_0)}^\ominus$, gli autori hanno utilizzato un set di dati sperimentali. Indicando con \mathbf{Y} il set di coefficienti da determinare, con $K_H^{mod,n}$ il valore della costante di Henry della specie n -esima in acqua calcolata con il modello GC, e con $K_H^{exp,n}$ il valore sperimentale, gli autori hanno considerato la seguente *objective function*:

$$OF = \sum_n \left[\frac{\ln K_H^{mod,n}(\mathbf{Y}) - \ln K_H^{exp,n}}{\sigma_n} \right]^2$$

in cui σ_n è un fattore di peso associato all'incertezza sul dato sperimentale. Il migliore set di parametri \mathbf{Y} viene determinato minimizzando la OF.

Per ottenere i coefficienti del GC riportati nel lavoro di S. Brockbank e collaboratori [S. Brockbank et. al., 2014] (e nelle tabelle seguenti estratte da tale lavoro), gli autori hanno preso in considerazione diversi composti: alcani, alcheni, cicloalcani, cicloalcheni e derivati del benzene. Dei composti scelti, il 10% è stato casualmente assegnato ad un *validation set*; il restante 90%, detto *training set*, viene suddiviso in *learning set* (90% del training set) che fornisce una prima stima dei valori cercati, ed in *prediction set* (10% del training set) che serve per affinare i valori precedentemente ottenuti. Per validare ulteriormente gli esiti si sono poi utilizzati altri composti del training set come *validation set*, e il metodo è stato applicato a composti che prima erano stati utilizzati come *validation set*. Questa operazione è stata ripetuta dieci volte per dare maggiore affidabilità al metodo. Per i dettagli si rimanda all'articolo originale e al materiale supplementare dell'articolo stesso.

La figura 1, che è tratta dal lavoro citato, mostra i valori sperimentali contro i valori ottenuti dal modello GC al primo ordine per alcani, alcheni, cicloalcani, cicloalcheni e derivati del benzene.

I composti ciclici hanno l'errore maggiore all'interno del training set. Per questi composti sono effettivamente disponibili meno informazioni, e le informazioni stesse presentano incertezze maggiori che per gli alcani ed i derivati del benzene. Nel *validation set* è di nuovo un composto ciclico ad avere la maggior discrepanza dal valore previsto. Si tratta del 1,4-cicloesadiene, il quale è inoltre l'unico cicloalchene a presentare più di una insaturazione.

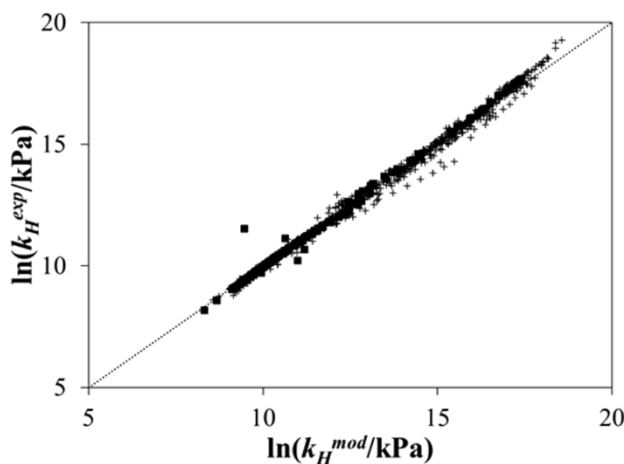


Figura 1. Valori sperimentali contro i valori ottenuti dal modello GC al primo ordine per alcani, alcheni, cicloalcani, cicloalcheni e derivati del benzene, compreso di training set (+) e di validation set (■). Figura tratta da [S. Brockbank et. al., 2014].

In figura 2, anch'essa tratta dall'analisi di Brockbank et al [S. Brockbank et. al., 2014], si mostrano i valori sperimentali contro i valori ottenuti dal modello GC al primo ordine per alcoli, chetoni e formiati.

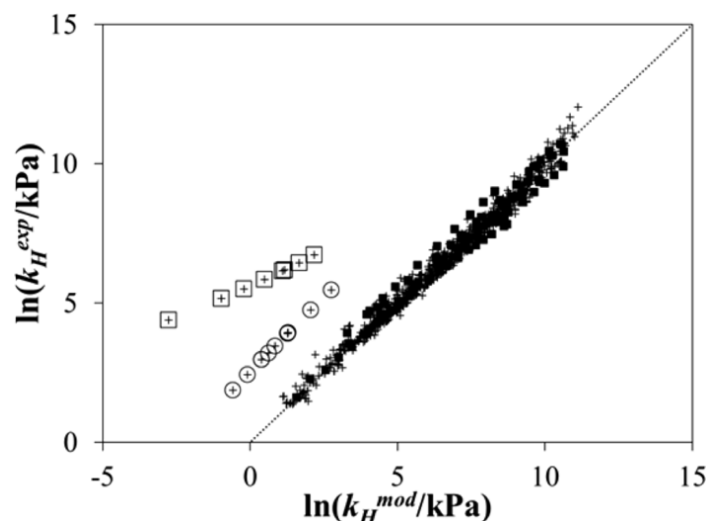


Figura 2. Valori sperimentali contro i valori ottenuti dal modello GC al primo ordine per alcoli, chetoni e formiati, compreso di training set (+) e validation set (■). Sono inoltre evidenziati i valori di acetilacetone (□) e acetofenone (○). Figura tratta da [S. Brockbank et. al., 2014].

La figura 3 mostra i valori sperimentali contro i valori ottenuti dal modello GC al secondo ordine per alchilbenzeni ed alcani.

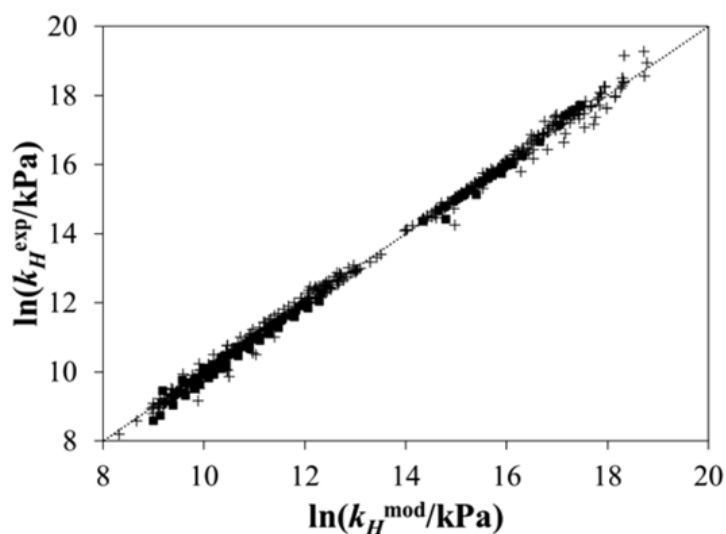


Figura 3. Valori sperimentali contro i valori ottenuti dal modello GC al secondo ordine per alchilbenzeni ed alcani, compreso di training set (+) e validation set (■). Figura tratta da [S. Brockbank et. al., 2014].

La figura 4 mostra i valori sperimentali contro i valori ottenuti dal modello GC al secondo ordine per esteri, eteri, chetoni ed alcoli. Si trovano inoltre i valori per il 2-butoxietanolo (○), che risulta essere il principale *outlier* in questo gruppo. Si può spiegare questa discrepanza dai valori previsti considerando che il 2-butoxietanolo è un composto multifunzionale, e che quindi necessita probabilmente di un fattore di correzione, il quale non è stato aggiunto dagli autori per mancanza di

informazioni sufficienti. Da questo studio emerge che per composti polifunzionali sia necessario includere, nel metodo GC, dei fattori di correzione.

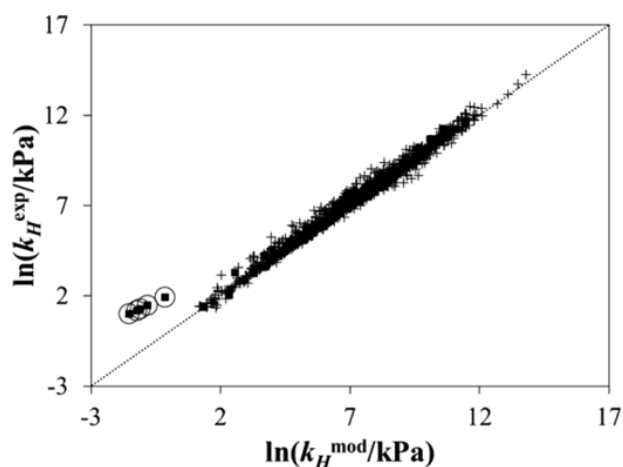


Figura 4. Valori sperimentali contro i valori ottenuti dal modello GC al secondo ordine per esteri, eteri, chetoni ed alcoli. Si trovano inoltre i valori per il 2-butoxietanolo (○). Figura tratta da [S. Brockbank et. al., 2014].

Nella tabella 1, tratta dal lavoro di Brockbank et al [S. Brockbank et. al., 2014], si trovano i coefficienti per il GC al primo ordine, mentre in tabella 2 si trovano i coefficienti stimati per il metodo al secondo ordine. In tabella 3, tratta da [S. Brockbank et. al., 2014], si riassumono invece i coefficienti per il GC al primo ordine per varie grandezze standard di idratazione a 25°C.

| group | $\Delta G_{\text{hyd},i}^{\infty}$ (kJ/mol) ^a | B_i | | | C_i | | | training | | validation | | overall temp range (K) |
|--------------------------------|--|-----------|-----------------|----------------------|-------|-----------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------|
| | | value (K) | SE ^b | p-value ^c | value | SE ^b | p-value ^c | nC ^d | nG ^e | nC ^d | nG ^e | |
| c-C=C ^f | -9.47 | 94550 | 16375 | < 0.001 | -326 | 55 | < 0.001 | 3 | 24 | 1 | 12 | 273-318 |
| c-CH ^f | -1.03 | 335 | 990 | 0.74 | -3.6 | 3.0 | 0.22 | 4 | 78 | 0 | 0 | 273-444 |
| c-CH ₂ ^f | 0.83 | 3275 | 276 | < 0.001 | -8.26 | 0.82 | < 0.001 | 10 | 681 | 2 | 39 | 273-444 |
| C | -4.51 | 1203 | 2676 | 0.65 | -8.1 | 8.6 | 0.34 | 3 | 19 | 1 | 4 | 273-424 |
| CH | -1.72 | 1987 | 1305 | 0.13 | -8.0 | 4.2 | 0.06 | 6 | 56 | 0 | 0 | 273-423 |
| CH ₂ | 0.70 | 2962 | 291 | < 0.001 | -8.43 | 0.90 | < 0.001 | 17 | 935 | 1 | 92 | 273-456 |
| CH ₃ | 3.67 | 3683 | 557 | < 0.001 | -8.73 | 1.76 | < 0.001 | 33 | 1034 | 4 | 170 | 262-568 |
| C _{ar} ^g | -3.85 | -102 | 586 | 0.86 | 0.05 | 1.8 | 0.98 | 13 | 388 | 1 | 90 | 262-568 |
| CH _{ar} ^g | -0.65 | 1849 | 26 | < 0.001 | -4.16 | 0.07 | < 0.001 | 13 | 1940 | 1 | 450 | 262-568 |
| C=C | -10.23 | 9750 | 23970 | 0.68 | -34 | 80 | 0.67 | 3 | 59 | 1 | 6 | 273-361 |
| H ^h | 3.91 | -153 | 6566 | 0.98 | 2.3 | 22 | 0.92 | 6 | 246 | 2 | 30 | 273-361 |
| I(C-C) ⁱ | -1.01 | 6047 | 4279 | 0.16 | -19.2 | 13.9 | 0.17 | 5 | 46 | 0 | 0 | 273-353 |
| HCOO ^j | -15.33 | -1650 | 5960 | 0.78 | 14 | 20 | 0.48 | 6 | 62 | 1 | 12 | 272-364 |
| C=O ^k | -22.74 | 4520 | 1010 | < 0.001 | -4.0 | 3.1 | 0.20 | 19 | 332 | 3 | 34 | 265-453 |
| OH | -25.4 | 5094 | 1039 | < 0.001 | 0.2 | 3 | 0.96 | 29 | 480 | 3 | 48 | 273-375 |
| Y ⁰ | 7.95 | 0 | | | 0 | | | | | | | |

^aFrom Plyasunov et al.^{25,26,28,34} ^bStandard error. ^cTwo-tailed p-values. ^dNumber of compounds with group. ^eNumber of groups. ^fCyclic (nonaromatic) group. ^gAromatic carbon. ^hHydrogen bound to alkene group. ⁱCorrection for nearest-neighbor interactions of two -CH₃ or -CH₂- groups attached to the benzene ring or to the cyclic ring for cis-isomers. ^jFormate. ^kKetone.

Tabella 1. Coefficienti del GC al primo ordine per le proprietà $Y = \Delta G_{\text{sol}(T_0)}^{\ominus}$, B e C. Tabella tratta da [S. Brockbank et. al., 2014]

| group | B_i | | | C_i | | | training | | validation | | temp range (K) |
|--|---------|-----------------|----------------------|-------|-----------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| | value/K | SE ^a | p-value ^b | value | SE ^a | p-value ^b | nC ^c | nG ^d | nC ^c | nG ^d | |
| Hydrocarbon Regression | | | | | | | | | | | |
| C-(C) ₄ | -5451 | 2205 | 0.01 | 13.2 | 7.1 | 0.06 | 4 | 23 | 0 | 0 | 273-424 |
| C-(H)(C) ₃ | -4267 | 1166 | 0.0003 | 11.8 | 3.8 | 0.002 | 5 | 45 | 1 | 11 | 273-423 |
| C-(H) ₂ (C) ₂ | 868 | 292 | 0.003 | -1.89 | 0.90 | 0.04 | 13 | 830 | 3 | 56 | 273-456 |
| C-(H) ₃ (C) | 6820 | 542 | < 0.0001 | -18.6 | 1.7 | < 0.0001 | 19 | 645 | 3 | 90 | 273-456 |
| C-(H) ₂ (C)(Cb) ^e | 19962 | 33762 | 0.55 | -65 | 111 | 0.56 | 4 | 115 | 1 | 11 | 273-373 |
| C-(H) ₂ (Cb) ^e | 16423 | 33753 | 0.63 | -52 | 111 | 0.64 | 7 | 303 | 1 | 38 | 262-568 |
| Cb-(C)(Cb) ₂ ^e | -13358 | 33753 | 0.69 | 45 | 111 | 0.69 | 12 | 423 | 2 | 49 | 262-568 |
| Cb-(H)(Cb) ₂ ^e | 1870 | 20 | < 0.0001 | -4.28 | 0.06 | < 0.0001 | 13 | 2229 | 2 | 131 | 262-568 |
| Y ⁰ | 0 | | | 0 | | | | | | | |
| Functional Group Regression | | | | | | | | | | | |
| [CH ₃ -CH ₂ -O-CH ₂] corr ^f | 1106 | 5853 | 0.85 | -6 | 19 | 0.76 | 2 | 35 | 0 | 0 | 269-364 |
| [O-(CH ₂) ₂ -O] corr ^{af} | -26034 | 17351 | 0.14 | 72 | 56 | 0.20 | 1 | 11 | 0 | 0 | 273-373 |
| C-(C)(H) ₂ (O) | 22467 | 1574 | < 0.0001 | -49.8 | 4.9 | < 0.0001 | 39 | 608 | 7 | 103 | 269-375 |
| C-(C) ₂ (H)(O) alcohol | 19591 | 994 | < 0.0001 | -39.3 | 3.1 | < 0.0001 | 11 | 174 | 2 | 20 | 273-373 |
| C-(C) ₂ (H)(O) ester | 18533 | 6657 | 0.006 | -38 | 21 | 0.07 | 2 | 11 | 0 | 0 | 273-364 |
| C-(C) ₂ (H)(O) ether | 12226 | 5167 | 0.02 | -15 | 17 | 0.37 | 1 | 40 | 0 | 0 | 273-334 |
| C-(C) ₃ (O) alcohol | 18816 | 2525 | < 0.0001 | -36.8 | 7.9 | < 0.0001 | 3 | 42 | 0 | 0 | 273-371 |
| C-(C) ₃ (O) ester | 34714 | 6219 | < 0.0001 | -90 | 20 | < 0.0001 | 2 | 21 | 0 | 0 | 273-354 |
| C-(C) ₃ (O) ether | 12359 | 9442 | 0.19 | -15 | 30 | 0.62 | 3 | 72 | 1 | 9 | 273-363 |
| C-(CO)(C) ₃ ^g | -7084 | 15452 | 0.65 | 25 | 49 | 0.61 | 1 | 10 | 0 | 0 | 273-364 |
| C-(CO)(H)(C) ₂ ^g | -14006 | 4324 | 0.001 | 46 | 14 | 0.0007 | 3 | 28 | 0 | 0 | 273-364 |
| C-(CO)(H) ₂ (C) ^g | -9550 | 2434 | < 0.0001 | 32.2 | 7.6 | < 0.0001 | 12 | 128 | 4 | 42 | 273-364 |
| CO-(C) ₂ ^g | 17819 | 805 | < 0.0001 | -37.8 | 2.5 | < 0.0001 | 19 | 306 | 1 | 13 | 265-453 |
| COO-(C) ₂ ^h | -5096 | 2902 | 0.08 | 13 | 9 | 0.17 | 21 | 259 | 4 | 42 | 273-365 |
| HCOO-(C) ⁱ | 1855 | 5873 | 0.75 | -14 | 19 | 0.47 | 6 | 50 | 1 | 14 | 272-364 |
| O-(C)(H) | 0 | | | 0 | | | 27 | 425 | 4 | 54 | 273-375 |
| O-(C) ₂ | -29379 | 5765 | < 0.0001 | 68.9 | 18.7 | 0.0002 | 9 | 173 | 2 | 14 | 269-373 |
| C-(H) ₃ (O) | 28004 | 7327 | 0.0001 | -69.9 | 23.3 | 0.003 | 6 | 112 | 1 | 6 | 273-373 |

^aStandard error. ^bTwo-tailed p-value. ^cnC is the number of compounds with the group. ^dnG is the number of times the group appeared in the set. ^eCb is an aromatic carbon (benzene). ^fEther corrections used in addition to group contributions. ^gCO represents C=O. ^hEster. ⁱFormate.

Tabella 2. Coefficienti del GC al secondo ordine per le proprietà Y = B e C. Tabella tratta da [S. Brockbank et. al., 2014].

| Group | $\Delta_h G^\circ$, kJ · mol ⁻¹ | $\Delta_h H^\circ$, kJ · mol ⁻¹ | $\Delta_h Cp^\circ$, J · K ⁻¹ · mol ⁻¹ | V_2° , cm ³ · mol ⁻¹ |
|-------------------|--|--|--|--|
| CH ₃ | 3.63(13) | -7.54(43) | 132(5) | 25.14(52) |
| CH ₂ | 0.72(06) | -3.76(22) | 64(3) | 15.70(13) |
| CH | -1.79(29) | -0.9(12) | -2(13) | 6.35(64) |
| C | -4.50(49) | 2.6(19) | -63(18) | -3.0(12) |
| C=C | -10.23(85) | 0.6(34) | [-25] | [-7.3] |
| C≡C | -8.36(44) | [-5.19] | [20] | 14.1* |
| H | 3.91(30) | -3.7(11) | 65(11) | 13.6(10) |
| c-CH ₂ | 0.83(07) | -5.36(26) | 79(4) | 14.36(26) |
| c-CH | -1.03(39) | -2.4(18) | -50(24) | 16.9(13) |
| c-C | -2.72(98) | 5.6* | | |
| c-C=C | -9.47(61) | -0.7(25) | 46* | |
| CH _{ar} | -0.65(08) | -5.00(23) | 48(3) | 13.58(24) |
| C _{ar} | -3.85(27) | -0.67(89) | -50(22) | 4.0(16) |
| I(C-C) | -1.01(44) | [2.0(20)] | | |
| OH | -25.40(22) | -39.79(81) | 6(9) | 13.10(66) |
| Y ₀ | [7.96] | [-2.29] | [0] | [1.12] |

Tabella 3. Coefficienti del GC al primo ordine per la proprietà $\Delta G_{solv(T_0)}^\ominus$ (prima colonna) e per altre grandezze standard di idratazione a 25C. Tabella tratta da [S. Brockbank et. al., 2014].

Come si può vedere dalla tabella 1, $\Delta G_{solv(T_0)}^\ominus$ può avere sia valori negativi sia valori positivi. Questo dipende dal fatto che l'energia libera standard di solvatazione diminuisce quando sono presenti certi gruppi funzionali che stabilizzano la molecola, e quindi ne favoriscono la solubilità. I gruppi che

forniscono un contributo negativo sono polarizzabili o polari, e possono quindi creare forti interazioni con solventi polari; ciò comporta un conseguente decremento della costante di Henry. Viceversa, gruppi che apportano dei contributi positivi a $\Delta G_{solv}^{\ominus}(T_0)$ implicando una diminuzione della solubilità della molecola ed una minor stabilità della stessa, portando anche ad un aumento di K_H .

Per concludere, l'utilizzo del metodo GC consiste di questi passaggi:

- 1) calcolare $\Delta G_{solv}^{\ominus}(T_0)$ utilizzando i contributi della tabella 1 (o tabella 3) per il primo ordine;
- 2) utilizzando l'espressione (13) si ricava la costante di Henry $K_{i(solv)}(T_0)$ in acqua a 25°C;
- 3) mediante i coefficienti in tabella 1 (primo ordine) o tabella 2 (secondo ordine) calcolare i coefficienti B e C; ²
- 4) determinare il valore di $K_{i(solv)}(T)$ alla temperatura T generica mediante Eq. (27).

Nel capitolo successivo verranno presentati alcuni calcoli illustrativi.

² Eventualmente, se il calcolo GC viene svolto al secondo ordine è possibile includere, alla fine, un coefficiente correttivo D come descritto nell'analisi di S. A. Brockbank et. al. [S. A. Brockbank et. al., 2014]. In questo elaborato ci si concentra sul metodo del primo ordine, per cui tale correzione non viene implementata.

4. CALCOLI ILLUSTRATIVI

In questo capitolo si presentano i calcoli illustrativi svolti durante questo studio, le molecole scelte ed il funzionamento del codice di calcolo presente in appendice.

4.1. Le specie chimiche studiate

Per questo studio si è scelto di analizzare il benzene ed altri quattro composti organici volatili (VOC), selezionati perché portati alla nostra attenzione dall'articolo "Temperature-Dependent Henry's Law Constants of Atmospheric Organics of Biogenic Origin" [C. Leng et al., 2013]. Gli autori hanno selezionato tali specie per le loro implicazioni nella chimica atmosferica, specialmente nell'ambito della formazione delle nubi e delle reazioni che avvengono al loro interno, e della formazione di aerosol organici secondari.

Tre dei VOC scelti sono idrocarburi biogenici (isoprene, limonene e α -pinene) e sono stati studiati perché sono precursori di altri VOC che possono dissolversi in fase acquosa. L'ultimo composto, un alcol (linalolo), è stato selezionato perché è un prodotto d'ossidazione del terpene, il quale si trova comunemente in natura.

Di questi composti Leng et al. hanno determinato sperimentalmente la costante di Henry e la sua dipendenza dalla temperatura all'interno del range tipico degli strati inferiori dell'atmosfera (278–298 K).

4.2. I dati di letteratura

La tabella seguente riporta le specie chimiche scelte, i dati di letteratura reperiti e le fonti. Le costanti di Henry vengono fornite tutte in termini di costante K_H . La conversione a $K_{i(solv)}$ viene effettuata applicando l'equazione (6) con $\rho_{solv} = 1 \text{ kg/L}$ e $MM_{solv} = 18 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$ per il solvente acqua. Dei dati riportati sono stati utilizzati per la nostra analisi solo quelli evidenziati in grassetto, poiché sono i più recenti, e sono avvalorati dalla concordanza con i dati di studi precedenti.

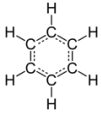
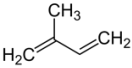
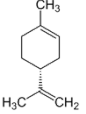
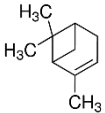
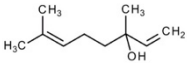
| | K_H in bar L/mol a 25°C | K_H in bar L/mol | |
|---|---|--|---|
| | Dalla review di R. Sander [R. Sander, 2015] | A 25°C Da C. Leng et al [C. Leng et al, 2013] | A 5°C Da C. Leng et al [C. Leng et al, 2013] |
| Benzene C_6H_6  | 5.882 | - | - |
| Isoprene 2-metil-1,3-butadiene C_5H_8  | 29.41 | 28.14 | 10.13 |
| Limonene 1-metil-4-(1-metiletetil)-cicloesene $C_{10}H_{16}$  | 20.83 | 21.10 | 6.89 |
| α -Pinene trimetil-2,6,6-biciclo $C_{10}H_{16}$  | 34.48 | 34.94 | 22.52 |
| Linalolo 3,7-dimetilotta-1,6-dien-3-olo $C_{10}H_{18}O$  | 0.050 | 0.0478 | 0.0163 |

Tabella 4. Specie chimiche analizzate e valori sperimentali di K_H .

4.3. Esito dei calcoli GC al primo ordine

Nelle tabelle seguenti si riportano i frammenti presenti in ogni composto analizzato e la loro molteplicità (il numero nella prima colonna); la nomenclatura si rifà alla tabella 1 del capitolo 3.

| Benzene | |
|---------|------------------|
| 6 | CH _{ar} |

| Isoprene | |
|----------|-----------------|
| 4 | C=C |
| 1 | CH ₃ |
| 5 | H |

| Limonene | |
|----------|-----------------|
| 2 | C=C |
| 3 | CH ₂ |
| 1 | CH |
| 2 | CH ₃ |
| 3 | H |
| 2 | C=C |

| α -Pinene | |
|------------------|-----------------|
| 2 | C=C |
| 2 | CH ₂ |
| 1 | H |
| 3 | CH ₃ |
| 1 | C |
| 2 | CH |

| Linalolo | |
|----------|-----------------|
| 4 | C=C |
| 3 | CH ₃ |
| 4 | H |
| 2 | CH ₂ |
| 1 | C |
| 1 | OH |

Tabella 5. Molteplicità dei frammenti (numeri nella prima colonna) e tipologia dei frammenti (seconda colonna, con riferimento alla tabella 1) per le specie chimiche analizzate.

Per individuare i frammenti si è utilizzato il codice di calcolo fornito in appendice e che di seguito viene rappresentato in forma di *flow chart*. In fase di esecuzione del codice, l'utente è guidato nell'individuazione dei frammenti.

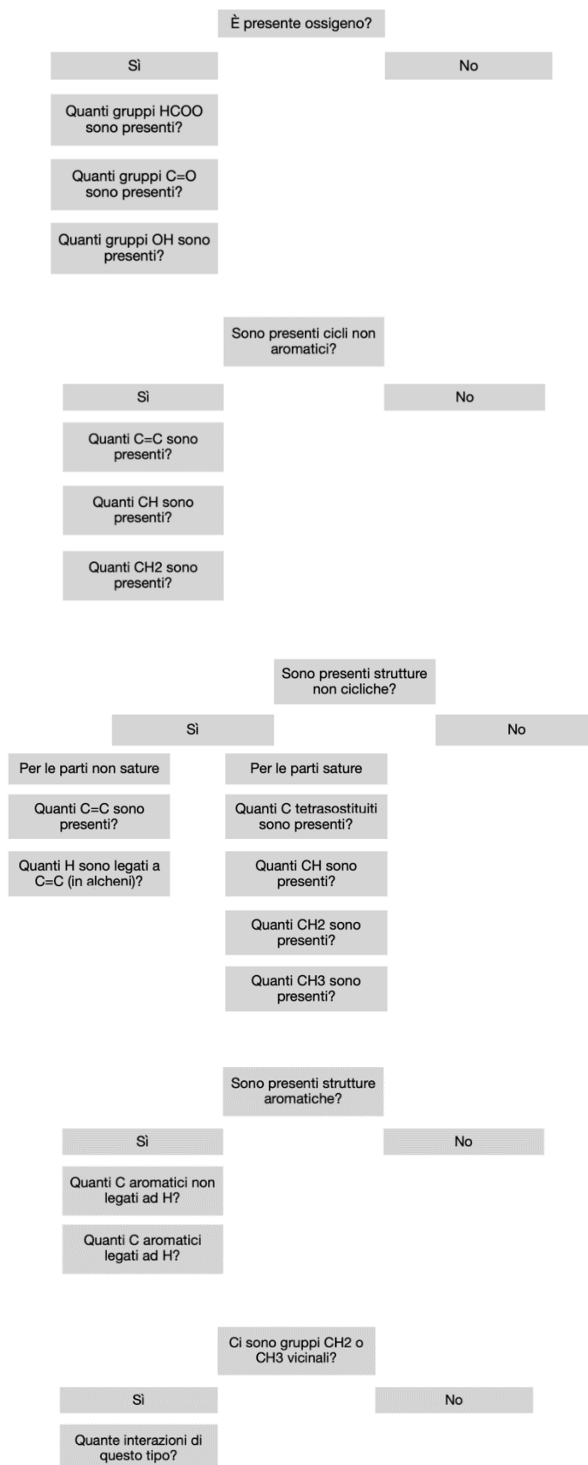


Figura 5. Il *flow chart* del codice di calcolo fornito in appendice.

Il codice implementa i valori numerici dei contributi GC associati a tali frammenti e calcola il coefficiente di temperatura $\frac{d \ln K_{i(solv)}(T)}{d \ln \frac{1}{T}}$ a 25°C e l'energia libera standard di idratazione a 25°C, $\Delta G_{solv}^{\ominus}(T_0)$. La costante di Henry $K_{i(solv)}(T_0)$ a 25°C è ottenuta dal $\Delta G_{solv}^{\ominus}(T_0)$ applicando l'equazione (14).

Dall'equazione (27) si ottiene che il coefficiente di temperatura è dato da

$$\frac{d \ln K_{i(solv)}(T)}{d(1/T)} = -B - C \times T \quad (27)$$

A 25°C, i parametri B e C sono stati valutati applicando il metodo GC al primo ordine utilizzando i contributi riportati in tabella 1 e le molteplicità dei frammenti date in tabella 5. Anche i valori di $\Delta G_{solv}^{\ominus}$ sono stati calcolati con il metodo GC al primo ordine utilizzando i contributi riportati in tabella 1 e le molteplicità dei frammenti date in tabella 5. I risultati del calcolo sono riportati in tabella 6.

| | $K_{i(solv)}$ in bar a 25°C | | $\frac{d \ln K_{i(solv)}(T)}{d \ln \frac{1}{T}}$ in K a 25°C | | $\Delta G_{solv}^{\ominus}$ in kJ/mol a 25°C |
|------------------|-----------------------------|-----------|--|-----------|--|
| | Sperimentali | Calcolati | Sperimentali | Calcolati | Calcolati |
| Benzene | 326.8 | 284.6 | -4200 | -3652 | 4.05 |
| Isoprene | 1563 | 4180 | -4400 | -2970 | 10.71 |
| Limonene | 1172 | 1919 | -4600 | -2453 | 8.78 |
| α -Pinene | 1941 | 1706 | -1800 | -62.2 | 8.49 |
| Linalolo | 2.656 | 0.169 | -4400 | -9436 | -14.4 |

Tabella 6. Valori calcolati e valori sperimentali di $K_{i(solv)}$ e $\frac{d \ln K_{i(solv)}(T)}{d \ln \frac{1}{T}}$; valori calcolati di $\Delta G_{solv}^{\ominus}$. Il solvente è l'acqua e i dati sono tutti riferiti a 25°C.

In primo luogo, confrontiamo graficamente i valori di $K_{i(solv)}$ calcolati e sperimentali. Il confronto è fatto in figura 6. La linea tratteggiata ha pendenza 1, quindi più i punti si avvicinano a tale retta più l'accordo è buono. Data l'ampia escursione di valori si utilizza una scala doppiamente logaritmica.

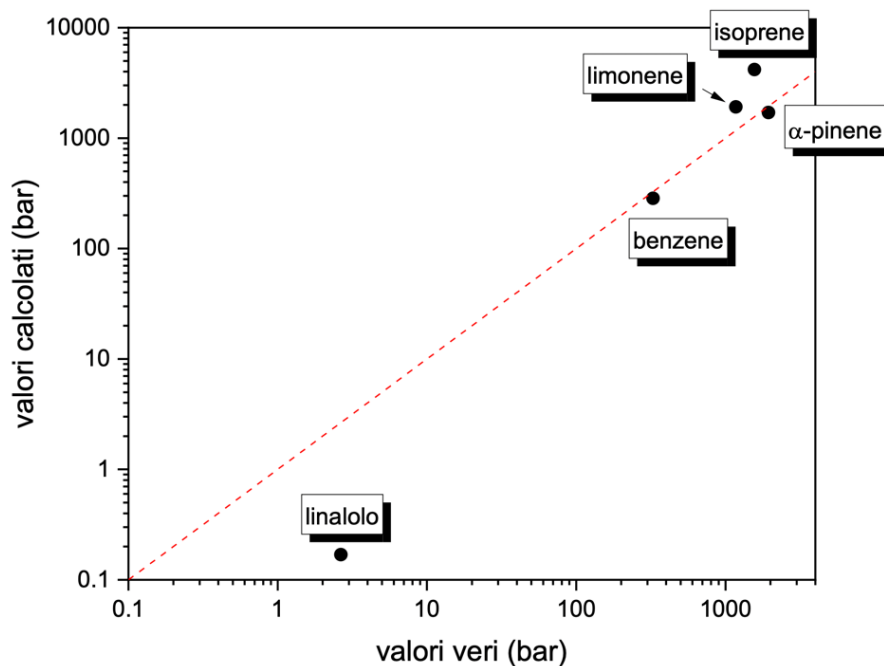


Figura 6. Valori di $K_{i(soln)}$ a 25°C (solvente acqua) calcolati con il metodo GC al primo ordine contro i valori sperimentali.

Dal grafico si può osservare che per il benzene i risultati sono particolarmente soddisfacenti, ma si fa notare che questo composto appartiene al *training set* utilizzato per valutare i coefficienti del metodo GC, e per questo motivo non è sorprendente che il benzene presenti risultati migliori rispetto agli altri composti.

Il composto che si presenta invece come *outlier* più evidente è il linalolo, unico alcol tra i composti qui analizzati. Molto probabilmente la discrepanza tra i valori sperimentali e calcolati è dovuta alla presenza di gruppi funzionali di varia natura co-presenti al suo interno (si possono infatti trovare multiple insaturazioni ed un gruppo OH). Come è già indicato nel capitolo 3 parlando del 2-butoxietanolo (figura 4), per i composti multifunzionali sarebbe opportuno svolgere il calcolo GC al secondo ordine e introdurre alla fine un fattore di correzione. Per mancanza di informazioni ciò non è stato fatto (i dati in tabella 2 non consentono, infatti, di svolgere il calcolo GC al secondo ordine per il linalolo).

Passiamo ora a valutare la dipendenza delle costanti di Henry dalla temperatura. Dai valori riportati in tabella 6 notiamo che in tutti i casi il segno (negativo) del coefficiente di temperatura a 25°C è correttamente assegnato. Il segno negativo implica che la costante di Henry cresce al crescere della temperatura, come del resto emerge dai dati sperimentali in tabella 4. In alcuni casi anche l'accordo quantitativo è buono (benzene, isoprene e limonene). Osserviamo pertanto che dalla sola formula di

struttura delle molecole è possibile fare una predizione realistica sull'entità della variazione della costante di Henry al variare della temperatura, e che la predizione è ovviamente tanto migliore quanto più la molecola in esame si conforma alla tipologia di molecole incluse nei set di *training* e *validation* utilizzati per determinare i parametri del metodo GC.

5. CONCLUSIONI

In questo studio è stata fatta una breve rassegna sulla ripartizione di specie volatili tra soluzione e fase gassosa, mettendo in evidenza le implicazioni di questo processo in vari ambiti ambientali. Ci si è focalizzati sulla legge di Henry, identificando quali sono i parametri chimico-fisici che determinano la dipendenza della costante di Henry dalla temperatura. Si è poi posto il problema di determinare la costante di Henry, e la sua variazione con la temperatura, a partire dalla sola formula di struttura della specie in esame: questo ci ha condotti ai metodi “*Group Contribution*” (GC), e, dopo avere fornito l’idea generale che sta alla base di un approccio GC, abbiamo considerato il metodo specifico per il calcolo della costante di Henry e del suo coefficiente di temperatura.

Il metodo GC qui considerato, presentato in [S. A. Brockbank et. al., 2014] e basato su precedenti studi [Plyasunov et. al., 2000], consente di stimare, per idrocarburi e molecole contenenti ossigeno, l’energia libera standard di idratazione a 25°C (quindi la costante di Henry a questa temperatura) e il coefficiente di temperatura riferito a 25°C. Dopo avere discusso gli approcci GC al “primo ordine” e al “secondo ordine”, sono stati svolti alcuni calcoli illustrativi su sostanze volatili di interesse corrente: isoprene, limonene, pinene e linalolo, oltre al benzene considerato come *benchmark*. L’accordo tra stime e valori sperimentali [C. Leng et. al, 2013] è sufficientemente buono per potere affermare che il metodo GC al primo ordine è potenzialmente utile per svolgere una valutazione preliminare con un ragionevole grado di attendibilità.

Ovviamente il metodo GC, almeno nella versione qui considerata, è applicabile ad una categoria ristretta di composti, tuttavia, il messaggio è che un approccio GC sufficientemente esteso (in cui sono compresi una categoria di frammenti molecolari sufficientemente ampia) possa costituire uno strumento valido e di facile uso per il calcolo delle costanti di Henry e dei relativi coefficienti di temperatura per specie non ancora indagate sperimentalmente.

6. BIBLIOGRAFIA

Sarah A. Brockbank, Neil F. Giles, Richard L. Rowley, and Wade Vincent Wilding, "Predicting Temperature-Dependent Aqueous Henry's Law Constants Using Group Contribution Methods", *The Journal of Chemical & Engineering Data*, 59, 1052–1061, 2014

Chunbo Leng, J. Duncan Kish, Judas Kelley, Mindy Mach, Joseph Hiltner, Yunhong Zhang, and Yong Liu, "Temperature-Dependent Henry's Law Constants of Atmospheric Organics of Biogenic Origin", *The Journal of Physical Chemistry A*, 117, 10359–10367, 2013

Chunbo Leng, J. Duncan Kish, Jason E. Roberts, Iman Dwebi, Nara Chon, and Yong Liu, "Temperature-Dependent Henry's Law Constants of Atmospheric Amines", *The Journal of Physical Chemistry A*, 119, 8884–8891, 2015

Ralph Kühne, Ralf-Uwe Ebert, And Gerrit Schüürmann, "Prediction of the Temperature Dependency of Henry's Law Constant from Chemical Structure" *Environmental Science & Technology*, 39, 6705-6711, 2005

Andrey V. Plyasunov and Everett L. Shock, "Thermodynamic functions of hydration of hydrocarbons at 298.15 K and 0.1 MPa 1", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 439-468, 2000

R. Sander, "Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent", *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 4399–4981, 2015

P. Atkins, J. de Paula, "Atkin's Physical Chemistry" (8a Ed., Oxford University Press, 2006)

7. APPENDICE

```
c -----
c Codice di calcolo in Fortran77 per il calcolo delle seguenti proprietà
c mediante approccio "Group Contribution" (GC) al primo ordine:
c
c Energia libera standard di idratazione a 25°C
c Costante di Henry a 25°C (e a 5°C)
c Coefficiente di temperatura valutato a 25°C
c
c I coefficienti del metodo GC sono stati prelevati dal seguente lavoro:
c S. A. Brockbank et al, J. Chem. Eng. Data Vol 59, 1052 (2014)
c -----

      implicit real*8 (a-h, o-z)

      real*8 pG(15), pB(15), pC(15)
      real*8 n(15)

      real*8 KH0, KH

      character*1 risp

1000      format (a1)

      R=8.314d0

      T0=298.15d0

      PMSolv = 18.d0

c Coefficienti per il calcolo dell'energia libera standard di idratazione a 25°C
pG(1)=-9.47d0
pG(2)=-1.03d0
pG(3)=0.83d0
pG(4)=-4.51d0
pG(5)=-1.72d0
pG(6)=0.70d0
pG(7)=3.67d0
pG(8)=-3.85d0
pG(9)=-0.65d0
pG(10)=-10.23d0
pG(11)=3.91d0
pG(12)=-1.01d0
pG(13)=-15.33d0
pG(14)=-22.74d0
pG(15)=-25.4d0
Y0_G=7.95d0

c Coefficienti per il calcolo del parametro B:
pB(1)=94550.d0
pB(2)=335.d0
pB(3)=3275.d0
```

```
pB(4)=1203.d0
pB(5)=1987.d0
pB(6)=2962.d0
pB(7)=3683.d0
pB(8)=-102.d0
pB(9)=1849.d0
pB(10)=9750.d0
pB(11)=-153.d0
pB(12)=6047.d0
pB(13)=-1650.d0
pB(14)=4520.d0
pB(15)=5094.d0
```

c Coefficienti per il calcolo del parametro C:

```
pC(1)=-326.d0
pC(2)=-3.6d0
pC(3)=-8.26d0
pC(4)=-8.1d0
pC(5)=-8.0d0
pC(6)=-8.43d0
pC(7)=-8.73d0
pC(8)=0.05d0
pC(9)=-4.16d0
pC(10)=-34.d0
pC(11)=2.3d0
pC(12)=-19.2d0
pC(13)=14.d0
pC(14)=-4.d0
pC(15)=0.2d0
```

```
do i=1,15
n(i)=0.d0
end do
```

```
write(6,*)
write(6,*) '-----'
```

```
write(6,*) "E' presente Ossigeno? (s/n)"
read(*,1000) risp
```

```
IF (risp.eq.'s') THEN
```

```
write(6,*) "Quanti gruppi HCOO sono presenti?"
read(*,*) n(13)
write(6,*) "Quanti gruppi C=O sono presenti?"
read(*,*) n(14)
write(6,*) "Quanti gruppi OH sono presenti?"
read(*,*) n(15)
```

```
END IF
```

```

write(6,*)

write(6,*) "Sono presenti cicli NON aromatici? (s/n)"
read(*,1000) risp

IF (risp.eq.'s') THEN

write(6,*) "Quanti C=C sono presenti nei cicli?"
read(*,*) n(1)
write(6,*) "Quanti CH sono presenti nei cicli?"
read(*,*) n(2)
write(6,*) "Quanti CH2 sono presenti nei cicli?"
read(*,*) n(3)

END IF

write(6,*)

write(6,*) "Sono presenti strutture NON cicliche? (s/n)"
read(*,1000) risp

IF (risp.eq.'s') THEN

write(6,*) 'Per le parti sature:'
write(6,*) "Quanti C tetra-sostituiti sono presenti?"
read(*,*) n(4)
write(6,*) "Quanti CH sono presenti?"
read(*,*) n(5)
write(6,*) "Quanti CH2 sono presenti?"
read(*,*) n(6)
write(6,*) "Quanti CH3 sono presenti?"
read(*,*) n(7)
write(6,*) 'Per le parti insature:'
write(6,*) "Quanti C=C (in catene) ?"
read(*,*) n(10)

END IF

write(6,*) "Quanti H sono legati a C=C (in alcheni) ?"
read(*,*) n(11)

write(6,*)

write(6,*) "Sono presenti strutture aromatiche? (s/n)"
read(*,1000) risp

IF (risp.eq.'s') THEN

write(6,*) "Quanti C aromatici non legati a H?"
read(*,*) n(8)

write(6,*) "Quanti C aromatici legati a H?"

```

```

read(*,*) n(9)

END IF

write(6,*)

write(6,*) "Ci sono gruppi CH2 o CH3 vicinali ? (s/n)"
read(*,1000) risp

IF (risp.eq.'s') THEN

write(6,*) "Quante interazioni C-C di tale tipo ci sono?"
read(*,*) n(12)

END IF

```

c Calcolo della DeltaG standard di idratazione a 25°C

```

DeltaG=0.d0

do i=1,15
DeltaG=DeltaG+n(i)*pG(i)
end do
DeltaG=DeltaG+Y0_G

write(6,*) 'DeltaG_hydr standard a 298K (in kJ/mol) =', DeltaG

```

c Costante di Henry a 25°C

```

KH0=dexp(1000.d0*DeltaG/(R*T0)) / (PMsolv*1.d-3)

```

c Calcolo dei coefficienti B e C

```

B=0.d0
C=0.d0

do i=1,15
B=B+n(i)*pB(i)
C=C+n(i)*pC(i)
end do

```

c Coefficiente di temperatura a 25°C per la costante di Henry

```

ctemp=-B-C*T0

T= 278.d0

```

```
xxx=B*(1.d0/T0 - 1.d0/T) + C*dlog(T/T0)

KH= KH0*dexp(xxx)

write(6,*) 'Costante di Henry a 298 K (in bar)', KH0
write(6,*) 'Costante di Henry a 278 K (in bar)', KH

write(6,*) 'Coeff. di temperatura a 298 K (in K)', ctemp

STOP
END
```