



Laboratorio di CHIMICA GENERALE ed INORGANICA

Prof. Massimiliano D'Arienzo
A.A. 2022/2023

CHECK-IN e CHECK-OUT

Nel primo e nell'ultimo giorno di laboratorio si svolgono il *check-in* ed il *check-out* della vetreria affidata alla custodia ed alla responsabilità di ciascun studente.

Il *camice*, la *calcolatrice scientifica* ed il **Quaderno di Laboratorio** sono materiale *personale* del quale lo studente deve curare l'acquisto.

QUADERNO DI LABORATORIO

Il Quaderno di Laboratorio (QdL) deve contenere tutti i dettagli relativi ad ogni esperimento condotto così da consentire allo stesso sperimentatore o ad un altro sperimentatore di comprendere a fondo le operazioni che sono state eseguite. Per questo, è molto utile che il QdL contenga più dell'informazione strettamente necessaria a ripetere meccanicamente l'esperimento. Il QdL deve enfatizzare ciò che lo sperimentatore ha fatto, e non ciò che è (o sarebbe stato) necessario fare (espressioni come “...si porta a volume...” oppure “...ho portato a volume...” sono preferibili rispetto a “...portare a volume...”). Particolare attenzione deve essere posta nel non sostituire i dati sperimentali con i risultati di operazioni di calcolo, anche molto semplici. Ad esempio, se la massa di un reagente è stata ottenuta come differenza tra una massa lorda e una tara è importante tenere traccia anche di questi ultimi due valori, che rappresentano i dati sperimentali diretti. Analogamente, la resa (dato sperimentale) deve sempre accompagnare la resa percentuale (dato calcolato). Lo sperimentatore non deve altresì nascondere eventuali errori commessi, difficoltà incontrate, incidenti o fenomeni non compresi verificatisi durante l'esperimento.

Formato consigliato: copertina robusta e rilegatura rigida; fogli non rimovibili; pagine numerate

1. GLI ERRORI NELLE MISURE SPERIMENTALI

1.1 ERRORI SISTEMATICI ED ERRORI CASUALI

Ogni misura sperimentale presenta limiti di esattezza determinati dalla sensibilità del metodo di misura e degli strumenti utilizzati e dall'abilità dell'operatore che effettua la misura. Una serie di misure della stessa grandezza, infatti, presenta differenze tra i singoli valori dovute agli errori di cui sono affette le diverse operazioni sperimentali. Tali errori sono classificati come *errori sistematici (o determinati)* ed *errori casuali (o indeterminati)*.

Gli errori sistematici si ripercuotono in maniera identica su tutte le misure e possono essere corretti una volta accertata la causa. Possono essere errori di origine strumentale (ad esempio una piccola differenza di volume di un recipiente tarato rispetto al valore indicato); errori di metodo, dovuti a comportamento chimico o fisico non ideale del sistema (ad esempio reazioni non complete o presenza di reazioni secondarie); errori personali, se lo sperimentatore è portato a commettere lo stesso errore soggettivo nella lettura di un dato o nell'esecuzione di un'operazione sperimentale (ad esempio minore sensibilità nel rilevare le variazioni di colore).

Gli errori sistematici possono essere *additivi o proporzionali*.

Si consideri, ad esempio, una serie di pesate di un certo composto effettuate con una bilancia imprecisa:

Massa reale [g]	<u>Massa pesata</u> [g]	Errore [mg]
0.1000	0.1015	+ 1.5
0.2000	0.2015	+1.5
0.4000	0.4015	+1.5
0.8000	0.8015	+1.5

In questo caso l'errore è additivo e non dipende dalla quantità di composto pesato perché la bilancia pesa con il medesimo errore ogni volta.

Si consideri, invece, il caso di una reazione $A + B \rightarrow C$, ripetuta quattro volte, in cui il reagente B contenga un'impurezza non reattiva:

Massa pesata [g]	<u>Massa teorica</u> [g]	Errore [mg]
0.0995	0.1000	- 0.5
0.1990	0.2000	- 1.0
0.3980	0.4000	- 2.0
0.7960	0.8000	- 4.0

La massa di C pesata è il prodotto della reazione. La massa di C teorica si calcola dalla quantità pesata di A e B supposti puri. Poiché B non è puro si ottiene una quantità inferiore di prodotto C.

In questo caso l'errore è proporzionale perché dipende proporzionalmente dalla quantità di campione pesato.

Gli errori casuali sono fluttuazioni inevitabili, in eccesso o in difetto rispetto al valore reale, delle singole determinazioni e sono dovuti alle molte variabili incontrollabili che influenzano ogni misura fisica o chimica. Sono causate da operazioni arbitrarie da parte dello sperimentatore o a variazioni indeterminate delle prestazioni strumentali e delle condizioni di misura. Tali errori non si ripercuotono in maniera identica su tutte le misure, non possono essere corretti e spesso non è possibile identificarne la causa. Errori casuali sono i disturbi di un'apparecchiatura (ad esempio le vibrazioni meccaniche) o le variazioni discontinue e di brevissima durata di fattori esterni (ad esempio pressione, temperatura ecc.) oppure piccoli errori di giudizio dello sperimentatore (ad esempio nella lettura di una scala graduata).

In generale lo sperimentatore deve cercare di eliminare gli errori oppure accertarsi che la loro entità sia inferiore alla precisione richiesta. Un modo per individuare la presenza di errori sistematici ed eventualmente correggerli è quello di utilizzare lo strumento o il metodo di misura scelto per misurare campioni standard il cui valore è noto e certificato.

Diverso è il modo di trattare gli errori casuali perché si basa su metodi statistici di valutazione degli errori in grado di dare una stima realistica delle incertezze casuali.

1.2 LA MISURA DEGLI ERRORI

Sia V il valore reale di una grandezza e V_i il valore ottenuto da una misura sperimentale della stessa. Si definisce *errore assoluto* E_i la differenza:

$$E_i = V_i - V \quad (1.1)$$

Questo dato è di per sé poco significativo, è più utile considerarlo in rapporto al valore reale della grandezza misurata. Si definisce perciò un *errore relativo* E_r

$$E_r = \frac{E_i}{V} \quad (1.2)$$

ed un *errore relativo percentuale* $E_{\%}$

$$E_{\%} = \left(\frac{E_i}{V} \right) \times 100 \quad (1.3)$$

Esempio. Nelle tabelle del paragrafo precedente sono riportati gli errori assoluti delle singole misure. Si calcoli l'errore relativo delle misure e si verifichi che nel caso di errore sistematico additivo l'errore relativo è maggiore quanto più piccola in valore assoluto è la misura, mentre nel caso di errore sistematico proporzionale l'errore relativo è costante.

In pratica non è possibile conoscere il valore reale V di una misura. Data una serie di misure della stessa grandezza, una stima del suo valore reale è data dalla *media aritmetica* M :

$$M = \sum_{i=1}^N \frac{V_i}{N} \quad (1.4)$$

dove V_i è il valore della singola misura ed N è il numero di misure effettuate. Se N è un valore molto elevato, tale da tendere all'infinito, in assenza di errore sistematico la media rappresenta il valore reale della misura (media della popolazione). La media, però, viene spesso calcolata su di un numero limitato di dati (media del campione). La media del campione differisce dalla media della popolazione; tale differenza diminuisce però all'aumentare del valore di N ed in genere è trascurabile quando N raggiunge valori da 20 a 30.

E' possibile definire la *deviazione assoluta* d_i di una singola misura dalla media:

$$d_i = V_i - M \quad (1.5)$$

la *deviazione relativa* D_r

$$d_r = \frac{d_i}{M} = \frac{(V_i - M)}{M} \quad (1.6)$$

e la *deviazione relativa percentuale* $D_{\%}$

$$d_{\%} = \left(\frac{d_i}{M} \right) \times 100 \quad (1.7)$$

Le deviazioni così definite si riferiscono alle singole misure rispetto alla media aritmetica. Una misura della precisione di una popolazione N di dati sperimentali è data dalla *deviazione standard* σ

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N d_i^2}{N}} \quad (1.8)$$

L'espressione sotto radice quadrata è definita come *varianza*.

La varianza è una misura media dei quadrati delle deviazioni delle singole misure. La deviazione standard può essere descritta come la deviazione quadratica media.

Anche in questo caso è possibile definire una *deviazione standard relativa* (*RSD*):

$$RSD = \frac{\sigma}{M} \quad (1.9)$$

ed una *deviazione standard relativa percentuale* (RSD %)

$$\text{RSD \%} = \frac{\sigma}{M} \times 100 \quad (1.10)$$

Mentre la deviazione è una misura dell'errore di un singolo valore rispetto alla media, la deviazione standard è una valutazione media della deviazione calcolata su tutte le misure sperimentali. Si tornerà sul significato della deviazione standard nel paragrafo 1.4.

1.3 PRECISIONE ED ACCURATEZZA

I concetti di errore sistematico e casuale sono legati, rispettivamente, a quelli di *precisione* e *accuratezza*.

La precisione di una serie di misure effettuate sullo stesso campione in maniera identica, indica la riproducibilità di tali misure ovvero il grado di coincidenza fra più misure della stessa quantità. L'accuratezza indica l'accordo tra la misura effettuata ed il valore reale.

La precisione di una serie di misure è tanto maggiore quanto più piccola è la deviazione standard corrispondente. L'accuratezza è elevata quando il loro valore medio si discosta poco dal valore reale.

E' evidente, quindi, che la precisione è una condizione necessaria ma non sufficiente perché una misura sia esatta. Una misura precisa potrebbe essere in realtà non accurata per la presenza di un errore sistematico mentre misure molto accurate potrebbero avere una riproducibilità bassa rispetto al valore reale.

In Figura 1.1 sono illustrate quattro diverse combinazioni di precisione ed accuratezza in altrettante serie di misure. I valori dei singoli esperimenti e della media di ogni gruppo di valori sono riportati in ordinata. La linea retta indica il valore reale della grandezza da misurare. Da notare come due serie di valori misurati con elevata precisione, casi (A) e (B), abbiano un diverso livello di accuratezza, in quanto nel caso (B) è presente un elevato errore sistematico.

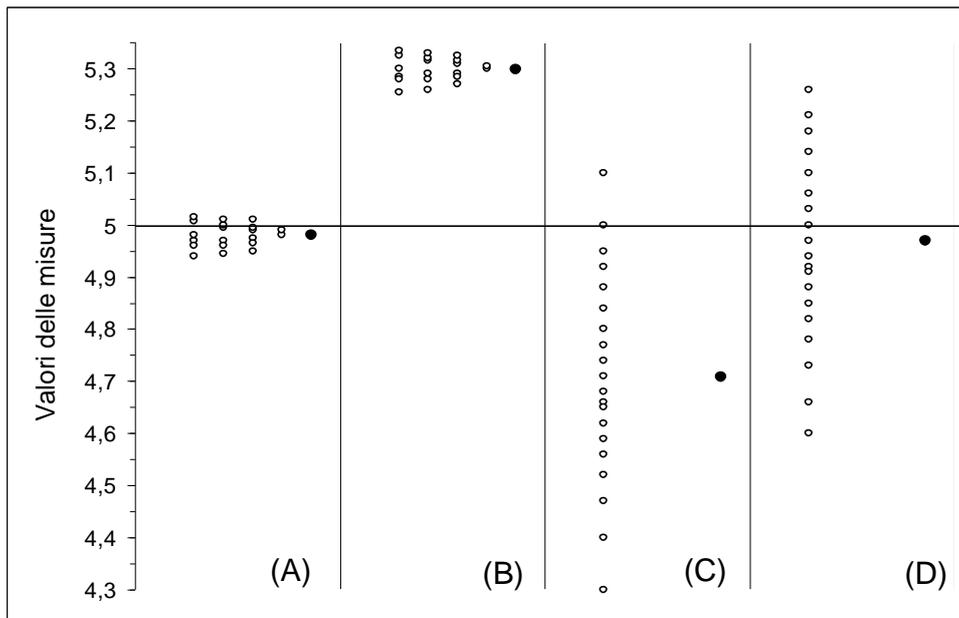


Figura 1.1 - Quattro serie di misure sperimentali aventi diversa precisione ed accuratezza. (o) valori dei singoli esperimenti; (•) media dei valori di ogni serie di misure sperimentali. La retta orizzontale indica il valore reale della grandezza da misurare. Le quattro serie di misure sperimentali hanno:

- (A) elevata precisione ed elevata accuratezza;
- (B) elevata precisione e bassa accuratezza;
- (C) bassa precisione e bassa accuratezza;
- (D) bassa precisione ed elevata accuratezza.

1.4 LA DISTRIBUZIONE DEGLI ERRORI CASUALI

I valori di una serie di misure affette da errori casuali si distribuiscono in maniera caratteristica rispetto al valore medio. Per chiarire questo punto si faccia riferimento alla Figura 1.2. Nel diagramma sono riportati i risultati di 50 misure sperimentali. I valori sono stati divisi in un numero conveniente di gruppi. Ogni gruppo è composto dalle misure che rientrano in determinati intervalli di valore (nel caso particolare in Figura 1.2 il valore medio è 40 ppm). Il grafico riporta in ascisse i valori sperimentali, in ordinate la frazione F di valori sperimentali relativa ad ogni intervallo ($F = n_i/N_{tot}$ dove n_i è il numero di misure nell'intervallo i -esimo ed N_{tot} il numero di misure totale). Un diagramma a barre di questo tipo viene chiamato *istogramma*.

Si può notare che la distribuzione dei risultati sperimentali rispetto al valore medio è abbastanza regolare. Il numero di misure che si discostano maggiormente dal valore medio è molto inferiore rispetto al numero di misure che sono prossime a tale valore. Più ampio è l'intervallo coperto dalla distribuzione dei valori rispetto al valore medio, meno precise sono le misure effettuate.

Se il numero di misure effettuato è molto piccolo, non si osserva necessariamente la distribuzione precedente. Con un numero di esperimenti

molto più elevato, la distribuzione assume un andamento sempre più regolare e, per un numero infinito di esperimenti, la distribuzione è descritta da una curva gaussiana centrata rispetto al valore medio delle misure (Figura 1.3).

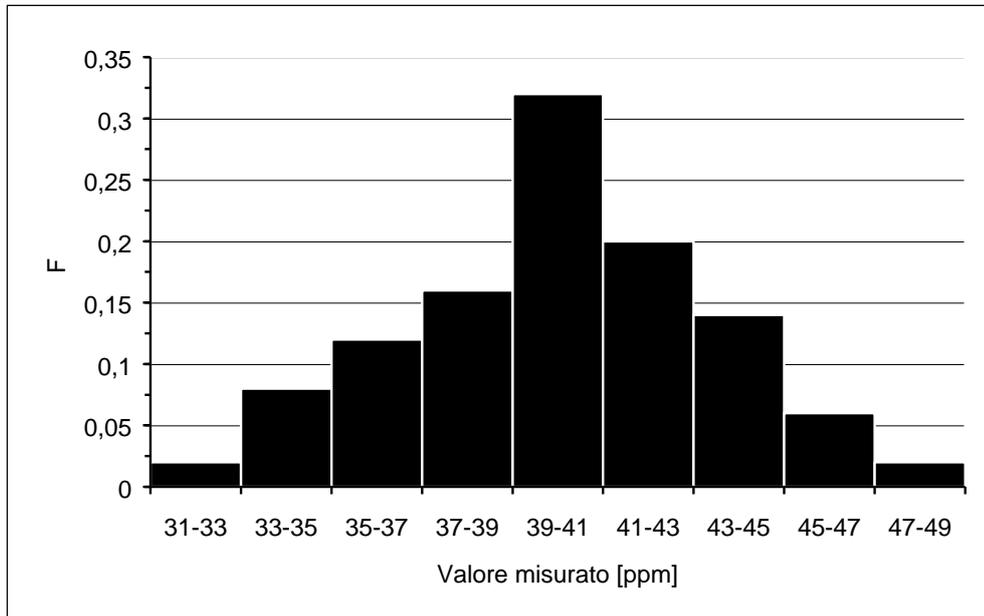


Figura 1.2 - Istogramma relativo ad una serie di 50 misure sperimentali (la media aritmetica delle misure è 40 ppm).

L'area totale sottesa alla curva è associata al numero totale di esperimenti; ogni frazione di area sotto la curva si riferisce ad una frazione del numero totale di esperimenti. Ad esempio, la frazione di esperimenti la cui misura sperimentale ha un valore compreso tra 50 e 150 è data dall'area sottesa dalla curva compresa tra il valore 50 ed il valore 150 dell'asse delle ascisse. Il valore medio M delle misure cade nel picco della distribuzione.

Il significato della deviazione standard σ per un numero infinito di esperimenti è indicato in Figura 1.3. La frazione di esperimenti il cui valore cade in un intervallo pari a $\pm \sigma$ rispetto al valore medio è il 68.3%; quella il cui valore è $\pm 2 \sigma$ rispetto al valore medio è il 95.4%.

Più elevata, quindi, è la deviazione standard, meno precise sono le misure. Quando la deviazione standard viene calcolata per un numero di misure relativamente piccolo, l'equazione (1.8) deve essere modificata. Si utilizza l'equazione (*deviazione standard del campione*):

$$\sigma = \sqrt{\frac{(d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2)}{(n-1)}}$$

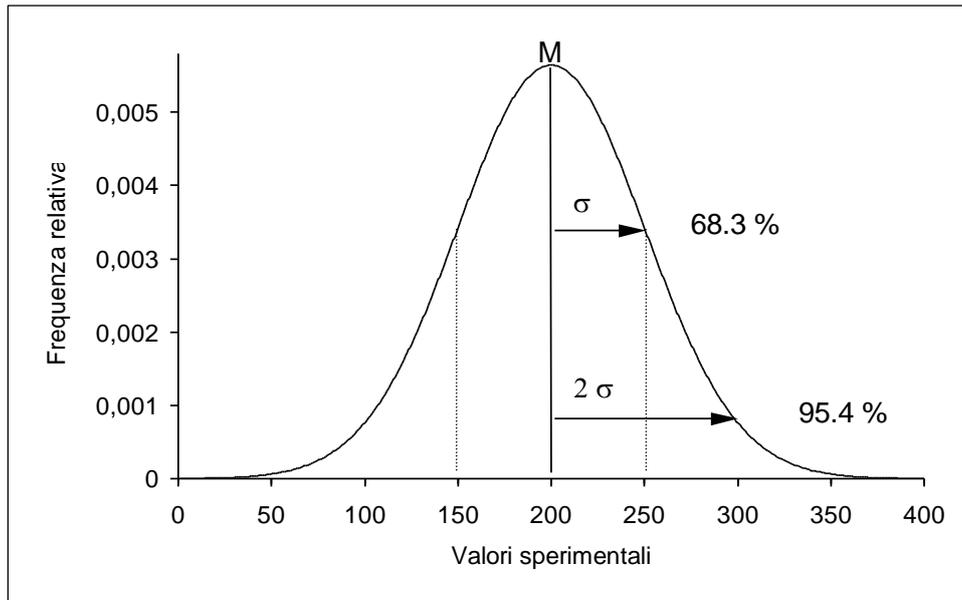


Figura 1.3 - Distribuzione gaussiana dei valori relativi a misure sperimentali affette da errore casuale. M è il valore medio delle misure, σ è la deviazione standard.

Per una trattazione più approfondita dell'analisi statistica dell'errore, che esula dagli scopi di queste note, si rimanda ad un testo specifico (ad esempio: J.R.Taylor, Introduzione all'analisi degli errori, Zanichelli, Bologna).

1.5 CIFRE SIGNIFICATIVE

I risultati numerici dovrebbero essere sempre riportati indicando l'affidabilità dei dati. E' possibile utilizzare metodi diversi; un metodo, ad esempio, consiste nel riportare la deviazione standard ed il numero di dati che sono stati utilizzati per calcolarla. Un altro metodo meno preciso ma più comune è quello basato sulla **convenzione delle cifre significative**. **Il numero che esprime il risultato di una misura sperimentale deve essere tale che tutte le sue cifre abbiano un significato reale, cioè siano significative**. Il numero di cifre significative dipende dalla sensibilità dello strumento con cui viene effettuata la misura. L'incertezza associata alla misura viene indicata semplicemente riportando il valore in modo che contenga tutte le cifre certe seguite dalla prima cifra incerta. Le cifre certe e la cifra contenente l'incertezza sono le cifre significative.

Esempio. Un valore di 2.5723 g indica che è stata effettuata una pesata con una bilancia che consente una precisione massima di ± 0.0001 g. La pesata ha cinque cifre significative, le prime quattro (2.572) sono certe, la quinta (3) è incerta e l'incertezza minima è ± 0.0001 . Un valore di 2.57, invece, è relativo ad una pesata con una bilancia che consente una precisione massima di ± 0.01 .

La pesata ha tre cifre significative, le prime due (2.5) sono certe, la quinta (7) è incerta e l'incertezza minima è ± 0.01 .

Nei numeri che esprimono misure sperimentali valgono le seguenti regole:

REGOLA 1. Per determinare il numero delle cifre significative (NCS) si legge il numero da sinistra a destra e si contano tutte le cifre partendo dalla prima diversa da zero.

REGOLA 2. Nella **somma** e nella **sottrazione**, il numero di *cifre decimali* del risultato deve essere uguale al numero di cifre decimali dell'addendo con *meno cifre decimali*.

REGOLA 3. Nella **moltiplicazione** e nella **divisione**, il NCS del risultato deve essere uguale al NCS del fattore con *meno cifre significative*.

REGOLA 4. Il numero di cifre decimali di $y = \log(x)$ deve essere uguale al NCS di x .

REGOLA 5. L'arrotondamento (= riduzione del NCS) deve essere condotto in modo da minimizzare la differenza tra il numero arrotondato e il numero non arrotondato. Nei casi ambigui (prima cifra non significativa = 5, seguita eventualmente solo da 0) l'ultima cifra significativa è resa arbitrariamente *pari*.

REGOLA 6. Risolvendo i problemi numerici con la calcolatrice, nei calcoli intermedi è bene usare tutte le cifre fornite dal display e solo alla fine arrotondare al corretto NCS.

Esempio. Quando si scrive un numero decimale bisogna porre attenzione a non aggiungere cifre 0 non significative, che non mutano l'entità della misura ma danno un'indicazione errata della precisione. Una misura di 0.23 g ha una precisione di ± 0.01 g. Scrivendo 0.230 g, si indicherebbe erroneamente una precisione di ± 0.001 .

In generale è più conveniente scrivere i numeri con la notazione scientifica, in forma esponenziale, come prodotto di un numero compreso tra 1 e 10 e di una potenza in base 10. Nel primo fattore vengono riportate solo le cifre significative. Si vedano i seguenti esempi:

$$0.154 = 1.54 \cdot 10^{-1}$$

$$9500 = 9.500 \cdot 10^3$$

$$0.551 = 5.51 \cdot 10^{-4}$$

1.5.1 Cifre significative nei calcoli

Quando si effettuano operazioni su numeri derivati da misure sperimentali, espressi con un opportuno numero di cifre significative, non si deve modificare la precisione con cui queste misure sono state effettuate.

Addizione e sottrazione

Il risultato di addizioni o sottrazioni deve essere espresso da un numero di cifre decimali pari al termine che ne ha meno. Ad esempio:

$$1.5723 + 1.32 = 2.89$$

Non ha senso, infatti, sommare la terza cifra decimale del primo addendo (2), a nessuna cifra significativa del secondo addendo.

Di solito è conveniente effettuare le operazioni utilizzando tutte le cifre dei diversi termini ed arrotondare successivamente il risultato per riportare il corretto numero di cifre significative (vedi regole per l'arrotondamento nel paragrafo successivo). Ad esempio:

$$1.4563 + 1.89 + 2.87942 + 1.2741 = 7.49982 \Rightarrow 7.50$$

Regole per l'arrotondamento

- l'ultima cifra significativa si lascia invariata qualora il valore delle cifre non significative da scartare sia inferiore a 5, 50, 500, ecc. Esempi (arrotondamento a tre cifre significative):

$$2.354 \Rightarrow 2.35$$

$$1.4337 \Rightarrow 1.43$$

$$1.28499 \Rightarrow 1.28$$

- l'ultima cifra significativa viene aumentata di un'unità qualora il valore delle cifre non significative da scartare sia superiore a 5, 50, 500, ecc. Esempi (arrotondamento a tre cifre significative):

$$2.357 \Rightarrow 2.36$$

$$1.4363 \Rightarrow 1.44$$

$$1.28510 \Rightarrow 1.29$$

- qualora il valore delle cifre non significative da scartare sia uguale a 5, 50, 500, ecc. di solito si utilizza la convenzione di lasciare invariata l'ultima cifra significativa se è pari e di aumentarla di un'unità se è dispari. Esempi (arrotondamento a tre cifre significative):

$$2.355 \Rightarrow 2.36$$

$$1.4350 \Rightarrow 1.44$$

$$1.28500 \Rightarrow 1.28$$

Moltiplicazione e divisione

Il numero di cifre significative di un prodotto o di un quoziente deve essere uguale al numero di cifre significative del fattore che ne ha di meno. Questo significa che la precisione è limitata dalla misura meno precisa perché l'errore relativo del risultato non deve essere minore a quello del dato iniziale meno preciso. Ad esempio:

$$1.765 \times 2.13 = 3.76$$
$$2.8743 \times 0.55 = 1.6$$

Considerando l'ultimo esempio, si può notare come l'errore relativo del termine meno preciso [$\pm 0.01/0.55 = \pm 0.02$] è inferiore all'errore relativo del prodotto [$\pm 0.1/1.6 = \pm 0.06$]. Se il risultato fosse stato riportato come 1.58, l'errore relativo sarebbe stato erroneamente inferiore [$\pm 0.01/1.58 = \pm 0.006$].

Logaritmi ed esponenziali

Quando si calcola il logaritmo di un numero, la mantissa del logaritmo deve avere tanti cifre quante sono le cifre significative del numero. Ad esempio:

$$\text{Log } 17.48 = 1.2425$$
$$\text{Log } 2.36 = 0.373$$

Quando si calcola una potenza, il numero di cifre significative è pari al numero di decimali dell'esponente. Ad esempio:

$$10^{2.54} = 3.5 \times 10^2$$
$$10^{-5.163} = 6.87 \times 10^{-6}$$

OPERAZIONI FONDAMENTALI

Il prelievo di solidi o liquidi dai recipienti in dotazione deve essere condotto in modo da **NON CONTAMINARE IL PRODOTTO NON PRELEVATO**. Per questo motivo:

- 1) il prelievo deve essere effettuato con spatole o pipette perfettamente pulite e asciutte;
- 2) eventuale prodotto prelevato in eccesso **NON DEVE** essere reintrodotta nel recipiente in dotazione;
- 3) i recipienti in dotazione devono restare aperti per il tempo strettamente necessario al prelievo; nel caso di sostanze igroscopiche o reattive nei confronti di CO₂, O₂, ecc. può essere conveniente prelevare velocemente più prodotto del necessario e trasferirlo in un contenitore chiuso, rimuovendo poi progressivamente il prodotto fino a raggiungere la massa desiderata (il prodotto in eccesso deve essere eliminato!).

2.1 MISURA DELLA MASSA

La massa viene determinata mediante una bilancia, meccanica od elettronica. In laboratorio si utilizzano due diversi tipi di bilancia, la *bilancia tecnica* e la *bilancia analitica*, le cui caratteristiche sono:

bilancia tecnica portata: fino a qualche Kg



sensibilità: 0.01 g

bilancia analitica portata: 100.0000 g
sensibilità: 0.0001 g



La bilancia analitica si utilizza quando sono necessarie misure di massa estremamente accurate; la bilancia tecnica quando vi sono minori esigenze di attendibilità nella misura.

Il numero di cifre significative con cui viene riportato il valore di una pesata dipende dalla sensibilità della bilancia; si considera che l'ultima cifra significativa abbia un'incertezza di ± 1 unità. Ad esempio, un valore di 10.34 g, ottenuto con una bilancia tecnica, indica che la penultima cifra significativa, 3, è esatta e l'ultima, 4, approssimata. Analogamente un valore di 1.6742 g, ottenuto con una bilancia analitica, indica che la cifra 2 è approssimata. Il risultato della pesata deve essere espresso sempre con un numero di cifre significative pari a quello consentito dalla precisione della misura. Riferendosi all'esempio precedente, scrivere 10.340 g mostrerebbe una precisione maggiore di quella ottenuta, mentre 10.3 g indicherebbe il 3 come cifra approssimata.

Precauzioni nell'uso della bilancia

- Porre il campione da pesare al centro del piatto della bilancia.
- Evitare di toccare con le mani i recipienti utilizzati perché le impronte alterano la massa pesata.
- Evitare vibrazioni della bilancia.
- La misura con la bilancia analitica risente delle interferenze ambientali, quali gli spostamenti d'aria; **per questo motivo il piatto della bilancia è protetto da un armadietto a porte scorrevoli. E' necessario ricordare che ogni operazione di azzeramento e**

pesata sulla bilancia analitica deve essere effettuata con gli sportelli scorrevoli chiusi.

- Il campione pesato deve essere sempre a temperatura ambiente per evitare errori dovuti a correnti convettive di aria.
- Lasciare la bilancia pulita dopo la pesata.
- Evitare di mettere a contatto con il piatto della bilancia materiali o sostanze corrosive.

Procedura

- Assicurarsi che la bilancia sia pulita.
- Azzerare la scala con l'apposito tasto o manopola.
- Per determinare la tara porre il contenitore nel quale verrà pesato il campione (vetro d'orologio, ecc.) sul piatto della bilancia, quindi azzerare con l'apposito tasto.
- Introdurre la sostanza da pesare nel contenitore.
- Registrare il dato ottenuto con **tutte le cifre decimali fornite dal display**
- Togliere dal piatto il contenitore con la sostanza, **pulire la bilancia e azzerarla nuovamente.**

Nota: nel caso non sia possibile azzerare la massa della tara automaticamente, si prende nota del valore della tara stessa e si ottiene la massa del campione per differenza dalla misura della massa totale (campione e tara).

2.2 MISURA DI VOLUME

Il volume occupato da un liquido ed il volume di un qualsiasi contenitore utilizzato per la sua misura dipendono dalla temperatura. Per questo motivo le misure volumetriche devono essere riferite ad una temperatura standard, di solito 20°C. La temperatura ambiente a cui si opera comunemente nei laboratori, però, è sufficientemente vicina ai 20°C da eliminare la necessità di correzioni della temperatura nelle misure di volume abituali. Per quanto riguarda il volume dei contenitori, inoltre, la maggior parte degli strumenti di misura sono realizzati in vetro e, quindi, la loro dilatazione è trascurabile per i comuni usi di laboratorio.

In laboratorio vengono utilizzati strumenti diversi per la determinazione del volume di un liquido, che differiscono per capacità e accuratezza. Alcuni tra gli strumenti più comuni sono descritti di seguito.

2.2.1 Cilindro graduato

E' un contenitore che consente il prelievo e l'erogazione di volumi variabili di liquido quando non è necessaria un'accuratezza

particolarmente elevata ed è accettabile un'approssimazione del 5-10 % (Figura 2.1).



Figura 2.2



Figura 2.1

2.2.2 Matraccio

Il matraccio è un contenitore per la misura di un volume determinato di liquido (esistono matracci da 5 ml fino a 2 l) utilizzato spesso per *portare a volume* (diluire in maniera opportuna con un solvente) le soluzioni (Figura 2.2). Una tacca sul collo del matraccio indica il livello di riempimento che corrisponde alla capacità indicata. Sul matraccio le case produttrici riportano anche l'errore della misura che si effettua.

Quando si versa un liquido nel matraccio si deve utilizzare un imbuto a gambo lungo che oltrepassi la tacca di calibrazione perché, per evitare errori nella misura del volume, non vi devono essere gocce di liquido che bagnino le pareti al di sopra di essa. Per lo stesso motivo il mescolamento di un liquido mediante agitazione deve essere effettuato solamente dopo che il matraccio è stato riempito fino alla tacca.

Bisogna considerare, inoltre, che un liquido, a causa della tensione superficiale, aderisce alla parete del recipiente che lo contiene. Per questo motivo la sua superficie non è piana ma curva, concava nel caso dell'acqua e delle soluzioni acquose. Si forma il cosiddetto *menisco* che, come nel caso delle pipette e della buretta (vedi 2.2.4), rende più difficile la lettura del livello del liquido rispetto alla tacca. Nella pratica si considera di aver riempito il matraccio con il volume di liquido indicato quando il fondo del menisco è tangente alla tacca di calibrazione.

2.2.3 Pipette

La pipetta è un tubo graduato utilizzato per il prelievo di un volume desiderato di liquido (Figura 2.3). Le pipette possono avere diversi

gradi di accuratezza. Esistono pipette con una scala di graduazione riportata sulla superficie, *pipette graduate*, che permettono il prelievo di volumi diversi di un liquido nei limiti della capacità della pipetta stessa (ad esempio, una pipetta da 10 ml ha tacche principali ogni ml e tacche secondarie ogni decimo di ml). Sono strumenti molto versatili ma non di accuratezza elevata.

Più accurate sono le *pipette tarate* a doppia tacca. Tali pipette servono per prelevare volumi precisi e determinati di liquido. Si riempie la pipetta fino alla tacca superiore e la si svuota fino alla tacca inferiore. Il volume di liquido tra le due tacche è quello indicato. Esistono anche pipette tarate ad una tacca: il volume in questo caso è misurato dalla tacca superiore fino a svuotamento della pipetta. Sulle pipette tarate le case produttrici riportano il grado di precisione della misura.

Anche per le pipette bisogna porre attenzione nella lettura del livello di liquido contenuto nella pipetta a causa della formazione di un menisco sulla superficie del liquido.



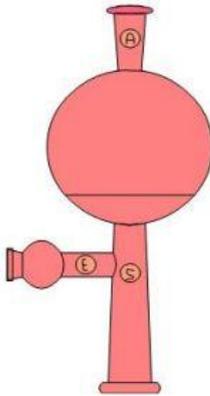
Figura 2.3



Figura 2.4

2.2.3.1 Propipetta

Per aspirare e/o erogare il liquido durante un prelievo con una pipetta si utilizza la *propipetta* (Figura 2.4) secondo le modalità descritte di seguito.



- Inserire la pipetta nell'imboccatura inferiore della propipetta.
- Svuotare la propipetta dall'aria, premendo la valvola **A** (superiore) e la sfera di gomma contemporaneamente.
- Immergere nel liquido la pipetta ed aspirare premendo la valvola **S**.
- Erogare il liquido premendo la valvola **E**.
- Tenere sempre la pipetta in posizione verticale durante l'uso; immettere aria nella propipetta dopo l'uso, in modo che nella gomma non si verifichino tagli.

2.2.3.2 Taratura del matraccio mediante pipetta.

Spesso si utilizzano due strumenti tarati nello stesso esperimento, ad esempio un matraccio da 100.0 ml ed una pipetta tarata da 25.0 ml. In tal caso, è lo strumento le cui misure sono meno accurate che influenza maggiormente l'accuratezza dell'esperimento. Qualora un volume identico fosse misurato con i due diversi strumenti, si otterrebbero valori non corrispondenti; considerando l'esempio indicato, questo significa che la tacca sul collo del matraccio da 100.0 ml potrebbe non corrispondere esattamente a quattro volte il volume misurato con la pipetta tarata da 25.0 ml. Per migliorare l'accuratezza complessiva della misura si ricorre ad una taratura effettuata con lo strumento più accurato. Poiché la misura effettuata con la pipetta tarata è più accurata di quella del matraccio si effettua la taratura del matraccio secondo le modalità riportate di seguito.

- Si riempie un bicchiere con H₂O.
- Si preleva con la pipetta tarata da 25.0 ml ben asciutta il volume indicato di acqua. **ATTENZIONE:** non si devono formare bolle d'aria all'interno della pipetta.
- Si trasferisce nel matraccio asciutto il liquido, erogandolo fino al raggiungimento della tacca inferiore della pipetta.
- Si ripete altre 3 volte l'operazione.
- Si segna con una etichetta il punto esatto sul collo del matraccio, indicante "4 volte il volume della pipetta tarata da 25.0 ml".
- Si svuota e si asciuga il matraccio.

2.2.4 Buretta

La buretta è un tubo di vetro graduato munito di rubinetto, di solito di teflon, utilizzato per erogare un volume qualsiasi di liquido entro i limiti della sua capacità massima (Figura 2.5).

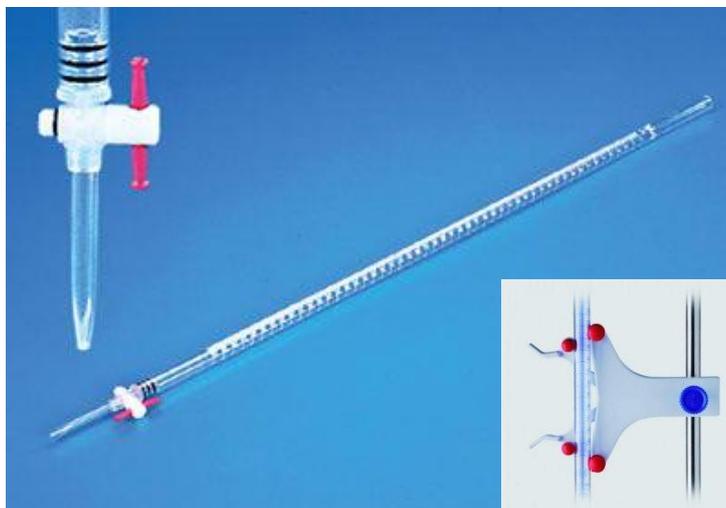


Figura 2.5

La misura del volume si ottiene per differenza tra il livello del liquido prima e dopo l'erogazione. L'accuratezza ottenibile con la buretta è di solito maggiore di quella di una pipetta. Per evitare errori di lettura è necessario seguire alcuni accorgimenti riportati di seguito.

- Prima di riempire una buretta è necessario pulirla ed asciugarla accuratamente per evitare che tracce di acqua o di altre sostanze diluiscano o inquinino la soluzione titolante. Se la buretta non è asciutta si può utilizzare la tecnica dell'*avvinamento*, che in realtà si può applicare a qualsiasi recipiente tarato. Si introduce nella buretta una piccola quantità (5-10 ml) della soluzione titolante e si muove la buretta in modo da bagnare completamente le pareti con il liquido, che alla fine viene eliminato. Si ripete tale operazione due o tre volte. E' evidente che le tracce di liquido da asportare devono essere miscibili con la soluzione.
- Per utilizzare la buretta la si fissa a sostegni mediante apposite pinze (Figura 2.5). E' necessario assicurarsi che la sua posizione sia verticale, perpendicolare al piano di appoggio, per evitare errori di lettura del livello del liquido.
- La superficie dei liquidi forma un menisco concavo. Nel caso di liquidi trasparenti è conveniente considerare come riferimento per la misura il fondo del menisco; negli altri casi si considera il bordo superiore. E' però importante seguire lo stesso criterio in tutte le letture effettuate durante l'esperimento per garantire la migliore riproducibilità della misura.

- Durante la lettura la posizione degli occhi deve essere allo stesso livello della superficie del liquido per minimizzare l'errore di parallasse (Figura 2.6).

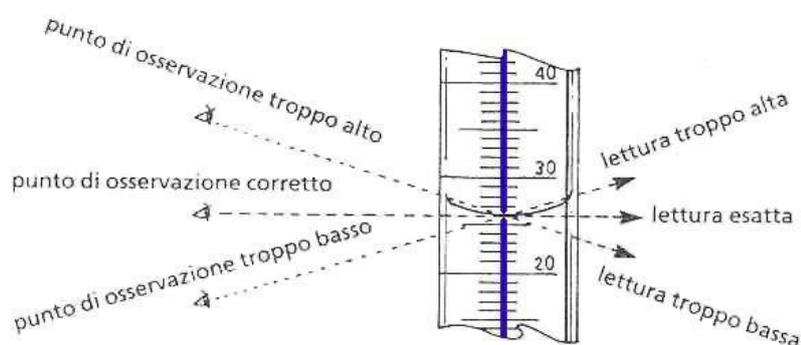


Figura 2.6

- Spesso all'interno della buretta, sulla faccia opposta alla calibrazione, è tracciata una riga scura verticale su fondo bianco. Se il liquido nella buretta è trasparente, l'immagine della linea scura vista attraverso la superficie concava del liquido è formata da due frecce contrapposte. Il livello del liquido può, quindi, essere letto con molta accuratezza nel punto di incontro delle due frecce (Figura 2.6). Per evitare l'errore di parallasse la linea di osservazione deve essere tale che le due frecce siano simmetriche e non distorte.
- Le linee tracciate sul vetro per la calibrazione hanno uno spessore non trascurabile rispetto alla separazione delle stesse. Quando è necessaria una accuratezza molto elevata bisogna, quindi, tenere conto che esiste una differenza se il menisco tocca la parte superiore o la parte inferiore della linea.
- La presenza di bolle d'aria può alterare la misura del volume. Le bolle d'aria sulle pareti si possono eliminare picchiando leggermente sulla superficie del vetro. Se la bolla si forma all'imboccatura del rubinetto si elimina facendo fluire il liquido per qualche secondo a rubinetto completamente aperto.

2.3 PRECIPITAZIONE

Nell' *analisi gravimetrica* si determina la quantità incognita di un analita dalla misura della massa di un prodotto ottenuto da un'opportuna reazione chimica, specifica per l'analita. Il prodotto, che si separa per precipitazione, viene recuperato mediante filtrazione, lavato, essiccato e, finalmente, pesato.

Questa tecnica viene utilizzata in laboratorio anche per purificare una sostanza sfruttando la sua diversa solubilità rispetto ad altri componenti.

Per *solubilità* si intende la massima quantità di una sostanza (*soluto*) che si può sciogliere in un determinato volume di solvente, ad una temperatura ben definita, e si esprime come concentrazione (g/l oppure moli/l). Quando la quantità di sostanza sciolta in una soluzione è pari alla solubilità ad una certa temperatura, si dice che la soluzione è *satura*; in una soluzione satura non è possibile sciogliere altra sostanza che rimane inalterata in presenza della fase liquida (*corpo di fondo*).

La solubilità della maggior parte dei composti decresce al diminuire della temperatura. Quando la concentrazione di una sostanza in soluzione ad una certa temperatura è maggiore della sua solubilità, si verifica la *cristallizzazione* ovvero la *precipitazione* del soluto dalla soluzione. Questo rende possibile la separazione del solido (*precipitato*) dal liquido in cui era sciolto (*acque madri*).

La cristallizzazione avviene in due fasi, la *nucleazione* e la *crescita* delle particelle. La nucleazione è il processo che porta alla formazione iniziale di piccoli aggregati di ioni o molecole. La crescita della particella coinvolge l'ulteriore deposizione di molecole o ioni fino alla formazione di piccolissimi cristalli, che crescono ulteriormente fino a precipitare.

Può avvenire che la precipitazione non avvenga nonostante la concentrazione di una soluzione sia più elevata del valore di solubilità. Si verifica il cosiddetto fenomeno della *sovrasaturazione*. In soluzioni sovrasature la velocità di nucleazione è più elevata di quella di crescita dei cristalli. In generale maggiore è la concentrazione del composto che deve precipitare, maggiore è il grado di sovrasaturazione perché la velocità di nucleazione aumenta con la concentrazione. In una soluzione poco concentrata, la nucleazione è meno veloce ed i nuclei cristallini hanno più possibilità di evolvere dando particelle più grosse che precipitano. Per evitare la sovrasaturazione, quindi, la concentrazione del composto che deve precipitare deve essere, ovviamente, superiore alla solubilità del composto stesso ma non troppo, per evitare di favorire il processo di nucleazione rispetto a quello di crescita.

Per favorire la crescita delle particelle e la precipitazione si può ricorrere ad opportuni accorgimenti sperimentali. Uno di questi è quello di sfregare le pareti interne del recipiente con una bacchetta di vetro, in modo da creare rugosità microscopiche che costituiscano il punto di partenza per la formazione dei germi cristallini e da permettere, con l'agitazione, la dissoluzione degli aggregati più piccoli a favore della formazione di cristalli più grandi, che precipitano.

2.4 FILTRAZIONE

2.4.1 Filtrazione per gravità

In un sistema eterogeneo solido-liquido, la separazione della fase solida, *precipitato*, dalla fase liquida, *filtrato*, può venire effettuata mediante filtrazione, permettendo la percolazione della soluzione

attraverso un diaframma poroso, *filtro*, permeabile soltanto al liquido. Nel caso di filtrazione per gravità si utilizza un filtro in carta a forma di disco (la *carta da filtro* è disponibile in commercio in diverse gradazioni), che viene piegato ed adattato all'imbuto nel quale viene inserito; le dimensioni del filtro non devono mai eccedere dal bordo esterno dell'imbuto.

Nel caso si voglia raccogliere la fase liquida ed eliminare quella solida si utilizza un filtro *a pieghe* che presenta un'elevata superficie filtrante ed ha una velocità di filtrazione molto elevata. Il filtro a pieghe si prepara piegando più volte la carta da filtro come riportato in Figura 2.8, dove le linee tratteggiate indicano le successive piegature. Inserito il filtro nell'imbuto, lo si bagna con lo stesso solvente della soluzione da filtrare e lo si tiene premuto sul fondo dell'imbuto mantenendo il più possibile la sua forma originale.

Quando interessa recuperare la fase solida è bene usare un filtro conico *liscio o piano*. La carta da filtro, in questo caso, viene piegata tre volte (Figura 2.7). Si può notare che dopo la seconda piegatura leggermente asimmetrica (2) si formano due coni (3), uno con angolo maggiore di 90° e l'altro minore, tra i quali è possibile scegliere quello che si adatta meglio all'imbuto. Scelto il cono adatto si strappa un angolo della carta dal lembo esterno del filtro (4). Questo accorgimento permette una migliore aderenza del filtro alle pareti dell'imbuto. Per aumentare l'aderenza della carta, il filtro viene inumidito con lo stesso solvente della soluzione da filtrare dopo averlo inserito nell'imbuto. Durante la filtrazione bisogna verificare che non si formino bolle d'aria nella coda dell'imbuto o tra la carta e le pareti perché il liquido filtrato deve formare una colonna ininterrotta nella coda dell'imbuto che esercita un'azione di risucchio ed accelera la filtrazione.

In Figura 2.8 è mostrato come deve essere effettuata l'operazione di filtrazione. L'imbuto, sospeso sopra il recipiente di raccolta mediante un anello, viene riempito con la soluzione da filtrare. E' buona norma non riempire mai il filtro più di due terzi della sua capacità, per evitare perdite di sostanza. E' necessario accompagnare con la bacchetta di vetro il flusso del liquido, per evitare schizzi e perdite di prodotto. Dopo l'uso la bacchetta di vetro deve essere appoggiata su una superficie pulita; per non perdere prodotto, si può sciacquare con poco solvente la bacchetta raccogliendo il solvente stesso nel bicchiere.

Figura 2.7

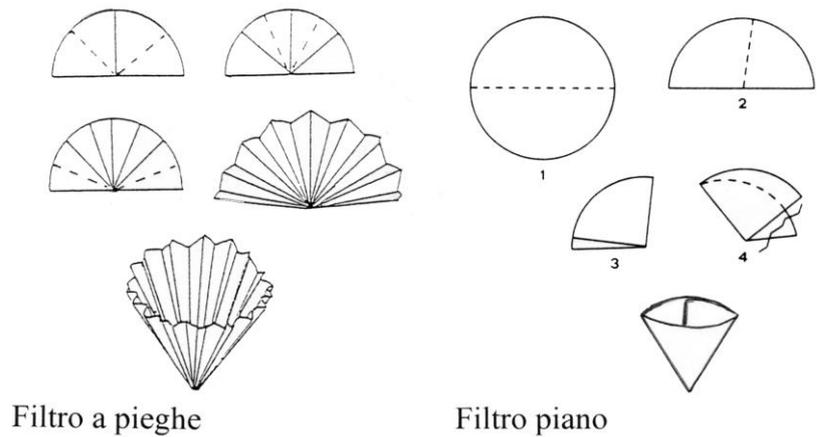


Figura 2.8



2.4.2 Filtrazione per aspirazione sotto vuoto

La filtrazione può essere effettuata anche sotto vuoto utilizzando come filtri setti di ceramica o di vetro sinterizzato. L'uso di una pressione inferiore a quella atmosferica consente di accelerare la separazione del solido dal liquido.

2.4.2.1 Riduzione della pressione

Per ridurre la pressione durante la filtrazione si può utilizzare una *pompa meccanica* (Fig. 2.9)

L'uso della pompa è reso più pratico dal *polmone* posto tra la pompa e la beuta con il filtro. E' costituito da una beuta da vuoto dotata di rubinetto che permette di riportare a pressione atmosferica il sistema collegato alla pompa mantenendo in funzione la pompa (Figura 2.9).

Procedura per l'utilizzo della pompa meccanica

- Per iniziare l'aspirazione, **PRIMA** accendere la pompa ed assicurarsi che essa sia correttamente connessa al polmone (aprire rubinetto);
- **POI** chiudere il rubinetto del polmone.
- Aprendo il rubinetto del polmone l'aspirazione viene sospesa anche se la pompa rimane accesa.
- Alla fine delle operazioni ricordarsi di **aprire PRIMA il rubinetto di vetro del polmone, POI chiudere il rubinetto che collega il polmone con la pompa.**

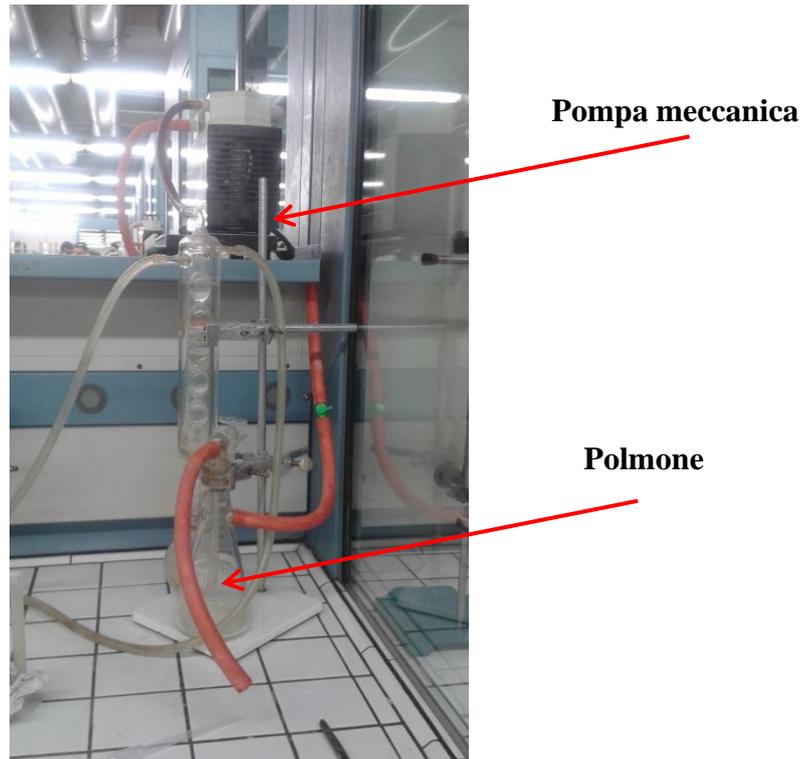


Figura 2.10

2.4.2.2 L'imbuto di Buchner

Per la separazione di un precipitato da una soluzione si ricorre all'*imbuto di Buchner* (Figura 2.10), in porcellana, provvisto di un piatto forato che funziona da supporto per la carta da filtro, che deve coprire tutti i fori del piatto ma non le pareti dell'imbuto. Una volta adattata la carta, la si bagna con il solvente della soluzione da filtrare, in modo che aderisca al piatto.

Figura 2.10



Figura 2.11

L'imbuto viene fissato mediante uno o più anelli di Guko ad una beuta da vuoto, a sua volta collegata al polmone (Figura 2.11); gli anelli servono ad assicurare la tenuta del filtro.

Procedura per la filtrazione sotto vuoto

- Far aderire il filtro di carta all'imbuto di Buchner bagnandolo con il solvente.
- Accendere la pompa, aprire il rubinetto che la collega al polmone ed aprire il rubinetto del polmone
- versare la miscela nell'imbuto di Buchner, senza riempirlo ed aiutandosi con una bacchetta di vetro.
- Lasciare decantare il solido in modo che formi uno strato uniforme.
- Chiudere il rubinetto del polmone, aspirando il liquido senza far asciugare completamente il solido depositato sul filtro. Se il solido si asciuga sul filtro rallenta la filtrazione della soluzione residua.
- Ripetere le operazioni fino ad esaurire la fase liquida.
- Recuperare con le acque madri il precipitato rimasto sulle pareti del recipiente nel quale era contenuto e filtrarle.
- Lasciare aspirare per drenare la maggior quantità possibile di liquido.
- Aprire il rubinetto del polmone.
- Chiudere il rubinetto di connessione con la pompa e spegnere la pompa.

2.5 CENTRIFUGAZIONE

Quando un precipitato è difficilmente separabile per filtrazione perché estremamente fine o in quantità molto piccola rispetto al volume di soluzione nel quale è disperso, può essere raccolto e reso più compatto sul fondo di una provetta (Fig. 2.12) utilizzando una **centrifuga** (Fig. 2.12). Con la centrifuga è anche possibile separare due liquidi immiscibili di densità diversa.

Fig. 2.12



La centrifuga è un'apparecchiatura costituita da una serie di tubi metallici fissati su un supporto rotante mosso da un motore elettrico ad alta velocità (1000-8000 giri al minuto). Nei tubi, orientati opportunamente, vengono poste le provette contenenti la soluzione con il precipitato disperso. Durante la rotazione la forza centrifuga spinge le particelle del solido verso il fondo della provetta. In genere si usano provette con il fondo conico per permettere una più efficiente raccolta del precipitato.

Dopo la centrifugazione il liquido, *surnatante*, può essere facilmente separato dal precipitato compatto.

Procedura e precauzioni nell'uso della centrifuga

Le moderne centrifughe sono dotate di sistemi di sicurezza che impediscono all'operatore di accedere alla camera contenente l'elemento rotante quando questo è in funzione. La camera di centrifugazione, infatti, è chiusa da un coperchio che può essere aperto solo quando la macchina è ferma.

Dopo aver caricato l'elemento rotante con le provette ed aver chiuso il coperchio, è necessario impostare la velocità ed il tempo di centrifugazione prima di avviare la centrifuga. Velocità e tempo di centrifugazione dipendono dal tipo di precipitato che deve essere separato.

Di seguito sono riportate alcune precauzioni indispensabili nell'uso di una centrifuga.

- Non riempire eccessivamente le provette da centrifuga.
- Assicurarsi che il materiale con cui è realizzata la provetta regga la velocità di centrifugazione voluta per evitare la rottura della provetta.
- Etichettare le provette prima di inserirle nella centrifuga per evitare scambi di campione.
- Inserire le provette nei tubi dell'elemento rotante disponendole a coppie in posizione simmetrica a 180° rispetto al centro. Ogni provetta deve essere bilanciata da un'altra provetta dello stesso peso dalla parte opposta dell'elemento.

2.6 ESSICCAMENTO DI SOLIDI

Il termine *essiccamento* viene usato per indicare l'eliminazione del solvente residuo trattenuto da un solido o da un liquido.

Di seguito verranno descritti brevemente i metodi utilizzati per essiccare i solidi. Nelle esperienze descritte nei capitoli successivi, infatti, l'operazione di essiccamento riguarderà essenzialmente l'eliminazione dell'acqua residua da composti solidi precipitati e separati da soluzioni acquose.

Il metodo più comune per essiccare un composto solido, che sia stabile termicamente, è quello di scaldarlo in una stufa ad una temperatura più alta della temperatura di evaporazione del solvente di cui è bagnato. Se il campione non è stabile termicamente si può ricorrere all'essiccamento a pressione ridotta, utilizzando una pompa meccanica. Nel caso il solvente sia molto volatile oppure il solido da essiccare contenga una quantità ridotta di solvente, è possibile utilizzare un essiccatore.

L'*essiccatore* è un recipiente chiuso, fornito di un coperchio a tenuta, contenente un agente anidrificante o *essiccante* (Fig. 2.13). Per garantire la tenuta del coperchio si spalma un sottile strato di silicone sul bordo dell'essiccatore su cui poggia il coperchio. Un piatto forato di porcellana, posto all'interno dell'essiccatore sopra l'essiccante, è la base su cui appoggiare il campione. Per aprire l'essiccatore è necessario far scorrere lentamente e con cautela il coperchio sul bordo.



Fig. 2.13

Gli essiccanti comunemente usati sono composti solidi dotati di una capacità molto elevata di legare molecole d'acqua. Queste sostanze possono essere:

1) forme anidre di sali il cui reticolo cristallino più stabile ha un numero preciso di molecole d'acqua (acqua di cristallizzazione) come ad esempio:



2) setacci molecolari oppure silicati la cui struttura cristallina presenta canali reticolari di dimensioni e forma tali da poter trattenere selettivamente le molecole d'acqua che vi penetrano.

A recipiente chiuso, l'agente anidrificante assorbe l'umidità interna; l'aria essiccata in questo modo facilita l'ulteriore evaporazione di acqua ancora presente nelle sostanze da essiccare. L'essiccatore viene utilizzato anche per far raffreddare campioni riscaldati precedentemente evitando l'assorbimento di umidità atmosferica o per conservare campioni altamente igroscopici.

2.7 RISCALDAMENTO

2.7.1 Piastra riscaldante ed agitazione magnetica

La temperatura di una piastra riscaldante (Fig.2.14) viene regolata da un apposita manopola graduata. I contenitori con il campione vengono posti direttamente a contatto con la piastra.

Lo stesso apparecchio permette di sottoporre il campione ad agitazione. Sotto la piastra, infatti, vi è un magnete rotante la cui velocità di rotazione è regolata da una seconda manopola.

Introducendo nel campione una *ancoretta magnetica* di opportune dimensioni e regolando il numero di cicli è possibile controllare l'agitazione. L'ancoretta è un piccolo magnete ricoperto di teflon inerte chimicamente che ruota con il magnete.



Fig. 2.14

2.8 PULIZIA DELLA VETRERIA

Subito dopo essere stata utilizzata, la vetreria deve essere lavata. Il tipo di lavaggio dipende dalle caratteristiche delle sostanze presenti.

- (a) sostanze inorganiche solubili in acqua: abbondante lavaggio con acqua corrente, ultimo risciacquo con acqua deionizzata; essiccazione in portavetreria o stufa;
- (b) sostanze incrostanti: lavaggio con miscela solfocromica (eventualmente calda) o aqua regia (3 parti di HCl e 1 di HNO₃) risciacquo con acqua corrente, lavaggio con acqua e detersivo, ultimo risciacquo con acqua deionizzata; essiccazione in portavetreria o stufa;
- (c) sostanze oleose a base siliconica: immersione in soluzione concentrata di KOH in isopropanolo o NaOH(sat) in etanolo, risciacquo con acqua corrente, ultimo risciacquo con acqua deionizzata; essiccazione in portavetreria o stufa.

Per praticità, alla fine dell'esperienza di laboratorio la vetreria pulita (anche se non ancora asciutta) può essere semplicemente riposta nella scatola: la si ritroverà asciutta nel periodo successivo!

3a

PURIFICAZIONE dell'ACIDO BENZOICO

La presente esperienza riguarda la procedura di purificazione dell'acido benzoico (C_6H_5COOH) in miscela con carbone attivo e solfato di rame ($CuSO_4$). La purificazione è resa possibile dalla diversa solubilità delle tre sostanze in H_2O . Il carbone è completamente insolubile in acqua. La solubilità di C_6H_5COOH e $CuSO_4$ dipende dalla temperatura, come riportato in Tabella 3.1.

TABELLA 3.1
Solubilità di C_6H_5COOH e $CuSO_4$ in funzione della temperatura

T (°C)	C_6H_5COOH [g/l]	$CuSO_4$ [g/l]
0	1.7	129
10	2.1	-
20	2.9	175
25	3.4	-
30	4.2	-
40	6.0	228
50	9.5	-
60	12.0	281
70	17.7	-
80	27.5	342
90	45.5	-
95	68.8	-
100	-	424

L'andamento della solubilità in funzione della temperatura è mostrato in tabella 3.1.

Inizialmente il carbone viene separato per filtrazione a caldo dalla soluzione portata all'ebollizione. L'acido benzoico cristallizza per raffreddamento della soluzione filtrata e può essere agevolmente separato per filtrazione dal solfato di rame, che rimane nelle acque madri.

APPARECCHIATURE E REAGENTI

bicchieri da 150 ml

beuta da 300 ml

due beute da vuoto

cilindro graduato da 100 ml

vetro d'orologio

imbuto filtrante di Buchner

cristallizzatore

piastra agitante e riscaldante

miscela di C_6H_5COOH , $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$, carbone.

ESECUZIONE

Individuale

- Pesare circa 4 g della miscela acido benzoico/carbone/solfato di rame su bilancia tecnica
- Trasferire in una beuta da 300 ml circa 4 g della miscela acido benzoico/carbone/solfato di rame ed aggiungere 80 ml di acqua.
- Riscaldare all'ebollizione, sotto agitazione magnetica, fino a completa dissoluzione dell'acido benzoico (se necessario aggiungere altra acqua a piccole quantità successive).
- Scaldare H₂O in un bicchiere da 150 ml sulla piastra riscaldante.
- Separare la polvere di carbone mediante filtrazione a caldo su un imbuto di Buchner, raccogliendo le acque madri in una beuta da vuoto da 500 ml. E' un'operazione da effettuare con attenzione e rapidamente, altrimenti la separazione acido benzoico-carbone non sarà efficace.
- Lavare due volte sul filtro la polvere di carbone con 5-10 ml di acqua calda per sciogliere l'acido benzoico eventualmente cristallizzato sul filtro.
- Raffreddare la soluzione filtrata prima lentamente all'aria poi ponendo il fondo della beuta nel cristallizzatore contenente acqua e ghiaccio (pulire il Buchner durante la pausa per il raffreddamento). Precipitano cristalli bianchi di acido benzoico. Lasciare nel bagno di raffreddamento per 10-15 minuti.
- Filtrare i cristalli ottenuti raccogliendo le acque madri nella beuta da vuoto. Usare le acque madri per trasferire sul filtro anche i cristalli rimasti sulle pareti della prima beuta.
- Lavare il precipitato con poca acqua fredda sul filtro.
- Trasferire l'acido benzoico purificato su di un vetrino d'orologio grande **di cui si è già determinata la tara** e pesare l'acido benzoico su **bilancia tecnica**

SCHEDA DI LABORATORIO

Massa di miscela C₆H₅COOH/ CuSO₄•5 H₂O/carbone:

.....

Massa di C₆H₅COOH ottenuto dopo la purificazione:

.....

- Si consideri che la temperatura di raffreddamento della soluzione sia 0°C ed il volume totale della soluzione al termine dell'esperienza 100 ml. Supponendo di non aver perso C₆H₅COOH durante le operazioni sperimentali, calcolare, utilizzando i valori di solubilità riportati in Tabella 3.1:

Massa di C₆H₅COOH rimasta in soluzione:

.....

Massa totale di C₆H₅COOH nella miscela iniziale:

.....

Percentuale di C_6H_5COOH nella miscela iniziale:

.....
3b

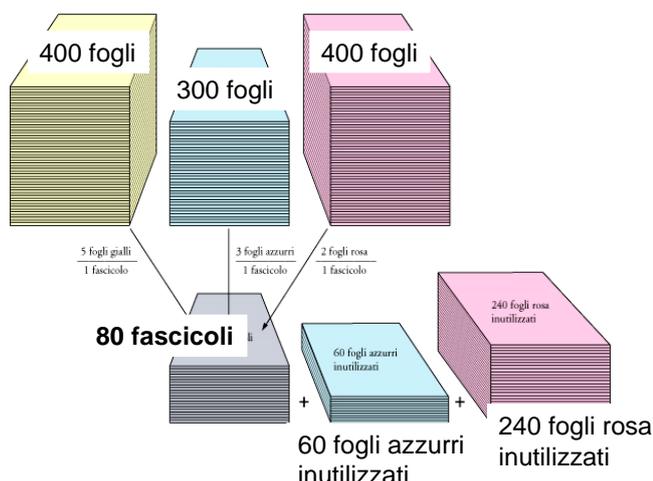
DETERMINAZIONE DEL REAGENTE LIMITANTE

Esempio:
assemblaggio fascicoli
un fascicolo è
costituito da:

5 fogli gialli

3 fogli azzurri

2 fogli rosa



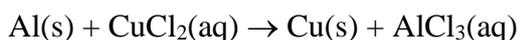
Poiché sono necessari 5 fogli gialli per ciascun fascicolo, l'ottenimento di 80 fascicoli richiede che i fogli gialli vengano utilizzati totalmente. Invece, poiché ciascun fascicolo contiene solo 3 fogli azzurri e 2 fogli rosa, ne rimane uno dopo l'assemblaggio. Trasformando questa procedura in una reazione chimica, si può scrivere:



Analogamente, in molte reazioni, un reagente **viene consumato interamente** e l'altro reagente **viene consumato solo parzialmente**. Il reagente consumato nella sua interezza si definisce **reagente limitante**. Quando il reagente limitante viene consumato interamente, non si può più formare altro prodotto e la reazione è completa. Il reagente limita la quantità di prodotto che può essere formato (in questo caso i fogli gialli limitano l'ottenimento dei fascicoli ad un numero di 80). Quando un reagente viene consumato, la reazione si arresta perché non ci sono più particelle di quel reagente, disponibili per la reazione. La reazione è limitata dalla disponibilità di questo reagente.

REAZIONE DI OSSIDAZIONE DI Al con CuCl₂

La prima esperienza di laboratorio sull'agente limitante sarà rivolta a individuare e osservare l'agente limitante nella reazione di ossidazione dell'alluminio da parte del cloruro di rame(II). Si utilizzerà la reazione (non bilanciata) di spostamento del Cu(II) ad opera dell'alluminio:



Una soluzione acquosa di cloruro rameico appare blu-azzurra a bassa concentrazione, verde scuro quando la concentrazione di cloruro rameico è alta. Questo è dovuto allo ione Cu²⁺(aq). Il cloruro di alluminio è invece incolore in soluzione acquosa.

Il rame è il più antico tra i metalli; la sua scoperta risale a più di 10.000 anni fa. La reazione di ossidazione dell'alluminio da parte del cloruro di rame(II) è stata utilizzata nelle industrie petrolifere nel processo di addolcimento (un processo di raffinazione usato per rimuovere i gas solforosi dal gas naturale). Questo processo è stato utilizzato anche per la rigenerazione di incisioni, in cui CuCl₂ viene utilizzato per rimuovere il rame indesiderato dai circuiti stampati.

SCOPO

In questo esperimento, si dovrà:

- Prevedere e osservare i reagenti limitanti ed in eccesso in una reazione.
- Distinguere tra sostanze diverse (reagenti e prodotti), sulla base dei loro cambiamenti di colore.
- Distinguere tra reagenti limitanti e reagenti in eccesso in una reazione.
- Eseguire calcoli sull'agente limitante.
- Essere in grado di comprendere i termini: reagente limitante e reagente in eccesso.

OBIETTIVI FORMATIVI

- Identificare i reagenti limitanti e calcolare la massa di un prodotto, data l'equazione di reazione e i reagenti.
- Eseguire una esperienza di laboratorio che coinvolge relazioni massa-massa o rapporti massa-volume, individuare il reagente limitante e calcolare il rapporto molare.

MATERIALE

- 2 Becker
- 1 agitatore magnetico
- 1 piastra riscaldante
- bilancia
- 0.51 g e 0.10 g di CuCl₂
- 0.25 g di Al in fogli

- acqua distillata
- cilindro graduato da 100 ml

SICUREZZA

- Posizionare i Becker su una superficie quando la reazione procede in quanto potrebbe esserci liberazione di calore.
- Smaltire le sostanze in un contenitore di rifiuti, come indicato dal vostro insegnante

PROCEDURA

- 1) Pesare (con i guanti) su bilancia analitica 0.51 g circa di CuCl_2 e 0.25 g circa di carta di alluminio. Utilizzare rispettivamente il vetrino d'orologio piccolo e quello grande.
- 2) Mettere Al e CuCl_2 in una beuta da 250 ml
- 3) Utilizzando un cilindro graduato, misurare 50 ml di acqua distillata e aggiungerla alla miscela solida nella beuta.
- 4) Agitare su piastra (non scaldare) inserendo l'ancoretta magnetica
- 5) Lasciare sotto agitazione per almeno 10 minuti
- 6) Nel frattempo, osservare il contenuto. Quando si aggiunge acqua, il CuCl_2 si scioglie e la reazione inizia. Osservando la quantità dei reagenti quale è il reagente in eccesso? quale è il reagente limitante?
- 7) Riportare il colore delle sostanze ed eventuali altre osservazioni (odore, formazione di bolle, sviluppo di calore, etc) che sono visibili all'inizio della reazione nella tabella dati .
- 8) Riportare eventuali cambiamenti di colore o altre osservazioni con il procedere della reazione nella tabella di dati.
- 9) Riportare il colore di tutte le sostanze ed eventuali altre osservazioni al termine della reazione nella tabella dati.
Quando la reazione è completa, smaltire le miscele di reazione in maniera corretta (Rifiuti acquosi in fondo al laboratorio).

RIPETERE l'esperimento e le osservazioni utilizzando 0,10 g di cloruro di rame(II) (1/5 dei 0,51 g iniziali) e la stessa quantità (0,25 g) di alluminio.

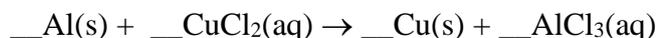
DATI da riportare nella relazione

Riportare nella tabella le informazioni richieste. Annotare tutti i cambiamenti osservati nel corso della reazione nel 1° e nel 2° caso.

	Osservazioni (Colore, Sviluppo di bolle, Calore, Odore, etc.)
INIZIO REAZIONE	
DURANTE LA REAZIONE	
FINE REAZIONE	

CONCLUSIONI e DOMANDE

- 1) In questo esperimento, che cosa rappresenta il cambiamento di colore? Spiega la tua risposta in termini di cambiamento da atomi a ioni. Illustrare il cambiamento chimico che si verifica a livello molecolare.
- 2) In base a quanto osservato, quale reagente è presente per il più lungo periodo di tempo nella prima reazione, quella con 0,51 g di CuCl_2 ? Questo è il reagente limitante o in eccesso? Spiegare.
- 3) In base a quanto osservato, quale reagente è presente per il più lungo periodo di tempo nella seconda reazione, quella con 0,1 g di CuCl_2 ? Questo è il reagente limitante o in eccesso? Spiegare.
- 4) In base a quanto osservato, quale reagente è presente per il più breve periodo di tempo nella prima reazione, quella con 0,51 g di CuCl_2 ? Questo è il reagente limitante o in eccesso? Spiegare.
- 5) In base a quanto osservato, quale reagente è presente per il più breve periodo di tempo nella seconda reazione, quella con 0,1 g di CuCl_2 ? Questo è il reagente limitante o in eccesso? Spiegare.
- 6) *La massa permette di determinare il numero di moli e quindi il numero di particelle disponibili per reagire.* Rispondete alle seguenti domande, utilizzando le osservazioni e l'equazione di seguito:

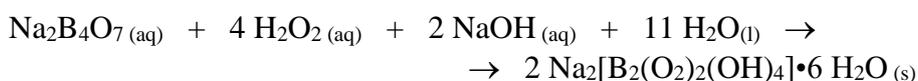


- a) Bilanciare l'equazione.
- b) Sulla base dei dati di laboratorio, calcolare il numero di moli di ciascun reagente nella prima reazione, utilizzando le masse iniziali (0,51 g di CuCl_2 e 0,25 g di alluminio).
- c) Usando l'equazione bilanciata, calcolare il numero di moli di Al necessarie a reagire con tutto il CuCl_2 presente

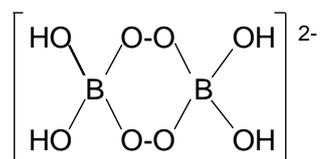
4

SINTESI DEL PERBORATO DI SODIO ESAIDRATO

Scopo di questa esperienza è la sintesi del diperossoborato di sodio esaidrato (perborato di sodio) $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a partire da tetraborato di sodio decaidrato $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in soluzione acquosa. La formula del perborato si trova anche scritta come $\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Il tetraborato reagisce con l'acqua ossigenata, H_2O_2 , in ambiente basico secondo la reazione:



La struttura dello ione perossoborato è la seguente:



Lo stato di ossidazione dell'ossigeno nel gruppo perossido $-(\text{O}-\text{O})^{2-}$ è -1; il perborato può, quindi, agire sia come ossidante (l'ossigeno del gruppo perossido si riduce allo stato di ossidazione -2) che come riducente (l'ossigeno si ossida e si forma ossigeno molecolare O_2 con numero di ossidazione 0). Il perborato è in grado, ad esempio, di essere ridotto da KI (che si ossida ad I_2) o di essere ossidato da KMnO_4 (che si riduce a Mn^{2+}).

A temperatura di circa 80°C il perborato si decompone in soluzione acquosa liberando perossido di idrogeno H_2O_2 , instabile rispetto alla reazione di disproporzione:



ESECUZIONE

Preparazione di $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

- In un bicchiere da 150 ml sciogliere 1.5 g di NaOH in 40-50 ml di acqua (*Attenzione: l'idrossido di sodio è caustico*).
- Pesare 6 g circa di tetraborato di sodio decaidrato $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ e aggiungerli alla soluzione di NaOH.
- Scaldare la soluzione fino a dissoluzione del tetraborato.
- Raffreddare la soluzione ottenuta in un bagno di ghiaccio.

- Aggiungere lentamente, con una pipetta e sotto agitazione, 40 ml di una soluzione acquosa di acqua ossigenata al 6% (*Attenzione all'acqua ossigenata*).
- Dopo l'aggiunta mantenere la soluzione sotto agitazione fino a completamento della precipitazione del perborato di sodio esaidrato $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.
- Separare il precipitato dalla soluzione mediante filtrazione su imbuto di Buchner
- Lavare il prodotto bianco sul filtro con acqua ghiacciata.
- Asciugare il prodotto alla pompa meccanica per circa 10'.
- Pesare il prodotto ottenuto e calcolare la resa di reazione.

Reattività di $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

- Preparare 100mL una soluzione di H_2SO_4 4M in un matraccio da 100 mL a partire da H_2SO_4 98% (d=1.8 g/mL)
- Sciogliere 0.5 g circa di prodotto in 10 ml della soluzione 4 M di acido solforico H_2SO_4
- Utilizzare la soluzione per le due prove seguenti:
 - a) a 3-4 ml di tale soluzione aggiungere 1 ml circa di soluzione 0.02 M di permanganato di potassio KMnO_4 .
 - b) a 3-4 ml di tale soluzione aggiungere 2 ml circa di una soluzione al 2% in peso di KI.

SCHEDA DI LABORATORIO

Massa di $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ /g
Moli di $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
Massa di $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ teorica /g
Massa di $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ottenuta /g
Resa di reazione

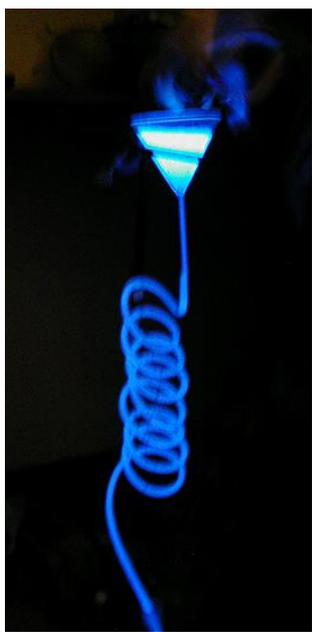
- Quali fenomeni mettono in evidenza l'azione ossidante di KMnO_4 e l'azione riducente di KI?
- Scrivere e bilanciare le reazioni di ossidoriduzione di KMnO_4 e di KI con il perossido di idrogeno in ambiente acido, sapendo che l'ossidazione di quest'ultimo dà O_2 e la riduzione H_2O .
- Sapendo che la solubilità del perborato a 20°C è 23.0 g/l, calcolare la quantità di perborato che rimane in soluzione ipotizzando che la temperatura della soluzione sia 20°C ed il volume 90.0 ml.

APPLICATION OF PERBORATE AND LUMINOL IN FORENSIC ANALYSIS

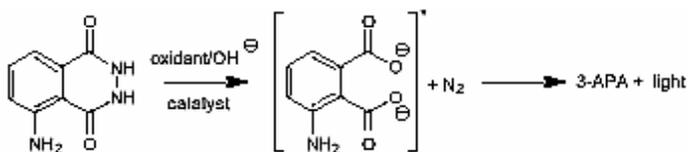
J. Chem. Educ. **2005**,82, 49

Obiettivo: rilevare tracce di cationi (ad esempio Fe^{3+} e Cu^{2+}) comunemente contenuti nell'emoglobina utilizzando la chemiluminescenza.

Background: la chemiluminescenza è l'emissione di luce come risultato di una reazione chimica. Circa duecento anni fa Plinio il Vecchio osservò che un bastone da passeggio strofinato con una medusa, *pulmo marinus*, "illuminerebbe la via come una torcia". Il termine chemiluminescenza fu usato per la prima volta nel 1888 da Eilhardt Weidemann nei suoi studi di reazioni che producono luce senza calore, la cosiddetta "luce fredda". Da diversi studi, si è poi compreso che questa luce è derivata da intermedi instabili ad alta energia formati nel corso di alcune reazioni chimiche.



In questo esperimento, useremo una soluzione basica di luminolo, 3-ammino-ftalidrazide, in una reazione con un ossidante per generare la luce blu, caratteristica di questa reazione. La struttura molecolare del luminolo e la reazione proposta sono mostrati nella figura seguente.



Luminolo
aminoftalato (3-APA)

3-

L'emissione di luce blu del luminolo è meglio visualizzabile in una stanza buia. La chemiluminescenza persiste per secondi fino ad alcuni minuti, in base alla concentrazione dell'ossidante ed ad altri diversi fattori.

Analisi forensi: gli investigatori delle scene del crimine, specialisti del corpo di polizia che hanno eseguito corsi avanzati di scienze forensi, considerano il luminolo come un importante mezzo per le loro investigazioni sulle scene del crimine. Il sangue contiene un ossidante, l'emoglobina, forte abbastanza per ossidare il luminolo per periodi di tempo lunghi, dopo che il crimine è stato compiuto; inoltre, la reazione è sensibile abbastanza per rilevare la presenza di sangue anche dopo che l'articolo contaminato con il sangue è stato lavato. È importante però sottolineare che un risultato positivo circa la presenza del luminolo suggerisce, ma non è una prova determinante, che il sangue sia presente sul campione. Se gli investigatori desiderano

provare che il sangue sia presente in un campione, sono quindi necessarie altre evidenze sperimentali, dato che ci sono molte altre molecole oltre al sangue (come ad esempio la candeggina o qualsiasi altro materiale ossidante) che possono reagire con il luminolo. Inoltre, tale sistema è un sistema di analisi distruttivo. Il campione di sangue che viene fatto reagire con il luminolo non può essere usato anche per analizzare il DNA; la ricerca è quindi attiva nel campo forense per lo sviluppo di indicatori di sangue che siano sensibili come il luminolo ma che siano allo stesso tempo più specifici e non distruttivi.

Materiali: luminolo (3-amminoftalidrazide), sodio perborato (catalizzatore), NaOH 3M, soluzione di $K_3[Fe(CN)_6]$ al 3% in massa.

Procedura

1. Preparare una soluzione basica, dissolvendo 0.1 g circa di luminolo in 38 mL di acqua distillata e 2 mL di NaOH 3M; lasciare sotto agitazione fino a completa dissoluzione (**soluzione A**).
2. Pesare sodio perborato (0.7-0.8 g) come catalizzatore di reazione e scioglierlo in 32 mL di H_2O ed aggiungere (con pipetta Pasteur) 4 mL di soluzione di $K_3[Fe(CN)_6]$ al 3% (**soluzione B**).
3. Andare in una stanza buia e versare la soluzione A e B contemporaneamente in un imbuto posto su di una beuta da 150 mL e visualizzare la luce emessa dal luminolo.

5.

IL CICLO DEL RAME

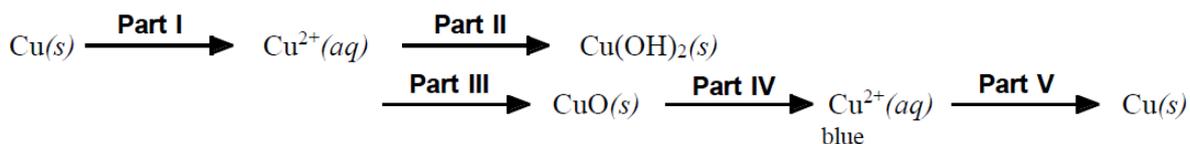
Introduzione

In questo esperimento, vengono eseguite una serie di reazioni a partire da rame metallico. Questa esperienza permette di prendere confidenza con l'uso di reagenti chimici e con la formulazione di osservazioni sperimentali. Per gli scienziati è importante osservare: i materiali prima di farli reagire, cosa succede durante una reazione e come appare il prodotto quando la reazione è arrivata al completamento. Il prodotto della reazione finale sarà il rame metallico e verrà calcolato il rame percentuale recuperato.

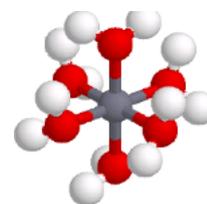
Ecco alcune note sulle reazioni che si eseguiranno:

Fase I: Ossidazione del rame metallico con acido nitrico concentrato, $\text{HNO}_3(\text{aq})$

Le diverse specie di rame ottenute in ciascuna parte sono mostrate nella seguente equazione:

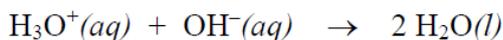


Il primo passo consiste nel trasformare Cu metallico in ioni rame(II), Cu^{2+} , utilizzando acido nitrico concentrato, $\text{HNO}_3(\text{aq})$. Al contempo, gli ioni nitrato (NO_3^-) subiscono una serie di reazioni che formano monossido di azoto, NO. Questo prodotto reagisce rapidamente con l'ossigeno presente nell'aria per formare NO_2 , un gas marrone. La presenza di $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ rende la soluzione blu. Quando la miscela di reazione viene diluita con acqua, gli ioni Cu^{2+} sono idratati (circondati dall'acqua) per formare lo ione complesso ottaedrico, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, come mostrato di seguito. Sei molecole d'acqua (mostrate come rosso O e bianco H atomi) sono legate a uno ione Cu^{2+} (mostrato in grigio come l'atomo centrale).



Step II: $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$ precipita con $\text{NaOH}(\text{aq})$

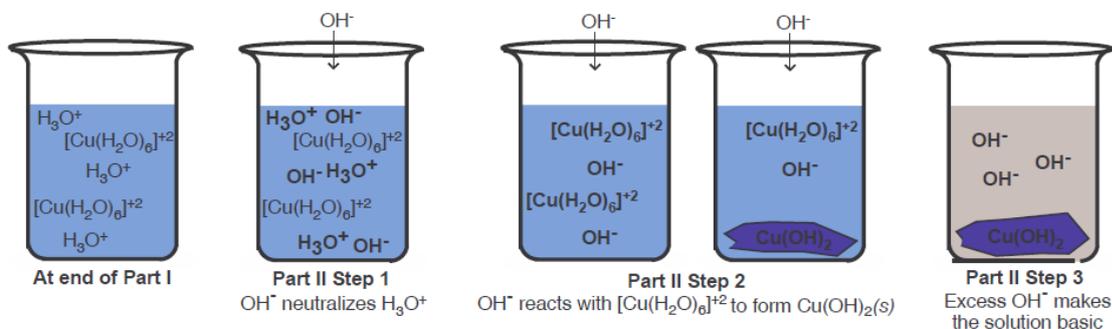
Nella seconda parte, due reazioni vengono effettuate aggiungendo $\text{NaOH}(\text{aq})$. Nella prima reazione, gli ioni idrossido (OH^-) dell' $\text{NaOH}(\text{aq})$ neutralizzano gli ioni di idronio in eccesso (H_3O^+) rimasti dalla parte precedente:



Una volta che tutti gli ioni H_3O^+ sono stati neutralizzati, gli ioni OH^- aggiuntivi reagiscono con lo ione Cu^{2+} per formare il precipitato di $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Una volta che tutti gli ioni di Cu^{2+} hanno reagito, non si forma più precipitato.

L'aggiunta di altri ioni OH⁻ rende la soluzione basica, che, quindi, può trasformare la cartina tornasole da rossa a blu. La figura mostra la reazione di Cu²⁺ con NaOH.

Figura: Illustrazione a step della Precipitazione di Cu(OH)₂ nella Parte II - Ricorda: [Cu(H₂O)₆]²⁺ indica la stessa sostanza di Cu²⁺.



- 1° Beaker: Alla fine della Parte I, complesso di rame idrato; gli ioni Cu²⁺ presenti rendono la soluzione blu; gli ioni idronio in eccesso (H₃O⁺) rimangono dall'utilizzo di acido nitrico.
- 2° Beaker: l'aggiunta di NaOH_(aq) alla soluzione blu determina la neutralizzazione degli ioni H₃O⁺ da parte degli ioni OH⁻ per formare acqua: $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$. Gli ioni Na⁺ e le molecole d'acqua risultanti non sono mostrate.
- 3° e 4° Beakers: una volta che tutti gli H₃O⁺ sono stati neutralizzati, aggiungendo altro NaOH_(aq), gli ioni OH⁻ reagiscono con il Cu²⁺ per formare Cu(OH)_{2(s)} blu che precipita sul fondo del beaker. Le molecole d'acqua rilasciate dallo ione complesso non sono mostrate.
- 5° Beaker: quando tutti gli ioni Cu²⁺ sono stati convertiti in Cu(OH)_{2(s)} precipitati, aggiungendo più NaOH_(aq) si ottengono ioni OH⁻ non reagiti in soluzione, il che rende la soluzione basica. La cartina tornasole può essere utilizzata per confermare che la soluzione è basica. Nota che la soluzione non è più blu poiché nella soluzione non sono presenti ioni Cu²⁺.

Step III: Conversione di Cu(OH)₂ solido in CuO solido

Nella parte III dell'esperienza, la miscela di reazione viene riscaldata. Questo trasforma il precipitato di Cu(OH)₂ in CuO solido.

Il precipitato CuO viene separato dalla soluzione, chiamata liquido surnatante, usando un metodo chiamato filtrazione per gravità. La miscela viene filtrata utilizzando un imbuto filtrante e il solido viene raccolto nella carta da filtro. Il liquido surnatante scorre attraverso la carta filtro e si raccoglie in un beaker. La soluzione filtrata risultante è chiamata il filtrato.

Step IV: Dissoluzione di CuO_(s) con acido solforico, H₂SO₄ (aq)

Nella parte IV, il precipitato CuO viene sciolto usando acido solforico, H₂SO₄ (aq). Questa reazione redox restituisce il rame alla sua fase acquosa.

Step V: Riduzione degli ioni Cu²⁺ con zinco metallico

Nella parte V, lo zinco metallico (Zn) viene aggiunto alla soluzione di rame per convertire gli ioni di rame in rame metallico, $\text{Cu}_{(s)}$. La soluzione risultante conterrà ioni di zinco incolori, $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ e rame solido.

La prova visibile di questa reazione è l'osservazione di bolle di idrogeno gassoso che vengono rilasciate dalla soluzione. (Poiché gli ioni H_3O^+ non sciolgono il rame, la quantità di rame prodotta non è influenzata dall'eccesso di acido.)

Quando la soluzione diventa incolore, tutti gli ioni Cu^{2+} sono stati convertiti in Cu metallico. Tutto lo Zn metallico in eccesso viene convertito in Zn^{2+} dagli ioni H_3O^+ in eccesso dell'acido solforico, $\text{H}_2\text{SO}_4_{(aq)}$, usato per dissolvere il precipitato CuO nella Parte IV.

Una volta che tutto lo Zn metallico è stato disciolto, il Cu metallico può essere isolato decantando il liquido surnatante. Il Cu verrà quindi risciacquato, asciugato e pesato come descritto nella procedura.

Equazioni da utilizzare per i calcoli:

massa del piatto di evaporazione con rame - massa del piatto di evaporazione vuoto = massa di rame recuperata

% di rame recuperato = (massa di rame recuperato/massa del campione di rame originario) x 100

Materiali:

vetrino d'orologio

carta da filtro

pellet di rame

pellet di zinco

bilancia analitica

beakers da 150, 250 e 400 mL

Cilindro graduato da 10 mL

HNO_3 concentrato (sotto cappa aspirante)

NaOH 6M

H_2SO_4 3 M

cartina tornasole

occhiali di protezione

piastra riscaldante

agitatore magnetico

imbuto

pipetta di plastica

forno

H_2O distillata

Procedura sperimentale

Parte I: ossidazione Cu con acido nitrico concentrato $\text{HNO}_3(\text{aq})$

1. Pesare 0.35-0.40 g di Cu su vetrino d'orologio e segnarsi la massa esatta di Cu pesato. Trasferire il rame pesato in un becher pulito da 250 mL.
2. Sotto cappa, misurare circa 3 mL di acido nitrico concentrato utilizzando un cilindro graduato da 10 mL. Lentamente, versare l'acido misurato nel becher in cui è stato precedentemente posto il rame, agitando lentamente la soluzione finché tutto il rame si sia sciolto nell'acido nitrico e tutto il gas NO_2 abbia finito di svilupparsi.

ATTENZIONE: l'acido nitrico concentrato è altamente corrosivo e può causare ustioni gravi e danneggiare i propri vestiti. Maneggiare con cura ed evitare di respirare i fumi. Se accidentalmente, si entra in contatto con l'acido, lavare immediatamente la parte di pelle che ha subito il contatto, con acqua fresca per 15 minuti. La reazione tra acido nitrico concentrato e rame metallico porta alla formazione di NO_2 , un gas tossico e marrone; tenere sotto cappa finché tutto il fumo tossico dovuto all' NO_2 sia andato via e tenere la propria faccia lontana dalla cappa per evitare l'inalazione dei fumi di acido nitrico e di NO_2 .

3. Diluire la soluzione ottenuta con circa 10 mL di acqua deionizzata.

Parte II: precipitazione di $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ con $\text{NaOH}(\text{aq})$

1. Sotto costante agitazione, aggiungere lentamente alla soluzione di Cu, una soluzione 6M di $\text{NaOH}(\text{aq})$ goccia a goccia, finché si osserva la precipitazione di un solido.

ATTENZIONE: l'idrossido di sodio (NaOH) può facilmente danneggiare gli occhi. È corrosivo e può causare ustioni e danneggiare i vestiti. Se si entra in contatto, lavare immediatamente la zona entrata in contatto, con acqua fresca per 15 minuti.

2. Testare il pH della soluzione all'inizio della reazione e quando si osservano i primi cambiamenti nella miscela e il pH misurato quando tutto il rame viene precipitato sotto forma di $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Parte III: conversione del $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ in $\text{CuO}(\text{s})$

1. Aggiungere al becher di reazione 30-40 mL di acqua deionizzata. Porre il becher sotto cappa sotto agitazione costante e scaldare (~ 60°C). Attendere fintanto che tutto il precipitato diventa di colore nero e la soluzione sia trasparente. Se la soluzione inizia a bollire e a creare delle bolle, rimuovere immediatamente il becher dal calore e lasciare che la soluzione si raffreddi lievemente.
2. Lasciar raffreddare il becher a temperatura ambiente.
3. Filtrare il solido tramite un filtro a pieghe, utilizzando un imbuto a collo lungo e raccogliendo le acque di scarto in un becher da 250 mL. Trasferire tutto il solido all'interno del filtro a pieghe, aiutandosi con acqua fresca. Lavare il precipitato raccolto nel filtro con 2-3 mL di acqua calda e aspettare che l'acqua sia totalmente filtrata,

lasciando il solido asciutto. Ripetere l'operazione 4-5 volte fino ad un massimo di 10-15 mL. Conservare il solido filtrato.

Parte IV: dissoluzione di CuO (s) con acido solforico H₂SO₄ (aq)

1. Sotto cappa, aggiungere circa 10 mL di acido solforico 3M all'imbuto, per disciogliere il CuO precipitato. Raccogliere il liquido filtrato in un becher da 250 mL. Ripetere l'operazione fino a che tutto il CuO si sia disciolto a dare ioni Cu²⁺. Usare una quantità più piccola possibile di H₂SO₄ in questo step della reazione.

ATTENZIONE: l'acido solforico(aq) è corrosivo e può generare ustioni e danneggiare vestiti. Maneggiare con cura ed evitare di respirarne i vapori. Lavare immediatamente e per 15 minuti con acqua, in caso di contatto.

2. Usare l'acqua per lavare le ultime tracce di soluzione dall'imbuto e raccogliere nel becher da 250 mL dove è presente la soluzione di Cu²⁺. Tenere questa soluzione per la parte V.

Parte V: riduzione del Cu²⁺ con Zn metallico

1. Pesare 1 g di zinco metallico e sotto cappa trasferirlo all'interno del becher dove è posta la soluzione di Cu²⁺. Tenere la miscela sotto agitazione. Evitare il contatto dell'acido con qualsiasi altro pezzo di metallo, poiché l'acido andrebbe a reagire con tale metallo. Continuare ad agitare finché tutti gli ioni Cu²⁺ sono stati ridotti a Cu metallico, che si verifica quando tutta la soluzione diventa incolore. Dissolvere ogni eccesso di Zn metallico aggiungendo alcune gocce di H₂SO₄ 3M.
2. Far decantare la miscela, permettendo al rame metallico di depositarsi sul fondo del becher. Senza perdere alcuna parte del solido, rimuovere il surnatante (la massima quantità possibile).
3. Aggiungere 20 mL di acqua deionizzata e lasciare sotto agitazione per circa 5 minuti. Lasciare decantare nuovamente la miscela e separare il surnatante (la massima quantità possibile, evitando di perdere il solido). Ripetere la procedura di lavaggio per altre due volte.
4. Trasferire il rame metallico e il residuo acquoso su un vetrino precedentemente TARATO, cercando di rimuovere il più possibile l'acqua trasferita, aiutandosi con le pipette di plastica. Porre il vetrino in forno a 120°C per permettere l'evaporazione dell'acqua e l'ottenimento di un prodotto solido secco. Alla fine del procedimento, controllare che il colore del rame metallico non sia nero, poiché il colore nero è indicativo dell'ossidazione a Cu²⁺.
5. Raffreddare a temperatura ambiente. Pesare il prodotto.
6. Calcolare la massa di rame recuperato e la percentuale di recupero per il ciclo del rame.

Tabella: massa di rame

Massa di rame (parte I)	Tara del vetrino (parte V)	Massa rame (parte V)
-------------------------	----------------------------	----------------------

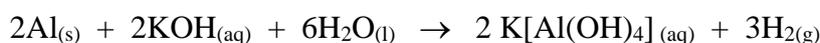
--	--	--

6

SINTESI DELL'ALLUME POTASSICO

La presente esperienza illustra come dalla carta d'alluminio per uso alimentare o da una lattina per bibite, si possa sintetizzare un allume, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, sale doppio di K ed Al idrato.

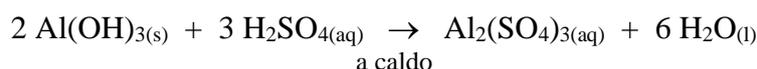
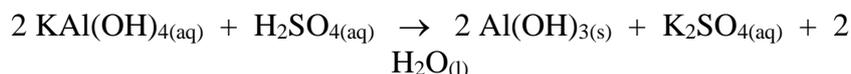
La reazione avviene in due tempi. Prima si scioglie l'Al in una soluzione di KOH con formazione di tetraidrossoalluminato di potassio $K[Al(OH)_4]$ solubile:



Durante la reazione si libera idrogeno gassoso, per effetto della riduzione dell'acqua da parte dell'alluminio metallico, che gorgoglia nella miscela.

Si ha una precipitazione di scorie nere: sono gli additivi del materiale d'alluminio che non passano in soluzione e devono essere eliminati per filtrazione.

In un secondo tempo si ha la formazione dell'allume per reazione con acido solforico. Nella prima fase della reazione, dopo l'aggiunta di H_2SO_4 , non si riesce ad evitare la formazione di idrossido di alluminio $Al(OH)_3$ bianco che può essere disciolto scaldando la soluzione:



Solo quando la dissoluzione di $Al(OH)_3$ è completa ed in soluzione sono presenti gli ioni Al^{3+} e K^+ derivanti dalla dissociazione dei relativi solfati, si ha la formazione dell'allume:



APPARECCHIATURE E REAGENTI

3 bicchieri da 150 ml
 imbuto diametro 60 mm
 cilindro da 100 ml
 imbuto di Buchner
 beuta da vuoto da 500 ml

vetro d'orologio
cristallizzatore
cartina indicatrice pH
piastra agitante e riscaldante

carta d'alluminio o lattina per bibite
KOH in pastiglie
H₂SO₄ conc
EtOH

ESECUZIONE

Individuale

1. Pesare su bilancia analitica 0.5 g di carta d'alluminio (ricavarne alcune palline senza comprimere troppo la carta d'alluminio).
2. Pesare su bilancia tecnica, in un bicchiere da 150 ml, 1.2 g di KOH in pastiglie. La quantità di KOH è in eccesso rispetto all'Al.
ATTENZIONE: KOH e' caustico; non deve essere toccato con le mani.
3. Aggiungere, mediante cilindro graduato da 100 ml, 25 ml di H₂O alle pastiglie di KOH sciogliendole completamente.
4. Aggiungere il materiale d'alluminio alla soluzione di KOH, scaldare su piastra, sotto agitazione magnetica, fin quasi all'ebollizione, coprendo il bicchiere accuratamente con carta da filtro bagnata, per trattenere i vapori caustici.
5. Se durante la reazione il volume della soluzione si riduce per evaporazione dell'acqua, aggiungerne dell'altra fino a ripristinare il volume di partenza.
6. Al termine della reazione, non si osserva più sviluppo di gas. Si filtra su imbuto di vetro in un bicchiere da 150 ml, utilizzando un filtro a pieghe, per eliminare il precipitato nero. Si ottiene una soluzione limpida.
7. Aggiungere con cautela qualche ml di H₂SO₄ conc. alla soluzione limpida, verificando con la cartina indicatrice che il pH sia circa 1.

Uso della cartina: con l'estremità della bacchetta, bagnata di soluzione, si tocca un piccolo pezzo di cartina e si confronta il colore ottenuto con l'indicazione della confezione. Non immergere MAI la cartina direttamente nella soluzione.

8. Il residuo bianco che si forma è Al(OH)₃, che scompare scaldando quasi all'ebollizione. Se il residuo permane, si può diluire con poca H₂O.
9. Si raffredda la soluzione ponendo il fondo del bicchiere in un cristallizzatore contenente acqua e ghiaccio e sfregando nel contempo le pareti con la bacchetta di vetro, per favorire la precipitazione dell'allume.
Il volume della soluzione dovrebbe essere di circa 25-30 ml. Se la diluizione è stata eccessiva, scaldare nuovamente per concentrare la soluzione e ripetere il raffreddamento.

10. Il precipitato viene filtrato su Buchner (vedere 2.4.2.2); si lava 4 volte su filtro con 5 ml di una soluzione di EtOH 50% (10 ml EtOH-10 ml H₂O).
11. Asciugare bene il precipitato direttamente su Buchner prima di pesarlo **su bilancia analitica**. Non asciugare in stufa perchè il composto è instabile al riscaldamento.

SCHEMA DI LABORATORIO

Massa del materiale contenente Al
(g):

.....

.....

Massa di KAl(SO₄)₂•12H₂O (g)
ottenuta:

.....

.....

Moli di Al nel materiale:

.....

.....

Massa di Al nel materiale (g):

.....

.....

% di Al nel materiale:

.....

.....

ANALISI VOLUMETRICA

Per determinare la composizione di una miscela o la concentrazione di una soluzione si può ricorrere alle tecniche dell'*analisi volumetrica*, così definite perché basate su misure di volume. In generale nell'analisi volumetrica si misura il volume di una soluzione a concentrazione nota (*soluzione standard*) che reagisce con la soluzione di una sostanza di cui non si conosce la concentrazione (*analita*). La misura del volume di reagente di concentrazione nota (*titolante*) aggiunto ad un volume misurato della soluzione dell'analita fino al completamento della reazione è detta titolazione. Talvolta è conveniente aggiungere un eccesso di reagente all'analita e titolare il prodotto di reazione tra analita e reagente (*titolazione indiretta*). Si può anche aggiungere una quantità nota di reagente in eccesso e poi determinare per titolazione l'eccesso di reagente dopo la reazione con l'analita (*titolazione inversa*). L'aggiunta graduale di soluzione titolante viene effettuata mediante una *buretta*.

Affinché una reazione sia utile per l'analisi volumetrica deve avere due requisiti fondamentali: deve essere *completa* (avere una elevata costante di equilibrio) e *rapida*. Le titolazioni più comuni sono basate su reazioni acido-base, ossidazione-riduzione (redox), di formazione di complessi e precipitazione.

In una titolazione si determina il *punto di equivalenza*, il punto in cui la quantità di titolante aggiunto è esattamente la quantità necessaria a reagire stechiometricamente con l'analita. La misura del punto di equivalenza è il risultato ideale di una titolazione; quello che si misura in realtà è il *punto finale*, caratterizzato da un cambiamento improvviso di una proprietà fisica o chimica della soluzione. La differenza tra punto finale e punto di equivalenza determina *l'errore di titolazione*; in generale si cerca di ridurre tale errore scegliendo una proprietà il cui cambiamento sia facilmente osservabile e permetta una lettura del punto finale il più possibile prossima al punto di equivalenza.

Vi sono diversi metodi per determinare il punto finale di una titolazione. Si può utilizzare un *indicatore*, un composto il cui colore cambia in prossimità del punto di equivalenza per la scomparsa dell'analita o la presenza dell'eccesso di titolante (vedi 7.2). Un'altro metodo è l'utilizzo di un *potenziometro*, che permette di misurare le variazioni di potenziale tra due elettrodi (uno di riferimento, l'altro di misura) immersi nella soluzione dell'analita (vedi 7.3).

7.1 SOLUZIONI STANDARD

Per effettuare correttamente una determinazione volumetrica, è necessario conoscere con precisione la concentrazione della soluzione titolante (*titolo*), che può essere uno standard primario o secondario.

Uno *standard primario* è una sostanza di elevata purezza (almeno 99.9%), stabile all'aria, non igroscopica, descritta da una formula di stechiometria ben definita. Se il titolante è uno standard primario, è sufficiente preparare una soluzione contenente una quantità di sostanza pesata con accuratezza elevata in un volume noto di solvente.

Se il titolante non è uno standard primario, deve essere standardizzato titolando una soluzione di concentrazione circa uguale a quella desiderata, con una quantità nota di uno standard primario opportuno (*standard secondario*).

7.2 INDICATORI

Gli indicatori usati nelle titolazioni acido-base sono sostanze organiche che in soluzione danno luogo ad un equilibrio tra una forma acida ed una basica diversamente colorate. Vengono aggiunti alla soluzione in minima quantità per evitare interferenze significative con la specie che deve essere titolata

Se HIn è la forma acida di un generico indicatore ed In⁻ la base coniugata corrispondente, in soluzione si instaura l'equilibrio



colore **A**

colore **B**

caratterizzato da una costante

$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

Il rapporto [In⁻]/[HIn] dipende dal valore del pH della soluzione. Un aumento di [H₃O⁺] (diminuzione del pH) riduce il rapporto e, viceversa, una riduzione lo aumenta. Quando la forma acida HIn prevale, la soluzione assume il colore A mentre se è la forma basica In⁻ a prevalere, la soluzione assume il colore B. Un indicatore si dice al *punto di viraggio* quando la forma acida e la forma basica sono presenti in eguale concentrazione e la soluzione acquista un colore intermedio tra A e B. Poichè al punto di viraggio

$$[\text{In}^-] = [\text{HIn}]$$

si ha che

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{HIn}} \quad \text{oppure} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}}$$

Ogni indicatore è, quindi, caratterizzato da un pH di viraggio identico al pK dell'indicatore. In realtà l'occhio umano distingue chiaramente la transizione da un colore all'altro quando una delle due forme è presente in rapporto di circa 10 : 1 rispetto all'altra. Per questo motivo il viraggio di un indicatore non viene osservato sperimentalmente ad un preciso valore di pH ma in una zona di ± 1 unità pH rispetto al pH di viraggio. Quando, infatti, si è nelle condizioni di percepire chiaramente il colore A si ha che

$$[\text{HIn}]/[\text{In}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] / K_{\text{HIn}} \approx 10$$

da cui

$$\text{pH} \approx \text{p}K_{\text{HIn}} - 1$$

Analogamente nelle condizioni di predominanza del colore B si ha che

$$\text{pH} \approx \text{p}K_{\text{HIn}} + 1$$

Di seguito vengono riportate le caratteristiche degli indicatori acido-base utilizzati nelle esperienze di laboratorio descritte nei capitoli successivi.

<i>Indicatore</i>	Colore forma acida	Colore forma basica	Intervallo di viraggio	K_{HIn}
Metilarancio	ROSSO	GIALLO	3.1 - 4.4	$3.4 \cdot 10^{-4}$
Fenolftaleina	INCOLORE	ROSSO	8.3 - 10.0	$7.9 \cdot 10^{-10}$

Esistono indicatori anche per le reazioni di ossidoriduzione (redox). Un indicatore redox è un composto che cambia colore quando passa dalla forma ossidata (In_{ox}) a quella ridotta (In_{red}). Questi indicatori si comportano in modo del tutto simile agli indicatori acido-base ma, anzichè essere sensibili alle variazioni di pH, sono sensibili alle variazioni di potenziale del sistema.

Un indicatore redox viene scelto per una titolazione quando il suo potenziale normale E_{in}° ha un valore il più vicino possibile al potenziale calcolato nel punto di equivalenza.

Esistono anche indicatori specifici, il cui uso è limitato ad una particolare reazione. E' il caso della salda d'amido, che evidenzia la presenza di I_2 , dello ione tiocianato SCN^- che evidenzia la presenza di ioni Fe^{3+} (o viceversa come accade nell'argentometria secondo Vollhard) e di KMnO_4 che funziona da autoindicatore per il suo intenso colore violetto che impartisce un colorazione rosa alla soluzione titolata.

7.3 POTENZIOMETRO

Il potenziometro è uno strumento che misura un potenziale elettrico bilanciandolo con un potenziale noto di segno opposto. Nell'analisi volumetrica il potenziometro è utilizzato per misurare il potenziale di una cella elettrochimica, composta da due semicelle, (in altri termini una specie di pila) in cui una delle semicelle ha un potenziale determinato dalla concentrazione dell'analita da titolare e l'altra ha un potenziale costante di riferimento. Una cella elettrochimica si costituisce di due conduttori, gli elettrodi, ognuno dei quali è immerso in una soluzione elettrolitica. In generale le soluzioni nelle quali sono immersi gli elettrodi sono separate da un ponte salino che garantisce la conduzione elettrica tramite la migrazioni di ioni ma impedisce la reazione diretta tra i reagenti. Le due parti della cella separate dal ponte salino sono dette appunto *semicelle*.

Una semicella è scelta con lo strumento di misura ed è la cella con potenziale di riferimento fisso: l' *elettrodo di riferimento*.

Più esattamente l'elettrodo di riferimento è una semicella con un potenziale noto e costante ($E_{\text{riferimento}}$), indipendente dalla concentrazione dell'analita e separato dalla soluzione di quest'ultimo da un ponte salino.

La seconda semicella, è determinata dalla nostra soluzione da analizzare in cui è immerso un *elettrodo di platino* -per le misure di potenziometria- o un *elettrodo a vetro* -per le misure di pH-.

Il potenziale di questa semicella è dipendente dalla concentrazione dell'analita, sia esso parte di una coppia redox generica (ad esempio la coppia $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$) come anche la concentrazione di H^+ relativamente al pH.

Tra le due semicelle così costituite si instaura quindi una differenza di potenziale che varia col progredire della titolazione e che è possibile seguire con continuità.

L'elettrodo immerso nella soluzione dell'analita è detto *elettrodo indicatore o di misura* perché assume un potenziale dipendente dall'attività dell'analita ($E_{\text{indicatore}}$).

La differenza di potenziale della cella (E_{cella}) è dato da:

$$\Delta E_{\text{cella}} = E_{\text{indicatore}} - E_{\text{riferimento}} \quad (7.1)$$

La misura deve essere effettuata in condizioni di reversibilità, quando l'intensità di corrente è nulla per evitare fenomeni di polarizzazione e sovratensione che alterino i potenziali dei semielementi.

In tali condizioni la legge di Nernst esprime, in prima approssimazione, la relazione tra E_{ind} e le concentrazioni della forma ossidata (ox) e ridotta (red) dell'analita:

$$E_{\text{ind}} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad (7.2)$$

Nella forma valida a 25 °C e con il logaritmo in base dieci è scritta come:

$$E_{\text{ind}} = E^{\circ} + \frac{0.05916}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad (7.3)$$

E° è il potenziale normale della coppia redox espresso in Volt; R è la costante dei gas $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$; T è la temperatura in Kelvin; F è il Faraday (96485 Coulomb); [ox] ed [red] sono le concentrazioni delle specie ox e red; n è il numero di moli di elettroni scambiati nella semireazione redox:



La stessa relazione esprimerà anche il potenziale dell'elettrodo di riferimento che sarà a sua volta costituito da un opportuna coppia redox le cui concentrazioni devono però restare fisse per mantenere costante il suo potenziale.

Nelle titolazioni potenziometriche lo strumento viene utilizzato per registrare la variazione del potenziale della soluzione analitica in funzione del volume di titolante aggiunto. Il punto di equivalenza viene determinato in corrispondenza del flesso verticale della curva dove si osserva la massima pendenza con un brusco salto di potenziale.

Un caso particolare di misura potenziometrica è la determinazione del pH di una soluzione con un elettrodo di misura opportuno che verrà descritto in seguito. In tal caso il potenziometro viene anche detto pHmetro.

Per una trattazione più approfondita dei principi elettrochimici riguardanti la potenziometria si rimanda ad un testo di chimica generale o di elettrochimica.

7.3.1 Elettrodi di riferimento e di misura

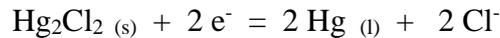
Come elettrodo di riferimento si utilizza spesso un *elettrodo a calomelano*:



Calomelano è il nome d'uso del cloruro mercurioso Hg_2Cl_2 . E' un elettrodo di seconda specie perché costituito da un metallo, Hg,

ricoperto da uno strato di un suo sale insolubile, Hg_2Cl_2 , immerso in una soluzione contenente l'anione del sale, Cl^- . Un ponte salino di asbesto è inserito nella parete dell'elettrodo.

La semireazione dell'elettrodo è



L'espressione di Nernst relativa è

$$E = E^\circ + \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2} \quad (7.5)$$

dove $E^\circ = 0.268$ Volt. Se la cella a 25°C è satura di KCl, la concentrazione di Cl^- è circa 3 M ed il potenziale dell'elettrodo è $E = +0.241$. L'uso di una soluzione satura di KCl (presenza del corpo di fondo) nell'elettrodo consente di mantenere invariata la concentrazione di Cl^- anche nell'eventualità di evaporazione parziale del liquido e, di conseguenza, di conservare un potenziale costante, caratteristica indispensabile per un elettrodo di riferimento.

Come elettrodi di misura si utilizzano un *elettrodo di platino* per il potenziale di coppie redox ed un *elettrodo a vetro* per le misure di pH. Il platino è un metallo relativamente inerte e non partecipa a molte reazioni chimiche. Quando viene utilizzato come elettrodo, la sua funzione è semplicemente quella di scambiare elettroni con le specie reattive in soluzione.

Un *elettrodo a vetro* è un tipico esempio di elettrodo ione-selettivo. Tali elettrodi sono sensibili ad una sola specie ionica in soluzione; una membrana sottile separa il campione dall'elettrodo vero e proprio immerso in una soluzione dello ione di interesse a concentrazione costante. La differenza tra la concentrazione variabile dello ione in soluzione e quella costante dell'elettrodo determina una migrazione di ioni dalla zona a concentrazione maggiore a quella a concentrazione minore. Questa migrazione di cariche attraverso la membrana crea una differenza di potenziale rilevata dall'elettrodo.

Nel caso dell'elettrodo a vetro la membrana è costituita da un bulbo di vetro contenente una soluzione a pH noto e costante (una soluzione tampone a $\text{pH} = 7$ contenente ioni Cl^- o una soluzione di HCl 0.1 M).

Quando l'elettrodo viene immerso nella soluzione a pH incognito, fra la soluzione interna al bulbo (int) e la soluzione esterna (est) si crea una differenza di potenziale (potenziale di membrana E_m) che dipende dal pH della soluzione esterna. La differenza di potenziale si crea perché gli ioni H^+ , legandosi agli atomi di ossigeno della superficie del vetro in numero diverso a seconda del pH della soluzione, generano una differenza di carica tra le due superfici della membrana. La dipendenza del potenziale di membrana E_m dalla concentrazione degli ioni H_3O^+ può essere espressa con un'equazione simile alla legge di Nernst

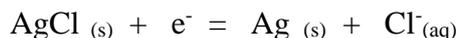
$$E_m = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H_3O^+]_{est}}{[H_3O^+]_{int}} \quad (7.6)$$

Nella forma valida a 25°C:

$$E_m = 0.05916 \log \frac{[H_3O^+]_{est}}{[H_3O^+]_{int}} \quad (7.7)$$

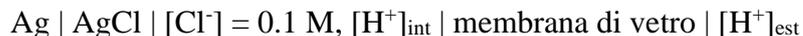
Quando la concentrazione di H_3O^+ interna ed esterna sono uguali, E_m si annulla.

All'interno del bulbo si trova un elettrodo ad AgCl (un altro tipo di elettrodo di riferimento) immerso nella soluzione a pH noto satura di AgCl. Questo elettrodo è costituito da un filo d'Ag coperto da AgCl ed agisce da elettrodo di riferimento interno. Il suo potenziale, infatti, è costante perché dipende solo dalla concentrazione degli ioni Cl^- che all'interno del bulbo è costante per la presenza di AgCl indissociato:



$$E_{AgCl} = E_{AgCl}^o + 0.05916 \log \frac{1}{[Cl^-]} \quad (7.8)$$

L'elettrodo ad AgCl è la parte dell'elettrodo a vetro direttamente collegata al potenziometro. Lo schema dell'elettrodo a vetro è il seguente.



ed il suo potenziale è dato da

$$E_{ind} = E_{AgCl} + E_m \quad (7.9)$$

L'elettrodo di riferimento esterno è ad esempio l'elettrodo a calomelano. La differenza di potenziale tra l'elettrodo a vetro e l'elettrodo a calomelano (E_{cel}) è dovuta sia al potenziale costante dell'elettrodo ad AgCl che al potenziale di membrana, che dipende dal pH:

$$E_{cel} = E_{rif} - E_{ind} = E_{rif} - (E_{AgCl} + E_m) \quad (7.10)$$

Taratura della scala pH

La taratura deve essere effettuata utilizzando due soluzioni tampone a pH noto (in commercio esistono soluzioni tampone standard già pronte).

- Se lo strumento non effettua automaticamente l'operazione, impostare la temperatura della soluzione di cui si vuole misurare il pH.
- Collegare gli elettrodi allo strumento.
- Sciacquare, asciugare ed immergere gli elettrodi nel tampone a pH prossimo a 7 (attendere qualche minuto che la misura si stabilizzi).
- Se lo strumento non segnala questo valore agire sul comando STANDARDIZE (o CALIBRATE) sino a portare l'indicatore al valore di pH corrispondente al tampone misurato (il valore corretto del pH del tampone viene riportato sull'etichetta della bottiglia in funzione della temperatura della soluzione). Con questo comando si fornisce una tensione uguale ed opposta alla costante di elettrodo.
- Estrarre gli elettrodi, sciacquarli ed asciugarli.
- Immergere gli elettrodi nel tampone a pH prossimo a 9 oppure a 4. Attendere qualche minuto che la misura si stabilizzi.
- Agendo sulla manopola SLOPE far coincidere l'indicatore con il valore di pH del secondo tampone. Con questo comando si adegua la risposta dello strumento all'elettrodo, verificando la dipendenza lineare del potenziale dal pH. La scala è espressa in % e permette, dopo la taratura, di leggere lo scarto di pendenza relativo al particolare elettrodo usato rispetto alla pendenza teorica prevista dalla legge di Nernst alla temperatura di lavoro.

8

CURVE DI TITOLAZIONE

7.1 TITOLAZIONI ACIDO-BASE

La concentrazione di un acido o di una base in soluzione acquosa viene determinata per via volumetrica attraverso una *reazione di neutralizzazione* con, rispettivamente, una base o un acido a titolo noto (*titolante*). Qualunque siano l'acido o la base la reazione è data da:

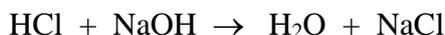


La curva di titolazione (valore di pH in funzione del volume di titolante aggiunto) si ricava sperimentalmente utilizzando una buretta per misurare il volume di titolante ed un pH-metro per misurare il pH della soluzione contenente l'acido o la base a titolo incognito. Da tale curva è possibile ricavare graficamente il punto di equivalenza della titolazione con una precisione maggiore rispetto all'uso di un indicatore. Il volume di titolante al punto di equivalenza consente di calcolare le moli o gli equivalenti di titolante che hanno reagito con la sostanza a titolo incognito in accordo con i rapporti stechiometrici.

Le curve di titolazione possono essere calcolate teoricamente considerando i vari equilibri presenti in soluzione. Nei paragrafi successivi verranno discussi con esempi numerici i casi della titolazione di un acido forte e di un acido debole con una base forte e verranno calcolati punti significativi delle curve sperimentali.

8.1.1 Curva di titolazione acido forte - base forte

Si consideri come esempio la titolazione di una soluzione di HCl a titolo incognito con una soluzione standard di NaOH secondo la reazione:



Siano $V_a = 40.0 \text{ ml}$ e $C_a = 5.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ il volume e la concentrazione iniziali dell'acido, $C_b = 5.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ la concentrazione della base titolante e V_b il volume della base aggiunta.

I punti sperimentali sono riportati di seguito in tabella. La curva di titolazione è tracciata in Figura 8.1.

NaOH ml	pH
0.0	1.30
1.0	1.31
2.0	1.34
5.0	1.41
10.0	1.52
20.0	1.78
30.0	2.15
35.0	2.48
39.0	3.20
39.5	3.50
39.9	4.20
40.0	7.00
40.1	9.80
40.5	10.49
41.0	10.79
45.0	11.47
50.0	11.74
60.0	12.00
70.0	12.10

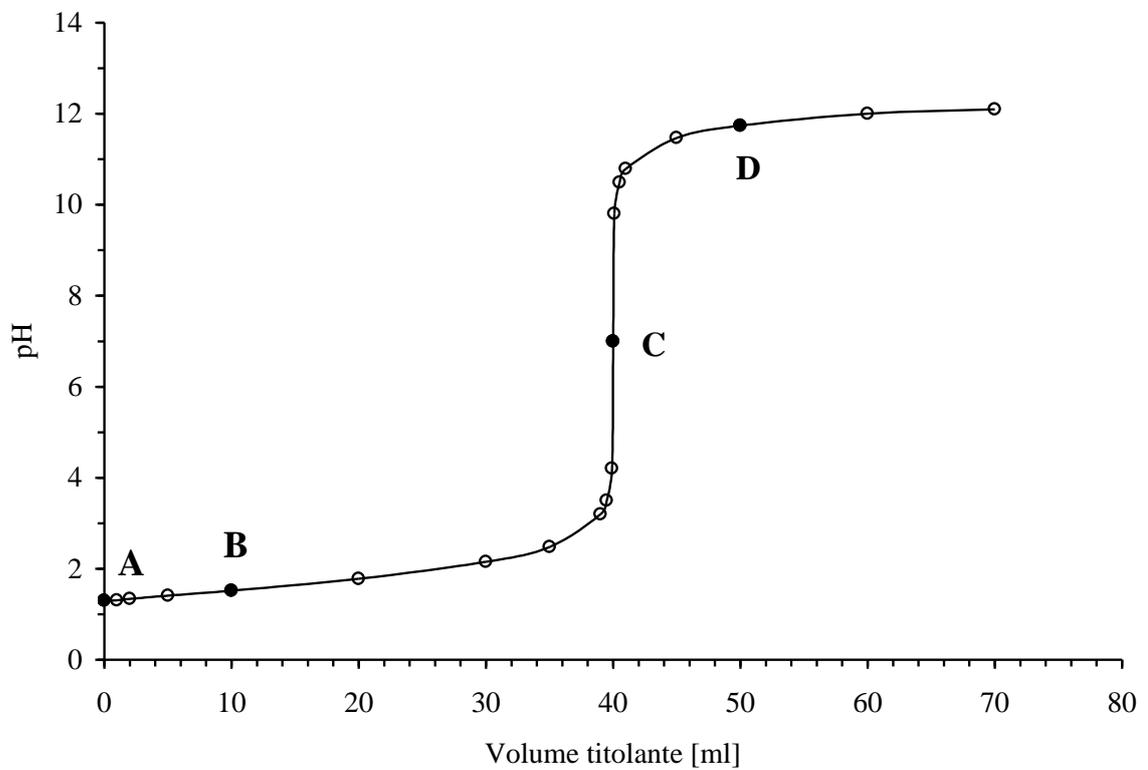


Figura 8.1

Il pH nel punto iniziale (A), prima dell'aggiunta della base, è quello di una soluzione acquosa di un acido forte monoprotico e si calcola direttamente da C_a :

$$C_a = 5.00 \times 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 5.00 \times 10^{-2} \text{ M}$$
$$\Rightarrow \text{pH} = -\log(5.00 \times 10^{-2}) = 1.30$$

Nella zona prima del punto di equivalenza il pH si determina dall'eccesso di ioni H_3O^+ in soluzione (moli_a sono le moli iniziali di acido, moli_b sono le moli di base aggiunta, V_{tot} è il volume totale):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(\text{moli}_a - \text{moli}_b)}{V_{\text{tot}}} = \frac{(V_a C_a - V_b C_b)}{(V_a + V_b)}$$

Ad esempio, dopo l'aggiunta di 10 ml di soluzione di NaOH, nel punto (B):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(40.0 \times 5.00 \times 10^{-2}) - (10.0 \times 5.00 \times 10^{-2})}{50.0} = 3.00 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 1.52$$

Al punto di equivalenza (C) l'acido è completamente neutralizzato:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 7.00$$

Nella zona dopo il punto di equivalenza il pH si determina dall'eccesso di ioni OH^- in soluzione:

$$[\text{OH}^-] = \frac{(\text{moli}_b - \text{moli}_a)}{V_{\text{tot}}} = \frac{(V_b C_b - V_a C_a)}{(V_a + V_b)}$$

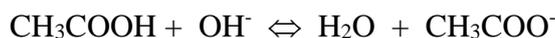
Ad esempio, dopo l'aggiunta di 50 ml di soluzione di NaOH, nel punto (D):

$$[\text{OH}^-] = \frac{(50.0 \times 5.00 \times 10^{-2}) - (40.0 \times 5.00 \times 10^{-2})}{90.0} = 5.56 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 11.74$$

Curva di titolazione acido debole - base forte

Si consideri come esempio la titolazione di una soluzione di CH_3COOH a titolo incognito con una soluzione standard di NaOH secondo la reazione:



La costante di dissociazione dell'acido è $K_a = 1.80 \times 10^{-5}$.

Siano $V_a = 40.0$ ml e $C_a = 5.00 \times 10^{-2}$ M il volume e la concentrazione iniziali dell'acido, $C_b = 5.00 \times 10^{-2}$ M la concentrazione della base titolante e V_b il volume della base aggiunta.

I punti sperimentali sono riportati di seguito in tabella. La curva di titolazione è tracciata in Figura 8.2.

Il pH nel punto iniziale (**A**), prima dell'aggiunta della base, è quello di una soluzione acquosa di un acido debole monoprotico e si calcola direttamente da C_a secondo l'espressione:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{(1.80 \times 10^{-5}) \times (5.00 \times 10^{-2})} = 9.49 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 3.02$$

Nella zona prima del punto di equivalenza l'aggiunta di base converte una parte dell'acido in CH_3COO^- ; è un tipico caso di soluzione tampone. Il pH si ricava dall'espressione:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] - [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Quando l'aggiunta di base titolante è piccola l'espressione non può essere semplificata ed è necessario risolvere l'equazione quadratica. Ad esempio, dopo l'aggiunta di 1 ml di soluzione di NaOH , nel punto (**B**):

$$40.0 \times 5.00 \times 10^{-2} = 2.00 \text{ mmoli} \Rightarrow \text{mmoli di } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ iniziali}$$

$$1.00 \times 5.00 \times 10^{-2} = 0.05 \text{ mmoli} \Rightarrow \text{mmoli di base aggiunte e} \\ \text{mmoli di } \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ formate}$$

$$2.00 - 0.05 = 1.95 \text{ mmoli} \Rightarrow \text{mmoli di } \text{CH}_3\text{COOH} \text{ dopo la} \\ \text{reazione con la base}$$

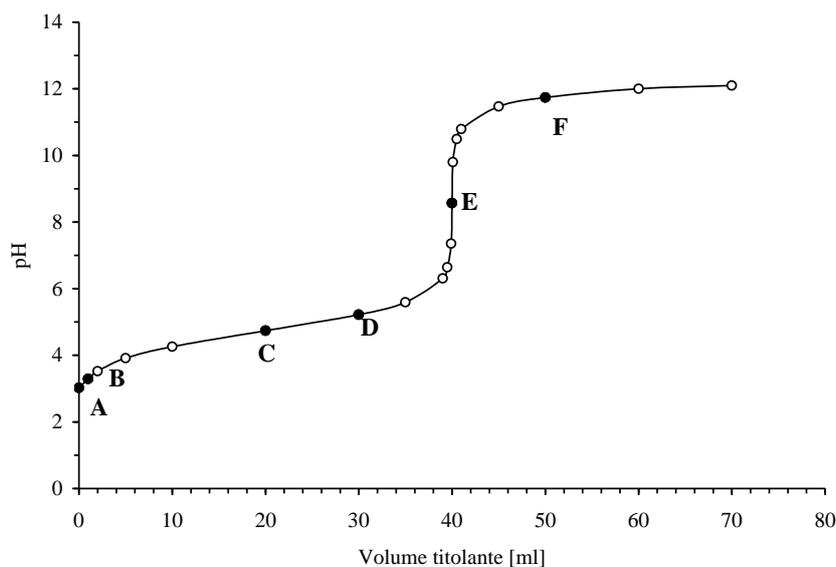
$$40.0 + 1.00 = 41.0 \text{ ml} \quad \Rightarrow \text{volume totale}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (1.80 \times 10^{-5}) \times \frac{\frac{1.95}{41.0} - [\text{H}_3\text{O}^+]}{\frac{0.05}{41.0} + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.10 \times 10^{-4} \text{ M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 3.29$$

NaOH ml	pH
0.0	3.02
1.0	3.29
2.0	3.52
5.0	3.91
10.0	4.26
20.0	4.74
30.0	5.22
35.0	5.59
39.0	6.31
39.5	6.64
39.9	7.35
40.0	8.57
40.1	9.80
40.5	10.49
41.0	10.79
45.0	11.47
50.0	11.74
60.0	12.00
70.0	12.10

Figura 8.2



Dopo l'aggiunta di una quantità maggiore di base il termine $[H_3O^+]$ è trascurabile e l'espressione precedente diventa:

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Ad esempio, dopo l'aggiunta di 30 ml di soluzione di NaOH, nel punto (C), con procedimento analogo si ottiene:

$$[H_3O^+] = 6.01 \times 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 5.22$$

Nel caso in cui $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$, che nell'esempio particolare riportato si verifica dopo l'aggiunta di 20.0 ml di NaOH, l'espressione precedente si semplifica ulteriormente e si ha che

$$[H_3O^+] = K_a \Rightarrow \text{pH} = \text{p} K_a$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 4.74$$

Questo punto, indicato con (D) nel grafico, è il punto di flesso orizzontale della curva di titolazione e si ha dopo l'aggiunta di metà del titolante necessario per neutralizzare tutto l'acido.

Al punto di equivalenza (E), CH_3COOH è praticamente tutto convertito in CH_3COO^- . Il pH si calcola quindi come nel caso dell'idrolisi di un sale di un acido debole e di una base forte.

$$[OH^-] = \sqrt{[CH_3COO^-] \times \frac{K_w}{K_a}}$$

$$40.0 \times 5.00 \times 10^{-2} = 2.00 \text{ mmoli} \Rightarrow \text{mmoli di base aggiunte e}$$

$$40.0 + 40.0 = 80.0 \text{ ml} \qquad \begin{array}{l} \text{mmoli di CH}_3\text{COO}^- \text{ formate} \\ \Rightarrow \text{volume totale} \end{array}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{2.00}{80.0} \times \frac{10^{-14}}{1.80 \times 10^{-5}}} = 3.73 \times 10^{-6}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{3.73 \times 10^{-6}} = 2.68 \times 10^{-9} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 8.57$$

Si noti che il pH al punto di equivalenza di una titolazione acido debole - base forte è basico.

Nella zona dopo il punto di equivalenza il pH si determina dall'eccesso di ioni OH⁻ in soluzione. Ad esempio, dopo l'aggiunta di 50.0 ml di NaOH, nel punto (F): pH = 11.74. Il pH ha lo stesso valore del punto (D) in perchè l'eccesso di base è identico.

La titolazione di una base debole con un acido forte (ad esempio NH₃ con HCl) può essere trattata in modo analogo. In tal caso il pH al punto di equivalenza è acido.

Dipendenza delle curve di titolazione dalle costanti di dissociazione

Le curve di titolazione dipendono dalla costante di dissociazione dell'acido o della base coinvolti.

In figura 8.3 è riportato l'andamento delle curve ottenute titolando acidi a diversa K_a (C_a = 5.00 × 10⁻² e V_a = 40.0 ml) con una base forte, NaOH (C_b = 5.00 × 10⁻²). Al diminuire di K_a, l'acido è più debole e minore è l'altezza del gradino vicino al punto di equivalenza; per valori molto piccoli di K_a, la curva diventa troppo piatta per poter individuare il punto di equivalenza.

La determinazione del punto di equivalenza nella curva di titolazione dell'acetato di sodio con HCl presenta questo problema. Lo ione acetato CH₃COO⁻, base coniugata dell'acido acetico CH₃COOH, ha, infatti, una K_b = 5.75 × 10⁻¹⁰.

La riduzione dell'altezza del gradino si verifica anche quando si riduce la concentrazione del titolante e/o dell'analita. Per questo motivo si evita di operare con soluzioni troppo diluite.

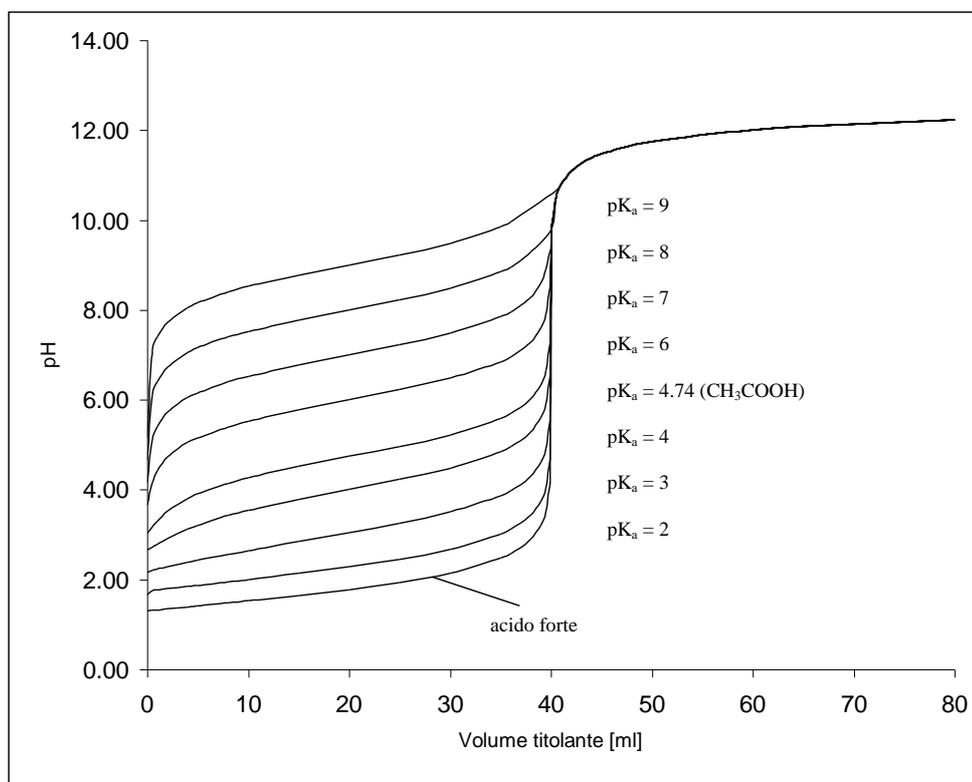


Figura 8.3

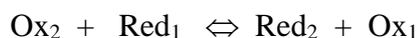
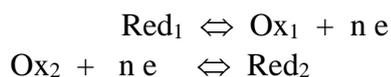
8.2 TITOLAZIONI REDOX

Le titolazioni redox si basano su reazioni di ossidazione-riduzione tra il titolante e l'analita. Molte reazioni redox hanno i requisiti adatti a fini analitici perchè sono veloci, hanno costanti di equilibrio elevate ed il loro punto finale può essere agevolmente individuato mediante l'uso di indicatori opportuni o misure potenziometriche.

Le titolazioni potenziometriche consentono di tracciare l'intera curva di titolazione (potenziale E in funzione del volume di titolante) dalla quale è possibile calcolare il punto finale con una precisione più elevata rispetto all'uso di un indicatore.

Il potenziale E è quello relativo alle coppie redox coinvolte nella reazione; si usa come elettrodo di misure un elettrodo di Pt ed un elettrodo a calomelano come elettrodo di riferimento.

Si consideri una reazione di ossidoriduzione in cui la specie Red₁ venga ossidata dalla specie Ox₂ (per semplicità si assume che i rapporti stechiometrici siano unitari). La reazione totale, scomposta nelle semireazioni valide per le due coppie redox coinvolte nella reazione, è data da:



Si supponga che la costante di equilibrio e la velocità della reazione siano elevate e la reazione possa essere utilizzata per titolare una soluzione di Red₁ con una soluzione standard di Ox₂. Ad ogni aggiunta di titolante, Ox₂ ossida quantitativamente Red₁ a Ox₁ riducendosi a Red₂. Ogni coppia redox Ox₁/Red₁ e Ox₂/Red₂ ha un proprio potenziale dato dalle espressioni di Nernst:

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{\circ} + \frac{0.05916}{n} \log \frac{\text{Ox}_1}{\text{Red}_1}$$

$$E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{\circ} + \frac{0.05916}{n} \log \frac{\text{Ox}_2}{\text{Red}_2}$$

Poichè la reazione è rapida, dopo ogni aggiunta il sistema raggiunge l'equilibrio ed il potenziale misurato dall'elettrodo è:

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}$$

Curva di titolazione di Fe(II) con KMnO₄

Come esempio si riporta la titolazione di 25.0 ml di una soluzione 1.00x10⁻¹ M di Fe²⁺ con una soluzione standard 2.00x10⁻² M di KMnO₄ secondo la reazione:



Entrambe le soluzioni sono acide e contengono una concentrazione 1.00 M di H₂SO₄; si possono trascurare le variazioni di concentrazione di H⁺ durante la reazione. I punti sperimentali sono riportati di seguito in tabella. La curva di titolazione è tracciata in Figura 7.4.

Nel punto iniziale, prima dell'aggiunta del titolante, la soluzione dovrebbe contenere solo ioni Fe²⁺; in realtà è presente anche una minima quantità incognita di ioni Fe³⁺ dovuta all'ossidazione da parte dell'ossigeno atmosferico. La presenza di questi ioni ossidati permette di misurare sperimentalmente un potenziale che, però, è impossibile calcolare.

Prima del punto di equivalenza il potenziale si calcola utilizzando l'equazione di Nernst relativa alla coppia redox Fe³⁺/Fe²⁺ :

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.05916}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

dove $n = 1$ ed $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0.674 \text{ V}$ (in soluzione 1.00 M di H_2SO_4). $[\text{Fe}^{3+}]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$ indicano la concentrazione degli ioni dopo l'aggiunta di titolante considerando che tutto il permanganato reagisca con il Fe^{2+} . In realtà la reazione è un equilibrio, anche se completamente spostato verso destra, ed una minima parte di permanganato rimane in soluzione senza reagire. L'espressione di Nernst precedente dovrebbe essere scritta allora come:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.05916}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}] - 5[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Fe}^{2+}] + 5[\text{MnO}_4^-]}$$

$[\text{MnO}_4^-]$ è la concentrazione di permanganato non reagito moltiplicata per l'opportuno coefficiente stechiometrico. Poiché, però, $[\text{MnO}_4^-]$ è un termine molto piccolo, è possibile trascurarlo ed usare l'espressione semplificata sopra.

Il fatto che $[\text{MnO}_4^-]$ sia un termine molto piccolo è anche il motivo per cui prima del punto di equivalenza è più conveniente calcolare il potenziale dalla equazione di Nernst relativa alla coppia redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ che non da quello della coppia $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

KMnO ₄ ml	Potenziale E V
5.00	0.638
10.00	0.664
12.50	0.674
20.00	0.710
24.00	0.756
24.50	0.774
24.90	0.816
24.95	0.834
25.00	1.37
25.05	1.48
25.50	1.49
30.00	1.50
50.00	1.51

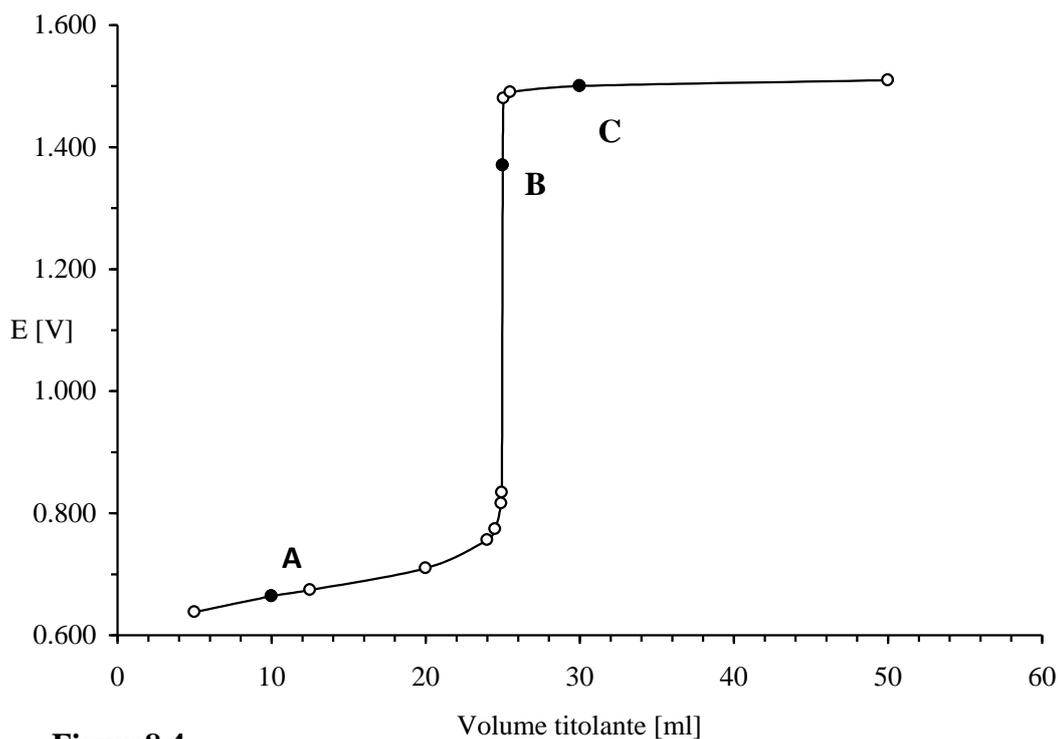


Figura 8.4

Ad esempio, dopo l'aggiunta di 10 ml di KMnO_4 , nel punto (A):

$$\begin{aligned}
 1.00 \times 10^{-1} \times 25.00 &= 2.50 \text{ mmoli} \Rightarrow \text{mmoli di Fe}^{2+} \text{ iniziali} \\
 2.00 \times 10^{-2} \times 10.00 &= 0.20 \text{ mmoli} \Rightarrow \text{mmoli di MnO}_4^- \text{ aggiunte} \\
 0.20 \times 5 &= 1.00 \text{ mmoli} \Rightarrow \text{mmoli di Fe}^{3+} \text{ formate} \\
 2.5 - 1.00 &= 1.50 \text{ mmoli} \Rightarrow \text{mmoli di Fe}^{2+} \text{ residue} \\
 10.00 + 25.00 &= 35.00 \text{ .ml} \Rightarrow \text{volume totale}
 \end{aligned}$$

ed il potenziale è dato da:

$$E = 0.674 + \frac{0.05916}{1} \log \frac{\frac{1.00}{35.00}}{\frac{1.50}{35.00}} = 0.664 \text{ V}$$

Al punto di equivalenza (B) il potenziale è dato dalla relazione

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.05916}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

oppure dalla relazione relativa alla seconda coppia redox

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.05916}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

dove $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} = 1.51 \text{ V}$.

Per calcolare il potenziale in questo caso è utile utilizzare entrambe le relazioni; moltiplicando la seconda relazione per 5 e sommando le due equazioni si ha:

$$6E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 5E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + 0.05916 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Mn}^{2+}]}$$

All'equilibrio si ha che:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 5 [\text{MnO}_4^-]$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5 [\text{Mn}^{2+}]$$

Sostituendo nell'espressione precedente e semplificando

$$E_{\text{eq}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 5E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ}}{6} + \frac{0.05916}{6} \log [\text{H}^+]^8$$

Il potenziale al punto di equivalenza dipende dai potenziali normali delle coppie redox, dal pH della soluzione ed è indipendente dalla concentrazione delle due coppie redox.

In H_2SO_4 1 M, $[\text{H}^+] \approx 1.00 \text{ M}$. Quindi:

$$E_{\text{eq}} = \frac{0.674 + 5 \times 1.51}{6} = 1.37 \text{ V}$$

Tale potenziale si raggiunge dopo l'aggiunta di 25.00 ml di soluzione standard:

2.50 mmoli \Rightarrow mmoli di Fe^{2+} iniziali
 $2.50/5 = 0.50$ mmoli \Rightarrow mmoli di MnO_4^- perchè
 Fe^{2+} reagisca completamente
 $0.50/2.00 \times 10^{-2} = 25.00$ ml \Rightarrow volume di soluzione standard
 al punto di equivalenza

Dopo il punto di equivalenza il potenziale si calcola utilizzando l'equazione di Nernst relativa alla coppia redox $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

In soluzione, infatti, è presente solo una minima quantità di Fe^{2+} non reagito per mantenere le condizioni di equilibrio; tale quantità praticamente può essere trascurata nel calcolo del potenziale analogamente a quanto già visto prima del punto di equivalenza.

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.05916}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Il fatto che $[\text{Fe}^{2+}]$ sia un termine molto piccolo è anche il motivo per cui dopo il punto di equivalenza è più conveniente calcolare il potenziale dalla equazione di Nernst relativa alla coppia redox $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ che non da quello della coppia $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Ad esempio, dopo l'aggiunta di 30 ml di KMnO_4 , nel punto (C):

$$\begin{array}{lll} 2.50 \text{ mmoli} & \Rightarrow & \text{mmoli di } \text{Fe}^{2+} \text{ iniziali} \\ 2.50/5 = 0.50 \text{ mmoli} & \Rightarrow & \text{mmoli di } \text{Mn}^{2+} \text{ formate al} \\ & & \text{punto di equivalenza} \\ 2.00 \times 10^{-2} \times 30.00 = 0.60 \text{ mmoli} & \Rightarrow & \text{mmoli di } \text{MnO}_4^- \text{ aggiunte} \\ 0.60 - 0.50 = 0.10 \text{ mmoli} & \Rightarrow & \text{mmoli di } \text{MnO}_4^- \text{ in eccesso} \\ 30.00 + 25.00 = 55.00 \text{ ml} & \Rightarrow & \text{volume totale} \end{array}$$

ed il potenziale è dato da:

$$E = 1.51 + \frac{0.05916}{5} \log \frac{\frac{0.10}{55.00} \times (1.00)^8}{\frac{0.50}{55.00}} = 1.50 \text{ V}$$

8.3 DETERMINAZIONE DEL PUNTO DI EQUIVALENZA DI UNA CURVA DI TITOLAZIONE

Una curva di titolazione è un grafico sperimentale avente in ascisse il volume di agente titolante ed in ordinata il pH o la misura del potenziale. In entrambi i casi la funzione ha un caratteristico andamento sigmoide con flesso verticale. La determinazione del punto di equivalenza nel tratto di curva in cui è più netta la variazione di potenziale o di pH, viene effettuata con metodi grafici di interpolazione o metodi numerici di calcolo della derivata prima e seconda della curva, assumendo che il punto di equivalenza coincida con il punto di flesso verticale. Questa assunzione non è sempre vera ma si ritiene accettabile; in pratica più verticale è il tratto di curva in vicinanza del flesso, minore è l'errore che si commette.

Metodo grafico delle tangenti parallele

Si tracciano due rette tangenti alla curva di titolazione parallele tra di loro ed un segmento AB perpendicolare alle due rette (Figura 8.5). Il metodo non è influenzato dalla pendenza delle due rette. Dal punto medio M del segmento AB si traccia, quindi, una terza retta parallela alle prime due che interseca la curva di titolazione nel punto di equivalenza E.

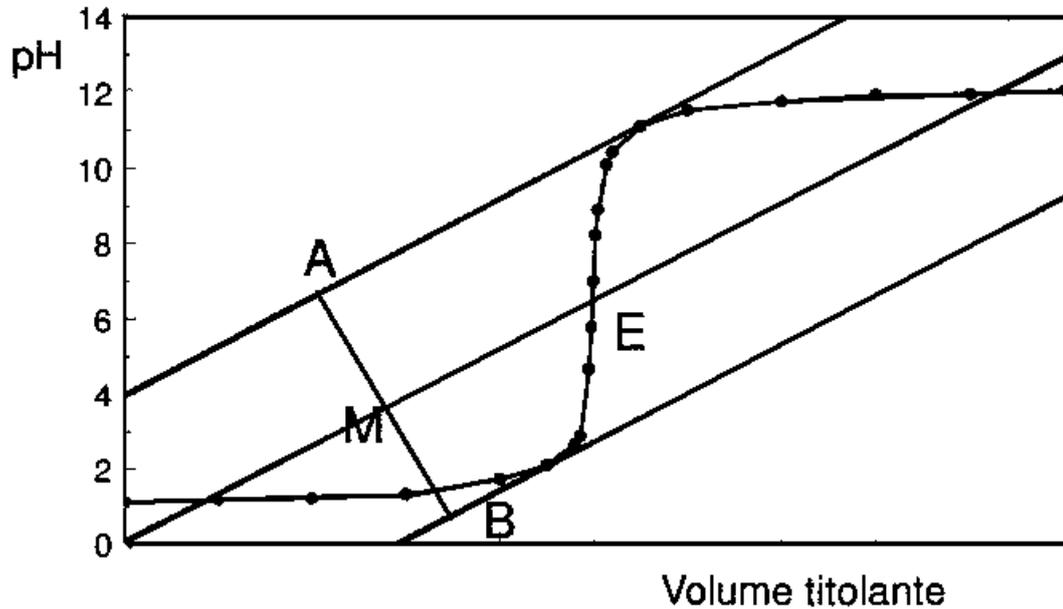


Figura 8.5

Metodo grafico dei prolungamenti

Si tracciano due rette che estrapolano i tratti quasi rettilinei della curva di titolazione (Figura 8.6). Individuati due punti B e C sui tratti quasi rettilinei e da parti opposte rispetto al flesso, si tracciano per essi due segmenti verticali perpendicolari all'asse delle ascisse, AB e CD. Si traccia, quindi, una terza retta passante per i punti medi M ed N dei due segmenti. Tale retta interseca la curva di titolazione nel punto di equivalenza E.

Questo metodo è molto utile nelle titolazioni in cui la curva segue un andamento sensibilmente asimmetrico.

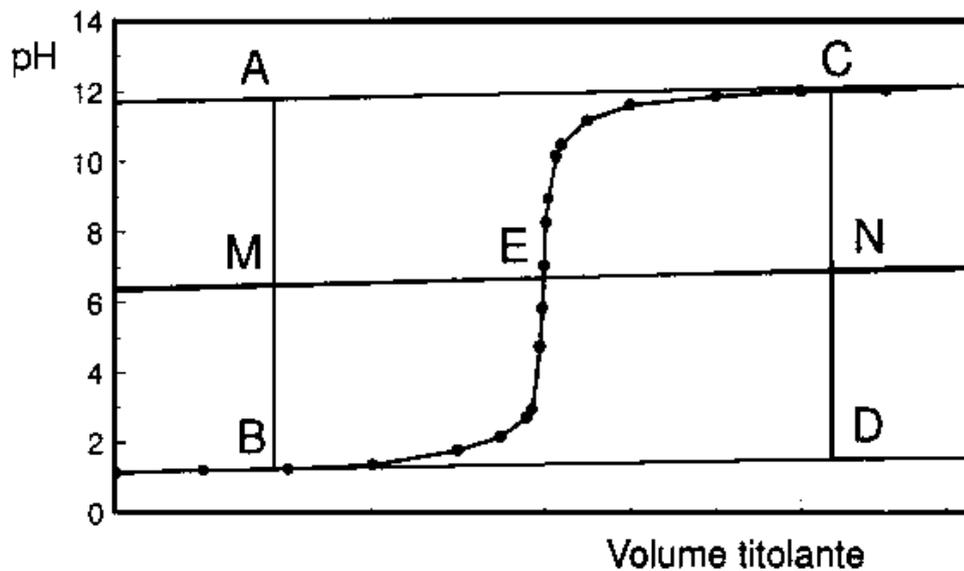


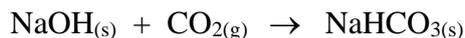
Figura 8.6

9

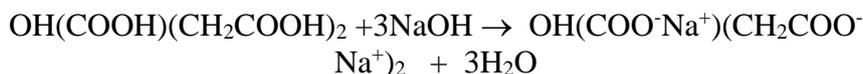
PREPARAZIONE DI SOLUZIONI STANDARD

Scopo di questa esperienza è la preparazione di soluzione standard circa 0.1 M di NaOH che verrà utilizzata nelle successive titolazioni acido-base. NaOH non è uno standard primario; perciò la standardizzazione deve essere effettuata mediante titolazione con uno standard opportuno.

Le pastiglie di NaOH sono igroscopiche ed adsorbono acqua dall'atmosfera umida. Contengono, inoltre, carbonato per reazione di carbonatazione con la CO₂ atmosferica:



Non è possibile, quindi, preparare una soluzione a titolo esatto per pesata diretta delle pastiglie di soda. Per standardizzare una soluzione di NaOH si usa **acido citrico** e **un indicatore acido-base (in questo caso fenoftaleina)**. La reazione di titolazione è la seguente:



dove $\text{OH}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ è l'acido citrico (PM= 192.13 g/mol)

In questa esperienza, come standard primario si utilizza l'acido citrico, che è un prodotto naturale e "green", presente in una grande varietà di frutta e verdura, soprattutto negli agrumi ed è spesso utilizzato come standard primario in piccole industrie che producono saponi. L'utilizzo di prodotti naturali è in relazione con il settimo principio della *green chemistry*, che sprona all'utilizzo di materie prime e fonti rinnovabili, che dovrebbero sostituire quelle destinate a scomparire.

L'acido citrico è un acido triprotrico, quindi in una reazione acido-base si dissocia donando 3 H⁺. Una soluzione acquosa di NaOH sarà la soluzione da standardizzare per determinare la sua esatta concentrazione. La soluzione di standard primario viene preparata pesando una certa quantità di acido citrico che verrà poi sciolto in un opportuno volume di acqua. Per conoscere le moli esatte di standard primario, così da preparare la soluzione con una concentrazione ben precisa, è opportuno asciugare in stufa il solido, prima ancora di scioglierlo in acqua, fino al raggiungimento di un valore di massa costante. Infatti, i reagenti sono spesso esposti all'umidità dell'aria, che li rende impuri, e l'acqua intrappolata in essi comporta una determinazione non accurata della massa. Per garantire la rimozione totale dell'acqua intrappolata nel solido, esso viene asciugato in stufa ad una temperatura al di sotto del suo punto di fusione, raffreddato in un essicatore e pesato, fino a quando la massa non raggiunge un valore costante.

Una volta raggiunto un valore di massa costante, il solido viene sciolto in un volume opportuno di acqua, e viene così calcolata la molarità della soluzione di standard primario. Per fare ciò, la massa deve essere convertita in numero di moli. Il numero di moli viene poi diviso per il volume, espresso in litri, di solvente (acqua) utilizzato.

Esempio:

Calcolare la molarità di una soluzione, ottenuta sciogliendo 1.921 g di acido citrico in 100.0 ml di acqua. La formula molecolare dell'acido citrico è: C₆H₈O₇.

La massa molare dell'acido citrico è 192.124 g/mol.

Per determinare le moli, basta dividere i grammi di acido citrico per il suo peso molecolare:

$$n \text{ moli} = \frac{\text{massa (g)}}{\text{peso molecolare } \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} = \frac{1.921 \text{ g}}{192.124 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} = 0.100 \text{ moli}_{\text{acido citrico}}$$

La molarità M della soluzione di acido citrico, viene calcolata dividendo il numero di moli per il volume della soluzione, espresso in L:

$$M = \frac{n \text{ moli (mol)}}{\text{Volume soluzione (L)}} = \frac{0.100 \text{ moli acido citrico}}{100 \text{ ml} \times \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ ml}}\right)} = 0.1000 \text{ M}$$

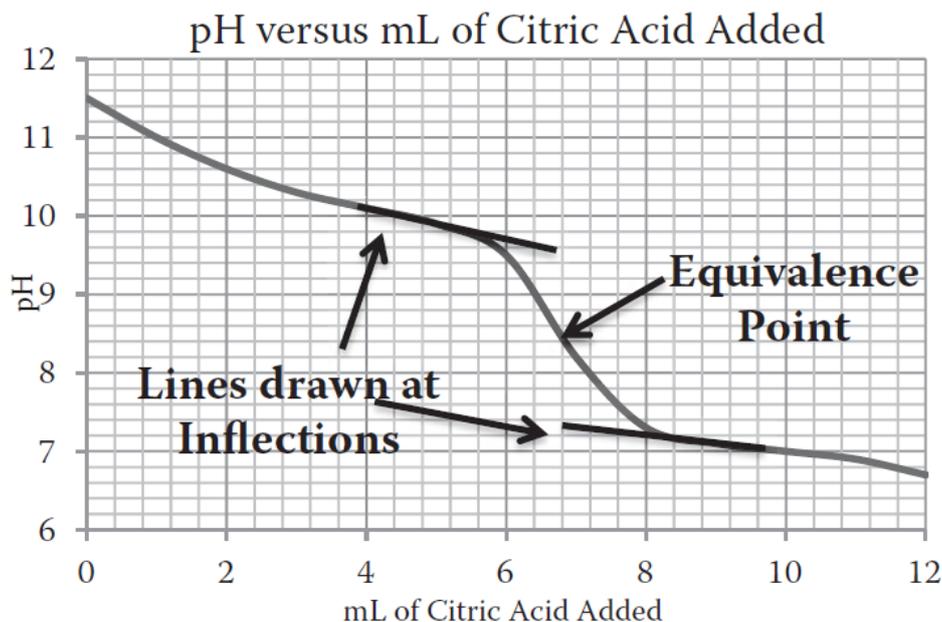
Per la standardizzazione di NaOH, un volume noto di soluzione di standard primario viene trasferito in un beaker e a questa soluzione vengono aggiunte 2-3 gocce di fenoftaleina. La soluzione da standardizzare viene invece trasferita nella buretta.

La soluzione di base viene lentamente aggiunta (goccia a goccia) alla soluzione di acido debole. Quando si raggiunge il punto di equivalenza, la soluzione cambia colore, passando da incolore a rosa tenue. Il colore rosa dovrà persistere per qualche secondo. A questo punto, bisogna conoscere esattamente il volume di titolante aggiunto, così da poter poi ricavare la concentrazione della soluzione da standardizzare.

La variazione di pH può anche essere monitorata mediante un pHmetro. In tabella 10.1 viene mostrato un esempio di titolazione in cui 20 ml di una soluzione di NaOH sono stati titolati con una soluzione di acido citrico 0.1 M. Il punto di equivalenza viene determinato riportando in grafico il volume aggiunto della soluzione di standard primario in funzione del pH della soluzione. Il punto di flesso della curva ottenuta corrisponde al punto di equivalenza (Figura 10.1), che in questo esempio viene raggiunto quando 6.80 ml di acido citrico vengono aggiunti alla soluzione di NaOH

Table 10.1 Titration Data

Milliliters of citric acid added	pH	Milliliters of citric acid added	pH	Milliliters of citric acid added	pH
0.00	11.5	6.20	9.2	7.60	7.6
1.00	11	6.40	9.0	7.80	7.4
2.00	10.6	6.60	8.8	8.00	7.3
3.00	10.3	6.80	8.4	8.20	7.2
4.00	10.1	7.00	8.2	8.40	7.15
5.00	9.9	7.20	8.0	9.00	7.1
6.00	9.5	7.40	7.8	10.00	7.0



APPARECCHIATURE E REAGENTI

2 bicchieri da 150 ml
 matraccio da 100 ml
 buretta da 50 ml
 cilindro graduato da 100 ml
 vetri d'orologio
 piastra agitante e riscaldante

NaOH circa 0.1 M (soluzione da standardizzare)
 $\text{OH}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (standard primario)
 Acqua DI
 fenoftaleina

ESECUZIONE

Esperienza individuale da ripetere DUE volte:

Standardizzazione di una soluzione di NaOH circa 0.1 M

Si ha disposizione una soluzione NaOH ~ 0.1 M in matracci da 1L (uno per ogni bancone)

Procedura sperimentale

- Si pesano 1.000 g di acido citrico su bilancia analitica e li si trasferiscono in un beaker da 150 ml. Assicurarsi che la massa sia costante, pesando il solido dopo averlo lasciato in stufa 5 minuti. La massa può essere considerata costante quando non varia per più di ± 0.005 g.

- Aggiungere circa 25 ml di acqua DI, sciogliere il solido e trasferirlo in un matraccio da 100 ml. Portare a volume la soluzione, fino al raggiungimento della tacca presente sul collo. Calcolare la molarità della soluzione di acido citrico, calcolando l'esatto numero di moli e dividendo questo valore per il volume della soluzione (100 ml). Prelevare con cilindro graduato 25 ml di soluzione di acido citrico e aggiungere a questa 2- 3 gocce di fenoftaleina. La soluzione sarà incolore.
- Mettere la soluzione di NaOH da standardizzare nella buretta da 50 ml, avendo cura di evitare la formazione di bolle d'aria. N.B. La buretta deve essere piena (compreso il beccuccio al di sotto del rubinetto) ed azzerata.
- Assemblare l'apparato di titolazione e iniziare a titolare, aggiungendo goccia a goccia la soluzione di NaOH a quella di acido citrico. Aggiungiti il titolante fino a quando non si raggiunge il punto di viraggio, cioè fino a quando la soluzione non cambia colore, passando da incolore a rosa tenue. In prossimità del punto di equivalenza, il pH inizierà ad aumentare più velocemente, quindi aggiungi piccole aliquote di base all'acido. Quando la soluzione diventa rosa ed il colore persiste per qualche secondo, è stato raggiunto il punto di equivalenza e la titolazione può essere terminata. Annotare il volume di titolante aggiunto per procedere poi con il calcolo della Molarità della soluzione di NaOH.
- Si calcola la molarità della soluzione di NaOH e la si annota.
- Si ripete la titolazione almeno un'altra volta.

SCHEDA DI LABORATORIO

I Titolazione II Titolazione

Volume di titolante aggiunto
al punto di equivalenza

Titolo della soluzione

Titolo della soluzione
(media dei 2 valori)

Utilizzare per la sezione successiva il valore di molarità (titolo) ottenuto dalla media di almeno altri 5 compagni

TITOLAZIONI POTENZIOMETRICHE (pH-METRIA)

In questa esperienza verranno eseguite due titolazioni potenziometriche: una titolazione base forte- acido forte e l'altra base forte- acido debole. In entrambi i casi lo scopo è determinare il titolo della soluzione a concentrazione incognita e costruire le curve di titolazione acido forte-base forte e acido debole-base forte. La variazione di pH viene monitorata mediante l'utilizzo di un pHmetro così da poter costruire graficamente le curve di titolazione (valori di pH in funzione del volume di titolante aggiunto) base forte-acido debole e base forte- acido forte. Dal punto di equivalenza della curva di titolazione si ricavano le moli di titolando (acido, concentrazione incognita) necessarie per reagire con il titolante (base, concentrazione nota) e quindi la concentrazione incognita. . Entrambe le esperienze dovranno essere effettuate a coppie e ciascuna titolazione deve essere ripetuta per due volte. Il titolo della soluzione a concentrazione incognita sarà la media dei due valori ottenuti.

APPARECCHIATURE E REAGENTI

buretta da 50 ml
2 bicchieri da 150 ml
pipetta tarata a doppia tacca da 10 ml
pipetta tarata a doppia tacca da 25 ml
pipetta graduata da 10 ml
cilindro graduato
agitatore magnetico
pH-metro

NaOH, soluzione circa 0.1 M (precedentemente standardizzata)
HCl, soluzione a concentrazione incognita (titolo da determinare)
Acido Citrico, soluzione a concentrazione incognita (titolo da determinare)
tamponi a pH 4 e 7

ESECUZIONE

Esperienza individuale da ripetere 1 volta:

Titolazione base forte- acido forte (NaOH-HCl)

Si hanno a disposizione una soluzione NaOH ~ 0.1 M (precedentemente standardizzata) ed una soluzione di HCl a titolo incognito.

Procedura sperimentale

- Si tara il pH-metro con le soluzioni tampone.

- In un bicchiere da 150 ml si trasferiscono 20 ml di soluzione di HCl prelevati con la pipetta a doppia tacca e 60 ml di acqua distillata misurati in un cilindro graduato.
- Si pone il bicchiere sull'agitatore magnetico e dopo qualche minuto di agitazione si misura il valore del pH iniziale (assicurarsi che gli elettrodi di misura e di riferimento siano immersi nella soluzione e non tocchino le pareti del bicchiere).
- Si riempie la buretta con la soluzione di NaOH precedentemente standardizzata.
- Si effettua la titolazione aggiungendo alla soluzione di HCl un volume di 0.5-1 ml di soluzione di NaOH per volta. Dopo ogni aggiunta si agita la soluzione per circa due minuti, si misura il pH dopo aver spento l'agitatore e si registra il valore del pH ed il volume di titolante aggiunto. Si ripetono queste operazioni fino al raggiungimento di un pH di circa 11. In prossimità del punto di equivalenza è consigliabile aggiungere volumi di titolante inferiori a 0.5-1 ml.
- Si rimuovono gli elettrodi e si lavano con acqua distillata.

Titolazione base forte- acido debole (NaOH- OH(COOH)(CH₂COOH)₂)

Si hanno a disposizione una soluzione NaOH ~ 0.1 M (precedentemente standardizzata) e della soluzione di OH(COOH)(CH₂COOH)₂.

Procedura sperimentale

- Si tara il pH-metro con le soluzioni tampone.
- In un bicchiere da 150 ml si trasferiscono 25 ml di soluzione di OH(COOH)(CH₂COOH)₂. Si pone il bicchiere sull'agitatore magnetico e dopo qualche minuto di agitazione si misura il valore del pH iniziale (assicurarsi che gli elettrodi di misura e di riferimento siano immersi nella soluzione e non tocchino le pareti del bicchiere).
- Si riempie la buretta con la soluzione di NaOH precedentemente standardizzata (circa 0,1 M) e si inizia la titolazione aggiungendo alla soluzione di OH(COOH)(CH₂COOH)₂ la soluzione di NaOH goccia a goccia. Dopo ogni aggiunta si agita la soluzione per circa due minuti, si misura il pH dopo aver spento l'agitatore e se ne registra il valore insieme al volume di titolante aggiunto. Continuare fino a quando il valore di pH non diventa basico. In prossimità del punto di equivalenza è consigliabile aggiungere volumi di titolante inferiori a 0.5 ml.
- Si rimuovono gli elettrodi e si lavano con acqua distillata.

SCHEDA DI LABORATORIO

- Riportare in tabella i punti sperimentali delle titolazioni (volume di titolante, pH misurato).
- Tracciare le curve di titolazione **con EXCEL** ed individuare il punto di equivalenza con il metodo delle tangenti parallele per entrambi gli esperimenti.

Titolazione base forte- acido forte (NaOH-HCl)

Titolo della soluzione di NaOH

Volume di titolante (NaOH)
al punto di equivalenza:

moli di NaOH

moli di HCl

Volume di soluzione di HCl

Titolo della soluzione di HCl

Titolo della soluzione

Titolazione base forte- acido debole
(NaOH-OH(COOH)(CH₂COOH)₂)

Titolo della soluzione di NaOH

Volume di titolante
(NaOH)
al punto di equivalenza:

moli di NaOH

moli di OH(COOH)(CH₂COOH)₂

Volume di soluzione di
OH(COOH)(CH₂COOH)₂

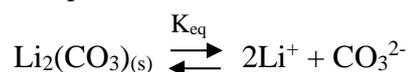
Titolo della soluzione di
OH(COOH)(CH₂COOH)₂

Titolo della soluzione

DETERMINAZIONE DEL PRODOTTO DI SOLUBILITA' DEL CARBONATO DI LITIO

Introduzione:

I sali sono elettroliti forti che in soluzione acquosa si dissociano formando ioni positivi e negativi. I sali solubili si dissociano completamente, mentre i sali poco solubili si dissociano totalmente fino ad una certa concentrazione, oltre la quale rimangono in soluzione come corpo di fondo. In questo caso, si instaura un equilibrio dinamico tra il solido indisciolto e gli ioni del sale presenti in soluzione acquosa e la soluzione viene detta "satura". La solubilità di un sale poco solubile è definita come la massima quantità del sale che si può sciogliere in una data quantità di solvente e il prodotto di solubilità non è altro che la costante di equilibrio che si instaura tra il solido indisciolto e i suoi ioni in soluzione. Lo scopo di questa esperienza è determinare il prodotto di solubilità di un sale poco solubile, il carbonato di litio $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$. Il litio trova applicazione in molti ambiti diversi: esso è il principale costituente delle batterie a ioni litio (quelle presenti negli smartphone) e viene anche utilizzato per trattare disturbi psichici come depressione e bipolarismo. Nonostante esso sia considerato non tossico, deve comunque essere maneggiato con cura. L'equilibrio di dissociazione del carbonato di Litio è il seguente:



$$K_{\text{eq}} = [\text{Li}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{Li}_2\text{CO}_3]$$

$$K_{\text{eq}}[\text{Li}_2\text{CO}_3] = [\text{Li}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]$$

La costante di equilibrio di questa reazione può essere scritta in modo semplificato in quanto la concentrazione di $\text{Li}_2(\text{CO}_3)_{(s)}$ è costante, per cui diventa:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Li}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]$$

K_{ps} è detta prodotto di solubilità ed è una costante che dipende dalla temperatura.

In questo esperimento verrà misurata la K_{ps} del carbonato di litio, effettuando una titolazione acido-base della soluzione satura del sale per determinare la concentrazione del carbonato di litio presente e quindi ricavare la costante di solubilità. Il sale e l'acido reagiscono secondo la seguente reazione:



Anche questa esperienza è in accordo con i 12 principi della *Green chemistry*, in particolare con il terzo ed il nono: il terzo principio esorta alla progettazione di sintesi meno pericolose ed il nono a migliorare l'efficienza energetica. Nel nostro caso, i prodotti finali generati non sono pericolosi e possono essere

facilmente smaltiti, migliorando contemporaneamente l'efficienza energetica in quanto si lavora a temperatura ambiente, senza bisogno di utilizzare processi che mantengano elevate o basse temperature.

Apparecchiature e reagenti: Esperienza da effettuarsi a coppie

Li_2CO_3 (PM= 73.891 g/mol)

Acqua DI

Indicatore acido-base metil arancio

HCl conc 37% (PM HCl= 36.46 g/mol; d= 1,2 g/ml)

Cartina tornasole

1 buretta da 50 ml

Beaker da 150 e 250 ml

Beute

Carta da filtro

Imbuti per filtrare

Cilindri e pipette graduate

Piastra agitante e ancoretta magnetica

Procedimento:

- Pesare 2 g di Li_2CO_3 , trasferirli in un beaker da 150 ml e aggiungere a questo 100 ml di acqua DI. Agitare la soluzione con agitatore magnetico a temperatura ambiente, per 15-20 minuti. Il solido non si scioglierà tutto e rimarrà presente sotto forma di corpo di fondo: la soluzione è satura.
- Filtrare la soluzione (a temperatura ambiente) in una beuta con filtro di carta e imbuto a gambo lungo.
- Conservare la soluzione filtrata, che sarà la soluzione da titolare con HCl. Mediante pipetta graduata prelevare esattamente 25 ml di questa soluzione satura e trasferirli in un beaker da 250ml.
- Aggiungere a questa soluzione 2-3 gocce di metil arancio.
- Preparare una soluzione di HCl 0.3 M in un matraccio da 100ml, prelevando un certo volume di una soluzione di HCl concentrato al 37% e portando a volume con acqua DI. Trasferire 50 ml di questa soluzione nella buretta cercando di evitare la formazione di bolle d'aria.
- Iniziare a titolare la soluzione satura di $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ con HCl 0.3 M fino a quando l'indicatore vira, passando da giallo a rosso-arancio.
- Annotare l'esatto volume di HCl utilizzato.
- Ripetere la titolazione un'altra volta.

Scheda di laboratorio

	Prima titolazione	Seconda titolazione
Volume di HCl impiegato (ml)		
Moli di HCl impiegate		
Moli di Li_2CO_3 in 25 ml		
$[\text{Li}_2\text{CO}_3]$		
$[\text{Li}^+]$		
Kps di Li_2CO_3		
Solubilità di Li_2CO_3		

12.

ANALISI QUALITATIVA IDENTIFICAZIONE DI CATIONI

Una miscela di cationi può essere separata ed i singoli componenti di essa possono essere identificati mediante una serie di reazioni che sfruttano il diverso comportamento chimico dei vari cationi (analogo procedimento può essere seguito per una miscela di anioni). I cationi vengono in un primo tempo separati in gruppi con proprietà chimiche simili (ad esempio cationi che formano solfuri insolubili ad un definito valore di pH); successivamente ogni gruppo viene ulteriormente separato con reazioni specifiche per il singolo catione dopo aver eliminato sistematicamente i cationi della miscela che possono interferire nella reazione.

In questa esperienza si dovrà separare una miscela costituita da un certo numero di cationi compresi tra i seguenti: NH_4^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} (e Fe^{2+}), Ni^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} .

Se si esclude lo ione NH_4^+ che viene identificato con una reazione specifica effettuata direttamente nella soluzione della miscela di sali, gli altri cationi vengono suddivisi in quattro gruppi:

- cationi che precipitano come cloruri insolubili (Ag^+);
- cationi che precipitano come solfuri insolubili a $\text{pH} \leq 0.5$ (Cu^{2+});
- cationi che precipitano come solfuri insolubili (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+}) o idrossidi insolubili (Al^{3+}) a pH più elevato;

I singoli cationi appartenenti ai diversi gruppi vengono successivamente identificati mediante reazioni selettive.

Di seguito verrà riportata la procedura sperimentale per la separazione dei cationi in gruppi e la successiva identificazione. Ogni passo di tale procedura, indicato con una numerazione progressiva, verrà accompagnato dalla spiegazione dei principi chimici che guidano l'esperimento e dalle reazioni coinvolte.

Al termine del paragrafo uno schema riassumerà le operazioni da svolgere.

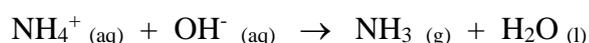
10.1 PROCEDURA SPERIMENTALE

- Prendere una provetta (annotarsi il numero) contenente una miscela di cationi compresi tra quelli elencati di seguito: NH_4^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} (e Fe^{2+}), Ni^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} .
- Effettuare le operazioni nell'ordine riportato di seguito per identificare gli ioni presenti nella miscela.
- Completare la scheda riportata alla fine del paragrafo mentre si procede nell'esperienza. Per ogni operazione indicare il reagente o i reagenti utilizzati per la reazione; l'osservazione sperimentale (colore, odore ecc.) relativa alla fase o alle fasi (gas, surnatante, precipitato, soluzione) presenti alla fine di ogni operazione; i composti responsabili delle osservazioni sperimentali; il catione identificato nel caso l'operazione indicata si riferisca ad una reazione di identificazione specifica per un catione (indicare eventualmente anche il risultato negativo).

[1] Identificazione dello ione ammonio NH₄⁺

- Versare 1 ml di soluzione contenente la miscela di cationi in una provetta.
- Aggiungere 5 gocce di NaOH conc. Si libera NH₃ dal caratteristico odore (se necessario scaldare leggermente in bagno di acqua calda).
- Verificare la produzione di NH₃ ponendo all'imboccatura della provetta un pezzo di cartina indicatrice inumidito (la presenza di ammoniaca è indicata dalla comparsa del colore corrispondente ad un pH basico).

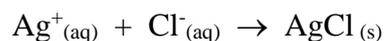
Lo ione NH₄⁺ è stabile in soluzione acida; in soluzione basica si sviluppa ammoniaca gassosa:



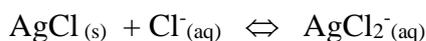
[2] Precipitazione dei cloruri insolubili

- Prelevare 4 ml di soluzione contenente la miscela di cationi e versarli in una provetta da centrifuga.
- Aggiungere circa 1 ml di HCl conc.
- Centrifugare.
- Il precipitato bianco è dovuto ad AgCl, il surnatante contiene gli altri cationi che non precipitano come cloruri.
- Separare il surnatante versandolo in una provetta.
- Aggiungere qualche goccia di HCl conc. al surnatante per verificare la completa precipitazione dello ione Ag⁺. Qualora precipitasse altro AgCl, centrifugare nuovamente per eliminare il precipitato.
- Conservare il surnatante per le analisi ulteriori (operazione [4] e seguenti).
- L'identificazione del precipitato verrà effettuata con l'operazione [3].

Lo ione Ag⁺ precipita da una soluzione contenente ioni Cl⁻ come AgCl, sale insolubile bianco il cui prodotto di solubilità è $K_s = 10^{-10}$:



Non si deve operare con un largo eccesso di ioni Cl⁻ per evitare la formazione dello ione complesso solubile AgCl₂⁻:



[3] Identificazione del catione Ag⁺

- Aggiungere 2 ml di NH₃ conc. al precipitato di AgCl ottenuto nell'operazione [2].
- Dividere la soluzione in due aliquote, (a) e (b) da 1 ml.

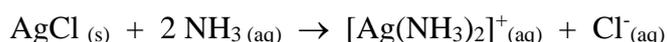
(a)

- Aggiungere HNO₃ conc. fino ad avere una soluzione acida (verificare con la cartina indicatrice).
- La formazione di un precipitato bianco di AgCl conferma la presenza di ioni Ag⁺.

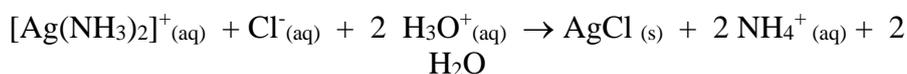
(b)

- Aggiungere qualche goccia di una soluzione di KI.
- La formazione di un precipitato giallo di AgI conferma la presenza di ioni Ag⁺.

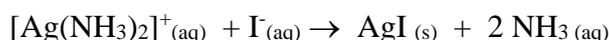
Il sale insolubile AgCl si scioglie in soluzione ammoniacale con formazione dello ione complesso solubile diamminoargento [Ag(NH₃)₂]⁺:



Lo ione [Ag(NH₃)₂]⁺ è instabile in soluzione acida; aggiungendo HNO₃ alla soluzione ammoniacale contenente lo ione complesso e gli ioni Cl⁻ si ha la reazione:



AgI è un sale insolubile giallo il cui prodotto di solubilità è K_s = 10⁻¹⁶. A differenza di AgCl, è praticamente insolubile in NH₃; per questo motivo è possibile precipitarlo direttamente dalla soluzione ammoniacale per aggiunta di ioni I⁻ senza aggiunta di acido:



Per una discussione più approfondita degli equilibri coinvolti in queste reazioni si rimanda al paragrafo 22.1.

[4] Precipitazione dei solfuri insolubili a pH ≤ 0.5

- Riprendere il surnatante ottenuto nell'operazione [2].
- Verificare con la cartina indicatrice che il pH sia ≤ 0.5, altrimenti aggiungere HCl conc. fino a tale valore.

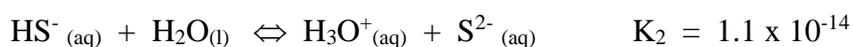
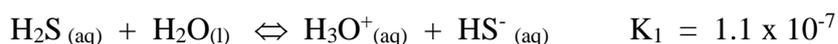
- Aggiungere 30 gocce di soluzione di tioacetammide e scaldare per qualche minuto in bagno di acqua calda ($\approx 95^\circ\text{C}$). Attenzione: operare sotto cappa ed evitare di respirare i vapori.
- Raffreddare e centrifugare.
- Dopo la centrifugazione verificare che non si formi più precipitato ripetendo l'aggiunta di tioacetammide (qualche goccia).
- Il precipitato contiene CuS nero ed eventualmente tracce di S elementare, il surnatante contiene gli altri ioni in soluzione che non precipitano come solfuri in queste condizioni.
- Separare il surnatante e conservarlo per le analisi ulteriori (operazione [6] e successive) ponendolo direttamente in una provetta da centrifuga.
- Lavare il precipitato con NH_4NO_3 ed eliminare le acque di lavaggio. L'identificazione del precipitato verrà effettuata con l'operazione [5].

I solfuri dei cationi di questo gruppo (Cu^{2+}) sono insolubili in soluzioni acide di concentrazione almeno 3 M, $\text{pH} = 0.5$. A $\text{pH} \geq 0.5$, precipitano i solfuri degli altri cationi. Il controllo del pH è estremamente importante perché determina la quantità di ione solfuro S^{2-} presente in soluzione. Per la precipitazione dei solfuri, infatti, si utilizza una soluzione acquosa di acido solfidrico H_2S , preparata per degradazione termica in H_2O di tioacetammide CH_3CSNH_2 , secondo la reazione:



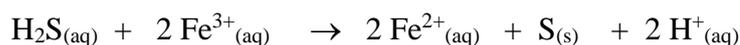
H_2S è un gas maleodorante e tossico. Per questo motivo si preferisce generarlo direttamente in situ per ridurre al minimo la quantità utilizzata.

Lo ione solfuro S^{2-} è prodotto dalla dissociazione in acqua di H_2S , acido debole diprotico, secondo gli equilibri:



Ad alte concentrazioni di H_3O^+ (basso valore di pH) gli equilibri sono spostati verso sinistra ed in soluzione vi è una concentrazione di S^{2-} molto bassa. Diminuendo la concentrazione di H_3O^+ gli equilibri si spostano verso destra e la concentrazione di S^{2-} in soluzione aumenta. Il solfuro di rame CuS precipita già in soluzioni a $\text{pH} \leq 0.5$ perché ha un prodotto di solubilità K_s molto basso (vedi Tabella 22.1) e, quindi, necessita della presenza di una quantità molto piccola di ioni S^{2-} per precipitare. L'aumento di pH con conseguente aumento di ioni S^{2-} induce la precipitazione dei solfuri degli altri cationi che sono relativamente più solubili, come risulta dai valori di K_s più elevati.

H_2S si comporta anche come agente riducente nei confronti dei cationi Fe^{3+} , ossidandosi a zolfo elementare (che rimane disperso nel precipitato di CuS) secondo la reazione:



Per questo motivo non precipita il solfuro di Fe^{3+} , tra i solfuri più insolubili, nonostante abbia un valore di K_s tale da renderlo precipitabile a queste condizioni di pH.

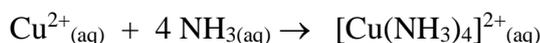
[5] Identificazione del catione Cu^{2+}

- Aggiungere 1-2 ml di HNO_3 conc al precipitato di CuS .
- Scaldare in bagno di acqua calda fino alla dissoluzione del precipitato (potrebbe essere necessario scaldare direttamente sulla fiamma). Attenzione: operare sotto cappa e non respirare i vapori che si liberano nella reazione.
- Raffreddare ed eliminare S che si produce nella reazione utilizzando una bacchetta di vetro.
- Aggiungere con cautela alcune gocce di NH_3 conc. (si ha un notevole sviluppo di calore).
- La formazione di una soluzione blu, dovuta al complesso tetrammino- $\text{Cu}(\text{II})$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, indica la presenza di ioni Cu^{2+} .

CuS viene dissolto in HNO_3 che ossida lo ione S^{2-} a zolfo elementare S riducendosi ad NO :



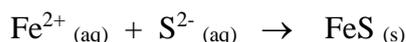
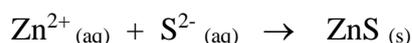
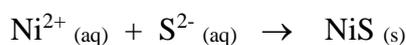
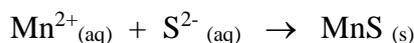
Il catione Cu^{2+} in soluzione viene complessato da NH_3 :



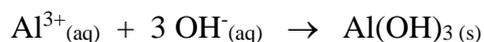
[6] Precipitazione di solfuri insolubili a $\text{pH} > 0.5$

- Riprendere il surnatante ottenuto nell'operazione [4].
- Aggiungere 2 ml di soluzione di NH_4Cl
- Aggiungere NH_3 fino ad avere una soluzione basica (verificare con la cartina indicatrice).
- Aggiungere 10-15 gocce di soluzione di tioacetammide e scaldare per qualche minuto in bagno di acqua calda ($\approx 95^\circ\text{C}$). Attenzione: operare sotto cappa e non respirare i vapori.
- Raffreddare e centrifugare.
- Il precipitato contiene i solfuri MnS , NiS , FeS , ZnS e l'idrossido $\text{Al}(\text{OH})_3$. Il surnatante contiene i cationi che non hanno reagito in queste condizioni.
- Separare il surnatante e gettarlo nei rifiuti acquosi.
- Lavare il precipitato con H_2O ed eliminare le acque di lavaggio. L'ulteriore separazione del precipitato verrà effettuata nell'operazione [7] e seguenti.

I cationi Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , in soluzione basica contenente ioni S^{2-} danno solfuri insolubili come già discusso nel punto [2].



Il valore del pH della soluzione è determinato dalla coppia $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ (tampone ammoniacale, $\text{pH} \approx 9$). A questo pH il catione Al^{3+} non forma il solfuro ma precipita come idrossido insolubile $\text{Al}(\text{OH})_3$:

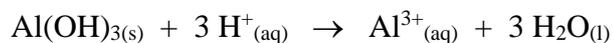
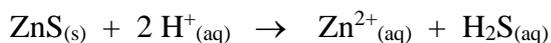
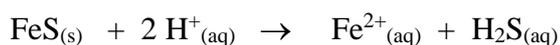
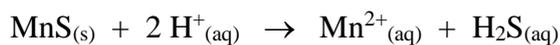


Il pH deve essere tamponato a questo valore perché a pH più basici $\text{Al}(\text{OH})_3$, composto anfotero, si ridiscioglie come $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$

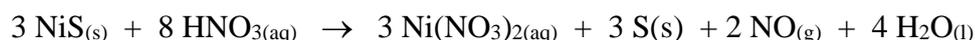
[7] Dissoluzione del precipitato di MnS, NiS, FeS, ZnS e Al(OH)₃

- Riprendere il precipitato ottenuto nell'operazione [6].
- Aggiungere 10 gocce di HCl conc. e 15 gocce di HNO₃ conc..
- Scaldare in bagno di acqua calda ($\approx 95^\circ\text{C}$) fino a dissoluzione del precipitato. Si separa zolfo elementare.
- Raffreddare ed eliminare S elementare con una bacchetta (se necessario centrifugare).
- Conservare la soluzione per l'operazione [8] e seguenti.

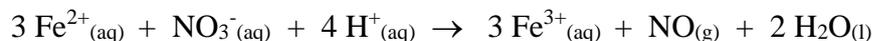
I solfuri MnS, FeS, ZnS e l'idrossido $\text{Al}(\text{OH})_3$ si sciolgono in acidi forti:



Per sciogliere NiS è necessario un acido ossidante come HNO₃:



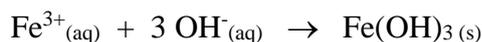
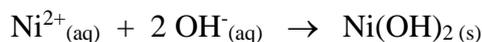
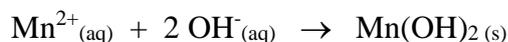
HNO₃ ossida anche Fe²⁺ a Fe³⁺:



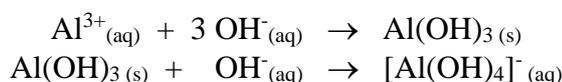
[8] Separazione dei cationi Mn²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺ dai cationi Zn²⁺ e Al³⁺

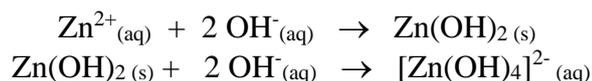
- Riprendere il surnatante ottenuto nell'operazione [7] e trasferirlo in un crogiolo.
- Scaldare con cautela sulla piastra fino ad ottenere un residuo umido. Attenzione: non portare a secco la soluzione.
- Aggiungere ancora 1-2 ml di HNO₃ conc. e ripetere l'operazione precedente fino alla formazione del residuo umido.
- Sciogliere il residuo in 3-4 ml di H₂O.
- Trasferire la soluzione in una provetta da centrifuga.
- Aggiungere 2 ml di NaOH conc.. Si forma un precipitato contenente una miscela di idrossidi insolubili: Mn(OH)₂, Ni(OH)₂, Fe(OH)₃. Il surnatante contiene alluminati [Al(OH)₄]⁻ e zincati [Zn(OH)₄]²⁻ solubili.
- Centrifugare.
- Separare il surnatante e conservarlo in una provetta da centrifuga per le analisi successive (operazione [14] e seguenti).
- Lavare il precipitato con 5 gocce di NaOH conc., centrifugare e unire le acque di lavaggio al surnatante. L'ulteriore separazione del precipitato verrà effettuata nell'operazione [9] e seguenti.

L'aggiunta della base forte NaOH alla soluzione induce la precipitazione degli idrossidi insolubili di Mn²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺ (vedi K_s in tabella 22.1):



Gli idrossidi di Zn²⁺ e Al³⁺ non precipitano ma, essendo anfoteri, in presenza di una base forte formano idrossoalluminati ed idrossozincati solubili:

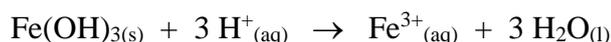
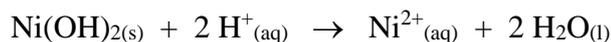
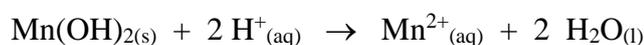




[9] Dissoluzione del precipitato di Mn(OH)₂, Ni(OH)₂, Fe(OH)₃

- Riprendere il precipitato ottenuto nell'operazione [8].
- Aggiungere 2 ml di HNO₃ conc. e sciogliere il precipitato. Potrebbe essere necessario scaldare in bagno di acqua calda per completare la dissoluzione del precipitato (≈ 95°C).
- La soluzione ottenuta verrà parzialmente utilizzata per l'identificazione dello ione Mn²⁺ (operazione [10]) e per le analisi successive (operazione [11] e seguenti).

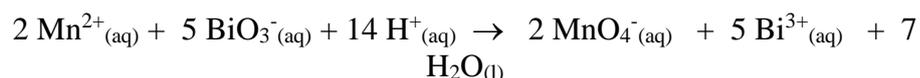
In acido nitrico gli idrossidi si sciolgono secondo le reazioni:



[10] Identificazione del catione Mn²⁺

- Prelevare 0.5 ml circa di soluzione ottenuta nell'operazione [9] e versarli in una provetta.
- Aggiungere una piccola quantità di bismutato di sodio NaBiO₃ solido. Attenzione: operare sotto cappa evitando il contatto con NaBiO₃.
- La formazione di una colorazione viola dovuta allo ione permanganato MnO₄⁻ indica la presenza di Mn²⁺.
- Qualora il colore viola scomparisse dopo la formazione aggiungere altro NaBiO₃.

Il bismutato di sodio NaBiO₃ è un forte ossidante, in grado di ossidare lo ione Mn²⁺ a MnO₄⁻ secondo la reazione:

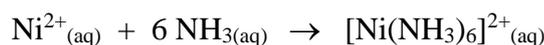


La scomparsa del colore viola dopo la formazione è dovuta alla presenza di ioni cloruro Cl⁻ che vengono ossidati dal permanganato.

[11] Separazione dei cationi Ni²⁺ e Fe³⁺

- Riprendere la quantità rimanente di soluzione ottenuta nell'operazione [9] e trasferirla in una provetta da centrifuga.
- Aggiungere 10 gocce circa di NH₄Cl.
- Aggiungere NH₃ a gocce fino ad avere una soluzione basica (verificare con la cartina indicatrice). A questo punto aggiungere ancora qualche goccia di NH₃ per operare in eccesso di reagente.
- Si forma un precipitato bruno di Fe(OH)₃. Il surnatante contiene il catione complesso blu solubile esaammino-Ni(II), [Ni(NH₃)₆]²⁺.
- Centrifugare.
- Separare il surnatante e conservarlo in una provetta per l'analisi successiva (operazione [13]).
- Il precipitato verrà analizzato nell'operazione [12].

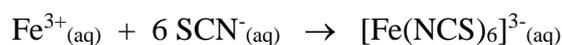
In una soluzione basica precipita Fe(OH)₃ come già descritto nell'operazione [6]. In presenza di un eccesso di NH₃ il catione Ni²⁺ forma il catione esaammino complesso solubile:



[12] Identificazione del catione Fe³⁺

- Riprendere il precipitato ottenuto nell'operazione [11].
- Sciogliere il precipitato con HCl conc.
- Aggiungere 2 gocce di tiocianato d'ammonio NH₄SCN.
- La comparsa di un colore rosso sangue dovuto alla formazione del complesso [Fe(SCN)₆]³⁻ indica la presenza di Fe³⁺.

Come già riportato nell'operazione [9], Fe(OH)₃ si scioglie in acidi. L'aggiunta di ione tiocianato SCN⁻ porta alla formazione del complesso [Fe(SCN)₆]³⁻:



[13] Identificazione del catione Ni²⁺

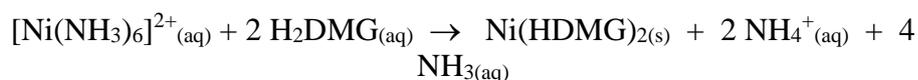
- Riprendere il surnatante ottenuto nell'operazione [11].
- Aggiungere 3 gocce di soluzione di dimetilgliosima (H₂DMG).
- La comparsa di una brillante colorazione rosso dovuta alla precipitazione di un complesso dimetilgliosimato di Ni(II), indica la presenza di Ni²⁺.

La dimetilgliossima (H₂DMG) è un reagente organico in grado di complessare lo ione Ni²⁺ come ione dimetilgliossimato (HDMG)⁻.

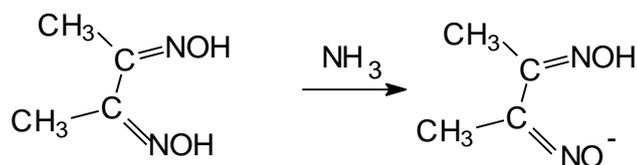
H₂DMG è un reagente che dà complessi insolubili solo con Pt²⁺, Pd²⁺, Bi³⁺, Ni²⁺. A questo punto della separazione, però, la reazione è specifica per l'identificazione del Ni²⁺ in quanto gli altri cationi, se fossero stati presenti, sarebbero stati già eliminati nei gruppi precedenti.

H₂DMG dà anche complessi solubili con Cu²⁺ e Fe²⁺ il cui colore potrebbe interferire nell'identificazione di Ni²⁺; Cu²⁺ e Fe²⁺, però, sono già stati eliminati nelle operazioni precedenti.

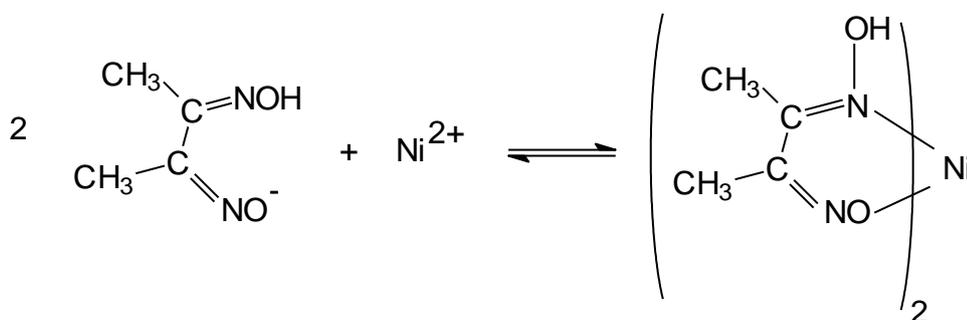
La reazione globale è la seguente:



Lo ione (HDMG)⁻ si forma per reazione acido-base con NH₃



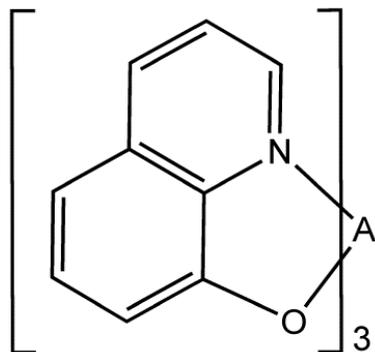
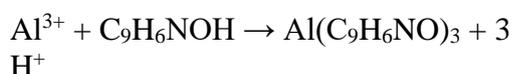
e si lega allo ione Ni²⁺ per dare il complesso dal caratteristico color rosso



PREPARAZIONE DI UN COMPLESSO LUMINESCENTE: $\text{Al}^{\text{III}}(\text{8-idrossichinolato})_3$

Gli OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) sono dispositivi che convertono energia elettrica in luce (elettroluminescenza). Due classi di materiali ampiamente utilizzati come OLEDs sono i polimeri organici e semplici composti di coordinazione (organo-metallici). I composti chimici per essere utilizzati negli OLEDs, devono essere degli efficienti emettitori fotoluminescenti, ovvero irraggiati da radiazione UV emettono luce visibile. Per alcuni composti organici e organometallici, come $\text{Al}^{\text{III}}\text{q}_3$, dove q è l'8-idrossichinolato, la luminescenza è originata dalla tipica transizione $\pi \rightarrow \pi^*$ di un sistema coniugato di leganti. La fluorescenza della maggior parte dei composti emettitori negli OLEDs diminuisce tipicamente nell'ordine di tempo di alcuni nanosecondi. Per i composti dei lantanidi, la luminescenza si origina dalle transizioni elettroniche che coinvolgono gli orbitali f ed in questo caso ha un tempo di vita dell'ordine dei micro- o millisecondi, ma anche minore intensità di emissione luminosa. Quindi per aumentare l'intensità di emissione degli ioni dei lantanidi, vengono utilizzati particolari leganti che fungono da attivatori dell'emissione dell'elemento.

$\text{Al}^{\text{III}}\text{q}_3$ è stato usato a lungo come emettitore di luce **verde** in uno dei primi OLED sin dal 1987.



APPARECCHIATURE E REAGENTI

Beuta da 150 ml
 Becker da 150 mL
 imbuto diametro 60 mm
 cilindro da 100 ml
 imbuto di Buchner
 beuta da vuoto da 500 ml
 vetro d'orologio
 cartina indicatrice pH
 piastra agitante e riscaldante

Al(NO₃)₃·9H₂O
EuCl₃·6H₂O
8-idrossichinolina,
Etanolo (C₂H₅OH)
Na₂CO₃
NaOH conc. in etanolo
acqua distillata

ESECUZIONE

Preparazione del complesso di Al^{III}(8-idrossochinolato)₃

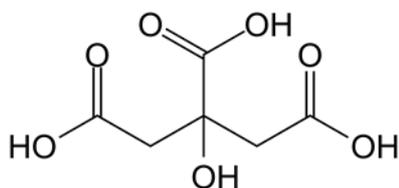
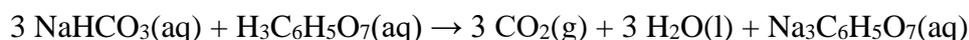
OPERARE SOTTO CAPP

In una beuta da 150 mL, sciogliere 1 g di 8-idrossichinolina (precedentemente pesato sulla bilancia tecnica) in 30 mL di Metanolo. In un beker separato, sciogliere invece sciogliere 0.5 g di Al(NO₃)₃·9H₂O in 70 mL di acqua distillata. Porre quest'ultima soluzione sulla piastra agitante ed aggiungere sotto agitazione la soluzione di 8-idrossichinolina precedentemente preparata. Agitare a temperatura ambiente per circa 5 minuti. Misurare il pH della soluzione mediante cartina indicatrice: il pH rilevato deve essere debolmente acido (≈5-6). Nel frattempo preparare una soluzione di Na₂CO₃, sciogliendo 4 g di questo sale in 60 mL di acqua distillata. Sotto vigorosa agitazione, aggiungere la soluzione di Na₂CO₃ goccia a goccia (con una pipetta) alla miscela di reazione. In pochi secondi si dovrebbe formare un precipitato giallo. Nel frattempo, misurare il pH e fermare l'aggiunta di Na₂CO₃, non appena il pH raggiunge il valore di 8 circa. A questo punto lasciare sotto agitazione la miscela per circa 30 minuti e poi filtrare sotto vuoto (mediante pompa meccanica) su un imbuto di buchner, lavando il precipitato con poco metanolo. Infine asciugare il prodotto lasciandolo in vuoto e poi mettendolo in essiccatore per 15 minuti.

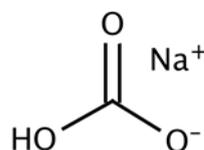
Verificare la luminescenza dei prodotti ponendone una piccola quantità (su di un vetrino d'orologio) sotto la lampada UV

CINETICA CHIMICA delle BATH BOMBS

Le Bath Bombs sono prodotti cosmetici molto conosciuti e divertenti, che consistono in sfere o tavolette effervescenti colorate e profumate da aggiungere all'acqua del bagno. L'effervescenza delle bath bombs è determinata da una semplice reazione chimica acido-base. Gli ingredienti principali di una bath bomb sono *acido citrico*, *bicarbonato di sodio* e *sale di Epsom*, o solfato di magnesio eptaidrato, un ingrediente comunemente utilizzato come rimedio casalingo per favorire il rilassamento. La reazione che produce l'effervescenza è la reazione acido-base tra l'acido citrico e il bicarbonato di sodio, che determina la produzione di CO₂:



a) Acido citrico



b) Bicarbonato di sodio

Cinetica di reazione

La velocità di una reazione chimica dipende dalle concentrazioni dei reagenti, dall'ordine di reazione e dalla costante cinetica. In particolare, la velocità di una reazione chimica:

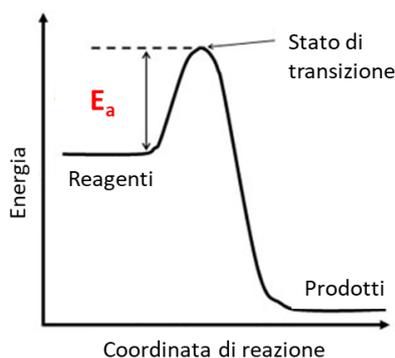


può essere descritta dall'equazione cinetica seguente:

$$v = k \cdot [A]^\alpha [B]^\beta$$

Dove v è la velocità di reazione, k è la costante cinetica e α e β dipendono dal meccanismo della reazione studiata.

Affinché una reazione sia efficace, è necessario che le molecole coinvolte si urtino tra loro con sufficiente energia e con la giusta orientazione. In una collisione efficace, l'energia cinetica dei reagenti deve essere pari o superiore all'energia di attivazione della reazione chimica. Nel caso di una reazione esotermica, come la reazione acido-base delle bath bombs, la reazione può essere rappresentata da questa curva:



Dove E_a è l'energia di attivazione della reazione. Chiaramente, tanto più elevata è la temperatura, tanto maggiore sarà l'energia cinetica dei reagenti e tanto più veloce sarà la reazione. Viceversa, tanto più elevata è l'energia di attivazione, tanto più lenta sarà la reazione. La relazione tra energia di attivazione, costante cinetica e temperatura è espressa dall'equazione di Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

Dove k è la costante cinetica, E_a è l'energia di attivazione della reazione, T è la temperatura della reazione, R è la costante dei gas e A è un fattore pre-esponenziale costante.

Osservando la dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura, mantenendo costanti le concentrazioni dei reagenti, si può osservare che la velocità della reazione chimica cresce esponenzialmente con la temperatura, verificando la validità della legge di Arrhenius.

Procedura sperimentale

Apparecchiature e reagenti

- Becher da 150 mL
- Cilindro graduato da 10 mL
- Pipetta pasteur
- Stampo di plastica (es. ovetto kinder)
- Vetrino da orologio
- Becher da 1 L
- Termometro
- Ghiaccio
- Piastra riscaldante
- Cronometro

- Acido citrico
- Bicarbonato di sodio
- Solfato di magnesio eptaidrato
- Colorante alimentare
- Acqua DI

Parte 1: Creare una Bath Bomb.

1. Su una bilancia tecnica, pesare 15 g di acido citrico, 15 g di sale di Epsom (solfato di magnesio eptaidrato, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e 30 g di bicarbonato di sodio. Mescolare questi ingredienti in un becher da 150 mL pulito e asciutto.
2. Aggiungere 2-3 gocce di colorante alimentare a scelta e mescolare.
3. Aggiungere circa 5 mL d'acqua in un cilindro graduato e, usando una pipetta pasteur, aggiungere lentamente 10 gocce d'acqua al becher con la miscela, una goccia alla volta e sempre mescolando.
4. La miscela dovrebbe iniziare a diventare compatta, formando grumi. Se la miscela è troppo secca, aggiungere altra acqua. È importante non aggiungere troppa acqua per permettere alla bath bomb di reagire correttamente.
5. Trasferire la miscela nello stampo di plastica, premendo bene in modo che risulti compatta.
6. Lasciare a seccare per 10 minuti.
7. Capovolgere delicatamente la bath bomb su un vetrino da orologio, in modo da farla uscire dallo stampo; dovrebbe fuoriuscire facilmente e in un unico pezzo. Se la bath bomb è fragile e tende a sbriciolarsi, trasferire nuovamente la miscela nel becher e aggiungere un'altra goccia d'acqua, poi ritrasferirla nello stampo.
8. Una volta che la bath bomb è formata, lasciarla seccare all'aria per almeno altri 5 minuti. Pesarla e prendere nota della massa della bath bomb sul quaderno di laboratorio.

Parte 2: Reazione delle Bath Bombs in acqua.

Verranno fatte reagire 4 bath bombs a diverse temperature.

1. Aggiungere circa 300 mL di acqua a temperatura ambiente a un becher da 1 L. Immergere la bath bomb nell'acqua e cronometrare il tempo impiegato dalla reazione. Avviare il timer appena la bath bomb è collocata in acqua e interromperlo appena non vengono più prodotte bolle.
2. Ripetere la misurazione del punto 1. in acqua fredda. Aggiungere ghiaccio al becher fino al raggiungimento di una temperatura di circa 5 °C, dopodiché immergere la bath bomb e misurare il tempo di reazione.
3. Ripetere la misurazione con 300 mL d'acqua calda. Scaldare su una piastra riscaldante fino a circa 45 °C, dopodiché immergere la bath bomb e misurare il tempo di reazione.
4. Ripetere la misurazione con 300 mL d'acqua quasi a ebollizione. Scaldare su una piastra riscaldante fino a circa 95 °C, dopodiché immergere la bath bomb e misurare il tempo di reazione.

Parte 3: Raccolta dei dati sulla cinetica di reazione.

Ripetere la misurazione alle temperature di 15, 35, 55, 65, 75, e 85 °C.

Raccogliere tutti i dati nella tabella seguente.

Temperatura target (°C)	Temperatura misurata (°C)	Massa della bath bomb (g)	Tempo di reazione (s)	Tempo di reazione per unità di massa (s/g)
5				
15				
25				
35				
45				
55				
65				
75				
85				

Costruire un grafico che riporti sulle ascisse la temperatura misurata di reazione e sulle ordinate il tempo di reazione per unità di massa.