

Determinazione del K_{ps} di Li_2CO_3

Analisi volumetrica e titolazioni

Alcune nozioni di base

Nell'**analisi volumetrica** la concentrazione incognita di un composto (analita) viene determinata mediante **titolazione**, cioè mediante aggiunta di un volume noto di una soluzione di reattivo a concentrazione nota, il titolante, che reagisce quantitativamente con l'analita in esame.

Il punto FINALE della titolazione al quale vengono interrotte le aggiunte di titolante, è caratterizzato da un cambiamento improvviso di una proprietà fisica o chimica della soluzione e **deve essere il più possibile vicino al punto di EQUIVALENZA**, cioè al punto al quale si sarebbe pervenuti dopo aver aggiunto la quantità *esattamente stechiometrica* di titolante (il titolante ha reagito **COMPLETAMENTE** con l'analita).

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.

Titolazioni

Titolazione diretta: si aggiunge direttamente il titolante all'analita fino al punto finale

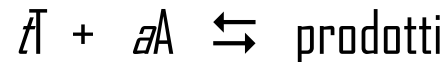
Retrotitolazione: si aggiunge un eccesso noto di reattivo alla soluzione da titolare e si titola quello che non ha reagito tramite un opportuno titolante

Titolazione indiretta: l'analita viene fatto reagire quantitativamente in modo da formare una specie che poi viene titolata

Titolazioni

I CALCOLI NELLE TITOLAZIONI

Supponiamo di avere la generica reazione:



Allora sono necessarie t moli di titolante (T) per reagire con a moli di analita (A). Le moli di titolante impiegate sono:

$$\text{Moli di T} = V_T M_T$$

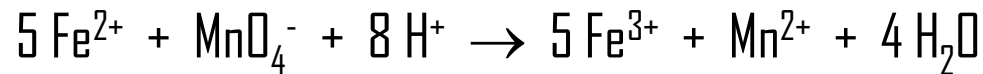
Dove V_T è il volume di titolante e M_T la molarità di T. Le moli di A che devono essere state presenti per reagire completamente con le moli di T sono, secondo la stechiometria della reazione:

$$\text{Moli di A} = a/t \text{ moli di T}$$

Poiché a moli di A reagiscono con t moli di T

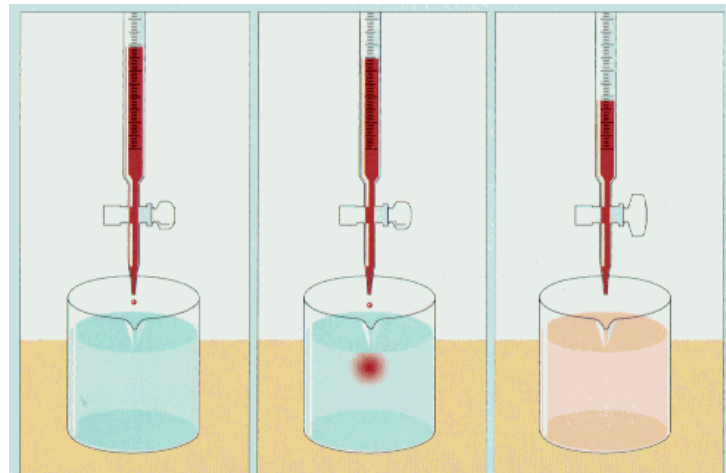
Titolazioni redox

La **determinazione della percentuale di ferro bivalente** presente nel **sale di Mohr**, $(\text{NH}_4)_2\text{FeSO}_4$ viene solitamente effettuata mediante titolazione con una soluzione a titolo noto di permanganato di potassio KMnO_4 . La reazione coinvolta nella titolazione è condotta **in ambiente acido** dopo aver portato in soluzione acquosa il sale ferroso:



Si esegue la titolazione **utilizzando il permanganato stesso come indicatore del punto di EQUIVALENZA**.

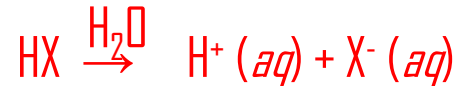
La soluzione di KMnO_4 , di colore violetto intenso, decolora rapidamente quando viene aggiunta alla soluzione da titolare perchè reagisce con il ferro bivalente, trasformandosi in Mn^{2+} , incolore.



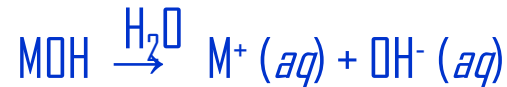
Si ritiene raggiunto il **punto di equivalenza** quando la soluzione **diviene rosa persistente**.

Intro ai concetti di acidi/basi e pH

Un **acido** è una sostanza che produce ioni H^+ quando viene disciolta in H_2O



Una **base** è una sostanza che produce ioni OH^- quando viene disciolta in H_2O



INTRODUZIONE AL CONCETTO DI pH DI UNA SOLUZIONE ACQUOSA

La concentrazione degli ioni H^+ in soluzione viene spesso espressa come **pH**, dove:

$$pH = -\log [H^+] \quad \text{dove } [H^+] = \text{concentrazione (mol/L) di ioni } H^+ \text{ in soluzione}$$

In acqua pura \rightarrow **pH = 7**

soluzioni **acide** $\rightarrow [H^+] > 10^{-7} \Rightarrow pH < 7$

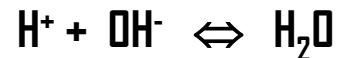
soluzioni **neutre** $\rightarrow [H^+] = 10^{-7} \Rightarrow pH = 7$

soluzioni **basiche** $\rightarrow [H^+] < 10^{-7} \Rightarrow pH > 7$

La scala di pH va da 0 a 14

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:



Determinazione del punto di EQUIVALENZA in 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.

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.

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

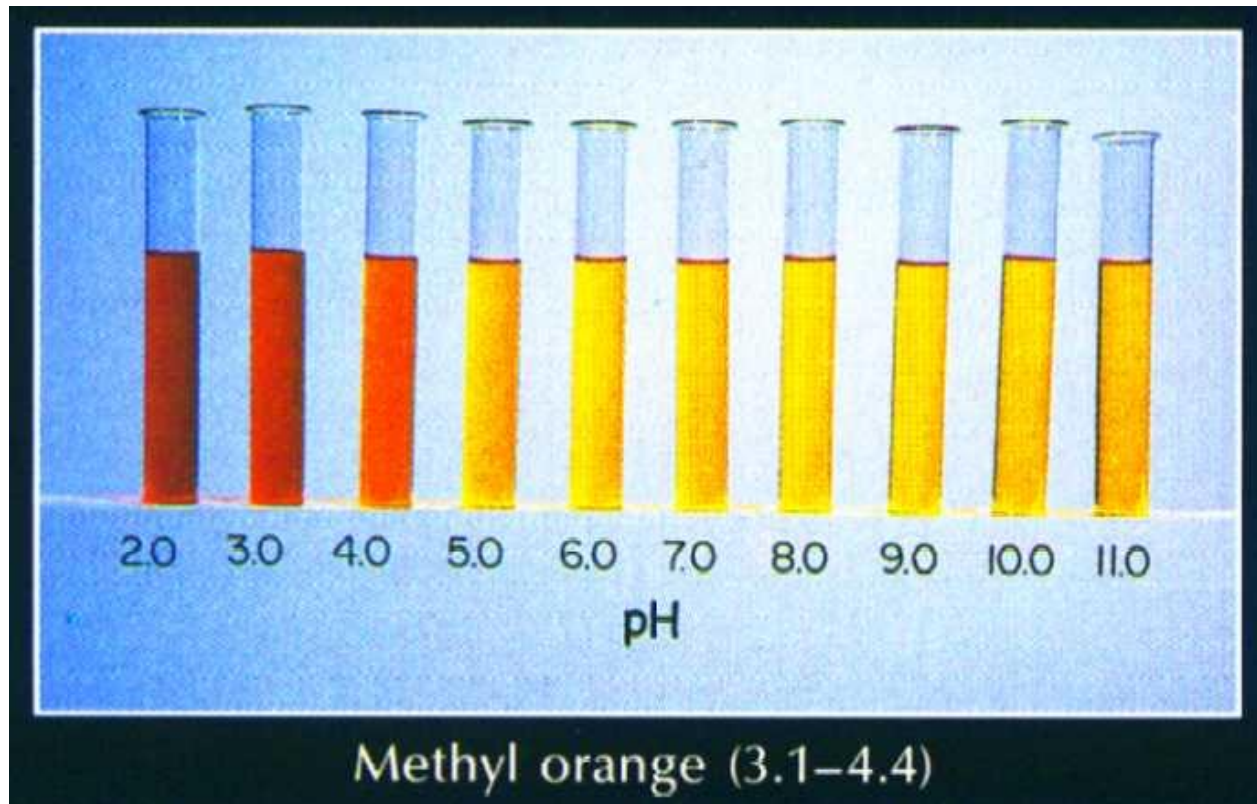
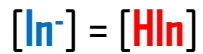


caratterizzato da una costante:

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

Il rapporto $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ dipende dal valore del pH della soluzione. Un aumento di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (diminuzione del pH) riduce il rapporto e, viceversa, una riduzione lo aumenta. A pH acido prevale **HIn**, a pH basico **In⁻**

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:



L'indicatore deve essere aggiunto nella quantità *minima necessaria* per poter osservare il viraggio.

In caso contrario potrebbe consumare una frazione non indifferente di titolante.

EQUILIBRI DI SOLUBILITA' (K_{ps})

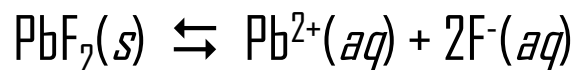
Alcune nozioni di base

SOLUZIONE SATURA: *soluzione contenente la massima quantità di soluto che il solvente è in grado di sciogliere a quella data temperatura*

Tutti i composti cosiddetti “insolubili” sono in realtà **leggermente** solubili in soluzione acquosa.

Assumiamo che la piccola quantità di composto disciolta sia completamente dissociata.

Per un composto poco solubile esiste un **equilibrio** tra il **soluto solido** e gli **ioni acquosi**.



$$Q_c = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{F}^{-}]^2}{[\text{PbF}_2]}$$

$$Q_{ps} = Q_c[\text{PbF}_2] = [\text{Pb}^{2+}][\text{F}^{-}]^2$$

Solido, la cui **concentrazione** nella fase solida è **costante**

dove Q_{ps} è il **prodotto ionico** per un composto ionico poco solubile.

EQUILIBRI DI SOLUBILITA' (K_{ps})

Alcune nozioni di base

PRODOTTO DI SOLUBILITA' K_{ps}

Per ogni composto ionico poco solubile M_pX_q costituito dagli ioni M^{n+} e X^z- ,

$$Q_{ps} = [M^{n+}]^p[X^z-]^q$$

Quando la soluzione è satura,

il sistema è in equilibrio e $Q_{ps} = K_{ps}$, la ***costante prodotto di solubilità***.

Il prodotto di solubilità di un generico sale è dato quindi dal prodotto delle concentrazioni molari (mol L^{-1}) delle specie ioniche in cui si dissocia, ciascuna elevata al coefficiente stechiometrico con cui compare nell'equazione di dissociazione

Il valore di K_{ps} di un sale indica quanto la dissoluzione procede verso l'equilibrio (saturazione della soluzione).

EQUILIBRI DI SOLUBILITA' (K_{ps})

Alcune nozioni di base

K_{ps} per alcuni composti ionici a 25 ° C

Nome, Formula

Nome, Formula	K_{ps}
Idrossido di alluminio, $Al(OH)_3$	3×10^{-34}
Carbonato di cobalto(II), $CoCO_3$	$1,0 \times 10^{-10}$
Idrossido di ferro(II), $Fe(OH)_2$	$4,1 \times 10^{-15}$
Fluoruro di piombo(II), PbF_2	$3,6 \times 10^{-8}$
Solfato di piombo(II), $PbSO_4$	$1,6 \times 10^{-8}$
Ioduro di mercurio(I), Hg_2I_2	$4,7 \times 10^{-29}$
Solfuro d'argento, Ag_2S	8×10^{-48}
Iodato di zinco, $Zn(IO_3)_2$	$3,9 \times 10^{-6}$

Più basso è K_{ps} più il composto è poco solubile

K_{ps} DIPENDE DALLA TEMPERATURA

EQUILIBRI DI SOLUBILITA' (K_{ps})

Alcune nozioni di base

In altre parole, il K_{ps} esprime i limiti delle concentrazioni ioniche oltre le quali esso precipita e al di sotto delle quali esso resta in soluzione

Per una *soluzione satura* di un composto ionico poco solubile, $Q_{ps} = K_{ps}$.

$Q_{ps} = K_{ps} \rightarrow$ la **soluzione è satura e non avvengono variazioni.**

$Q_{ps} > K_{ps} \rightarrow$ **si forma un precipitato** fino a quando la soluzione è satura.

$Q_{ps} < K_{ps} \rightarrow$ la soluzione è **insatura e non si forma precipitato.**

EQUILIBRI DI SOLUBILITA' (K_{ps}): calcolo della solubilità

- Calcolare la solubilità in acqua di AgCl

AgCl	\rightleftharpoons	Ag ⁺	+	Cl ⁻
Initial		0		0
Change		+s		+s
Equilb		s		s

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = s^2 = 1.6 \times 10^{-10}$$

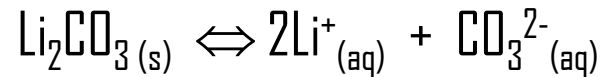
$$s = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol AgCl /L (solubilità)}$$

ESPERIENZA di LABORATORIO

DETERMINAZIONE della K_{ps} di Li_2CO_3

In questa esperienza **l'obiettivo è determinare il prodotto di solubilità di un sale poco solubile, il carbonato di Litio.**

In una soluzione satura di Li_2CO_3 si ha l'equilibrio:



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:

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

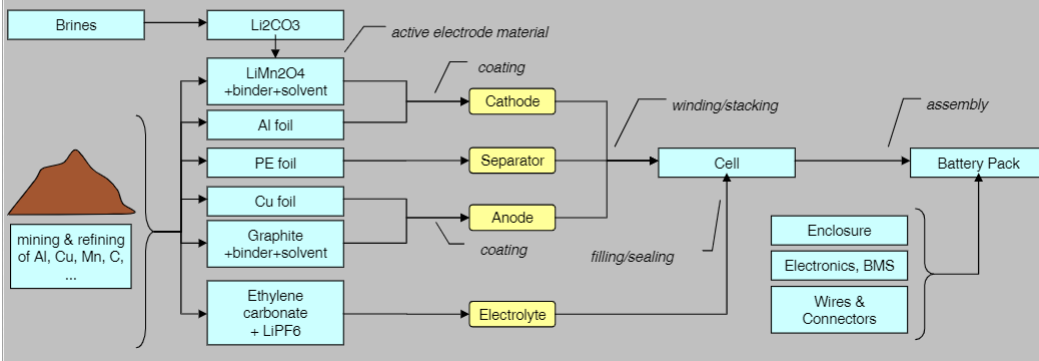
PRODOTTO DI SOLUBILITA'

Life cycle of a battery



- Most of the lithium for batteries comes from salt lakes in the Andes (Chile, Bolivia) or in China (Tibet)
- It's extracted from salines and sold as lithium carbonate Li_2CO_3

A Li-Ion Battery is built (Manganese oxide type)



in your element

Is lithium the new gold?

Jean-Marie Tarascon ponders on the value of lithium, an element known for about 200 years, whose importance is now fast increasing in view of the promises it holds for energy storage and electric cars.

Although it has been known for almost two centuries, lithium is suddenly making the news: it is the primary ingredient of the lithium-ion batteries set to power the next generation of electric vehicles and, as such, could become as precious as gold in this century¹. It is also non-uniformly spread within the Earth's crust, sparking rumours that Andean South American countries could soon be the 'new Middle-East'. Together, these factors set the scene for controversial debates about the available reserves^{2,4} and the anticipated demands³: if all cars are to become electric within 50 years, fears of a crunch in lithium resources — and thus a staggering price increase such as that faced today with fossil fuels — are permeating.

With its atomic number of 3, lithium is located in the top left corner of the periodic table. It was Johann August Arfvedson, one of Jöns Jakob Berzelius's students, who first detected its presence in 1817 while analysing the mineral petalite ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), itself discovered in 1800. Berzelius called this new element *litras* (Greek word for stone). Lithium, whose silvery-white colour tarnishes on oxidation when exposed to air, is the most electropositive metal (-3.04 V versus a standard hydrogen electrode), the lightest ($M = 6.94\text{ g mol}^{-1}$) and the least dense ($\rho = 0.53\text{ g cm}^{-3}$) solid element at room temperature, and is also highly flammable. Owing to this high reactivity, lithium is present only in compounds in nature — either in brines or hard rock minerals — and must be stored under anhydrous atmospheres, in mineral oil or sealed evacuated ampoules.

Their particular physical, chemical and electrochemical properties make lithium and its compounds attractive to many fields. Apart from the recent advent of lithium-based batteries, lithium niobate (LiNbO_3) is an important material in nonlinear optics. Engineers use lithium in high-temperature lubricants, to strengthen alloys, and for heat-transfer applications. It is also

widespread in the fine chemical industry, as organo-lithium reagents are extremely powerful bases and nucleophiles used to synthesize many chemicals. Its effect on the nervous system has also made lithium attractive as a mood-stabilizing drug, and in nuclear research tritium (^3H) is obtained by irradiating ^6Li . Annual demand has therefore grown by 7–10%, currently reaching about 160,000 tons of lithium carbonate (Li_2CO_3) per year — about 20–25% of which is for the battery sector.



Energy storage, which should help mitigate the issues of pollution, global warming and fossil-fuel shortage, is becoming more important than ever, and Li-ion batteries are now the technology of choice to develop renewable energy technology and electric vehicles. They typically consist of a Li-containing positive electrode and a Li-free negative electrode, separated by a Li-based electrolyte. From simple calculations, assuming a one-molar Li-based electrolyte and a 3.6 V LiMPO_4 electrode (where M is Fe or Mn), the demand is estimated to be about 0.8 kg Li_2CO_3 per kWh — and this number is not expected to decrease with recently developed batteries such as lithium–air or lithium–sulfur, which need an excess of lithium at the negative electrode to function properly. The fact that tritium might also be used with deuterium for nuclear fusion could increase demands.

Extracting lithium from hard rocks is laborious and expensive, however, and most of that produced (roughly 83% at present comes

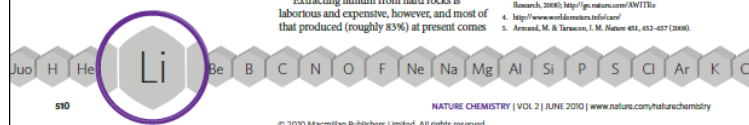
from brine lakes and salt pans: salty water is first pumped out of the lake into a series of shallow ponds, then concentrated using solar energy into a lithium chloride brine, which is subsequently treated with soda to precipitate Li_2CO_3 . Considerable amounts of lithium are present in sea water, but its recovery is trickier, and highly expensive.

It is extremely difficult to estimate the world's lithium reserves^{3,4} — a debate typically fed by investors and venture capitalists. The present production of Li_2CO_3 is about half what would be needed to convert the 50 million cars³ produced every year into 'plug-in' hybrid electric vehicles (with an electric motor powered by a 7 kWh Li-ion battery and a combustion engine). The demand becomes astronomical if we consider full electric vehicles — which require an on-board battery of 40 kWh. These numbers bring fears of a potential Li shortage in a few decades, painting a dim picture.

This alarming global situation will help drive researchers to investigate new battery technologies⁵ and loosen our dependence on lithium. Fortunately the situation improves if one also considers recycling — the low melting point (180°C) of lithium metal and the very low water solubility of its fluoride, carbonate and phosphate salts make its recovery quite easy. Combining further brine exploitation with an efficient recycling process should be enough to match the demands of a 'propulsion revolution' that would solely rely on Li-ion cells, lessening geopolitical risks.

JEAN-MARIE TARASCON is at the Laboratory of Reactivity and Solid-State Chemistry, University of Picardie Jules Verne, F-80039 Amiens, France. e-mail: jean-marie.tarascon@sc.u-picardie.fr

References
 1. Casassa, I. *Estimates of Energy Storage Technology 2011* (Springer, 2009).
 2. Takeda, M. *The Trouble With Lithium* (Marathon International Research, 2006). <http://go.nature.com/9WU4JH>
 3. Takeda, M. *The Trouble With Lithium2* (Marathon International Research, 2006). <http://go.nature.com/9WU7T5>
 4. <http://www.usmint.gov/lithium/>
 5. Armand, M. & Tarascon, J. M. *Nature* **451**, 652–657 (2006).



<https://www.bbc.com/future/article/2021124-how-geothermal-lithium-could-revolutionise-green-energy>

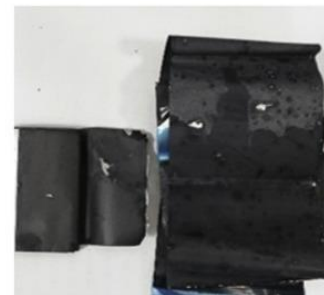


Spent batteries

Discharge



Dismantle



Leaching



Calcination

Electrolysis

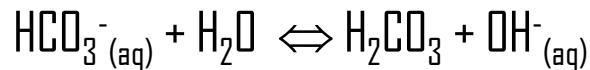
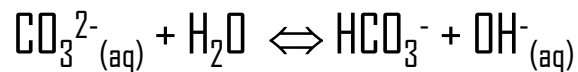


DETERMINAZIONE della K_{ps} di Li_2CO_3

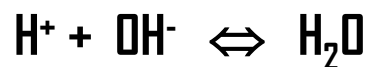
Le soluzioni di Li_2CO_3 da titolare non devono contenere solido in sospensione, che reagirebbe con l'acido. È quindi necessario filtrare le soluzioni prima di titolare con una soluzione nota di **HCl**, determinando la molarità di OH^- :



La reazione comporta una variazione quindi del pH della soluzione



Determineremo **la concentrazione di OH^- rimasto in soluzione** per via volumetrica attraverso una **reazione di neutralizzazione** con, un acido a titolo noto (*titolante*). La reazione in pratica è:



Il punto di equivalenza sarà determinato mediante METILARANCIO

PROCEDURA SPERIMENTALE

Principali equipments e vetreria necessari



Cilindro graduato



Beaker



Vetrini d'orologio



Beuta



Spatola



ancoretta magnetica



Piastra riscaldante e agitante



Pipetta Pasteur



Imbuto a gambo lungo

sostegno



Principali equipments e vetreria necessari: 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.



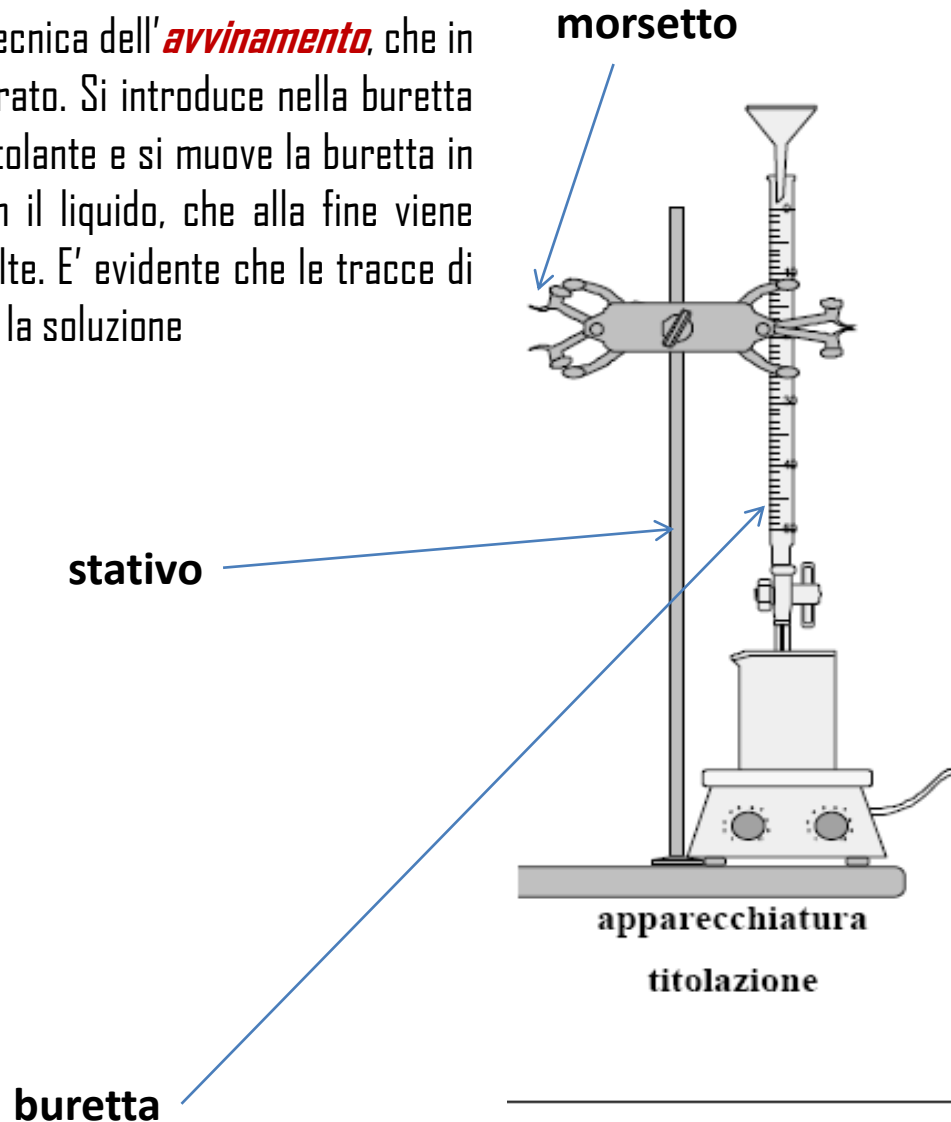
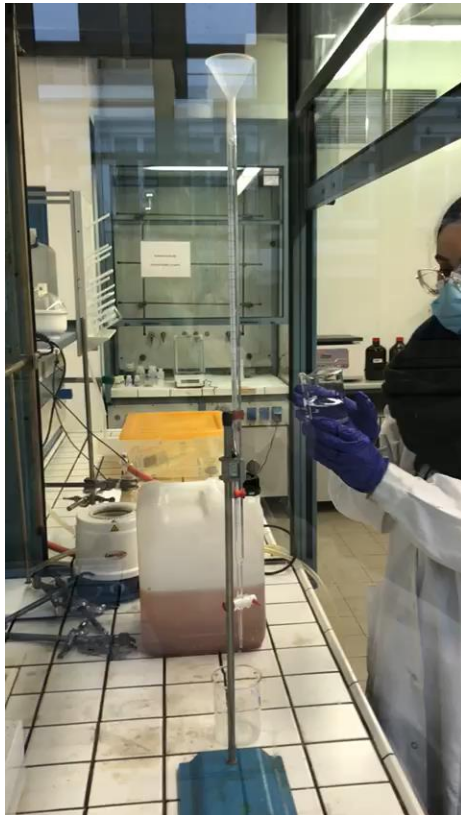
Buretta da 50mL

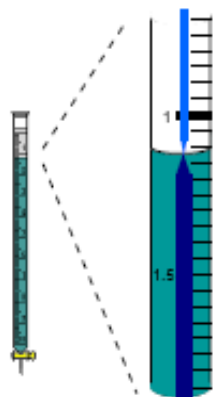


Pinza «a ragno»

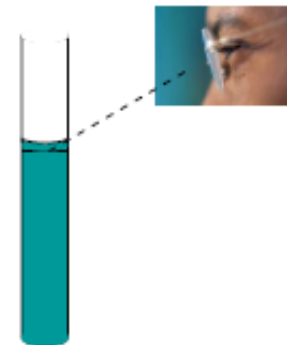
Principali equipments e vetreria necessari per la titolazione

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





lettura corretta del volume delle burette (se la tacca grossa fosse 1 mL, e ogni tacca piccola 0.05 mL, il volume letto in tal caso sarebbe 1.12 mL)



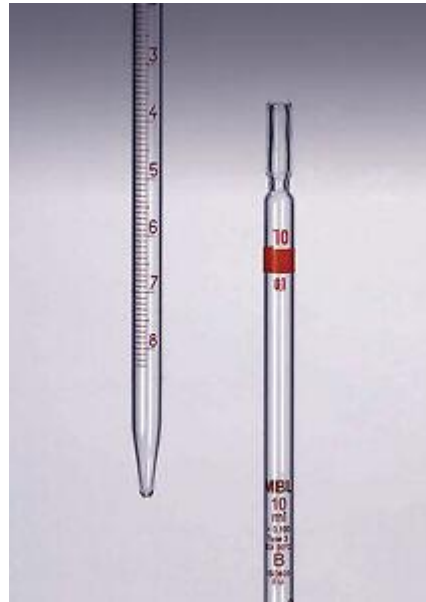
lettura errata

Bisogna considerare 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 rende più difficile la lettura del livello del liquido rispetto alla tacca.

Nella pratica si considera di aver riempito con il volume di liquido indicato quando **il fondo del menisco è tangente alla tacca di calibrazione.**

Principali equipments e vetreria necessari: pipette

pipetta graduata



pipette con una scala di graduazione riportata sulla superficie.

Si riempie la pipetta sino al V desiderato

pipetta tarata a 1 o 2 tacche

Pipette Tarate



Iscrizione su una pipetta tarata BLAUBRAND®

Produttore

Simbolo BRAND per strumenti volumetrici di elevata qualità

Volume nominale

Limite di errore



BRAND

ISO 648

BLAU BRAND

25

±0,03

ml

Simbolo della certificazione di conformità della BRAND, in accordo con "Eichordnung", l'Ufficio Federale Tedesco per la calibrazione di Pesi e Misure e la normativa DIN 12600

Indicazione della norma

Paese di origine

Temp. di riferimento (20 °C), tempo di attesa (5 sec.), calibrazione (Ex = scolamento)

Classe "A" strumenti di alta qualità, "S" dosaggio veloce

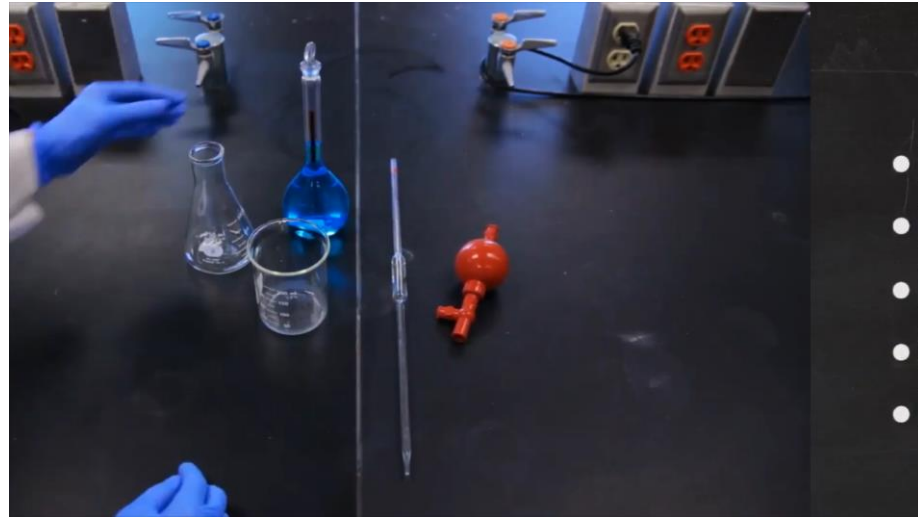
DIN EN ISO 648

Nella norma DIN EN ISO 648 il tempo di attesa per le pipette tarate di classe AS è stato ridotto da 15 agli attuali 5 secondi.

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

Principali equipments e vetreria necessari: pipette

Propipetta



Uso

- 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 verificano tagli.

Principali equipments e vetreria necessari: matraccio

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. 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.

Reattivi necessari



Procedura sperimentale

Operazioni di pesata

1. 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.



Procedura sperimentale

Filtrazione della soluzione satura

2. Filtrare la soluzione (a temperatura ambiente) in una beuta con filtro a pieghe e imbuto a gambo lungo.
3. Conservare la soluzione filtrata, che sarà la soluzione da titolare con HCl.



Procedura sperimentale

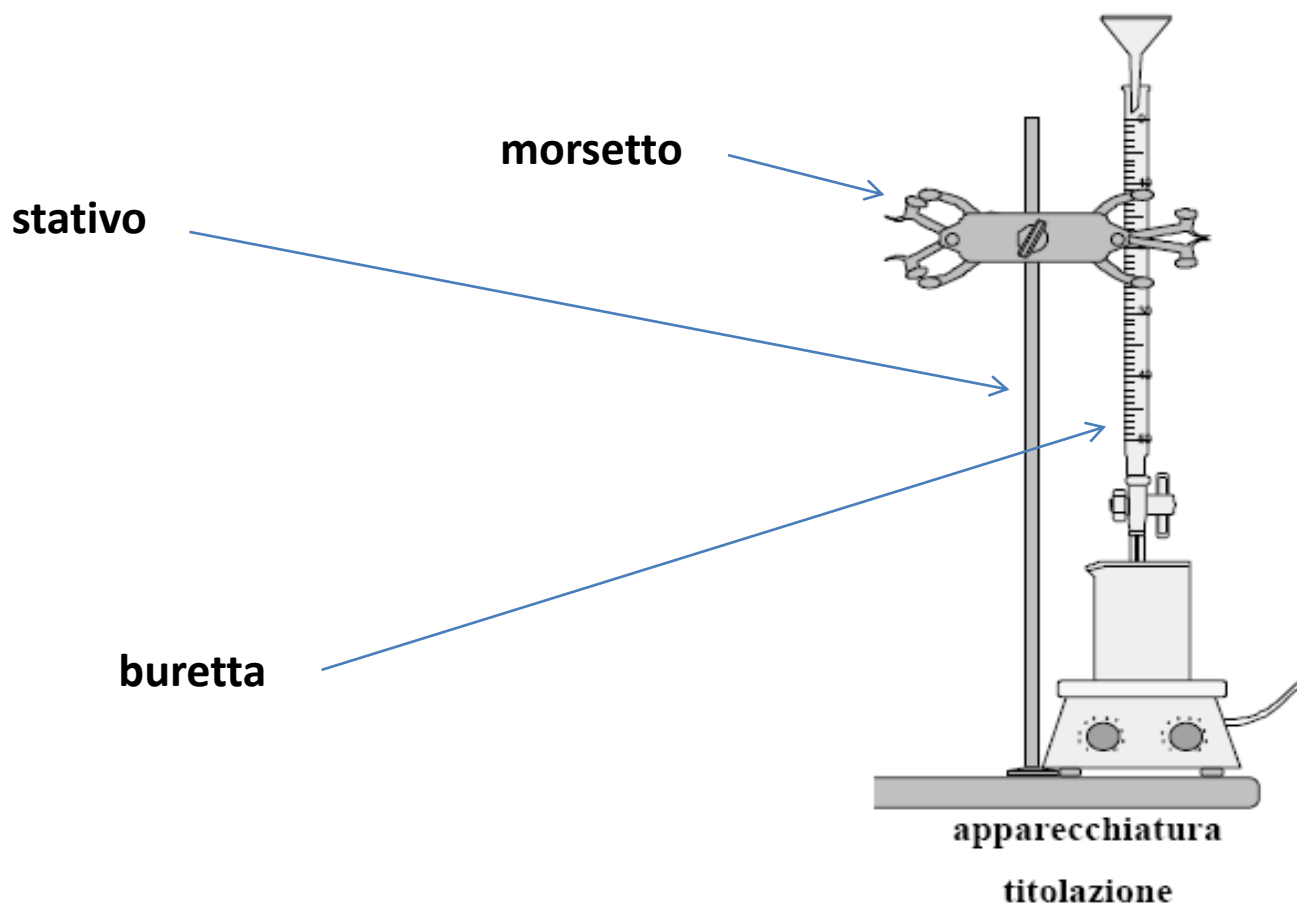
4. Preparare una soluzione di HCl 0.3 M in un matraccio da 100ml, prelevando un certo volume di una soluzione di HCl concentrato al 37% e portando a volume con acqua DI.
- Si parte dalla soluzione di HCl 37,5 % in peso e si devono preparare 100 mL di soluzione di HCl 0.3 M in un matraccio da 100 mL
 - Si pesa l'acido concentrato su **bilancia tecnica in un becker**
 - Si diluisce con acqua distillata prima nel becker
(**mai aggiungere acqua ad acido**, il becker deve già contenere 10 mL di acqua dist), poi si trasferisce nel matraccio da 100 mL e si porta a volume fino alla tacca
 - **Calcolare la M (4 decimali) in funzione del peso di acido**



Procedura sperimentale

Montaggio dell'apparato per la titolazione

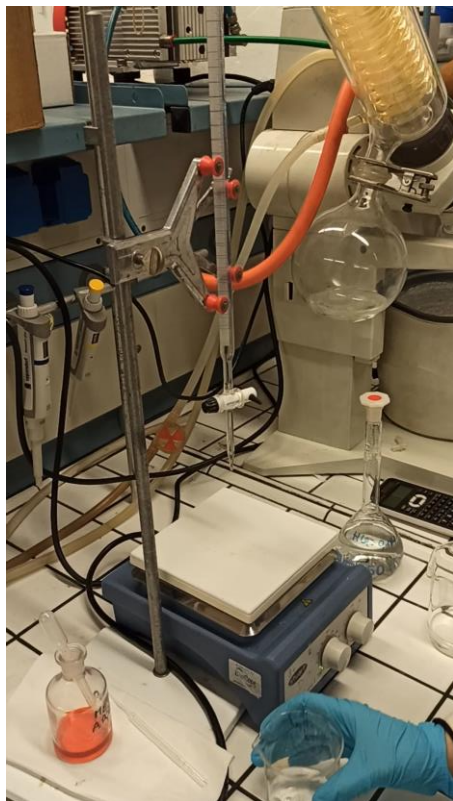
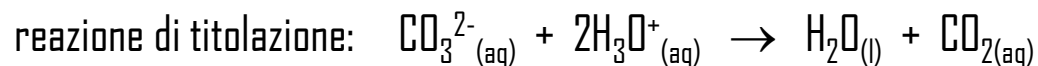
5. Sistemare apparato per titolazione: sostegno, pinza, buretta, piastra
6. Trasferire 50 ml di questa soluzione nella buretta cercando di evitare la formazione di bolle d'aria.
7. Mediante pipetta graduata prelevare esattamente **25 ml della soluzione satura** e trasferirli in un beaker da 250ml.



Procedura sperimentale

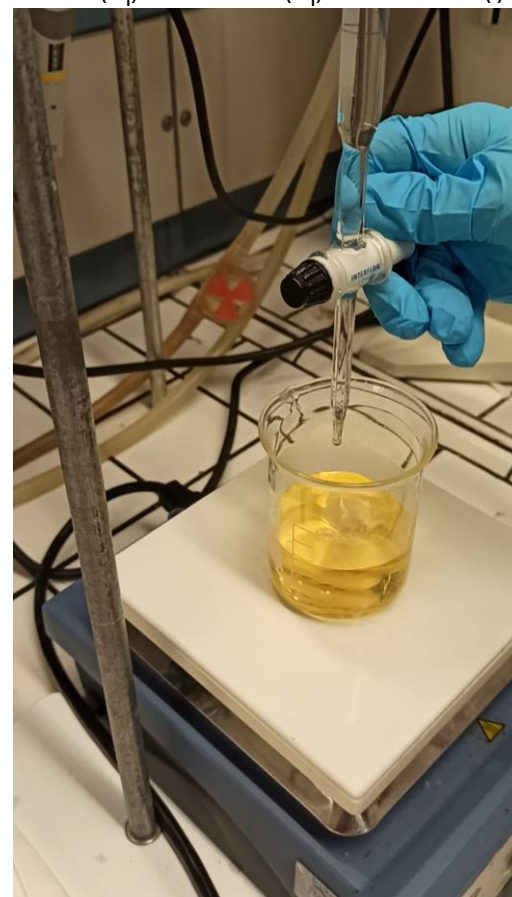
Procedura di titolazione

8. Aggiungere a questa soluzione **2-3 gocce di metil arancio**.
9. Iniziare a titolare la soluzione satura di Li_2CO_3 con HCl 0.3 M **fino a quando l'indicatore vira, passando da giallo a rosso-arancio**.
- 10. Annotare l'esatto volume di HCl utilizzato.**
11. Ripetere la titolazione altre due volte.



in prossimità del punto di equivalenza rallentare ulteriormente; con poca acqua dalla spruzzetta fare cadere l'eventuale goccia di titolante sospesa al termine del tubo di vetro

durante la titolazione osservare il bicchiere e non la scala graduata



Scheda di laboratorio

	Prima titolazione	Seconda titolazione	Terza 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			