

A.A. 2015/2016

**DISPENSE DEL CORSO
CHIMICA ANALITICA 1
(parte di LABORATORIO)**

corsi di laurea in Chimica e Chimica Industriale

Sara Bogialli

Valerio Di Marco

Gabriella Favaro

INTRODUZIONE

Scopo

Il corso di chimica analitica 1, parte di laboratorio, ha lo scopo di introdurre lo studente alla conoscenza dei principali metodi di analisi chimica quantitativa. Tali metodi rappresentano un'applicazione pratica dei principi teorici che lo studente apprende durante le lezioni d'aula.

Articolazione del corso

Il corso si articola in 48 ore di esercitazioni di laboratorio e lezioni introduttive. Durante le lezioni introduttive saranno fornite tutte le informazioni necessarie per permettere l'esecuzione e la comprensione delle esperienze di laboratorio.

I docenti per il corso sono la dr.ssa Bogialli, il dr. Di Marco e la dr.ssa Favaro. Le ore di laboratorio saranno svolte in tre turni separati, ciascuno con uno dei docenti. Le ore di lezione saranno svolte congiuntamente. I giorni e gli orari delle lezioni e del laboratorio sono quelli comunicati a lezione e presenti nel sito web del corso.

Laboratorio

Gli studenti si organizzeranno in gruppi di 2 persone; ogni gruppo eseguirà congiuntamente le esperienze di laboratorio richieste. Ogni studente può scegliersi il compagno di gruppo che preferisce all'interno del proprio turno di laboratorio; studenti "disaccoppiati" verranno accoppiati di ufficio dal docente.

La frequenza al laboratorio, alle dimostrazioni, ed al test specifico sulla sicurezza, è tassativamente obbligatoria.

Relazioni

Per ogni esperienza, *ogni singolo studente* è tenuto a consegnare una relazione, da scrivere come verrà definito durante il corso. Ogni relazione deve essere consegnata entro i tempi che verranno comunicati a lezione.

Esame finale

Nello scritto d'esame verranno poste anche delle domande riguardanti gli argomenti della parte di laboratorio.

Votazione

Al termine del laboratorio il docente assegnerà un giudizio finale ad ogni studente, che influisce sulla votazione all'esame finale, e che è dato dalla somma di cinque contributi.

- 1) Frequenza al laboratorio: ogni giorno di assenza dal laboratorio influisce negativamente sulla votazione finale dello studente.
- 2) Attività di laboratorio: verranno valutati l'impegno, l'interesse e la cura mostrati durante l'attività in laboratorio.
- 3) Relazioni: le relazioni saranno valutate sulla base della loro completezza, dell'ordine, della qualità dei grafici, della correttezza delle tabelle dei dati, del corretto uso delle cifre significative e della correttezza dei conti.
- 4) Tempi di consegna delle relazioni: verrà valutato il rispetto dei tempi di consegna delle relazioni. Ogni giorno di ritardo nella consegna influisce negativamente sulla votazione finale dello studente.
- 5) Risultati ottenuti: verrà valutato l'accordo tra i risultati ottenuti dallo studente nelle sue analisi ed i valori "veri" attesi. Sarà ben considerato anche un eventuale andamento positivo.

LA PRATICA IN LABORATORIO

1.1 Sicurezza

Dispositivi di sicurezza personali

Lo studente che accede al laboratorio deve essere munito di camice e occhiali protettivi (questi ultimi devono essere indossati in particolare, ma non solo, quando si maneggiano soluzioni corrosive). Quando si esegue qualsiasi tipo di operazione in laboratorio è necessario indossare guanti protettivi.

Raccolta differenziata degli scarichi

Ogni soluzione, tranne l'acqua deionizzata oppure l'acqua detergente dei lavaggi, non può essere buttata nel rubinetto ma deve essere raccolta in contenitori dedicati, che vengono poi destinati al recupero in aziende specializzate.

Nel laboratorio didattico di chimica analitica vi sono due tipi di contenitori di raccolta, uno "per soluzioni acide e metalli", ed uno "per sole basi". Lo studente scaricherà quasi tutte le proprie soluzioni nel bidone "soluzioni acquose". Le soluzioni da scaricare nel bidone delle basi sono solo le seguenti: la soluzione di NaOH (non quelle residue delle titolazioni, che contengono anche altri componenti e vanno scaricate nel bidone degli acquosi generici, bensì la soluzione madre residua) e la soluzione madre residua di tampone $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$.

Le cappe aspiranti

Le operazioni seguenti devono essere eseguite sotto cappa aspirante:

- a) riscaldamento di soluzioni (a parte l'acqua);
- b) uso di acidi concentrati o di ammoniaca concentrata;
- c) essiccazione e/o calcinamento di solidi;
- d) altri casi in cui si dovesse sospettare o ravvisare la produzione di fumi o vapori tossici.

Negli altri casi le operazioni possono essere convenientemente eseguite sul proprio bancone.

1.2 L'acqua deionizzata

Per tutte le esperienze di laboratorio di chimica analitica non si utilizza acqua di rubinetto bensì **acqua deionizzata**. La seconda, rispetto alla prima, presenta un grado di purezza maggiore poiché è quasi totalmente priva di ioni disciolti (Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , HCO_3^- , ecc.) che invece sono contenuti nell'acqua potabile ad una concentrazione complessiva apprezzabile (diversi mg/L – si vedano ad esempio i valori riportati sull'etichetta di una bottiglia di acqua minerale). Gli ioni disciolti nell'acqua potabile possono interferire nelle analisi chimiche, spesso producendo errori sistematici in eccesso; ad esempio, se si vuole determinare la concentrazione di Ca^{2+} in un campione, diluendo tale campione con acqua di rubinetto si troverebbe un valore maggiore di quello reale.

Nel laboratorio didattico del V piano si possono anche trovare taniche contenenti **acqua milliQ**. Si tratta di un'acqua deionizzata ulteriormente purificata, che viene utilizzata in chimica analitica strumentale; non deve essere utilizzata nelle esperienze di laboratorio del primo anno, perché è piuttosto costosa.

1.3 Bilance

Vi sono due tipi di bilance in un laboratorio di chimica analitica, quella **analitica** e quella **tecnica**. La prima si usa quando la massa da pesare deve essere nota con *grande accuratezza* (errore $\leq \pm 0.1$ mg), la seconda quando invece è sufficiente conoscerne un *valore approssimativo* (errore $\approx \pm 1 \div 100$ mg).

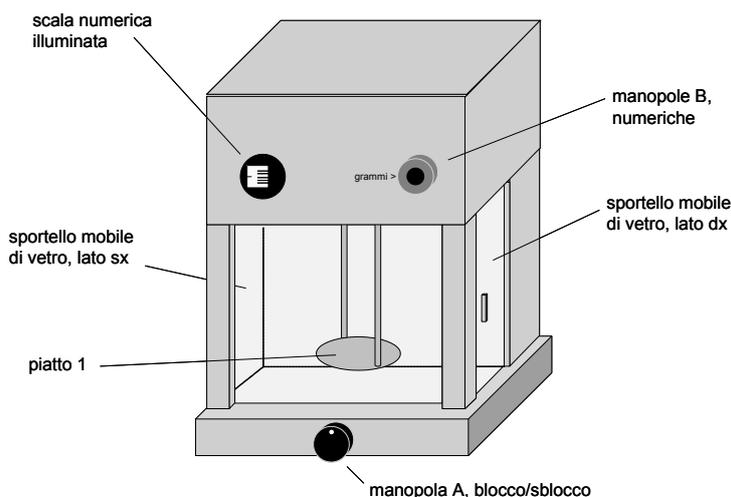
A loro volta le bilance (sia l'analitica che la tecnica) sono classificabili in **analogica** e **digitale** (o **elettronica**). Nel primo caso la pesata viene fatta mediante compensazione della massa incognita con pesetti a massa nota. Nella bilancia digitale la pesata viene fatta su un piatto solo, e la compensazione della massa avviene mediante circuito elettrico.

Nei moderni laboratori le bilance digitali stanno soppiantando quelle analogiche poiché sono più facili da usare. Nel laboratorio studenti di chimica analitica la bilancia tecnica è di tipo digitale, quella analitica è analogica.

LA BILANCIA ANALITICA ANALOGICA, E SUO USO

Principio di funzionamento

La bilancia analitica analogica è dotata di un piatto (piatto 1), due sportelli di vetro mobili, una manopola di blocco-sblocco (manopola A), tre manopole concentriche (manopole B) indicanti dei numeri, e una scala numerica illuminata con sopra una scala prestampata da 1 a 10.



Delle tre manopole concentriche B, quella più esterna indica le decine di grammi, quella centrale le unità, e quella più interna i decimi di grammo. Le manopole B sono collegate a delle masse standard che l'utente non vede fisicamente, e che gravano sul piatto 1. Se le manopole B segnano lo zero, sul piatto 1 gravano 100 g, mentre se segnano una certa massa m , sul piatto 1 gravano $(100 - m)$ g. In altre parole, ruotando le manopole B si toglie una massa corrispondente dal piatto 1.

All'interno della bilancia vi è una massa standard da 100 g, anch'essa invisibile all'utente, ma diversamente dalle altre è posta in modo tale da compensare la massa del piatto 1 (quindi è come se fosse posata su un secondo piatto in opposizione al primo). Quando sul piatto 1 non vi è posata nulla, e le tre manopole B segnano lo zero, la bilancia è in equilibrio. Quando si posa una massa sul piatto 1, per tornare all'equilibrio è necessario togliere dal piatto 1 una massa equivalente; a tale scopo si ruotano le manopole B fino a raggiungere il valore di equilibrio entro il decimo di grammo. Il lieve sbilanciamento dato dai centesimi, millesimi e decimillesimi di grammo viene letto sulla scala numerica illuminata.

Operatività

- Assicurarsi che le manopole B segnino lo "zero" e che il piatto 1 sia pulito ed asciutto.
- Porre l'oggetto da pesare al centro sul piatto 1. Chiudere gli sportelli di vetro. Girare la manopola A verso destra (sblocco parziale).
- Guardando la scala numerica illuminata, iniziare a ruotare la manopola B più esterna (decine di grammi) uno scatto alla volta da 0 a 9 fino a quando la scala illuminata scorre verso il basso. Quindi far retrocedere di uno la manopola B più esterna (la scala illuminata scorre indietro verso l'alto).
- Ripetere il punto c) con la manopola B centrale.
- Ripetere il punto c) con la manopola B più interna.
- Girare la manopola A dapprima in posizione di riposo e poi verso sinistra, in posizione di sblocco totale; la bilancia può essere sbloccata totalmente solo dopo avere regolato le manopole B, poiché altrimenti c'è il rischio di rovinarla.
- Leggere la massa esatta dell'oggetto fino alla quarta cifra decimale dopo la virgola; Le prime cifre sono date dalle tre manopole B (decine, unità e decimi di grammo), le altre dalla scala illuminata (centesimi, millesimi e decimillesimi di grammo).
- Nell'ordine indicato: spostare la manopola A in posizione di riposo, azzerare le manopole B, togliere l'oggetto dal piatto 1, pulire eventuali residui sul piatto o nella bilancia, e chiudere gli sportelli di vetro.

Come pesare esattamente un liquido

Si utilizzano i **pesafiltri**, muniti di coperchio. Vanno maneggiati con della carta da rotolo (poca) o indossando guanti, in modo che le impronte digitali non lascino tracce che ne cambierebbero la massa. Inoltre, si deve evitare di bagnare la parte zigrinata dove si posa il coperchio, poiché altrimenti il velo di liquido che si formerebbe chiudendo il coperchio permetterebbe l'evaporazione della soluzione, e quindi non consentirebbe di stabilizzare la massa.

Come pesare esattamente un solido

Si può utilizzare il pesafiltri, oppure un **vetrino da orologio** di grandezza opportuna. L'oggetto da pesare deve essere a temperatura ambiente, perché altrimenti i moti convettivi che deriverebbero dal suo raffreddamento non permetterebbero una lettura stabile della massa.

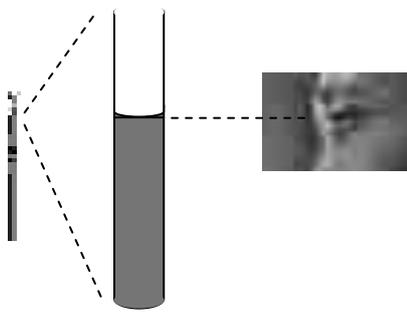
Pesare esattamente circa X g significa che la massa deve essere misurata con la massima accuratezza (dunque con la bilancia analitica), ma non deve essere necessariamente X g. Se lo studente pesasse un po' di più o un po' di meno andrebbe ugualmente bene, basta tenerne conto nei calcoli.

1.4 Vetreria a volume accurato

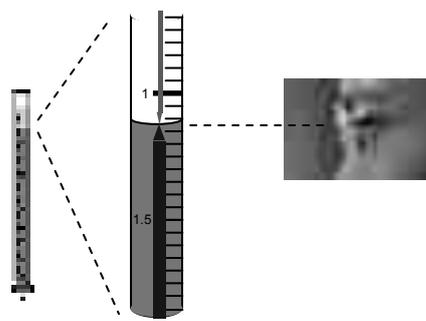
La vetreria a volume accurato, vale a dire **burette, pipette e matracci**, rappresenta la strumentazione più importante dei metodi volumetrici di analisi.

Sulla vetreria a volume accurato sono trascritte alcune informazioni. Oltre ovviamente al valore del volume viene spesso riportata la precisione (es. 10 ± 0.05 mL). Inoltre usualmente si riporta anche una lettera ("A" oppure "B"), che indica la "classe": la vetreria di classe A è più esatta e precisa di una di classe B.

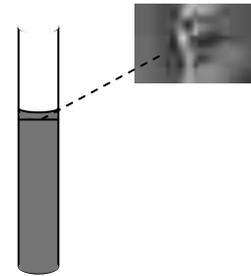
La lettura del volume in pipette e matracci va fatta in modo tale che la parte inferiore del menisco del liquido sia tangente alla tacca. Nel caso della buretta è invece meglio aiutarsi con la riga blu che solitamente è presente posteriormente sulla parete interna: tale riga si assottiglia e quasi sparisce in corrispondenza al livello del liquido. In entrambi i casi, la lettura va fatta tenendo l'occhio alla stessa altezza del livello del liquido (vedi figura seguente).



lettura corretta del volume di pipette e matracci



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

È necessario evitare di usare burette, pipette e matracci con solventi aggressivi per il vetro (quali basi concentrate calde o acido fluoridrico), o anche di scaldarli a temperature elevate (> 50 °C), poiché il loro volume nominale può variare irreversibilmente.

Lavaggio vetreria a volume accurato

Pulizia esterna: per le pipette e le burette, lavare ed asciugare in particolare la punta, per non inquinare o diluire la soluzione da erogare.

Pulizia interna: pulire per quanto possibile con acqua e sapone, poi sciacquare abbondantemente con acqua deionizzata; non asciugare con aria compressa (la quale non è mai perfettamente pulita, e quindi asciuga e sporca nello stesso tempo). Pulire anche dopo l'uso, per evitare che rimanga un po' della soluzione utilizzata, che poi dopo un po' di tempo può formare incrostazioni difficili da eliminare.

Prima dell'uso di pipetta e buretta **avvinare**, cioè lavare le pareti interne con un po' della soluzione che poi si utilizzerà. Ripetere 3 volte con piccole aliquote (meglio avvinare più volte con poca soluzione che una volta con molta soluzione). Per il matraccio, invece, non serve quasi mai avvinare (né asciugare) poiché l'acqua sarà poi il solvente da aggiungere.

USO DELLE PIPETTE A SVUOTAMENTO

Mantenere la pipetta ad una pendenza di circa 45 gradi o poco più, tenendo con una mano il propipette (porcellino) e con l'altra mano la parte terminale della pipetta o il contenitore dove si sta erogando (soprattutto non toccare la parte centrale rigonfiata della pipetta per non scaldare il vetro e quindi variare il suo volume nominale).

Aspirare la soluzione da erogare, fino a superare di poco il menisco. Far scendere il livello toccando con la punta la parete di un bicchiere di scarti, fino a quando il menisco è tangente la tacca. Quindi spostare la punta della pipetta sul recipiente dove si deve fare l'erogazione e, tenendo la punta sempre appoggiata alla parete, erogare.

La velocità di erogazione non deve superare 0.3-0.4 mL/sec (ovvero 1 mL ogni 3 sec), poiché in caso contrario si formerebbe sulle pareti un velo di soluzione che viaggia più lentamente del resto del liquido, e che quindi non verrebbe erogato.

Il volume rimasto in punta al termine dell'erogazione non va espulso soffiando.



USO DELLE BURETTE

Mantenere la buretta verticale su apposito sostegno fisso. Verificare la tenuta del rubinetto, e nello stesso tempo il non eccessivo attrito della sua rotazione. Dopo avere riempito la buretta, verificare l'assenza di bolle d'aria, che possono rimanere soprattutto all'interno della punta. Se ve ne fossero fare scorrere un po' di soluzione per rimuoverle.

Durante la titolazione, eseguire le aggiunte con una velocità non superiore a 0.3-0.4 mL/sec (ovvero 1 mL ogni 3 sec), come visto per le pipette. Leggere il livello del volume stimando almeno metà divisione della scala della buretta.

Se si forma una goccia pendente sulla punta della buretta, è necessario farla cadere toccando la goccia con una bacchetta di vetro e immergendo poi la bacchetta nella soluzione da titolare (la bacchetta può essere lasciata immersa nella soluzione da titolare durante tutta la titolazione).



USO DEI MATRACCI

Aggiungere il solido o la soluzione da diluire mediante un imbuto lavato ed asciugato. Aggiungere poi l'acqua dalla spruzzetta, dapprima sciacquando l'imbuto, poi direttamente nel collo del matraccio, fino a riempirlo per circa 2/3 (in pratica il livello del liquido deve arrivare non oltre 1-2 cm sotto l'inizio del collo). Mescolare roteando il matraccio, senza far andare la soluzione sul collo, fino a dissoluzione e omogeneizzazione completa. Questo accorgimento (mescolare prima di riempire completamente) è dovuto al fatto che alcune soluzioni hanno la tendenza ad espandersi col mescolamento. Inoltre, se la soluzione resta sotto l'inizio del collo, il suo mescolamento è più agevole e veloce.

Completare l'aggiunta di acqua con una pipetta Pasteur, goccia a goccia, fino alla tacca di riempimento. Evitare di superarla! Volendo fare le cose al meglio, si può a questo punto asciugare l'acqua rimasta sopra la tacca, nel collo, aiutandosi con della carta arrotolata.

Infine, ma non meno importante, agitare vigorosamente la soluzione risultante, girando ripetutamente il matraccio in su e in giù.



Trasferire quantitativamente un solido da un recipiente ad un altro (di solito da pesafiltri o vetrino ad un matraccio) si versa quanto più solido possibile nel nuovo recipiente mediante un imbuto, e si trasferisce la parte rimanente aiutandosi con l'acqua di una spruzzetta. Sciacquare più volte il recipiente di partenza e l'imbuto per essere sicuri di aver raccolto tutto il solido nel nuovo recipiente.

Trasferire quantitativamente un liquido da un recipiente ad un altro (di solito da una bottiglietta ad un matraccio) si versa il liquido nel nuovo recipiente, aiutandosi eventualmente con un imbuto, e quindi si lava con cura il recipiente originario con piccole aliquote d'acqua, almeno 3 volte, versando poi l'acqua di lavaggio sempre nel nuovo recipiente, senza perderne alcuna goccia.

Esecuzione di una titolazione

Vedere innanzitutto "uso delle burette".

In genere le aggiunte di titolante possono essere volumetricamente grandi (1, max 2 mL) se ci si trova lontani dal punto di fine (PF), mentre devono diventare sempre più piccole, fino ad essere goccia a goccia (corrispondenti a 0.03-0.05 mL), quanto più ci si avvicina al PF. La "vicinanza" o "lontananza" dal PF è abbastanza evidente sia nelle titolazioni con elettrodo (la pendenza della curva cresce all'avvicinarsi del PF), sia nelle titolazioni con indicatore colorimetrico (il colore del viraggio persiste di più all'avvicinarsi del PF).

Il tempo di attesa tra un'aggiunta e la successiva dipende se la titolazione è condotta con elettrodo o con indicatore: nel primo caso deve essere di circa 30 sec., per permettere all'elettrodo di stabilizzarsi, mentre nel secondo caso può essere inferiore (5-10 sec. tra un'aggiunta e la successiva, rallentando un po' solo in vicinanza al PF).

Dopo il raggiungimento del PF, se la titolazione è condotta con elettrodo è necessario proseguire la titolazione, raccogliendo almeno altri 10-15 punti, per potere poi tracciare una curva completa. Se invece la titolazione è condotta con indicatore, essa può essere arrestata subito dopo il PF.

L'agitazione della soluzione da titolare deve essere costante ma non frenetica, per evitare schizzi che farebbero perdere un po' di soluzione. Se ciò dovesse accadere, è ammesso aggiungere dell'acqua in corso di titolazione, sciacquando le pareti del recipiente (bicchiere o beuta) dove si sono fermati gli schizzi, ma solo se la titolazione è condotta con indicatore colorimetrico. Se è condotta con elettrodo, infatti, l'aggiunta d'acqua farebbe variare la *f.e.m.* misurata.

1.5 Diluizioni

Diluire un acido concentrato

Quando si diluisce un acido forte (o una base forte) concentrato, una regola da seguire con cura è quella di non versare acqua in acido ma viceversa. Infatti, il mescolamento delle due soluzioni genera calore e talvolta schizzi. Se è l'acqua appena acidificata dall'acido a fare schizzi, i guai possono essere modesti, mentre se è l'acido concentrato appena diluito dall'acqua a fare gli schizzi, i guai possono essere molto più gravi! Quindi: “mai dare da bere ad un acido!”.

Calcolare rapidamente come diluire un acido forte

La preparazione di una soluzione di acido diluito a partire da una di acido concentrato richiede un semplice calcolo stechiometrico, ma può essere convenientemente e velocemente eseguita anche con la regola della croce. Si supponga, ad esempio, di dover preparare una soluzione 0.1 M di acido cloridrico a partire dalla soluzione concentrata commerciale. Si procede come segue:

1. Calcolare la molarità della soluzione concentrata (note la densità e la percentuale in peso)

2. Riportare, una sopra l'altra, a sinistra, la molarità della soluzione concentrata (per HCl, ad es., 12 M) e di quella usata per la diluizione (di solito l'acqua, quindi 0 M)	12	
	0	
3. Riportare in mezzo il valore di diluizione da raggiungere (es. 0.1 M)	12	0.1
	0	
4. Operare le differenze in diagonale, riportando i valori assoluti	12	0.1
	0	11.9

5. I valori in grassetto indicano che per ottenere una soluzione 0.1 M di HCl è necessario aggiungere 0.1 parti di HCl conc. a 11.9 parti di acqua. Ad es. 0.1 mL HCl + 11.9 mL H₂O, oppure 1 mL + 119, ecc.

Nota bene: generalmente, l'acido diluito preparato per diluizione serve per acidificare ad un pH approssimativo; pertanto, l'operazione di diluizione non deve necessariamente essere eseguita in maniera accuratissima! Ad esempio, se il calcolo richiedesse “1 mL di acido + 119 mL di acqua”, lo studente può operare una più semplice diluizione 1/120, o addirittura anche 1/100.

METODO ANALITICO

Come si è accennato nell'introduzione del corso, ogni studente applicherà in laboratorio dei metodi di analisi e otterrà dei dati numerici. Questo tipo di attività non è limitata al presente laboratorio didattico, ma riguarda in genere tutta la vita lavorativa di un chimico. Infatti, lo scopo principale di ogni ricerca chimica sperimentale è senza dubbio l'acquisizione di dati; questo si traduce quasi sempre nella necessità di usare un metodo analitico per effettuare delle analisi chimiche.

Si stima che oggi il volume di affari che interessa le analisi chimiche sia nell'ordine dei 1000 miliardi di euro!

Metodo analitico

Un metodo analitico è l'insieme dei procedimenti, della strumentazione e dei reagenti che sono necessari per ottenere i dati richiesti. Come esempio consideriamo un metodo familiare allo studente, la titolazione di un campione di acido acetico (HAc) a concentrazione incognita con NaOH a concentrazione nota. La tabella 1 rappresenta un esempio di definizione di metodo analitico, relativo alla titolazione HAc-NaOH.

Tabella 1: esempio di definizione di un metodo analitico

Nome del metodo:	titolazione HAc-NaOH
Reagenti necessari:	NaOH a conc. nota, acqua, fenolftaleina o altro indicatore colorimetrico analogo, soluzione di HAc a concentrazione incognita
Strumentazione:	buretta, bicchiere, pipetta
Procedimento:	prelevare un volume definito di HAc con la pipetta, porlo nel bicchiere, diluire con un po' d'acqua, aggiungere poche gocce di indicatore, iniziare le aggiunte di NaOH dalla buretta, proseguire fino al volume di viraggio dell'indicatore. Dalla formula $C_{\text{HAc}} V_{\text{HAc}} = C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}$, calcolare C_{HAc}

Naturalmente non tutti i metodi analitici sono "semplici" come quello riportato in tabella 1. Ad esempio, per la determinazione della concentrazione di diossina in latte, i reagenti richiesti sono meno comuni (diclorometano, esano, toluene, solfato di sodio, acido solforico, ecc.), la strumentazione richiesta è decisamente più complicata e molto più costosa (strumentazione e reagenti richie-

sti per l'analisi delle diossine costano complessivamente circa 500000 euro, contro le poche decine di euro per una titolazione acido-base), ed il procedimento è molto più lungo e laborioso (circa 24 ore di lavoro per un'analisi delle diossine, invece che 10-15 minuti per una titolazione acido-base). Discorsi del tutto analoghi valgono per altri metodi "attuali" (dei quali si è parlato abbastanza frequentemente nei mass media, o con i quali ciascuno di noi si "scontra" nella propria vita quotidiana), quali ad esempio l'analisi del PM10 nell'aria urbana, l'analisi del colesterolo nel sangue, la quantificazione del grado alcolico nell'alito di un automobilista, la determinazione dell'ozono presente nella stratosfera sopra il polo sud o nelle città in estate, eccetera: ciascun metodo analitico può comunque essere definito e descritto in maniera analoga a come visto in tabella 1.

Definizioni

Nella procedura di ogni metodo analitico vengono generalmente date per note le seguenti definizioni:

Campione: soluzione (o solido) da analizzare. Ad esempio, se si vuole determinare il contenuto di diossina in un latte, il campione è una porzione di questo latte.

Analita: sostanza da analizzare. Nell'esempio precedente, la diossina.

Matrice: tutte le altre sostanze presenti nel campione. Nell'esempio precedente, tutte le sostanze presenti nel latte da analizzare (H_2O , proteine, grassi, ...), a parte la diossina.

Classificazione dei metodi analitici

Esistono decine di migliaia di metodi analitici, che vengono usati per le più svariate applicazioni, ma prevalentemente in ambito ambientale, alimentare e medico. Risulta difficile proporre una classificazione schematica che racchiuda tutti i metodi esistenti. Una classificazione un po' approssimativa li divide in tre classi.

1) **metodi chimici.** Tali metodi sono basati su reazioni chimiche, quasi sempre equilibri in soluzione acquosa, e non richiedono strumentazione all'infuori della normale vetreria da laboratorio. Un esempio visto dagli studenti del primo anno è la titolazione HAc-NaOH.

2) **metodi chimico-strumentali.** Tali metodi sono sempre basati su reazioni chimiche, ma richiedono anche una strumentazione più o meno complicata per ottenere il dato richiesto.

3) **metodi strumentali.** Tali metodi non si basano su reazioni chimiche e richiedono uno strumento.

Tra i tre tipi di metodi, quelli chimici, oggetto del presente corso, sono di gran lunga più semplici, economici, rapidi, e danno i risultati migliori. Tuttavia accade spesso che, per l'analisi di

certo analita in una certa matrice, un metodo chimico non esiste, e in tali casi la scelta deve cadere forzatamente sui metodi chimico-strumentali o strumentali, più complicati e più costosi ma assai più versatili. Lo studente studierà specificamente molti di questi metodi nel corso di Chimica Analitica del terzo anno.

Chimica analitica

”La chimica analitica è quella disciplina scientifica che sviluppa ed applica metodi analitici per la determinazione della natura e della composizione della materia, nello spazio e nel tempo.”

Si pone l’attenzione, nella definizione, sulle parole “sviluppa ed applica”, “composizione e natura”, e “nello spazio e nel tempo”.

Il significato e la differenza, anche profonda, che può esservi tra le parole “sviluppare ed applicare” viene spiegato nel paragrafo successivo.

Il concetto di “natura” e “composizione” riguarda la finalità di un certo metodo di analisi. Un metodo può essere utilizzabile alternativamente per determinare *cosa* è presente in un certo campione, oppure per determinare *quanto* c’è di una certa sostanza. Il primo tipo di analisi viene generalmente denominato **qualitativo**, mentre il secondo è **quantitativo**. I metodi quantitativi sono più semplici di quelli qualitativi. Nel corso di analitica del primo anno lo studente vedrà solo metodi quantitativi.

Infine, la determinazione “nello spazio e nel tempo” si riferisce al fatto se il metodo analitico viene applicato su un certo campione (ad esempio l’acqua di un fiume, o l’aria di una città) in luoghi diversi o in tempi diversi.

ERRORI NEI METODI ANALITICI

Errori accidentali e sistematici

Supponiamo di analizzare un campione incognito di acido acetico (HAc) con NaOH. La concentrazione di HAc effettivamente presente nella soluzione incognita è detta **valore vero**. Il dato numerico che si ottiene dall'analisi dovrebbe essere identico al valore vero; cioè, se il valore vero fosse ad esempio 0.1293 moli/litro, ci si aspetta che il risultato dell'analisi sia esattamente 0.1293 moli/litro. In generale ciò è dato per scontato, ma in realtà **non è mai così**: indipendentemente da cosa si analizza e dal metodo usato, il dato sperimentalmente ottenuto non è *mai* corrispondente al valore vero a causa di errori che *inevitabilmente* sono presenti nell'esecuzione di un metodo. Gli errori che possono aversi durante l'esecuzione di un metodo possono essere di tipo **accidentale** (o casuale, o indeterminato), oppure di tipo **sistematico** (o determinato). Vi sono anche i cosiddetti errori **grossolani**, cioè quelli dovuti a grosse sviste dell'operatore, ma questi errori sono evitabili con un minimo di attenzione.

Esempi di errori accidentali

Rimaniamo nell'esempio della titolazione HAc-NaOH. Errori accidentali che si possono commettere in una titolazione acido-base sono: oscillazioni di temperatura nella stanza (i volumi di vetreria e soluzioni dipendono dalla temperatura), l'uso di diverse quantità di indicatore tra le diverse titolazioni (quindi il viraggio viene colto in maniera sempre diversa; ciò è anche possibile se viene modificata la luminosità dell'ambiente di lavoro tra una titolazione e l'altra, o se l'operatore non "ricorda" il colore del viraggio osservato nella titolazione precedente), errori nella lettura del menisco della buretta o nella pipetta (ad esempio se l'operatore non legge il volume in asse ma in maniera accidentale, talvolta dall'alto e talvolta dal basso), eccetera. Tutti questi errori possono essere diminuiti operando con cura, o termostatando la stanza, o acquistando vetreria migliore, ma comunque non possono mai essere eliminati del tutto.

La caratteristica di un errore accidentale è di essere imprevedibile: se la misura viene ripetuta, l'errore si ripresenta con un'entità ed un segno sempre diversi rispetto alla misura precedente.

Esempi di errori sistematici

Errori sistematici che si possono commettere in una titolazione acido base sono: una buretta difettosa (che eroga sistematicamente un volume diverso da quello dichiarato), un errore della con-

centrazione di NaOH usato per titolare, un errore del suo volume prelevato con la pipetta, errori sistematici nella lettura del volume di una buretta (ad esempio se l'operatore non legge il volume in asse ma sempre dal basso), eccetera. Tutti questi errori possono essere diminuiti operando con cura e usando una buona strumentazione e buoni reagenti, ma comunque non possono mai essere eliminati del tutto.

A differenza dell'errore accidentale, l'errore sistematico presenta la caratteristica di essere *sempre costante* (in entità e in segno) anche ripetendo la misura.

Precisione, esattezza, accuratezza

Un metodo affetto da errori accidentali trascurabili è un **metodo preciso**, mentre un metodo affetto da errori sistematici trascurabili è un **metodo esatto**. Una **misura** è **accurata** se è molto simile al valore vero; si noti che l'accuratezza non è una proprietà del metodo ma della misura.

Nel linguaggio comune i termini “preciso”, “esatto” ed “accurato” sono quasi sinonimi; in chimica analitica, al contrario, essi non vanno confusi! Va comunque sottolineato che nella vecchia nomenclatura il termine “accuratezza” viene spesso usato al posto di “esattezza”. La vecchia nomenclatura è ancora molto diffusa nei libri di testo.

Perché si “permette” la presenza di errori nei metodi

Quando si applica un metodo, sarebbe desiderabile che gli errori accidentali e sistematici fossero ridotti al minimo. Quindi si dovrebbe scegliere la migliore strumentazione disponibile, acquistare i reagenti più puri, e fare eseguire l'analisi al migliore analista disponibile sul mercato, lasciandogli tempo in abbondanza per fargli eseguire tutto il procedimento con la massima cura. Questo approccio, che in linea di principio è quello desiderabile, non è quasi mai possibile in pratica, dati i costi esorbitanti e i tempi lunghissimi che richiederebbe un'analisi chimica. Nella pratica si preferisce scegliere dei metodi rapidi ed economici, che abbiano esattezza e precisione ad un livello “soddisfacente”, cioè ad un livello tale che, una volta ottenuto un dato, questo sia sufficientemente affidabile per l'uso che se ne vuol fare.

Trattamento degli errori accidentali

Gli errori accidentali, proprio per il loro carattere “random” (casuale), possono essere quantificati mediante un trattamento statistico a posteriori. Nel trattamento che segue si suppone, come

spesso accade nei metodi analitici, che gli errori sistematici siano trascurabili rispetto a quelli accidentali.

Media dei dati

Supponiamo di eseguire N misure ripetute affette da errori accidentali. Si ottengono N dati x_i , ciascuno dei quali è affetto da un errore accidentale ε_i che lo differenzia dal valore vero μ :

$$x_i = \mu + \varepsilon_i \quad (1)$$

Calcoliamo la **media aritmetica dei dati**. Essa per definizione è data da:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (2)$$

dalla (1) e dalla (2) si ottiene:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} [(\mu + \varepsilon_1) + (\mu + \varepsilon_2) + \dots + (\mu + \varepsilon_N)] = \mu + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (3)$$

Gli errori accidentali ε_i si presentano con diversa entità e diverso segno se si ripete la misura. Di conseguenza è lecito supporre che la sommatoria degli errori accidentali su N misure sia nulla:

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = 0 \quad (4)$$

Per cui, dalla (3) e dalla (4) si ottiene:

$$\bar{x} = \mu \quad (5)$$

In altre parole, la (5) dice che media di misure ripetute è uguale al valore vero. Questo significa che *è sempre opportuno, se possibile, eseguire misure ripetute, e calcolarne la media.*

Intervallo e grado di fiducia

In realtà l'equazione (4) e quindi la (5) sono vere solo per $N \rightarrow \infty$, cioè se si facessero infinite misure ripetute. In casi reali questo non è ovviamente possibile: per motivi economici e/o di tempo si possono fare solo poche misure ripetute, per le quali la casualità degli errori è limitata, e quindi gli errori accidentali non vengono annullati. Di conseguenza, la media che si ottiene è diversa dal valore vero. Inoltre, il semplice calcolo della media non dà alcun indizio sull'entità della differenza rispetto al valore vero.

Quel che si può fare è di definire un intervallo attorno alla media, nel quale si può assumere con una certa probabilità che sia compreso il valore vero μ . Tale intervallo si chiama **intervallo di fiducia**, ed i suoi limiti estremi sono chiamati limiti dell'intervallo di fiducia. La probabilità che il valore vero sia incluso nell'intervallo di fiducia si chiama **grado di fiducia**, e viene indicato come $1 - \alpha$ (valori tra 0 ed 1, oppure percentualmente tra 0 e 100). Se ad esempio il grado di fiducia è del 95 %, avremo 95 possibilità su cento che il valore vero cada all'interno dell'intervallo di fiducia; d'altra parte, vi è un 5 % di possibilità ($\alpha = 5 \%$) che invece il valore vero cada al di fuori di tale intervallo (cioè c'è sempre la possibilità di sbagliare).

L'equazione (6) definisce l'intervallo di fiducia attorno alla media:

$$\bar{x} \pm t_{\alpha, N} \cdot \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (6)$$

(N indica il numero di dati mediati, mentre le grandezze $t_{\alpha/2, N}$ ed s vengono definite tra breve).

L'equazione (6) può essere scritta anche nel modo seguente:

$$\bar{x} - t_{\alpha, N} \cdot \frac{s}{\sqrt{N}} < \mu < \bar{x} + t_{\alpha, N} \cdot \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (6a)$$

Ciò significa che il valore vero μ è verosimilmente compreso con probabilità $1 - \alpha$ all'interno dell'intervallo di fiducia.

La grandezza s viene definita **deviazione standard**, e si può calcolare a partire dall'insieme dei singoli dati sperimentali x_i mediante l'equazione (7):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (7)$$

Si noti che s ha le stesse unità di misura di x_i ed \bar{x} . La deviazione standard è una misura della precisione di un metodo: tanto maggiori sono gli errori accidentali, tanto più i dati sono “dispersi”, tanto maggiore è la loro deviazione standard.

La grandezza $t_{\alpha,N}$ è chiamata **t di Student**. Tale variabile riporta a pedice due valori, α ed N , poiché dipende sia dal grado di fiducia prescelto, $1-\alpha$, che dal numero di dati sperimentali mediati, N (il simbolo “ $\alpha/2$ ” indica che metà probabilità sta al di sopra dell’intervallo di fiducia e metà probabilità sta al di sotto). In Tabella 1 sono riportati i valori di $t_{\alpha,N}$ in funzione di N con un grado di fiducia del 95 %, che è quello prescelto nella maggior parte dei casi (esistono comunque tabelle dei valori di $t_{\alpha,N}$ per gradi di fiducia differenti). I valori di $t_{\alpha,N}$ sono stati ottenuti da considerazioni statistiche che qui si omettono.

In realtà il discorso riguardante la deviazione standard e la t di Student è piuttosto complicato e qui se ne è riportata una descrizione molto approssimativa.

L’intervallo di fiducia viene talvolta definito come **incertezza**, dato che dà una misura dell’incertezza con cui si conosce il valore vero. A parità di grado di fiducia, un intervallo di fiducia stretto è preferibile rispetto ad uno largo, poiché il valore vero nel primo caso è più localizzato, cioè meno incerto, che non nel secondo. Le equazioni (6) e (7), nonché la Tabella 1, suggeriscono due strategie per restringere l’intervallo di fiducia. *a)* diminuire l’entità degli errori accidentali (cioè usare un metodo con precisione migliore); in tal caso diminuisce la deviazione standard. *b)* aumentare il numero di misure ripetute (aumento di N); in tal caso l’effetto positivo è duplice, dato che non solo N è presente sotto radice al denominatore nella (6), ma anche la t di Student (Tabella 1) decresce al crescere di N . Entrambe le strategie sono comunque antieconomiche, e la loro esecuzione va valutata sulla base delle esigenze che si hanno (vedere precedente paragrafo “perché si permette la presenza di errori nei metodi”).

Tabella 1: valori della t di Student (grado di fiducia $1-\alpha = 95\%$)
in funzione del numero di dati mediati N .

N	$t_{\alpha,N}$ ($\alpha = 5\%$)
2	12.706
3	4.303
4	3.182
5	2.776
6	2.571

Esempio numerico

Si eseguono tre titolazioni ripetute di HAc con NaOH. Si ottengono 3 valori per C_{HAc} :

$$x_1 = 0.1016 \text{ M}, x_2 = 0.1113 \text{ M}, x_3 = 0.1088 \text{ M}$$

$$\text{Media: } \bar{x} = \frac{0.1016 + 0.1113 + 0.1088}{3} = 0.1072333\dots \text{ M}$$

$$\text{Deviaz. stand.: } s = \sqrt{\frac{(0.1016 - 0.1072333\dots)^2 + (0.1113 - 0.1072333\dots)^2 + \dots}{2}} = 0.0050362\dots \text{ M}$$

t di Student per $N = 3$ e $\alpha = 5\%$: 4.303 (Tabella 1)

$$t_{\alpha, N} \cdot \frac{s}{\sqrt{N}} = 4.303 \cdot \frac{0.0050362\dots}{\sqrt{3}} = 0.012512\dots \text{ M}$$

Vi è il 95 % di probabilità (grado di fiducia) che la concentrazione di HAc nel campione incognito sia compresa tra $(0.1072333 - 0.012512)$ e $(0.1072333 + 0.012512)$ (intervallo di fiducia).

Cifre significative e scrittura dei risultati finali

In chimica analitica è importante riportare i dati finali col *numero corretto di cifre significative*. La regola è la seguente: **il prodotto $t_{\alpha, N} \cdot s / \sqrt{N}$ viene indicato con due cifre significative, e il numero di cifre significative della media viene adattato di conseguenza.**

Nell'esempio di prima, il prodotto $t_{\alpha, N} \cdot s / \sqrt{N}$ va scritto come 0.013. L'ultima cifra del prodotto $t_{\alpha, N} \cdot s / \sqrt{N}$ determina poi dove approssimare la media: poiché è la 3° cifra dopo la virgola, anche la media viene approssimata alla 3° cifra dopo la virgola:

$$0.013$$

$$0.10723333\dots$$

Il risultato finale va quindi indicato nel modo seguente:

$$\boxed{\bar{x} = 0.107 \pm 0.013 \text{ M} \quad (95\%, N = 3)}$$

Assieme alla media devono essere riportati il grado di fiducia ($1 - \alpha$ o $(1 - \alpha)\%$ = 95 %) e il numero di dati mediati del campione ($N = 3$).

Si ricorda la definizione di cifra significativa: sono significative tutte le cifre diverse da zero e tutti gli zeri posti a destra di una cifra significativa. Per es. 137.55 ha cinque cifre significative, 150.0 ne ha quattro, 104 ne ha tre, 0.07 ne ha una, $3.410 \cdot 10^{-5}$ ne ha quattro.

Trattamento degli errori sistematici

Supponiamo di eseguire N misure ripetute affette da un errore sistematico δ . Ciascuno dei dati x_i ottenuti non è identico al valore vero μ , ma si differenzia per un termine δ , identico per tutte le misure ripetute:

$$x_i = \mu + \delta \quad (8)$$

Con un trattamento simile a prima (equaz. (3)) si dimostra facilmente che:

$$\bar{x} = \mu + \delta \quad (9)$$

Dunque, la media di misure ripetute è sistematicamente diversa dal valore vero.

Per evidenziare e quantificare gli errori sistematici di un metodo analitico è necessario eseguire analisi supplementari tipo quelle riportate in Tabella 2. Tali analisi richiedono un numero considerevole di misure e di tempo, e quindi non possono essere eseguite molto spesso. In generale ciò è obbligatorio quando si “inventa” un metodo, mentre per metodi “noti” *si suppone che non vi siano errori sistematici significativi*, e che gli errori commessi siano essenzialmente di tipo accidentale. Per verificare questo, si deve eseguire saltuariamente qualcuna delle analisi elencate in Tabella 2 a scopo di controllo, specialmente se si dubita che un qualche “fattore” del metodo (cioè un passaggio dei procedimenti, o uno strumento, o un reagente) stia producendo degli errori sistematici. Nel corso delle esperienze di laboratorio lo studente eseguirà solo una di queste analisi di controllo, la calibrazione della vetreria.

Errori nei metodi utilizzati nel laboratorio studenti

I metodi analitici che lo studente utilizzerà in laboratorio non presentano errori sistematici significativi. Gli errori accidentali sono tali che, eseguendo 3-4 misure ripetute, l'intervallo di fiducia attorno alla media è dell'ordine del $\pm 0.5 \%$ (con un grado di fiducia del 95 %). Quindi, nelle analisi di laboratorio, ci si attenderebbe che lo studente trovi una media che si differenzi dal valore

vero non più del $\pm 0.5\%$ (con circa 5 medie su 100 leggermente più errate). Scostamenti maggiori dell'1% indicano la presenza di errori anomali (e quindi errori grossolani) introdotti dallo studente.

La certificazione di qualità

Nella pratica moderna delle analisi chimiche è ormai necessaria la certificazione di qualità dei laboratori di analisi. Per ottenere la certificazione di qualità, un laboratorio è obbligato ad eseguire dei controlli dettagliati sui metodi usati nel laboratorio stesso. Parte di questi controlli sono quelli relativi alla stima del valore vero e dell'intervallo di fiducia di un risultato, nonché quelli schematizzati in Tabella 2. Lo scopo è quello di poter garantire dei risultati analitici "di qualità".

Tabella 2: Evidenziazione e/o quantificazione degli errori sistematici

tipo di analisi	descrizione	utilità
Analisi di un campione noto.	Analisi di un campione di cui è nota la concentrazione; si ottiene un valore medio e lo si confronta col valore vero.	Si può riconoscere la presenza di un errore sistematico (ma non la sua causa).
Calibrazione (o taratura).	Controllo dei singoli fattori di un metodo mediante esperimenti dedicati. Si confrontano i risultati ottenuti con quelli previsti.	Si può rivelare se il fattore in esame causa un errore sistematico.

COME COMPILARE LE RELAZIONI

Le relazioni vanno eseguite compilando le schede prestampate disponibili on-line per ciascuna esperienza, ed incollandole in un quaderno, il quaderno di laboratorio.

Le relazioni vanno consegnate non oltre 7 giorni dal termine dell'esperienza corrispondente.

Ad esempio, se un gruppo termina l'esperienza acido-base il giorno 5 maggio, la relazione sull'acido-base deve essere consegnata non oltre il 12 maggio.

N.B. ogni studente deve consegnare **una propria relazione** (non una per gruppo)

Lo scopo di un quaderno di laboratorio è quello di riportare in maniera succinta ma completa l'operato della persona che lavora in un laboratorio. La persona stessa, o qualunque altra persona che svolge lo stesso tipo di lavoro, deve essere in grado di rileggere, capire ed eventualmente ripetere lo stesso esperimento anche a distanza di tempo.

Per tale motivo, un quaderno deve essere ordinato (sia da un punto di vista logico che estetico), completo ed essenziale, cioè deve essere facile da consultare.

Caratteristiche quaderno: quaderno “grande” (formato A4) a quadretti, con fogli fissi

Cosa riportare in copertina: nome
cognome
anno accademico
gruppo di laboratorio

Nella prima facciata... scrivere l'indice

Nelle altre facciate: riportare i numeri di pagina

Come e cosa scrivere: **non** scrivere nel quaderno calcoli, brutta copia, ecc.!

Nel quaderno incollare **solo** le schede prestampate, le tabelle ed i grafici, *senza lasciare fogli “volanti”*.

Le schede vanno compilate a penna, in calligrafia comprensibile o in stampatello, ed in bell'ordine (se necessario farsi prima una brutta copia).

Eventuali osservazioni particolari: Riportare solo se rilevanti per comprendere i dati sperimentali.

Come riportare i dati / quante cifre significative usare

I dati vanno riportati con un numero di cifre significative che è rappresentativo della accuratezza con cui il dato stesso è noto. Se si dessero cifre in più, si darebbe l'impressione di conoscere il dato con una accuratezza migliore di quella reale. Se si dessero cifre in meno, si sacrificerebbe inutilmente una parte delle proprie conoscenze sul dato.

Dati di pesata o di volume

Usare un numero di cifre significative coerente col tipo di bilancia (dato di pesata) o di contenitore (dato di volume) utilizzato:

- dare 4 cifre dopo la virgola per le pesate (g) con le bilance analitiche del laboratorio studenti;
- dare 2 cifre dopo la virgola per le pesate (g) con le bilance tecniche del laboratorio studenti;
- dare 2 cifre dopo la virgola per i volumi (mL) erogati da pipette e burette (la loro incertezza dichiarata dal costruttore decresce al diminuire del volume, ed è solitamente minore di 0.1 mL);
- dare 1-2 cifre dopo la virgola per i volumi (mL) misurati da matracci (la loro incertezza dichiarata dal costruttore decresce al diminuire della dimensione del matraccio, ed è solitamente minore o uguale a 0.1 mL);
- non dare cifre dopo la virgola per i volumi (mL) misurati con pipette pasteur e cilindri (la loro incertezza è solitamente 0.5-1 mL);
- non stimare la cifra *prima* della virgola per i volumi (mL) misurati con bicchieri e beute (la loro incertezza è solitamente 1-10 mL).

Dati intermedi

Per dati intermedi si intendono quelli ottenuti da un calcolo e che vanno successivamente mediati. Vanno riportati con un numero leggermente sovrabbondante di cifre significative per evitare errori di arrotondamento nel successivo calcolo della media.

Come regola generale, utilizzare 1-2 cifre significative in più di quelle della loro media.

Dati finali mediati

Dare la media \pm intervallo di fiducia al 95%, con tra parentesi il grado di fiducia e il numero di dati mediati.

- l'intervallo di fiducia va dato con due cifre significative.

- la media va data con un numero di cifre significative coerente con quelle dell'intervallo di fiducia stesso (vedere "errori nei metodi analitici").

Se i dati da mediare sono tutti uguali, dare come media il valore ponendo tra parentesi il numero di dati.

Dati finali ai quali non è possibile assegnare un'incertezza

Per dati senza incertezza si intendono i dati finali per i quali l'incertezza non è stimabile dal calcolo dell'intervallo di fiducia. Vanno riportati con quattro cifre significative.

Istruzioni specifiche per tracciare le tabelle dei dati delle titolazioni

Si può usare un computer (es. Excel) oppure tracciare le tabelle a mano, a penna ed in bell'ordine.

- 1) tracciare una tabella di 6 colonne (larghezza complessiva: circa 20 cm);
- 2) inserire un titolo alla tabella che possa permettere di capire a quale titolazione si riferisce;
- 3) nella prima colonna, trascrivere i volumi V_1 , V_2 , ecc. di titolante aggiunti (es. 0, 0.5, ...) su una riga sì e una no;
- 4) nella seconda colonna, *sulla stessa riga*, riportare il pH (o la forza elettromotrice E) corrispondente;
- 5) nella terza colonna, sulla riga intermedia tra il dato 1 ed il dato 2, scrivere il volume medio V_{21} tra il valore immediatamente sopra (V_1) e quello immediatamente sotto (V_2);
- 6) nella quarta colonna riportare la derivata prima, $(\Delta\text{pH}/\Delta V)_{21} = (\text{pH}_2 - \text{pH}_1) / (V_2 - V_1)$ (o analogo con E), per ogni coppia di valori, e trascriverla nella stessa riga intermedia del corrispondente volume medio;
- 7) nella quinta colonna riportare il volume medio tra V_{21} e V_{32} , nella riga intermedia tra i due;
- 8) nella sesta colonna, sulla stessa riga, riportare la derivata seconda $\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2 = [(\Delta\text{pH}/\Delta V)_{32} - (\Delta\text{pH}/\Delta V)_{21}] / (V_{32} - V_{21})$;
- 9) per i calcoli di cui ai punti 5, 6, 7 e 8 riportare al massimo 3 cifre dopo la virgola;

N.B. se si usa Excel o altro foglio di calcolo, i calcoli precedenti possono essere eseguiti automaticamente dal programma.

Esempio di tabella

V titolante (mL)	pH	V medio (mL)	$\Delta\text{pH}/\Delta V$ (mL ⁻¹)	V medio(2) (mL)	$\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$ (mL ⁻²)
10	6.23				
		(10.25)	0.08		
10.5	6.27			(10.5)	0.08
		(10.75)	0.12		
11	6.33			(10.975)	0.1
		(11.20)	0.175		
11.4	6.40			(11.375)	0.643
		(11.55)	0.40		
11.7	6.52			...	
		...			
...

N.B. i calcoli della derivata prima e seconda vanno eseguiti limitandosi ad un intervallo ristretto intorno al punto di fine

Istruzioni specifiche per i grafici delle titolazioni

Si può usare un computer (es. Excel) oppure tracciare i grafici a mano, a matita morbida su carta millimetrata, ed in bell'ordine.

- 1) scegliere un intervallo opportuno per gli assi x e y . L' x minimo deve essere appena minore di quello minimo sperimentale, l' x massimo appena maggiore di quello massimo sperimentale, e lo stesso vale per l'asse y .
- 2) tracciare la curva di titolazione pH (o E) vs. V , e i grafici di derivata prima e seconda riportando il valore della derivata in funzione del volume medio (calcolati come descritto in precedenza);
- 3) scrivere le grandezze che rappresentano gli assi delle ascisse e delle ordinate con le unità di misura;
- 4) contrassegnare i punti sperimentali con un pallino di 1-2 mm di diametro;
- 5) tracciare le curve interpolanti della curva di titolazione e delle derivate prima e seconda (vedi sotto). Anche se si utilizza un computer per tracciare i grafici, la curva interpolante per i punti sperimentali **deve essere tracciata a mano**;
- 6) incollare i grafici nel quaderno di laboratorio. Dimensioni ottimali per ogni grafico: ***non meno di mezzo foglio A4***.

N.B. i grafici di derivata prima e seconda è necessario tracciarli limitandosi ad un intervallo ristretto intorno al punto di fine, espandendo la scala delle ascisse.

Suggerimenti per l'interpolazione delle curve sperimentali

La curva interpolante vuole rappresentare la curva "teorica", cioè quella che si otterrebbe se non vi fossero gli inevitabili errori di misura. Quindi ***la curva interpolante non necessariamente deve passare per i punti sperimentali***.

La derivata prima, e ancor più la derivata seconda, esaltano gli errori sperimentali, per cui in queste due curve i punti sperimentali appaiono più irregolari che non nella curva di titolazione, e l'interpolazione può risultare più difficoltosa.

Per tracciare le curve di interpolazione operare come segue:

- a) aiutarsi con un curvilineo;
- b) non vi devono essere angolosità, né cambiamenti di pendenza e di concavità a parte quelli teoricamente previsti;
- c) la curva interpolante deve passare più o meno in mezzo ai punti sperimentali, in modo tale che questi rimangano abbastanza omogeneamente al di sopra e al di sotto della curva stessa (si vedano le figure 1, 2, 3 e 4 come esempi);

- d) la derivata prima è con buona approssimazione simmetrica, e sempre positiva, quindi anche la curva interpolante deve essere simmetrica e sempre positiva (figure 2 e 3);
- e) nel grafico a derivata prima, fare corrispondere il massimo della curva al punto sperimentale di massimo solo se quest'ultimo è nettamente maggiore degli altri (figura 2); nel caso vi siano due punti sperimentali di massimo più o meno alla stessa altezza, il massimo della curva interpolante dovrebbe cadere in mezzo ai due (figura 3);
- f) la derivata seconda è sempre positiva prima del PE e negativa dopo, quindi anche la curva interpolante deve conservare queste proprietà (figura 4 - si noti che i punti sperimentali non necessariamente conservano tali proprietà);
- g) nelle titolazioni eseguite nel laboratorio studenti la derivata seconda è con buona approssimazione simmetrica, quindi anche la curva interpolante deve essere simmetrica (figura 4);
- h) nel grafico a derivata seconda, se il punto di massimo e quello di minimo (quello più positivo e quello più negativo) sono circa simmetrici, la curva interpolante può passare attraverso questi (poi i due punti possono essere congiunti con una retta). Altrimenti, l'interpolazione deve essere estesa laddove il punto è più basso (figura 4), in modo da rendere simmetrica l'interpolazione stessa.

Alcuni esempi di interpolazioni

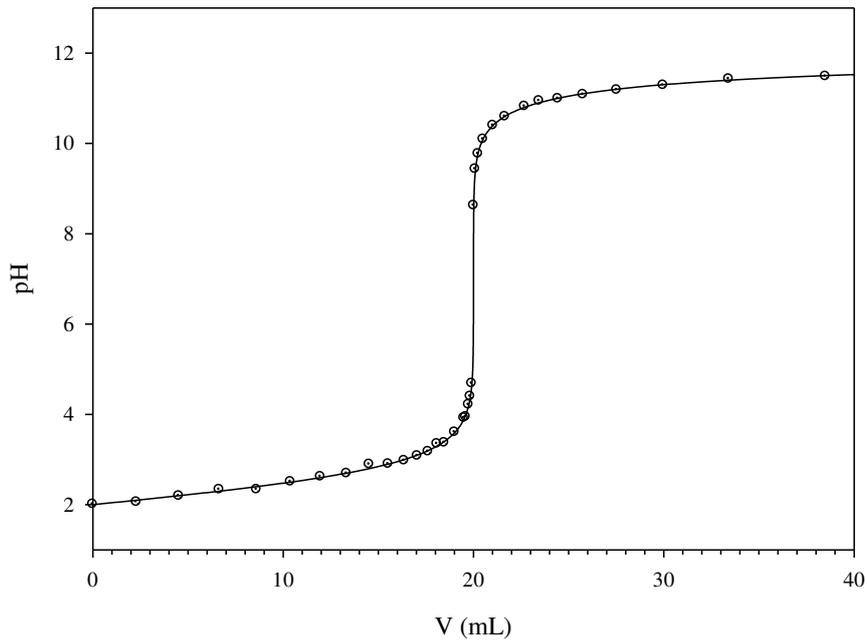


Figura 1: interpolazione di una curva di titolazione

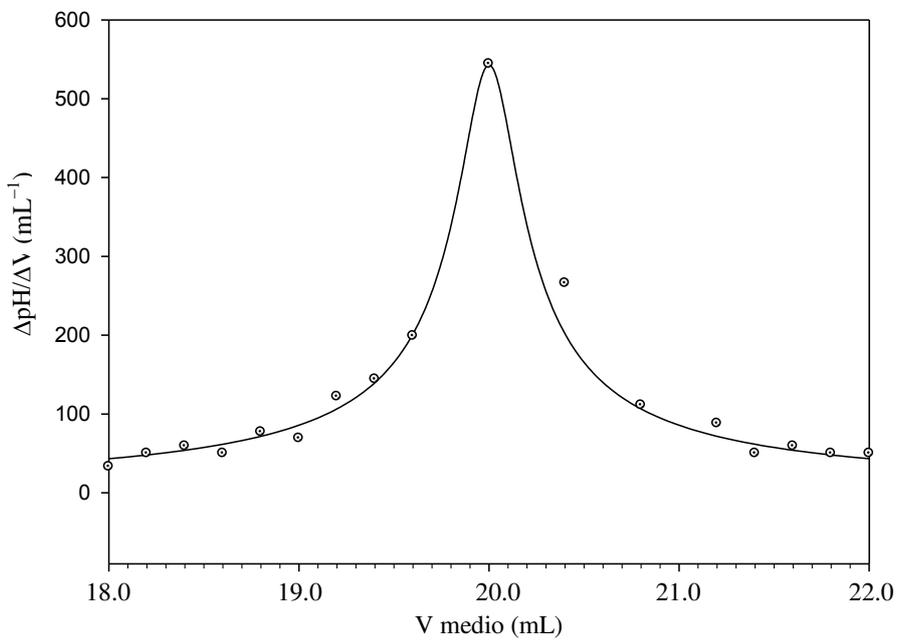


Figura 2: interpolazione di una derivata prima, in presenza di un punto sperimentale di massimo ben definito.

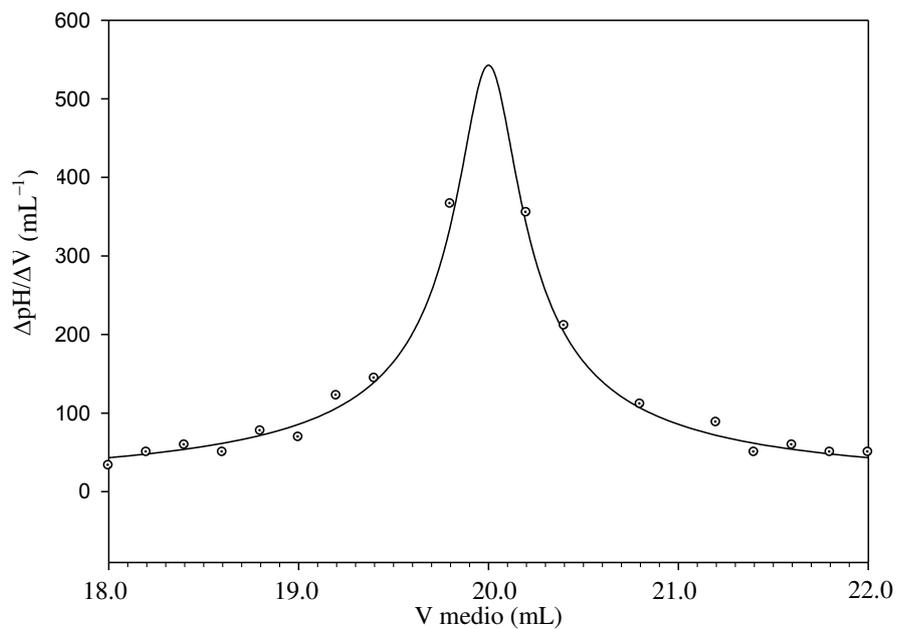


Figura 3: interpolazione di una derivata prima, in assenza di un punto sperimentale di massimo ben definito.

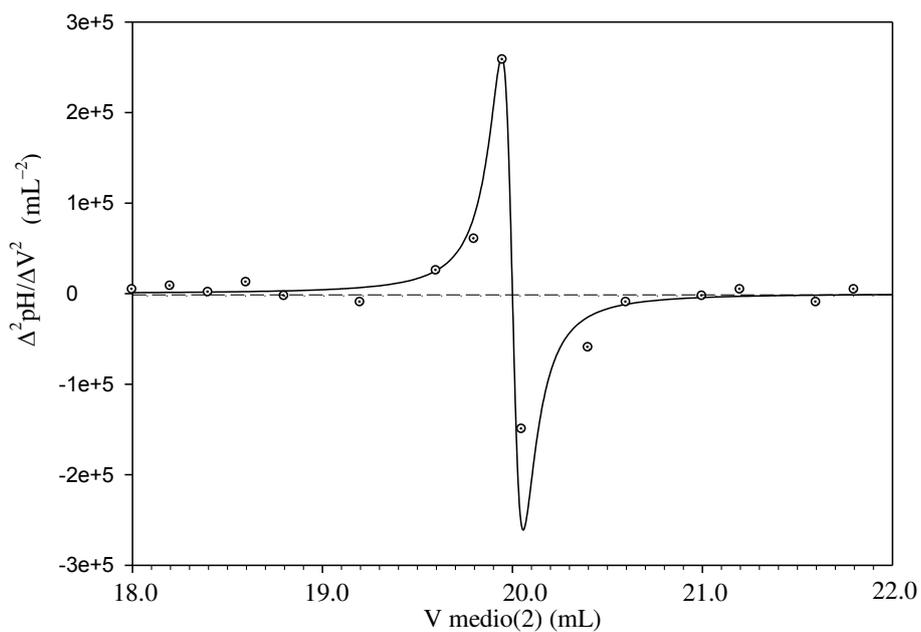


Figura 4: interpolazione di una derivata seconda, in cui i punti sperimentali di massimo e di minimo non sono simmetrici.

TITOLAZIONI

Introduzione

Una **titolazione** è un'operazione con cui si determina la concentrazione (**titolo**) o la quantità di una certa sostanza (l'analita) mediante aggiunta di una soluzione avente una concentrazione accuratamente nota di **titolante** (detta **soluzione standard**). Per preparare una soluzione standard è necessario disporre un composto che presenti alcune caratteristiche.

- deve essere puro, almeno al 99.9%; in alternativa, il composto deve essere facilmente purificabile, oppure il tipo e la concentrazione di contaminanti devono essere esattamente noti.
- Non deve essere igroscopico, o in alternativa deve essere stabile a 110 °C per permettere l'essiccamento in stufa.
- Non deve essere deteriorabile all'aria, ad esempio non deve essere ossidabile né assorbire $\text{CO}_{2(g)}$.
- Deve preferibilmente avere un'elevata massa molecolare cosicché gli errori relativi della pesata sono minori (tale requisito, certamente importante in passato, è oggi relativamente meno importante degli altri, dato che le bilance hanno raggiunto un grado di accuratezza adeguato).

Composti con i requisiti appena elencati sono detti **standard primari** (o standard assoluti). Contrariamente a quanto si può credere, solo un numero ridotto di composti chimici soddisfa ai requisiti visti. Le soluzioni di composti che non sono standard primari devono essere **standardizzate** mediante titolazione con una soluzione standard.

Mano a mano che il titolante viene aggiunto all'analita, avviene la reazione:



Quando il numero di moli di titolante t aggiunto è stechiometricamente equivalente al numero di moli di analita A inizialmente presenti, si è raggiunto il **punto di equivalenza (PE)**.

La reazione (1) può essere utilizzata per eseguire una titolazione solo se risponde a certi requisiti.

- 1) *Stechiometria nota*: la reazione deve avere una stechiometria nota.
- 2) *Rapidità*: la reazione deve essere sufficientemente rapida in modo da poter condurre la titolazione in un tempo breve (massimo poche decine di minuti).

- 3) *Punto di equivalenza rilevabile*: deve essere possibile rilevare il PE mediante indicatore colorimetrico o mediante un metodo strumentale.
- 4) *Quantitatività*: la reazione deve essere quantitativa (equilibrio quasi completamente spostato verso destra), poiché in caso contrario la rilevazione del punto di equivalenza non sarebbe possibile (non perlomeno con sufficiente esattezza e precisione).
- 5) *Reazioni parassite note*: a parte la reazione di titolazione, analita e titolante non dovrebbero essere impegnati (come reagenti o come prodotti) in altre reazioni; alternativamente, le reazioni parassite devono essere note e non pregiudicare la quantitatività della reazione di titolazione.

Le titolazioni sono definite di tipo “acido-base”, “complessometrico”, “per precipitazione”, oppure “redox”, a seconda del tipo di equilibrio coinvolto nella reazione (1).

Punto di fine e punto di equivalenza di una titolazione.

Il **punto di fine** di una titolazione, **PF**, corrisponde al volume di titolante al quale la titolazione viene arrestata in seguito a cambiamento di colore dell'indicatore scelto, oppure per estrapolazione grafica di una curva di titolazione ottenuta mediante un elettrodo e un voltmetro. Il punto di equivalenza, **PE**, è invece il volume di titolante aggiunto al quale la concentrazione di titolante equivale esattamente quella di analita. Il PF è una misura sperimentale, il PE è un valore teorico. Come ogni misura sperimentale, anche una titolazione è affetta da errori sperimentali, ovvero il PF non corrisponde al PE, ma ne rappresenta una stima.

Determinazione del punto di fine

Determinazione del punto di fine con indicatore colorimetrico

Il punto di fine può essere evidenziato dal cambiamento di colore della soluzione, dovuto all'aggiunta di un **indicatore colorimetrico** opportuno nella soluzione da titolare. Il principio di funzionamento degli indicatori colorimetrici dipende dal tipo di titolazione che si sta eseguendo (acido-base, complessometrica, per precipitazione, o redox): si rimanda alle dispense delle varie esperienze di laboratorio per una spiegazione dei vari indicatori colorimetrici.

L'uso di indicatori colorimetrici per la determinazione del punto di fine di una titolazione è sempre auspicabile, data l'ottima accuratezza dei dati ottenibili, la notevole semplicità e la rapidità delle operazioni manuali. Vi sono tuttavia numerosi casi nei quali non vi sono indicatori disponibili

(specie in titolazioni diverse dalle acido-base) oppure ve ne sono ma non si possono usare, ad esempio perché la soluzione del campione è fortemente colorata. In altri casi è necessario poter disporre dei valori di pH o E della curva di titolazione, per poter ottenere dati aggiuntivi sul sistema in esame oltre alla sua concentrazione. In tutti questi casi si può utilizzare il metodo potenziometrico.

Determinazione del punto di fine da dati potenziometrici

Il **metodo potenziometrico** consiste nella misura della forza elettromotrice E in funzione del volume di titolante aggiunto: si registrano valori di E prima e dopo il PF, e tali valori possono essere poi graficati per dare la curva di titolazione vera e propria. Per la misura di E è necessario poter disporre di un elettrodo di misura sensibile all'analita o al titolante, e di un elettrodo di riferimento.

Le informazioni cercate, tra cui la concentrazione incognita di analita, possono essere ricavate velocemente ed accuratamente elaborando la curva di titolazione con moderni mezzi computazionali. Tali mezzi risultano indispensabili quando si titolano miscele complesse, mentre in casi più semplici quale quelli considerati nel laboratorio di Chimica Analitica 1 (titolazione di un unico analita) essi possono convenientemente essere sostituiti da metodi grafici. Tra i più vantaggiosi metodi grafici vi sono i **metodi a derivata**.

I metodi a derivata si basano sulle peculiari proprietà matematiche che presentano tutte le curve di titolazione. Esse hanno la massima pendenza in corrispondenza al PE, e sempre nel medesimo punto cambiano la loro concavità. Pertanto, la derivata prima di una curva di titolazione è massima al PE, mentre la derivata seconda si annulla nel medesimo punto.

In figura 1a è mostrata a titolo di esempio una curva di titolazione di una soluzione di un acido debole con una base forte; nelle figure 1b e 1c sono mostrate le rispettive derivate prime e seconde, calcolate in uno stretto intorno del PE. Il volume di equivalenza viene stimato dall'ascissa del massimo della derivata prima oppure dall'ascissa del punto di annullamento della derivata seconda; si sceglie la migliore tra le due stime, oppure una loro media. Le stime ottenute coi metodi a derivata sono più accurate che non un'eventuale stima fatta sulla curva di titolazione non derivata.

Si rimanda alla dispensa riguardante la modalità di scrittura delle relazioni per dettagli sul calcolo delle derivate della curva di titolazione.

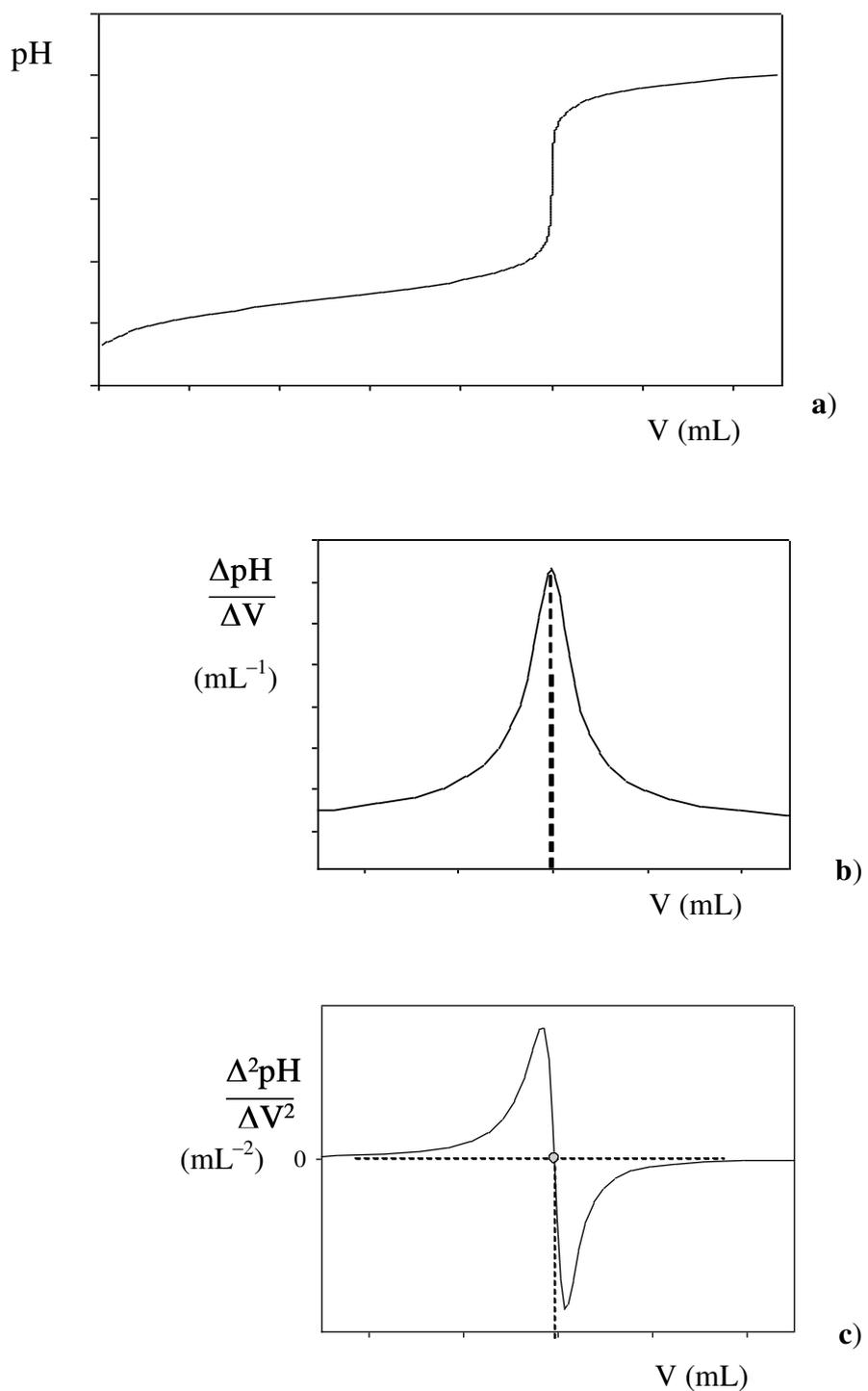


Figura 1: curva di titolazione di un acido debole, sua derivata prima e sua derivata seconda (nelle figure 1b e 1c la scala delle ascisse è molto più espansa che non per la curva di titolazione di par-tenza).

TITOLAZIONI ACIDO-BASE

Una **titolazione acido-base** è una titolazione nella quale sono coinvolti un acido e una base. La reazione generica è la seguente:

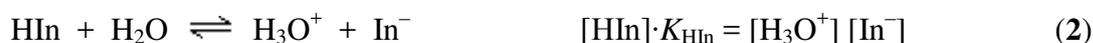


con produzione della base e dell'acido coniugato. Se l'analita è un acido esso viene titolato da una base a concentrazione nota, e viceversa se l'analita è una base.

Come per tutte le titolazioni, il punto di fine può essere evidenziato con indicatore colorimetrico o con un elettrodo opportuno.

Gli indicatori acido-base

Un indicatore acido-base è esso stesso un acido o una base, che quindi in soluzione dà dissociazione acido-base. Se ad esempio l'indicatore è un acido, HIn, esso può dissociare secondo la reazione:



La proprietà comune di ogni indicatore acido-base è quella di presentare due colorazioni molto intense e diverse nella sua forma acida HIn e nella sua forma basica In^- . Minime quantità di indicatore, molto minori rispetto a quelle del titolante e dell'analita, non hanno effetto apprezzabile sul pH (cioè non comportano errori apprezzabili nella titolazione), e nello stesso tempo sono sufficienti ad impartire un colore intenso alla soluzione.

A valori di pH molto inferiori a $\text{p}K_{\text{HIn}}$ l'indicatore è presente come HIn e la soluzione avrà quindi il colore di HIn. A pH molto maggiori di $\text{p}K_{\text{HIn}}$ l'indicatore è presente come In^- e la soluzione avrà quindi il colore corrispondente a quest'ultimo. Quando il pH della soluzione è prossimo a $\text{p}K_{\text{HIn}}$, sono presenti entrambe le forme dell'indicatore, ed il colore della soluzione sarà quindi intermedio a quello delle due forme HIn e In^- .

Peraltro, non è possibile prevedere il valore esatto di pH al quale la soluzione cambia colore, anche se fosse nota $\text{p}K_{\text{HIn}}$. Tale pH dipende infatti anche dalle capacità visive dell'operatore, dall'illuminazione del laboratorio, dalla temperatura e dalla concentrazione dell'indicatore nella soluzione in esame, e soprattutto dall'intensità relativa dei colori delle due forme HIn e In^- , e può va-

riare anche di una-due unità di pH da caso a caso (per lo stesso indicatore). Si preferisce quindi riportare, per ogni indicatore, un **intervallo di pH di viraggio** definito sperimentalmente, entro il quale è visibile il cambiamento di colore (nel caso di indicatori, quali la fenolftaleina, per i quali una delle due forme è incolore, l'intervallo di viraggio racchiude il valore di pH al quale l'operatore vede apparire o sparire il colore).

Riguardo alla concentrazione di indicatore da usare in soluzione, questa non può essere troppo bassa poiché è necessario poter vedere il colore con sufficiente intensità, ma nemmeno troppo alta poiché la concentrazione di ioni H_3O^+ prodotta o assorbita dall'indicatore non deve essere significativa rispetto a quella in gioco nella reazione di titolazione. Le quantità ottimali da aggiungere sono quelle di volta in volta specificate nelle procedure riportate.

L'elettrodo di vetro

Nel caso delle titolazioni acido-base, l'elettrodo di gran lunga più comunemente impiegato per la registrazione della curve di titolazione è l'elettrodo di vetro che è un elettrodo **iono-selettivo** (figura 1); come tutti gli elettrodi, l'elettrodo di vetro è un dispositivo per la misura del potenziale della soluzione (o forza elettromotrice, f.e.m.). L'elemento sensibile è costituito da un bulbo di vetro sottile (se fosse spesso, non permetterebbe la conduzione elettrica tra i due lati, condizione necessaria affinché si possa misurare un potenziale). La superficie esterna del bulbo è in contatto con la soluzione della quale si vuol misurare il pH, mentre all'interno il bulbo contiene una soluzione tampone (di solito a $\text{pH} = 7$) ed un sale di cloruro (di solito NaCl). Il pH esatto della soluzione interna non è necessariamente noto, ma è comunque costante poiché l'elettrodo è chiuso e non vi è alcun contatto fisico con l'esterno. Nella soluzione interna è immerso un filo di argento sul quale è depositato del cloruro di argento solido.

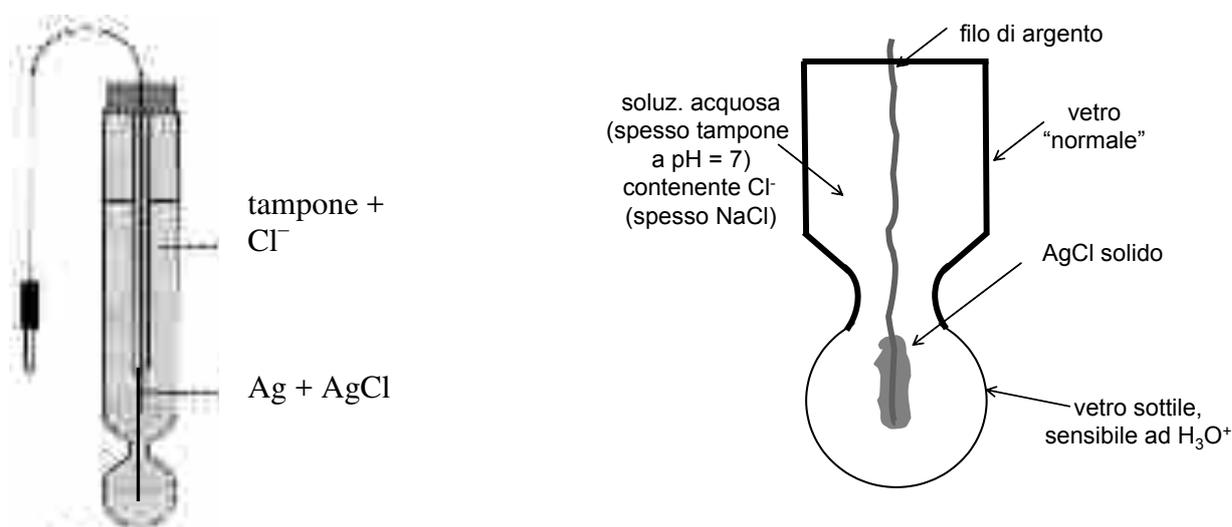


Figura 1: elettrodo di vetro (sinistra); dettaglio della zona del bulbo (destra).

Una spiegazione rigorosa del meccanismo di funzionamento di un elettrodo di vetro è superflua nell'ambito di questo corso; qui viene data una spiegazione approssimativa. La figura 2 riporta un ingrandimento del bulbo di vetro sottile; vengono indicati anche i gruppi idrossilici (silicati) superficiali del vetro. Tali gruppi, essendo acidi deboli, possono dare reazione acido-base se la superficie del vetro è a contatto con l'acqua:



La reazione (3) ubbidisce alle normali regole degli equilibri chimici, ed in particolare l'equilibrio si sposta a seconda della concentrazione di ioni H_3O^+ preesistenti nella soluzione (regola di Le Chatelier). Poiché tale concentrazione è diversa nella soluzione interna ed in quella esterna, sarà diverso il numero di gruppi silicati che deprotona nelle due soluzioni, per cui sarà diversa anche la carica elettrica complessiva che si crea sulle due superfici del bulbo. Tale sbilanciamento di carica genera un potenziale elettrico, E_{elett} , tra i due lati del bulbo stesso. E_{elett} dipende dalla concentrazione di ioni idrogeno presenti nella soluzione esterna, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{est}}$, e dalla concentrazione di ioni idrogeno in quella interna, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{int}}$. Essendo quest'ultima sempre costante, E_{elett} dipende in pratica solo da $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{est}}$. Si può dimostrare (ma si omette per semplicità) che E_{elett} e $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{est}}$ sono legati dall'equazione seguente:

$$E_{\text{elett}} = C + B \cdot \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{est}} \quad (4)$$

(con C e B = due costanti). Inoltre, tra il filo di argento e la soluzione interna si genera a sua volta un potenziale elettrico, pari a:

$$E_{\text{Ag/AgCl/Cl}^-} = E_{\text{Ag/AgCl/Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-]_{\text{int}} \quad (5)$$

(dove $[\text{Cl}^-]_{\text{int}}$ è la concentrazione di ioni cloruro nella soluzione interna del bulbo). Questo è infatti il potenziale per un elettrodo di seconda specie: tali elettrodi si generano quando un filo di metallo M viene immerso in una soluzione contenente il precipitato di un sale poco solubile del catione M^{n+} ($\text{MX}_{(s)}$) e un eccesso dello stesso anione precipitante X^{n-} . Si veda anche la dispensa della titolazione dei cloruri per una spiegazione più esauriente sull'elettrodo di seconda specie ad argento - cloruro di argento.



Figura 2: sezione del bulbo di vetro sottile, prima e dopo la deprotonazione dei silicati superficiali.

Nell'esempio mostrato, la soluzione interna è più acida di quella esterna, per cui sulla superficie del vetro immersa nella soluzione interna il numero di gruppi silicato che deprotona è minore.

La differenza di potenziale che si genera tra il filo d'argento e la soluzione esterna sarà data dalla somma dei due potenziali, e quindi assume la forma seguente:

$$E_{\text{vetro}} = E_{\text{elettro}} + E_{\text{Ag/AgCl/Cl}^-} \quad (6)$$

Il potenziale dell'elettrodo di seconda specie, equazione (5), è costante durante una titolazione, dato che tutti i termini della (5) sono costanti (lo è anche $[\text{Cl}^-]_{\text{int}}$). Sostituendo la (4) nella (6), questa può essere riscritta come:

$$E_{\text{vetro}} = C + B \cdot \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{est}} + D \quad (6')$$

(con $D = \text{costante} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-}$). Sostituendo il pH a $-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$, e conglobando le due costanti C e D , si ottiene:

$$E_{\text{vetro}} = A - B \cdot \text{pH}_{\text{est}} \quad (7)$$

(con $A = C + D$). L'equazione (7) fornisce la dipendenza tra il potenziale misurato dall'elettrodo di vetro ed il pH della soluzione esterna. Se sono noti A e B , il potenziale misurato può essere convertito in pH mediante l'equazione (7), e l'elettrodo può quindi essere utilizzato per la misura del pH.

In realtà, va specificato che per l'elettrodo di vetro, così come per ogni elettrodo di misura, il potenziale può essere misurato solo chiudendo il circuito, ed è quindi necessario inserire in soluzione anche un elettrodo di riferimento, ad esempio un elettrodo a calomelano ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$), oppure un elettrodo ad argento - cloruro di argento ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$), il cui potenziale è indipendente dal pH della soluzione esterna (si veda la dispensa della titolazione dei cloruri per una spiegazione più dettagliata sugli elettrodi di riferimento). In soluzione vanno quindi posti un elettrodo di vetro e uno di riferimento (figura 3, sinistra).

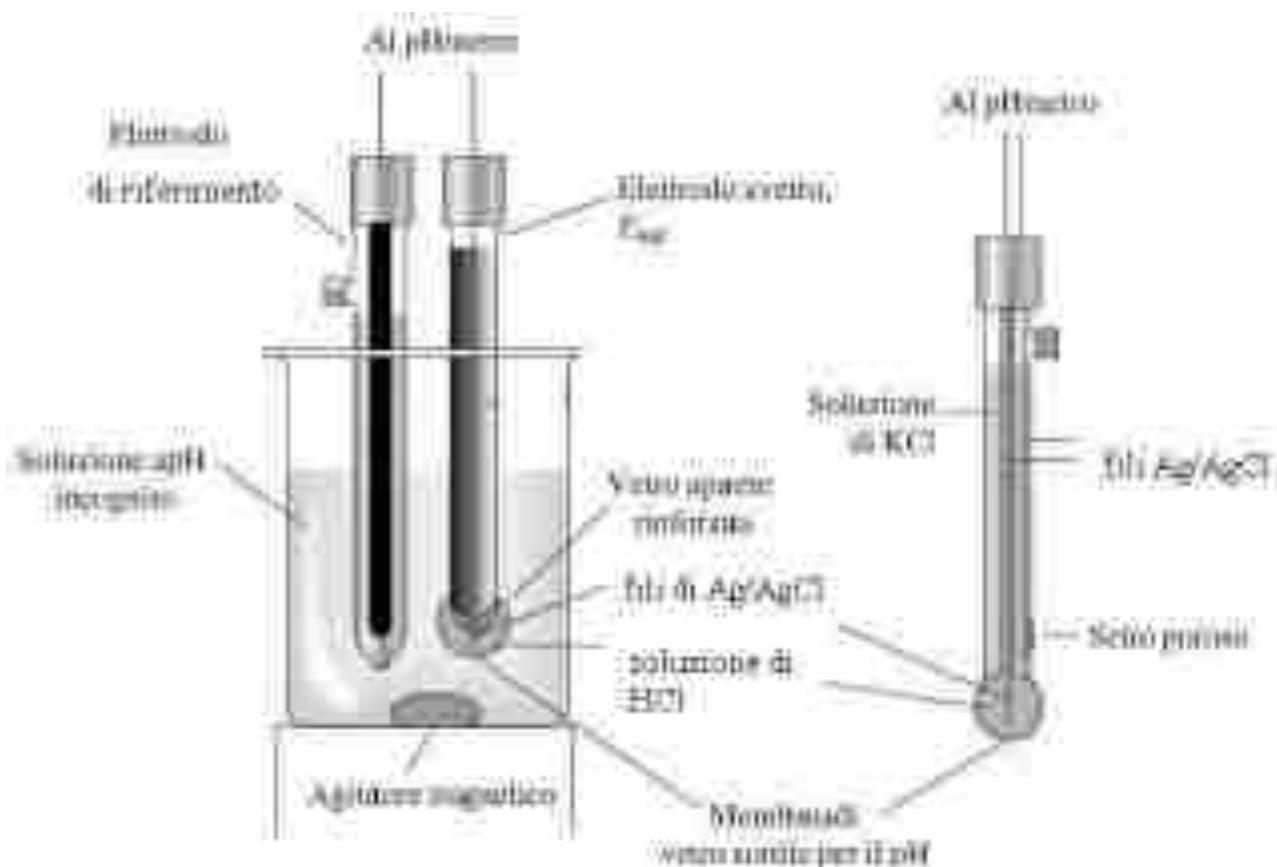


Figura 3. Sinistra: elettrodo di riferimento ed elettrodo di vetro. Destra: elettrodo combinato
(da Skoog, West, *Fondamenti di Chimica Analitica*, Edises)

Il potenziale della cella in figura 3 (sinistra) è dato dalla differenza tra il potenziale dell'elettrodo di destra e quello di sinistra, ovvero tra il potenziale dell'elettrodo di vetro e quello dell'elettrodo di riferimento:

$$\begin{aligned} E &= E_d - E_s \\ E &= E_{\text{vetro}} - E_{\text{rif}} \end{aligned} \quad (8)$$

da cui, sostituendo nella (7), si ha

$$E = A' - B \cdot \text{pH} \quad (9)$$

dove A' è una costante data dalla somma di altre due costanti, A e E_{rif} .

Un **elettrodo combinato** è un elettrodo di vetro al quale viene unito, in un unico corpo, un elettrodo di riferimento. Solitamente l'elettrodo di riferimento è posto concentricamente al di fuori dell'elettrodo di vetro vero e proprio, lasciandone comunque esposta il bulbo che è la parte sensibile (figura 3, destra). Tutti gli elementi caratteristici visualizzati in figura 3 a sinistra sono conservati nell'elettrodo combinato: non vi è nessuna differenza né formale né sostanziale nei due casi, tranne per il fatto che un elettrodo combinato è più pratico perché si deve porre un unico oggetto in soluzione anziché due. Nel laboratorio studenti, e quasi sempre nei moderni laboratori chimici, tutti gli elettrodi di vetro utilizzati sono elettrodi combinati.

Calibrazione dell'elettrodo di vetro

Prima di poter misurare il pH di un soluzione è necessario determinare i parametri A' e B , ovvero è necessario eseguire la **calibrazione** dell'elettrodo. Il parametro A' dipende dall'elettrodo di riferimento, dal tipo di soluzione interna, dalla temperatura e dal tipo della soluzione esterna, ed assume valori diversi per elettrodi di marca diversa. B non dipende da tali parametri, tanto che per elettrodi nuovi e di ottima qualità tende ad assumere un valore omogeneo pari al coefficiente teorico di Nernst (59.2 mV a 25 °C; si noti che l'equazione (4) è in effetti identica ad un'equazione di Nernst). Invece, con elettrodi più vecchi o di qualità non eccelsa, esso assume valori un po' inferiori. Sia A' che B dipendono anche dalle caratteristiche del vetro che costituisce il bulbo; tali caratteristiche variano lentamente nel tempo, anche da un giorno all'altro, e per tale motivo la calibrazione va eseguita almeno una volta al giorno prima di iniziare le misure sperimentali.

La calibrazione si esegue misurando le forze elettromotrici E_1 ed E_2 di due soluzioni tampone a pH noto, di solito pari a 4.01 e 7.00. Le soluzioni tampone a pH noto sono disponibili commercialmente o possono essere preparate usando procedimenti e reagenti specificati. Trattandosi di tamponi, è meno probabile che polvere, umidità o altri contaminanti accidentali possano modificarne il pH. Si risolve quindi il sistema (10) a due equazioni e due incognite:

$$\begin{aligned} E_1 &= A' - B \cdot 4.01 \\ E_2 &= A' - B \cdot 7.00 \end{aligned} \quad (10)$$

pH-metro

Lo strumento utilizzato per la misura di forze elettromotrici è il voltmetro. Il voltmetro viene comunemente denominato “pH-metro” se, previa inserimento dell’elettrodo di vetro nelle due soluzioni tampone a pH noto, calcola automaticamente A' e B e poi converte i valori di E sperimentali in pH, riportando sul display direttamente questi ultimi. In questo modo si evita all’utente di calcolarsi A' e B e di dover poi manualmente convertire ogni valore misurato di E in pH. Lo studente calcolerà comunque A' e B anche manualmente per scopi didattici.

L'errore alcalino

Se la soluzione esterna contiene anche ioni metallici, questi possono reagire coi gruppi silicati superficiali del vetro ed entrare quindi in competizione con le reazioni di protonazione/deprotonazione dei silicati stessi (3). Ad esempio, per un catione alcalino si può avere la seguente reazione:



Se il gruppo silicato ha un'elevata affinità per M^+ , cioè se la reazione (11) ha una costante di equilibrio relativamente elevata, lo ione metallico compete con H_3O^+ , e lo sbilanciamento di carica che si genera ai due lati della membrana di vetro dipende anche da $[\text{M}^+]$; in altre parole, l'elettrodo non è sensibile solo ad H_3O^+ ma anche ad M^+ . In tal caso si può intuire che il pH misurato dall'elettrodo è minore del pH reale.

Gli elettrodi di vetro per la misura del pH hanno una composizione ottimizzata in modo da minimizzare la competizione di ioni metallici. Tutti gli elettrodi di vetro commercialmente disponibili misurano un pH accurato anche in presenza di concentrazioni relativamente elevate di ioni me-

tallici in soluzione. A pH basici, tuttavia, la concentrazione di H_3O^+ diviene molto bassa, e quella di ioni metallici potenzialmente competitivi può diventare molto più elevata dato che il pH viene reso basico mediante l'aggiunta di idrossidi di ioni alcalini o alcalino-terrosi (per esempio, in una soluzione portata a $\text{pH} = 12$ mediante NaOH , $[\text{Na}^+] = 0.01$ e $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-12}$). Tali enormi differenze di concentrazione rendono la reazione (11) significativa rispetto alla (3) anche se la (11) ha una costante di equilibrio molto bassa.

L'errore sistematico che si commette nella misura del pH per effetto della competizione di ioni metallici viene detto **errore alcalino** dell'elettrodo di vetro. L'errore alcalino cresce al crescere del pH: per gli elettrodi commercialmente più comuni, l'errore alcalino diviene significativo a pH maggiori di circa 10.

PREPARAZIONE E STANDARDIZZAZIONE DI UNA SOLUZIONE DI IDROSSIDO DI SODIO 0.1 M

Descrizione generale

L'idrossido di sodio non è uno standard primario in quanto, essendo fortemente igroscopico e basico, allo stato solido assorbe facilmente acqua ed anidride carbonica. La soluzione deve quindi essere preparata con un titolo (concentrazione) approssimativo, ed essere successivamente standardizzata. La reazione tra CO_2 ed OH^- avviene anche quando l'idrossido di sodio è in soluzione:



poiché un po' di CO_2 è sempre disciolta nell'acqua a temperatura ambiente, e comunque soluzioni basiche assorbono fortemente l'anidride carbonica dato che le reazioni (12) sono spostate verso destra. Per minimizzare tali reazioni si fa bollire l'acqua che si utilizza per preparare la soluzione, in modo da espellere la CO_2 (la solubilità dei gas in acqua decresce al crescere della temperatura), e si esegue velocemente la preparazione della soluzione per minimizzare la ridissoluzione del gas dall'atmosfera. Per lo stesso motivo la soluzione va tenuta aperta per il più breve tempo possibile, e comunque può essere conservata ed utilizzata per pochi giorni al massimo. L'uso di bottiglie di plastica, anziché di vetro, è dovuto al fatto che l'idrossido di sodio attacca lentamente il vetro (che come visto in precedenza, equaz. (3), ha caratteristiche di un acido debole), e se fosse conservato in tale materiale la sua concentrazione diminuirebbe nel tempo.

L'acido ftalico (figura 4) è un acido debole diprotico, con costanti di acidità $K_1 = 10^{-2.95}$ e $K_2 = 10^{-5.41}$. In linea di principio entrambe le dissociazioni acide possono essere utilizzate per la standardizzazione dell'idrossido di sodio. In pratica si utilizza solo la seconda, essendo lo ftalato acido di potassio disponibile come standard primario.

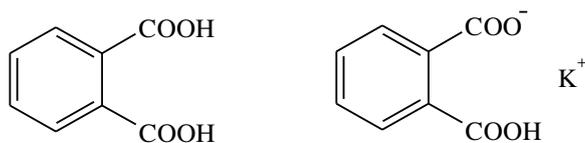


Figura 4: acido ftalico, o H_2Ft (a sinistra); ftalato acido di potassio, o KHFt (a destra).

Titolando lo ftalato con l'idrossido di sodio avviene la seguente reazione:



Al punto di equivalenza, PE, cioè quando il numero di moli di titolante eguaglia quelle di analita, si ha una soluzione della base debole ftalato. Il suo pH può essere calcolato ad una data concentrazione. Ad esempio se al PE $[\text{Ft}^{2-}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ si ha $\text{pH}_{\text{PE}} = 8.85$. Buoni indicatori sono dunque il blu timolo, che vira dal giallo al blu fra pH 8.0 e pH 9.6, e la fenolftaleina, che vira dall'incolore al violetto fra pH 8.0 e 9.8.

PREPARAZIONE E STANDARDIZZAZIONE DELL'IDROSSIDO DI SODIO

(1° giorno)

Descrizione operativa

Reagenti

idrossido di sodio per analisi, in pastiglie, NaOH, $M_r = 40.01$
acqua deionizzata
ftalato acido di potassio (KHFt, purezza superiore al 99.9 %, $M_r = 204.2$)
indicatore: fenolftaleina, soluzione alcolica allo 0.1 %, **oppure**
blu timolo (non bromotimolo!), soluzione acquosa allo 0.04 %.

Attrezzatura

vetro da orologio grande
bicchiere da 1 litro
propipette
bottiglia di polietilene da 1 L
bunsen, treppiede, reticella
buretta da 25 mL
beuta da 150 - 250 mL
bicchiere da 150 – 250 mL
spruzzetta con acqua deionizzata
pesafiltri

Procedimento

1. Far bollire un litro d'acqua deionizzata. Lasciarla raffreddare coprendo il bicchiere con un vetro da orologio.
2. Pesare **velocemente** in un vetrino da orologio la quantità approssimativa di idrossido di sodio necessario per preparare un litro di soluzione 0.1 M.
3. Trasferire l'idrossido di sodio in bottiglia di polietilene da litro e aggiungere circa un litro d'acqua deionizzata, precedentemente bollita e raffreddata. **Usare gli occhiali protettivi**
4. Mescolare **vigorosamente** per almeno 10 minuti fino a completa dissoluzione e omogeneizzazione della soluzione. **Tenere ben chiuso.**
5. Pesare esattamente circa 0.4 g di KHFt preventivamente essiccato a 125 °C, trasferendo quantitativamente la sostanza nella beuta.
6. Aggiungere 50 ml di acqua deionizzata **fatta precedentemente bollire** e lasciata raffreddare in un bicchiere coperto con un vetrino da orologio.
7. Aggiungere 2-3 gocce di fenolftaleina o 4-5 gocce di blu di timolo.
8. Riempire la buretta con la soluzione di idrossido di sodio.
9. Aggiungere lentamente il titolante alla soluzione in esame.
10. Interrompere la titolazione al viraggio da giallo a blu (indicatore blu di timolo) o da incolore

a rosa persistente per circa dieci secondi (indicatore fenolftaleina) della soluzione; leggere il volume di titolante corrispondente.

11. Svuotare la buretta appena terminata la titolazione per evitare incrostazioni.
12. **Eeguire almeno quattro titolazioni in tutto su altrettante porzioni di KHfT.** Al termine di tutto, lavare la buretta per evitare incrostazioni.
13. Calcolare la media e l'intervallo di fiducia per il titolo della soluzione di NaOH
14. Al termine di **ogni** giornata rivestire la fessura del tappo della soluzione di NaOH con del parafilm.

TITOLAZIONE DI UNA SOLUZIONE DI ACIDO ACETICO CON IDROSSIDO DI SODIO

Descrizione generale

Come visto, si può eseguire una titolazione con metodo potenziometrico o con indicatore colorimetrico. Nel nostro caso, la standardizzazione dell'idrossido di sodio e la titolazione dell'acido acetico incognito sono state seguite con indicatore, e la titolazione dell'acido acetico verrà seguita con elettrodo di vetro e pH-metro. L'elettrodo viene calibrato prima dell'uso.

Se le titolazioni avessero come unico scopo quello di ricavare il titolo di un acido, non sarebbe necessario calibrare l'elettrodo, in quanto la forma di una curva di titolazione è la stessa se sulla scala delle ordinate si riporta il valore di E anziché quello di pH (le due grandezze sono linearmente proporzionali), e di conseguenza il valore del volume di equivalenza che si ottiene è assolutamente identico nei due casi.

L'esecuzione delle titolazioni acido-base con elettrodo di vetro precedentemente calibrato permette di ricavare alcune informazioni aggiuntive sull'analisa, oltre alla sua concentrazione incognita. Tra queste, molto agevole risulta il calcolo del suo pK_a .

A metà titolazione, cioè ad un volume pari alla metà del volume del PE, si sono aggiunti un numero di moli di NaOH pari alla metà delle moli di acido acetico inizialmente presente. La soluzione contiene quindi un uguale numero di moli di acido acetico non titolato e di acetato di sodio prodotto dalla reazione di titolazione. Il pH di una soluzione di questo tipo (cfr. lezioni d'aula) è dato con buona approssimazione dall'equazione di Henderson:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (15)$$

Ne consegue che il pK_a dell'acido debole che viene titolato è uguale al pH di metà titolazione.

Una titolazione, tra le tre che verranno eseguite con metodo potenziometrico, sarà condotta anche in presenza dell'indicatore più adatto, fenolftaleina o blu di timolo. In tal modo si può verificare che i due metodi (potenziometrico ed indicatore) danno praticamente lo stesso punto di fine. Ciò non è vero se la titolazione viene eseguita con un indicatore non adatto, quale può essere ad esempio il metilarancio (intervallo di viraggio: 3.1 - 4.4).

TITOLAZIONE DELL'ACIDO ACETICO CON IDROSSIDO DI SODIO

(2° giorno)

Descrizione operativa

Reagenti

soluzione standard 0.1 M di idrossido di sodio
soluzione di acido acetico a concentrazione incognita
indicatore: fenolftaleina, soluzione alcolica allo 0.1 %
oppure: blu di timolo (non bromotimolo!), sale sodico, soluzione acquosa 0.04 %
indicatore metilarancio, soluzione acquosa allo 0.05 %

Attrezzatura

matraccio tarato da 100 mL
buretta da 25 mL
pipetta tarata da 25 mL
bicchiere da 150 - 250 mL
spruzzetta contenente acqua deionizzata
propipette
pH-metro
elettrodo di vetro combinato
agitatore e ancoretta magnetica
soluzioni standard di pH

Procedimento

1. Accendere il pH-metro. Collegare l'elettrodo combinato al pH-metro.
2. Sciacquare la punta dell'elettrodo a vetro con acqua deionizzata, e asciugarlo **con delicatezza** con un po' di carta.
3. Calibrare l'elettrodo di vetro usando le due soluzioni tampone, seguendo le istruzioni dello specifico pH-metro in uso.
4. Trasferire quantitativamente il campione incognito nel matraccio tarato, e portare esattamente a volume con acqua deionizzata.
5. Prelevare con la pipetta esattamente 25 mL del campione incognito e trasferirli nel bicchiere.
6. Aggiungere un po' d'acqua deionizzata, sufficiente ad immergere l'elettrodo.
7. Riempire la buretta con la soluzione standard di idrossido di sodio.
8. Immergere l'elettrodo in soluzione. Iniziare ad agitare la soluzione, **avendo l'accortezza che l'ancoretta non vada a sbattere contro il bulbo dell'elettrodo**. Leggere il valore di pH della soluzione ed annotarlo.
9. Aggiungere gradualmente il titolante alla soluzione in esame. Annotare il valore di pH e del corrispondente volume aggiunto per ogni punto.
10. Verso il punto di fine (PF), quando le variazioni di pH si fanno maggiori, il pH letto dallo strumento diviene via via meno stabile: attendere comunque non più di 30 secondi tra due

aggiunte, anche se il potenziale non si stabilizzasse.

11. Quando, dopo il PF, le variazioni di pH diminuiscono, aumentare l'entità dei volumi aggiunti e proseguire la titolazione fino ad avere un numero sufficiente di punti (almeno una decina) dopo il PF.
12. **Ricordarsi, dopo ogni titolazione di sciacquare bene l'elettrodo**, in modo da non inquinare le soluzioni successive.
13. Eseguire una seconda titolazione analoga alla precedente, cioè registrando il pH in funzione del volume di NaOH, ma aggiungendo preventivamente poche gocce di un indicatore adatto (fenolftaleina o blu di timolo). Raccogliere in ogni caso un numero adeguato di punti (almeno 30, di cui almeno 15 attorno al PE). Prendere nota del volume di NaOH al quale si osserva il viraggio. Al termine lavare la buretta per evitare incrostazioni.
14. Eseguire una terza titolazione analoga alla precedente, ma aggiungere un indicatore non adatto (metilarancio) anziché uno adatto. Osservare i cambiamenti di colore.
15. Per tutte e tre le titolazioni stimare il volume di equivalenza dai grafici a derivata prima e seconda. Scegliere la migliore tra le due stime o una media delle due.
16. Calcolare il contenuto totale del campione incognito in millimoli dalla media dei tre valori ottenuti, e calcolare l'intervallo di fiducia; confrontare la media col dato ricavato dal viraggio dell'indicatore adatto e col dato di quello non adatto.
17. Dalle tre curve di titolazione stimare un valore medio di pK_a dell'acido acetico.
18. Preparare una quarta soluzione analogamente al punto 5, ma usando una pipetta da 10 mL. Aggiungere un po' di acqua deionizzata, misurare ed annotare il pH. Conservare tale soluzione (serve per il punto 20).
19. Impostare il pH-metro sulla lettura della forza elettromotrice E (mV). Immergere l'elettrodo nella soluzione tampone a $pH = 7$, misurare E e annotarla. Sciacquare l'elettrodo ed asciugarlo, poi immergerlo nella soluzione a $pH = 4.01$, misurare E e annotarla. Calcolare A' e B (confrontare quest'ultimo valore con il coefficiente teorico di Nernst).
20. Misurare E nella soluzione di cui al punto 18. Utilizzare i parametri A' e B prima calcolati per convertire E in pH, e confrontare il pH calcolato con quello misurato al punto 18.
21. Alla fine delle operazioni sciacquare l'elettrodo, riporlo e spegnere il pH-metro.

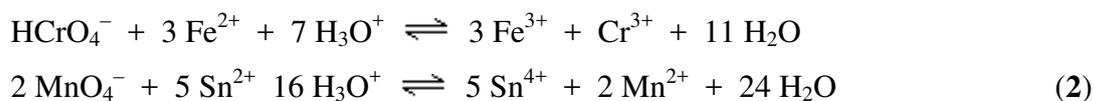
DETERMINAZIONE DEL RAME (II) MEDIANTE METODO IODOMETRICO

Descrizione generale

Una **titolazione per ossidoriduzione** (o **titolazione redox**) è una titolazione nella quale il titolante ossida (o riduce) quantitativamente l'analita. La reazione generica è la seguente:



(si noti l'analogia con una titolazione acido-base, nella quale la reazione generica è $\text{Ac}_1 + \text{Bas}_2 \rightleftharpoons \text{Ac}_2 + \text{Bas}_1$; ad esempio, $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COO}^-$). Alcuni esempi di reazioni di ossidoriduzione sono i seguenti:

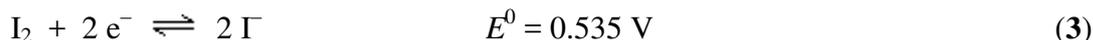


Come per le titolazioni acido-base, anche per le titolazioni redox il punto di fine (PF) può essere evidenziato mediante un indicatore colorimetrico oppure mediante metodo potenziometrico.

Come un indicatore acido-base è un acido o una base, che presenta un viraggio al PE della titolazione acido-base, così un indicatore redox è una specie redox che subisce ossidazione o riduzione, dando un viraggio, al PE della titolazione redox. Indicatori redox di questo tipo sono però rari. Sono più frequenti indicatori redox che si basano su reazioni specifiche. Sono comunque poche le titolazioni redox per le quali è disponibile un indicatore, e di fatto esse vengono per lo più seguite con metodo potenziometrico.

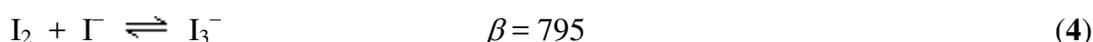
Titolazioni iodometriche

Tra le poche titolazioni redox per le quali è disponibile un indicatore colorimetrico vi sono le **titolazioni iodometriche**. Esse sono titolazioni di ossidoriduzione nelle quali una delle due coppie redox impegnate nella reazione è quella iodio/ioduro:



Lo iodio molecolare (I_2) è dunque un discreto ossidante.

I_2 non è molto solubile in acqua e sublima con facilità, per cui i metodi iodometrici non sarebbero facilmente applicabili in soluzioni acquose. Per ovviare a tali inconvenienti si opera in presenza di un eccesso di ioduro (I^-): in tali condizioni lo iodio molecolare forma un complesso con I^- formando I_3^- (che sarà chiamato semplicemente “iodio”):



I_3^- è molto solubile in acqua e non sublima. Questa proprietà, assieme alla disponibilità di un indicatore (vedi oltre) e alle buone caratteristiche generali (quantitatività; velocità delle reazioni; assenza di reazioni parassite), fanno sì che le titolazioni iodometriche siano una delle titolazioni redox più utilizzate.

Nei **metodi iodometrici diretti**, detti anche metodi “iodimetrici”, la soluzione di I_3^- è usata per ossidare la sostanza da titolare. Tali metodi sono poco praticati, a causa della relativa instabilità della soluzione di I_3^- (che può ad esempio facilmente ridursi a contatto con sostanze blandamente ossidanti). Molto più comuni e pratici risultano i **metodi iodometrici indiretti**, nei quali l’analita ossida I^- a I_3^- e poi quest’ultimo viene titolato *in situ*. Le titolazioni iodometriche eseguite nel laboratorio studenti sono dei metodi indiretti. La Figura 1 schematizza i metodi iodometrici indiretti.

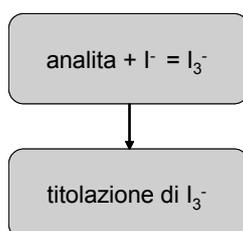


Figura 1 – Schema di un metodo iodometrico indiretto

Il titolante di I_3^- : il tiosolfato

Il tiosolfato (Figura 2) riduce quantitativamente I_3^- a I^- con produzione dell’anione tetratio- nato $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$:

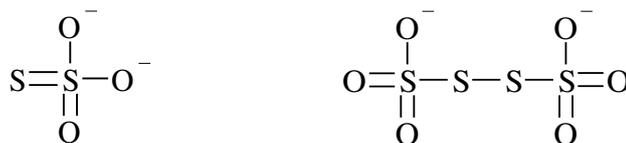
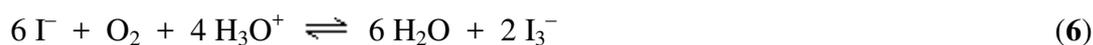


Figura 2: strutture del tiosolfato e del tetrationato

(si notino gli insoliti numeri di ossidazione di S nel tiosolfato e nel tetrationato, pari rispettivamente a +2 e +2.5). La reazione (5) è veloce solo a pH acidi. Peraltro il pH non può essere troppo acido, poiché a $\text{pH} < 0.5$ I^- verrebbe riossidato a I_3^- dall'ossigeno atmosferico secondo la reazione parassita:



La reazione (5) rappresenta il secondo passaggio di tutti i metodi iodometrici indiretti schematizzati in Figura 1.

Standardizzazione del tiosolfato di sodio

Il tiosolfato di sodio non è uno standard primario. La sua standardizzazione può essere effettuata con iodato di potassio, che è uno standard primario, mediante un metodo iodometrico indiretto. In presenza di un eccesso di I^- ed in ambiente fortemente acido ($\text{pH} < 1$), IO_3^- si trasforma quantitativamente in I_3^- secondo la reazione:



(il pH deve comunque essere maggiore di 0.5 per minimizzare la reazione (6)). I_3^- che si è liberato dalla (7) viene poi titolato da $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ sfruttando la reazione (5). Considerando la stechiometria delle reazioni (5) e (7), le moli di $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ impiegate sono sei volte le moli di IO_3^- presenti. Nello schema di Figura 1, la reazione (7) è il primo passaggio, e la reazione (5) il secondo.

L'indicatore

Come indicatore del PE della titolazione (5) si potrebbe sfruttare il fatto che I_3^- in soluzione acquosa è di colore rosso-giallo (dipende dalla sua concentrazione), mentre Γ^- , $S_2O_3^{2-}$ e $S_4O_6^{2-}$ sono incolori. I_3^- funge in tale caso da "autoindicatore", poiché la scomparsa del colore giallo indica il raggiungimento del PE. Tuttavia il colore di I_3^- viene facilmente sopraffatto se in soluzione sono presenti altre specie colorate. Si preferisce pertanto utilizzare come indicatore una sospensione acquosa di amido, detta anche *salda d'amido*. Questo composto forma con I_3^- dei complessi di colore blu scuro, nettamente preponderante su ogni altro colore della soluzione. Tali complessi sono forti ma non abbastanza da impedire la reazione (5). Quindi, una volta consumato I_3^- libero presente in soluzione, $S_2O_3^{2-}$ reagisce con quello legato alla salda d'amido. Il viraggio osservato al PE è dal blu scuro ad incolore poiché tutte le specie presenti dopo il PE sono incolori.

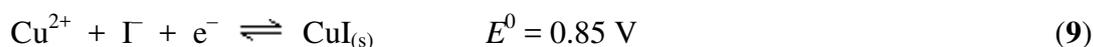
L'uso della salda d'amido richiede alcune precauzioni. Innanzitutto la sospensione acquosa si decompone in pochi giorni a causa dell'attacco di microrganismi, e va quindi preparata al momento dell'uso. In secondo luogo, un'elevata concentrazione di I_3^- denatura l'indicatore, e si formano complessi irreversibili, tali che $S_2O_3^{2-}$ non riesce più a reagire con l' I_3^- legato alla salda d'amido. Di conseguenza l'indicatore viene aggiunto solo verso la fine della titolazione, quando la concentrazione di I_3^- in soluzione si è sensibilmente ridotta, cioè quando il colore giallo della soluzione stessa si è sbiadito.

Determinazione del rame(II)

Un'aggiunta di Γ^- ad una soluzione contenente Cu(II) comporta l'ossidazione quantitativa di Γ^- a I_3^- secondo la reazione seguente:



dove Cu è ridotto allo stato di ossidazione 1. Si noti che il potenziale standard per la coppia Cu^{2+}/Cu^+ (reazione: $Cu^{2+} + e^- = Cu^+$) vale solo 0.153 Volt, che è minore di quello della coppia I_2/Γ^- (reazione (3)), che vale 0.535 Volt; dunque I_3^- si riduce più facilmente del Cu(II), e potrebbe apparire a prima vista che la reazione (8) debba essere spostata verso sinistra. In realtà la corretta semi-reazione per il rame in presenza di Γ^- è:



L'aumento notevole del potenziale standard E^0 , cioè il fatto che la riduzione del Cu(II) sia molto più favorita in presenza di Γ^- , è dovuto alla bassissima solubilità di CuI, che precipitando sottrae prodot-

to dall'equilibrio e sposta quest'ultimo completamente verso destra. Non va inoltre dimenticato che la reazione (4) rende Γ più facilmente ossidabile.

Lo iodio prodotto dalla (8) viene titolato con $S_2O_3^{2-}$ (reazione (5)). Queste due reazioni rappresentano rispettivamente il primo e il secondo passaggio nello schema di Figura 1, ovvero anche la determinazione del rame(II) è un metodo iodometrico indiretto. Considerando la stechiometria delle reazioni (5) e (8), le moli di $S_2O_3^{2-}$ impiegate corrispondono alle moli iniziali di rame (II).

Va rimarcato che la titolazione (5) avviene in questo caso in copresenza di un precipitato, CuI, prodotto dalla reazione (8). Tale precipitato può “adsorbire” I_3^- . Il fenomeno dell'adsorbimento è schematicamente visualizzato in Figura 3: esso consiste in pratica nella formazione di un legame ionico tra gli ioni presenti sulla superficie del cristallo e ioni di carica opposta presenti in soluzione. Si veda anche la dispensa sull'analisi gravimetrica del Fe(III) per una descrizione del fenomeno.

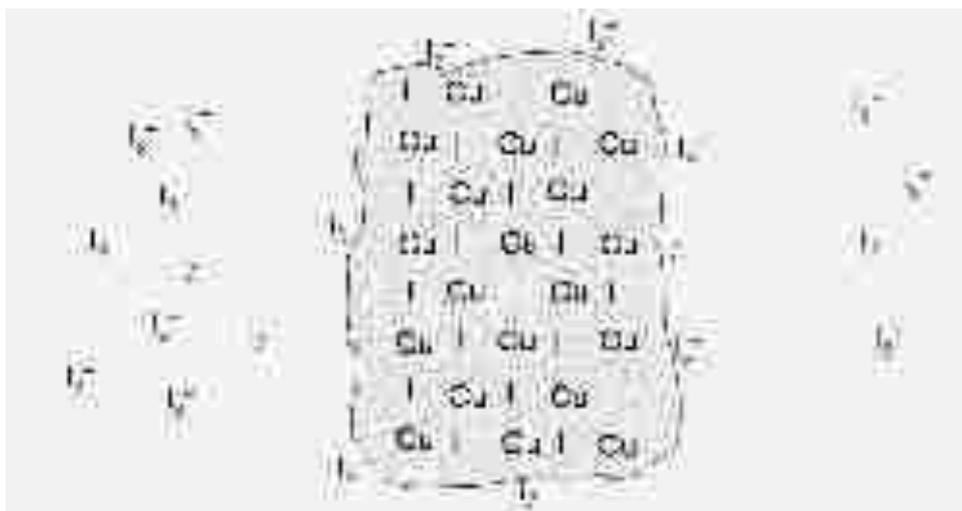


Figura 3: adsorbimento di I_3^- su un cristallo di CuI.

L'adsorbimento di I_3^- crea due tipi di problemi. Il primo è un problema pratico: l'adsorbimento colora di rosso il precipitato (che altrimenti sarebbe bianco); tale colore nasconde parzialmente il colore giallo della soluzione e rende difficile la scelta del momento al quale aggiungere la salda d'amido. Il secondo problema è invece di carattere più sostanziale: $S_2O_3^{2-}$ non è in grado di reagire con lo I_3^- adsorbito, con conseguenti errori sistematici in difetto nella titolazione. Per evitare questo, si aggiunge in soluzione un eccesso di ioni tiocianato (SCN^-), i quali formano con Cu^+ un precipitato bianco più insolubile rispetto a CuI. Avviene quindi la reazione:



completamente spostata verso destra. La decomposizione di $\text{CuI}_{(s)}$ comporta la liberazione in soluzione dell' I_3^- prima adsorbito. Il nuovo precipitato che si forma, CuSCN , è in grado di adsorbire solo trascurabili quantità di I_3^- (ed in questo caso il precipitato può apparire leggermente rosa anziché bianco). Va infine rimarcato che il SCN^- va aggiunto solo in prossimità del PE, cioè quando praticamente tutto I_3^- è stato titolato, in quanto SCN^- può ridurlo a I^- .

Schema riassuntivo

L'esperienza iodometrica eseguita nel laboratorio studenti è riassunta schematicamente in Figura 4.

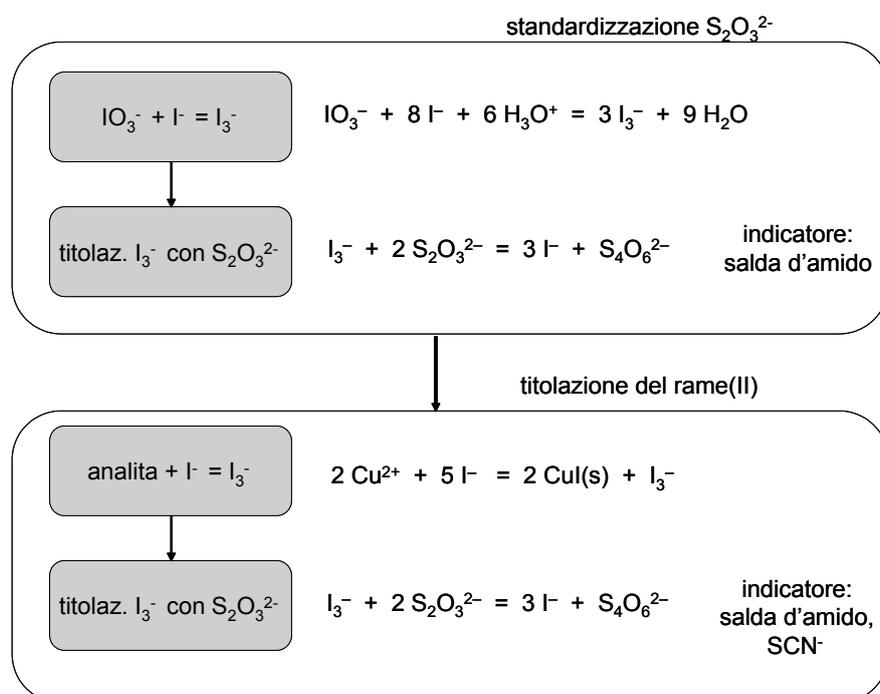


Figura 4 – schema dell'esperienza iodometrica eseguita nel laboratorio studenti

Preparazione e standardizzazione del tiosolfato di sodio (1° giorno)

Descrizione operativa

Reagenti

salda d'amido
tiosolfato di sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $M_r = 248.18$
iodato di potassio, KIO_3 , $M_r = 214.0$
ioduro di potassio, KI , $M_r = 166.01$
acido solforico concentrato (oppure acido cloridrico concentrato)

Attrezzatura

2 bicchieri da 100 mL
1 matraccio da 100 mL
1 matraccio da 250 mL
1 beuta o bicchiere da 250 mL
1 vetrino da orologio
1 buretta da 25 mL
1 pipetta da 10 mL
1 cilindro graduato da 50 mL
spruzzetta con acqua deionizzata
bunsen, treppiede, reticella
propipette

Procedimento

1. Porre circa 200 mL d'acqua deionizzata in un bicchiere e porla a scaldare su bunsen.
2. Preparare la salda d'amido impastando circa 0.5 g di amido solubile con 1-2 mL di acqua fredda, versando la "pappa" ottenuta in 50 mL di acqua bollente, e mescolando fino a dissoluzione. La salda d'amido così preparata dura un giorno ed è sufficiente per due gruppi di laboratorio.
3. Preparare in un bicchiere circa 100 mL di acido solforico 0.5 M (oppure di acido cloridrico 1 M) a partire dalla corrispondente soluzione concentrata.
4. Sciogliere circa 6.2 g di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 250 mL di acqua. Agitare bene fino a dissoluzione completa.
5. Preparare una soluzione pesando esattamente circa 0.54 g di iodato di potassio puro precedentemente essiccato in stufa a circa 160°C e lasciato raffreddare in essiccatore. Trasferire quantitativamente nel matraccio da 100 mL, sciogliere e portare a volume con acqua deionizzata.
6. Prelevare mediante pipetta tarata 10 mL della soluzione di iodato di potassio e trasferirla in una beuta da 250 mL. Aggiungere circa 25 mL di acqua deionizzata, 3 g di ioduro di potassio e 10 mL di acido solforico 0.5 M oppure acido cloridrico 1 M.

7. Riempire la buretta con la soluzione di tiosolfato.
8. Aggiungere lentamente il titolante alla soluzione in esame.
9. Quando la soluzione ha raggiunto un colore giallo pallido, aggiungere 2-3 mL di soluzione di salda d'amido e proseguire la titolazione **fino a che la colorazione blu scompare**.
10. Effettuare altre due titolazioni e calcolare il valore medio della concentrazione della soluzione di tiosolfato, ed il suo intervallo di fiducia al 95 %.

Determinazione del rame(II) (2° giorno)

Reagenti

soluzione standardizzata di tiosolfato di sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
salda d'amido
acido acetico glaciale
ioduro di potassio
tiocianato di potassio oppure di ammonio

Attrezzatura

1 matraccio tarato da 100 mL
1 bicchiere o beuta da 250 mL
1 pipetta da 25 mL
propipette
1 buretta da 25 mL
1 spruzzetta acqua deionizzata
1 vetrino da orologio
1 cilindro graduato da 50 mL

Procedimento

1. Ripreparare la soluzione di salda d'amido come descritto ai punti 1 e 2 in precedenza.
2. Trasferire quantitativamente il campione incognito di rame(II) nel matraccio da 100 mL e portare a volume con acqua deionizzata.
3. Prelevare con la pipetta tarata 25 mL di soluzione e trasferire in una beuta da 250 mL.
4. Aggiungere 25 mL di acqua deionizzata, quindi 5 mL di acido acetico glaciale.
5. Aggiungere circa 1.5 g di ioduro di potassio.
6. Lasciare riposare per 5 minuti la soluzione così ottenuta per permettere lo sviluppo completo dello iodio.
7. Aggiungere lentamente il titolante (tiosolfato) alla soluzione in esame.
8. Quando la soluzione ha raggiunto un colore giallo pallido aggiungere 2 mL di soluzione di salda d'amido, e proseguire la titolazione goccia a goccia **quasi** fino a scomparsa della colorazione blu.
9. Aggiungere 1 g di tiocianato di potassio o d'ammonio; potrebbe riapparire una colorazione blu (pur se non molto intensa).
10. Completare rapidamente la titolazione fino a comparsa di un colore bianco o rosa pallido.
11. Effettuare altre due titolazioni e calcolare il valore medio della quantità di rame(II) contenuta nel campione, espressa in millimoli, ed il suo intervallo di fiducia al 95%.

CALIBRAZIONE DELLA VETTERIA

Introduzione

Come si è visto nella dispensa sugli errori nei metodi analitici, si può supporre che un metodo noto non presenti errori sistematici significativi, ma tale supposizione dovrebbe essere verificata ogni tanto. Tra le possibili analisi di controllo elencate a tale scopo, lo studente eseguirà una **calibrazione** o **taratura**; in linea di principio tutta la strumentazione utilizzata, tutti i reagenti e tutti i procedimenti possono essere calibrati; in pratica lo studente si limiterà a calibrare la vetreria a volume accurato, che viene usata in quasi tutti i metodi che lo studente eseguirà nel presente laboratorio.

Calibrazione della vetreria

Lo studente calibrerà una buretta e una pipetta. Per far ciò, si pesa su bilancia analitica la massa dell'acqua erogata dalla pipetta o dalla buretta; questa viene quindi convertita in volume, nota la sua densità. Risulta necessario misurare anche la temperatura dell'acqua pesata, in quanto la densità dipende da essa. Spesso le tabelle utilizzate per la calibrazione della vetreria riportano direttamente i "volumi corretti", che rappresentano il volume effettivo occupato da una certa massa di acqua, considerando anche la spinta idrostatica dell'aria (principio di Archimede, vedi oltre).

Nelle tabelle i valori di volume corretto sono dati solo per determinati valori interi di temperatura; il dato ad una T non intera può essere estrapolato linearmente con la formula della retta passante per due punti:

$$V = \left(\frac{T - T_1}{T_2 - T_1} \right) (V_2 - V_1) + V_1 \quad (1)$$

dove T_2 e T_1 sono i valori di temperatura immediatamente maggiore e minore di T , per i quali sono disponibili i volumi corretti, rispettivamente V_2 e V_1 .

Interpretazione dei risultati

Supponendo (come è ragionevole) che le pipette e le burette in dotazione al laboratorio non siano rovinate, eventuali differenze osservate tra il volume nominale e quello trovato sono probabilmente imputabili allo studente, che all'inizio del laboratorio di chimica analitica non ha ancora acquisito una sufficiente manualità nell'utilizzo di tale vetreria; eseguendo la calibrazione, ogni studente può valutare la propria capacità di utilizzo di burette e pipette. Inoltre ciascuno studente può confrontare i propri dati di calibrazione con quelli del proprio compagno di gruppo, per valutare chi

utilizza pipette e burette in maniera più esatta e chi più precisa. Infine, ogni studente può valutare l'accuratezza dei propri dati.

Il principio di Archimede

Utilizzando le parole di Archimede:

.....
"Qualsiasi solido più leggero di un fluido, se collocato nel fluido, si immergerà in misura tale che il peso del solido sarà uguale al peso del fluido spostato (Lib. I, Prop. 5). Un solido più pesante di un fluido, se collocato in esso, discenderà in fondo al fluido e se si peserà il solido nel fluido, risulterà più leggero del suo vero peso, e la differenza di peso sarà uguale al peso del fluido spostato (Lib. I, Prop. 7)".
.....

Anche l'aria è un fluido, ed in quanto tale il peso dei corpi pesati in essa è minore di quello "reale", cioè di quello che si misurerebbe nel vuoto.

Una bilancia analitica analogica confronta la massa di ciò che si pone sul piatto, in questo caso il pesafiltri pieno d'acqua (in genere un reagente chimico) e la massa dei pesetti standard. Se la densità dei pesetti fosse uguale a quella dell'acqua, la spinta di Archimede verrebbe compensata dato che i pesetti e la massa incognita sposterebbero lo stesso volume d'aria; la massa misurata sarebbe in tal caso accurata. In realtà i pesetti sono metallici ed hanno una densità pari a ca. 8 g/mL, diversa da quella dell'acqua (ca. 1 g/mL) o di altre sostanze pesate sulla bilancia; l'effetto del diverso volume d'aria spostato è tale che la differenza tra la massa reale e quella misurata è dell'ordine dello 0.1%.

Nel caso si usassero bilance digitali (ad un piatto solo), la pesata in aria è sempre affetta da un errore sistematico in difetto, qualunque sia la densità della sostanza pesata. In ogni caso, anche per la bilancia digitale l'errore commesso è dell'ordine dello 0.1%.

L'errore della spinta di Archimede è talmente piccolo da potere essere trascurato per le normali applicazioni di laboratorio. Solo in casi particolari (tra cui le operazioni di calibrazione della vetreria) è necessario tenerne conto.

Calibrazione della vetreria

Reagenti

acqua deionizzata

Attrezzatura

1 pipetta (a scelta degli studenti)
1 buretta (a scelta degli studenti)
propipette
pesafiltri
termometro (a mercurio o digitale)

Procedimento

- 1a. I due studenti del gruppo scelgano una **pipetta** (si consiglia quella da 10 mL), e sulla stessa eseguano 4 misure ripetute *per ciascuno*, separatamente, ripetendo 4 volte le operazioni dal punto 2 all'8.
- 1b. I due studenti del gruppo scelgano una sola **buretta** e poi operino come descritto al punto 1a erogando un unico prefissato volume costante (si consiglia di erogare 15 o 20 mL)
2. Pesare sulla bilancia analitica un pesafiltri + tappo, puliti ed asciutti.
3. Riempire la pipetta (o la buretta) con acqua deionizzata.
4. Se si usa la pipetta, far defluire l'acqua nel pesafiltri asciutto. Se si usa la buretta, erogare e leggere con cura il volume.
5. Chiudere il pesafiltri per impedire l'evaporazione.
6. Pesare il pesafiltri con l'acqua. Ricavare la massa dell'acqua per differenza.
7. Misurare la temperatura dell'acqua nel pesafiltri.
8. Utilizzare la tabella allegata (ultima colonna) per convertire le masse in volumi corretti, tenendo conto della temperatura.
9. Per la pipetta calcolare media ed intervallo di fiducia al 95 % separatamente per i due studenti ($\bar{x}_{\text{studente 1}} \pm t \cdot s / \sqrt{N_{\text{studente 1}}}$, e $\bar{x}_{\text{studente 2}} \pm t \cdot s / \sqrt{N_{\text{studente 2}}}$). Fare lo stesso per la buretta.

TABELLA: densità dell'acqua e volumi corretti in funzione della temperatura

Temperatura (°C)	Densità dell'acqua (g/mL)	Volume (mL) di 1 g di acqua, corretto per la spinta idrostatica
0	0.9998425	–
4	9750	–
5	9668	–
10	7026	1.0014
11	6084	1.0015
12	5004	1.0016
13	3801	1.0017
14	2474	1.0018
15	1026	1.0020
16	0.9989460	1.0021
17	7779	1.0023
18	5986	1.0025
19	4082	1.0027
20	2071	1.0029
21	0.9979955	1.0031
22	7735	1.0033
23	5415	1.0035
24	2995	1.0038
25	0479	1.0040
26	0.9967867	1.0043
27	5162	1.0046
28	2365	1.0048
29	0.9959478	1.0051
30	6502	1.0054
35	0.9940349	–
37	0.9933316	–
40	0.9922187	–
100	0.9583665	–

DETERMINAZIONE POTENZIOMETRICA DEL CERIO(IV) CON FERRO(II)

Descrizione generale

Il Ce(IV) può essere determinato mediante una titolazione redox, sfruttando la sua relativa facilità a ridursi a Ce(III). A tale scopo è sufficiente utilizzare un blando agente riducente quale può essere Fe²⁺. La reazione che avviene è la seguente:



La reazione (1) è talvolta utilizzata per titolare soluzioni incognite di Fe(II) utilizzando soluzioni standard di Ce(IV).

Sale di Mohr

La soluzione standard di Fe(II) è preparata a partire dal *sale di Mohr*, (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O (solfato misto di ammonio e ferro(II) esaidrato). In generale i composti di Fe(II) allo stato solido non sono stabili all'aria poiché vengono ossidati a Fe(III) dall'ossigeno atmosferico in presenza di umidità:



Il sale di Mohr è invece stabilizzato in aria per la sua particolare struttura cristallina, e viene quindi considerato uno standard primario.

Quando il sale di Mohr viene portato in soluzione, come qualunque sale esso dissocia negli ioni costituenti (Fe²⁺, NH₄⁺ e SO₄²⁻), per cui Fe²⁺ sarebbe soggetto ad ossidazione a Fe³⁺ mediante la reazione (2) dall'O₂ disciolto in soluzione. Ciò impedirebbe di fatto l'utilizzo del sale di Mohr come standard primario, ed è necessario trovare un modo per stabilizzare la soluzione.

Dall'analisi della stechiometria della reazione (2), potrebbe apparire che questa venga favorita a pH acidi, per cui la soluzione del sale di Mohr debba essere preferenzialmente conservata a pH basici. In realtà ciò non è possibile perché a pH maggiori di circa 7 Fe²⁺ precipita come idrossido:



Oltretutto, l'idrossido di Fe^{3+} è molto più insolubile di quello di Fe^{2+} ; per Le Chatelier, si ha quindi uno spostamento verso destra della reazione (2) di ossidazione.

A pH più acidi di circa 2 non precipita alcun idrossido, ed oltretutto la reazione (2) risulta cineticamente molto lenta. Quindi conviene sciogliere il sale di Mohr in ambiente acido.

La scelta dell'acido è comunque determinante. Si è sperimentalmente visto che Fe^{2+} è stabile per un periodo di tempo pari a diverse settimane se l'acido è H_2SO_4 circa $0.1 \div 1$ M. Acidi diversi da H_2SO_4 , quali HCl o HNO_3 , non sarebbero altrettanto adatti a conservare il ferro allo stato di ossidazione (II). Infatti, NO_3^- è un anione ossidante:



mentre Cl^- è un buon complessante per Fe^{3+} (reazione 5) ma non per Fe^{2+} , e quindi sottraendo ioni Fe^{3+} sposterebbe l'equilibrio (2) verso destra:



($n = 1, 2, \dots, 6$).

Titolazione seguita per via potenziometrica

La reazione di titolazione (1) non può essere seguita per via colorimetrica, poiché le varie specie impegnate nella reazione sono variamente colorate: Fe^{2+} è verde chiaro, Fe^{3+} è giallo, mentre Ce^{4+} e Ce^{3+} sono arancioni. Il colore della soluzione varia quindi in maniera graduale, senza mostrare alcuna discontinuità attorno al PE.

In questa esperienza il PF viene individuato seguendo la titolazione per via potenziometrica, utilizzando come elettrodo indicatore un **elettrodo inerte di platino (Pt)**, e ponendo la soluzione di Fe^{2+} nel bicchiere (Ce^{4+} in buretta). L'elettrodo di Pt, detto di "ossidoriduzione", non partecipa direttamente al processo redox, ma funge da "serbatoio di elettroni". Se si inserisce un elettrodo di Pt in una soluzione che contiene solo Fe^{2+} ed Fe^{3+} , esso assume un potenziale E dato dall'equazione di Nernst della coppia redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \log \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right] \quad (6a)$$

Analogamente, se si inserisce un elettrodo di platino in una soluzione che contiene solo Ce^{4+} e Ce^{3+} , E assume un valore dato dall'equazione di Nernst della coppia redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$:

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \quad (6b)$$

Con un elettrodo di Pt si può dunque seguire la variazione di potenziale delle coppie $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ durante il procedere della reazione. Se su pone Fe^{2+} nel bicchiere e si titola col cerio, prima del PF la concentrazione di Ce^{4+} è trascurabile, dato che il Ce(IV) aggiunto reagisce quantitativamente col Fe^{2+} secondo la reazione (1); pertanto, prima del PE il potenziale misurato dall'elettrodo è dato dall'equazione (6a) (può essere dato anche dalla (6b), ma il valore trascurabile di $[\text{Ce}^{4+}]$ rende più difficoltosa la trattazione matematica). Allo stesso modo, dopo il PE è la concentrazione di Fe^{2+} ad essere trascurabile, in quanto tale ione ha reagito quantitativamente con Ce^{4+} ; quindi dopo il PE E è dato dall'equazione (6b) (ma può essere dato anche dalla (6a), vedi sopra).

Come visto quando si è parlato dell'elettrodo di vetro (dispense su “acido-base”), le misure di potenziale sono misure “relative” rispetto ad un elettrodo di riferimento; convenzionalmente l'elettrodo posto “a destra” rappresenta l'elettrodo di misura, quello posto “a sinistra”, è l'elettrodo di riferimento. Prima del PE il potenziale misurato è dato da:

$$\begin{aligned} E &= E_d - E_s \\ &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - E_j - E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^0 + 0.059 \cdot \log [\text{Cl}^-]_{\text{rif}} \end{aligned} \quad (7a)$$

L'equazione (7a) consta di vari termini. I primi due rappresentano il potenziale dell'elettrodo di misura. E_j è il potenziale di giunto liquido che si crea all'interfaccia tra la soluzione campione ed il riferimento (si veda la dispensa “argentometria Cl^- ” per una descrizione di E_j). Gli ultimi due termini rappresentano il potenziale dell'elettrodo di riferimento di argento/cloruro di argento (si veda la dispensa “argentometria Cl^- ” per una descrizione di tale elettrodo). Tutti i cinque termini, tranne il secondo, sono costanti durante la titolazione. Pertanto, conglobando tutti i termini costanti in un'unica costante D , la (7a) diviene:

$$E = D + 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (8a)$$

Al procedere della titolazione, E misurato cresce gradatamente in accordo con l'equazione (8a), fino a che si ottiene una variazione netta al PE, quando la concentrazione di Fe^{2+} è divenuta trascurabile.

Dopo il PE le equazioni (7a) e (8a) vanno modificate come segue:

$$E = E_d - E_s$$

$$= E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + 0.059 \cdot \log \left[\frac{\text{Ce}^{4+}}{\text{Ce}^{3+}} \right] - E_j - E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^0 + 0.059 \cdot \log [\text{Cl}^-]_{\text{rif}} \quad (7b)$$

$$E = D' + 0.059 \cdot \log \left[\frac{\text{Ce}^{4+}}{\text{Ce}^{3+}} \right] \quad (8b)$$

La curva di titolazione è simmetrica, dato che la pendenza di Nernst è uguale prima e dopo il PE.

Al punto “zero” della titolazione (cioè quando è presente in soluzione il solo sale di Mohr) E dovrebbe valere $-\infty$ (equazione 8a), essendo $[\text{Fe}^{3+}] = 0$. In pratica, sia il sale di Mohr che la soluzione di H_2SO_4 usata come solvente contengono delle piccole impurezze di Fe^{3+} che sono sufficienti a far assumere ad E un valore finito. Se anche così non fosse, qualunque ossidante presente in soluzione avrebbe un potenziale maggiore di $-\infty$ (ad esempio la stessa H_2O) e sarebbe quindi in grado di ossidare una minima quantità di Fe^{2+} a Fe^{3+} , fino a fare assumere alla (8a) un valore finito.

Quando si raggiunge metà titolazione, cioè dopo l'aggiunta di un volume di titolante pari a metà di quello di equivalenza, la quantità di Fe^{3+} è equivalente a quella di Fe^{2+} ; in tali condizioni, si verifica dalla (8a) che $E = D$. Lo studente può verificare tale assunzione calcolando D :

$$D = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_j - E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^0 + 0.059 \cdot \log [\text{Cl}^-]_{\text{rif}} \quad (9a)$$

e confrontandolo col valore sperimentale di E a metà titolazione. $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$ per la reazione di riduzione è pari a 0.771 V; $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^0 = 0.222$ V, $[\text{Cl}^-]_{\text{rif}} = 3$ M. Se lo studente ha utilizzato un elettrodo di riferimento a calomelano anziché uno ad argento/cloruro di argento, sostituirà nella (9) il termine $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^0$ con $E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0$, pari a 0.268 V.

In maniera analoga, è possibile calcolare il valore di D' :

$$D' = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 - E_j - E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^0 + 0.059 \cdot \log [\text{Cl}^-]_{\text{rif}} \quad (9b)$$

a tale scopo, è conveniente condurre una titolazione ponendo il ferro in buretta ed il cerio nel bicchiere. Il valore di D' si calcola dal potenziale di metà titolazione, sapendo (oltre ai dati precedenti) che $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = 1.72 \text{ V}$.

Valore di D e di D' diversi rispetto alla *f.e.m.* a metà titolazione sono giustificati non solo dalla presenza dell'addendo E_j (non noto ma solitamente pari a poche decine di millivolt), ma anche dal fatto che, nelle varie equazioni di Nernst, alle concentrazioni andrebbero in realtà sostituite le attività.

Determinazione potenziometrica del Ce(IV) con Fe(II)

Reagenti

acido solforico 0.2 M, per diluizione dal concentrato (**attenzione!**)
sale di Mohr (ferro ammonio solfato, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $M_r = 392.14$)
campione incognito di cerio(IV)

Attrezzatura

matraccio da 250 mL
matraccio da 100 mL
bicchiere da 250 mL
bicchiere da 500 mL
pipetta tarata da 25 mL
buretta da 25 mL
spruzzetta contenente acqua deionizzata
elettrodo di Pt
elettrodo di riferimento
ancoretta magnetica
agitatore
potenziometro o voltmetro elettronico

Procedimento

1. Preparare in un bicchiere 600 mL di acido solforico circa 0.2 M a partire dall'acido concentrato.
2. Trasferire quantitativamente il campione di cerio(IV) in matraccio tarato da 100 mL, e portare a volume con la soluzione di acido solforico 0.2 M.
3. Pesare esattamente circa 7.0 g di sale di Mohr e trasferirli quantitativamente in un matraccio da 250 mL, utilizzando come solvente l'acido solforico 0.2 M.
4. Prelevare con una pipetta tarata 25 mL di tale soluzione e trasferirli in un bicchiere da 250 mL.
5. Immergere l'elettrodo di Pt e il riferimento in soluzione, fissandoli all'apposito sostegno, e collegarli al voltmetro.
6. Aggiungere la quantità di acido solforico 0.2 M sufficiente ad immergere la parte sensibile degli elettrodi. Iniziare ad agitare la soluzione. Leggere il valore di potenziale E della soluzione ed annotarlo.
7. Riempire una buretta da 25 mL con la soluzione di cerio(IV).
8. Titolare la soluzione sotto agitazione. Annotare il valore di E e del corrispondente volume aggiunto per ogni punto.
9. Al termine della titolazione, sciacquare gli elettrodi ed eseguire un'altra titolazione come la precedente, raccogliendo in ogni caso un numero adeguato di punti (almeno 30, di cui almeno 15 attorno al PF).

10. Eseguire una terza titolazione ponendo il cerio nel bicchiere ed il ferro in buretta: prelevare con una pipetta tarata 10 mL di soluzione di cerio e trasferirli nel bicchiere da 250 mL, aggiungere la quantità di acido solforico 0.2 M sufficiente ad immergere la parte sensibile degli elettrodi, e titolare con ferro(II).
11. Riportare in diagramma i valori di E in funzione del volume di titolante. Riportare i tre grafici e le rispettive derivate prime e seconde. Ricavare il valore medio di millimoli di cerio(IV) nel campione incognito e l'intervallo di fiducia al 95 %.
12. Calcolare D e D' a metà titolazione e confrontarli coi rispettivi valori sperimentali.

COMPLESSOMETRIA CALCIO-MAGNESIO

Descrizione generale

Titolazioni complessometriche

Le titolazioni complessometriche, note fin dal 1851, coinvolgono la reazione tra uno ione metallico ed un legante, con formazione di un complesso metallo-legante. Nel caso di una semplice reazione 1:1 si ha:



Qualunque reazione di complessamento metallo-legante che ubbidisce ai requisiti di rapidità e quantitatività, che non presenta reazioni parassite e che ha un punto di fine rilevabile può essere utilizzata a fini analitici per la titolazione di uno ione metallico con un legante o, viceversa, di un legante con uno ione metallico.

Nelle titolazioni complessometriche è in genere necessario controllare accuratamente il pH di lavoro, poiché lo ione metallico ed il legante presentano normalmente delle proprietà acido-base e possono sottostare a degli equilibri competitivi che diminuiscono la quantitatività delle reazioni di complessamento: a pH acidi possono essere competitive le reazioni basiche di protonazione del legante (con formazione di HL, H₂L, ecc.), mentre a pH basici possono essere competitive le reazioni acide a carico dello ione metallico (con formazione di idrossidi del tipo M(OH), M(OH)₂, ecc.). Il pH di lavoro deve quindi essere regolato ad un valore intermedio tale da minimizzare l'effetto delle varie reazioni competitive (cioè tale da massimizzare il valore della costante condizionale di complessamento, cfr. dispense lezioni d'aula).

Il punto di fine di una titolazione complessometrica può essere rilevato mediante uso di opportuni indicatori colorimetrici. Un indicatore di complessamento è anch'esso un complessante per lo ione metallico, e presenta dei colori sensibilmente diversi in forma libera ed in forma complessata. Un altro requisito è che il complesso formato con lo ione metallico sia più debole di quello formato dal legante in esame. In questo modo l'indicatore è in forma totalmente complessata prima del PE; nell'intorno del PE il legante lo "sposta", cioè complessa gradualmente il metallo liberando l'indicatore. Il viraggio che si osserva per l'indicatore è dal colore della sua forma complessata a quello della sua forma libera.

Va segnalato che il punto di fine di una titolazione complessometrica può essere rivelato anche grazie all'uso di un elettrodo selettivo per il legante o per lo ione metallico; tuttavia in laboratorio non vedremo tale applicazione.

EDTA

L'acido etilendiamminotetraacetico (EDTA), figura 1, è il legante più utilizzato per le reazioni complessometriche, poiché forma forti complessi metallo-legante di stechiometria 1:1 con un gran numero di ioni metallici. La sua forma neutra viene generalmente indicata come H_4Y . Delle sei dissociazioni acide di H_6Y^{2+} , le prime due sono praticamente come quelle di un acido forte, mentre le altre quattro presentano delle costanti di acidità pari a:

$$K_3 = 10^{-2}, \quad K_4 = 10^{-2.66}, \quad K_5 = 10^{-6.16}, \quad K_6 = 10^{-10.24} \quad (2)$$

La specie che si lega è la forma totalmente deprotonata Y^{4-} :



Le soluzioni di EDTA sono stabili ma, dato l'elevato potere complessante, esse tendono ad assorbire lentamente ioni metallici (in particolare Ca^{2+}) dal vetro, e perciò devono essere conservate in recipienti di plastica.

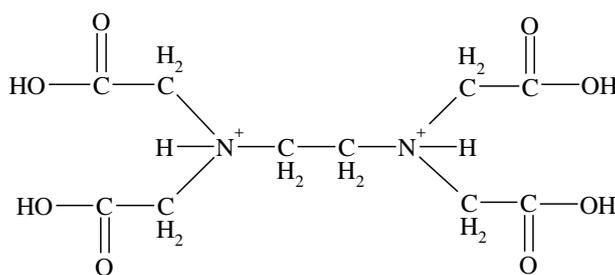


Figura 1: EDTA (nella sua forma protonata H_6Y^{2+})

Struttura dei complessi ione metallico-EDTA

La struttura più comune per i complessi formati dall'EDTA con vari ioni metallici è mostrata in figura 2. Gli ossigeni dei quattro gruppi carbossilici si deprotonano, ed una delle coppie elettroniche non condivise rimaste su essi è disponibile per formare un legame di coordinazione con lo

ione metallico. Anche i due atomi di azoto possiedono ciascuno una coppia di elettroni non condivisa, e formano un legame di coordinazione con M^{n+} . I complessi che si formano sono molto forti (cioè le costanti di equilibrio sono elevate) poiché si formano anelli a cinque membri stabili, detti **chelati** in analogia al modo di operare delle chele di un granchio. L'EDTA è un legante “esadentato” in quanto si lega al centro metallico con sei siti di coordinazione (oppure “sei denti”).

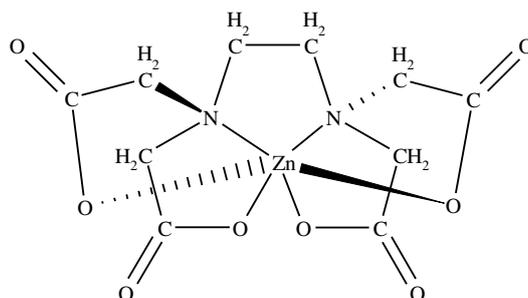


Figura 2: complesso chelato metallo-EDTA (esempio per Zn^{2+})

Standardizzazione dell'EDTA

L'EDTA si trova in commercio come sale disodico diidrato ($Na_2H_2Y \cdot 2 H_2O$); sebbene esso presenti caratteristiche simili a quelle di uno standard primario, si preferisce standardizzare le sue soluzioni con ossido di zinco, che è uno standard primario. In ambiente acido $ZnO_{(s)}$ si discioglie quantitativamente con produzione di ioni Zn^{2+} che poi vengono titolati:



Come indicatore per la titolazione (5) si usa il nero eriocromo T (EBT) (figura 3). L'EBT è un acido triprotico (H_3In); la prima costante è quella di un acido forte, le altre due valgono $K_2 = 10^{-6.3}$ e $K_3 = 10^{-11.6}$. I colori associati alle tre forme presenti in soluzione acquosa sono: rosso (H_2In^-), blu (HIn^{2-}) ed arancione (In^{3-}). L'indicatore in forma complessata è rosso, quindi per poter osservare un viraggio netto è necessario che il pH durante la titolazione sia compreso tra 6.3 e 11.6, dove l'indicatore in forma libera ha un colore molto diverso da quello della forma complessata.

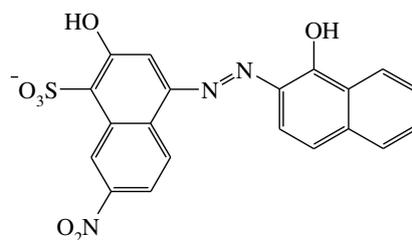
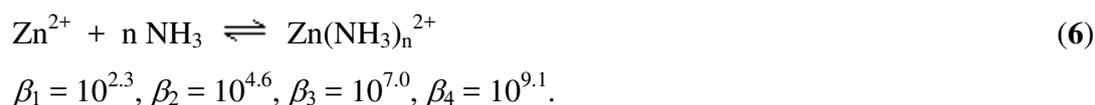


Figura 3: il Nero Eriocromo T nella sua forma H_2In^-

Il complesso ZnY^{2-} presenta una stabilità sufficientemente elevata a pH maggiori di circa 4. A valori inferiori il valore della costante condizionale β'_{ZnY} (cfr. lezioni d'aula) diviene troppo basso per effetto della competizione delle reazioni acido-base dell'EDTA, e la titolazione non può più essere eseguita. L'intervallo di pH richiesto dall'indicatore (6.3 - 11.6) è adatto per garantire la quantitatività della reazione tra Zn^{2+} ed Y^{4-} .

Un problema specifico di questa titolazione è rappresentato dal fatto che Zn^{2+} in assenza di EDTA riprecipita come ossido (o idrossido $Zn(OH)_2$) ai pH necessari per la titolazione. Di conseguenza la titolazione con EDTA verrebbe eseguita in presenza di un solido. I dati termodinamici (qui non riportati) prevedono che l'EDTA sia in grado di disciogliere $ZnO_{(s)}$ con formazione del complesso ZnY^{2-} ; tuttavia il processo di ridissoluzione è molto lento e renderebbe impossibile l'esecuzione di titolazioni sufficientemente rapide. Per tale motivo Zn^{2+} viene mantenuto in soluzione utilizzando ammoniacca, che forma dei complessi $Zn(NH_3)_n^{2+}$ ($n = 1, \dots, 4$):



Tali complessi hanno una forza sufficiente da impedire la precipitazione dell'ossido, ma non tale da impedire poi la formazione del complesso con EDTA e di quello con EBT

L'ammoniaca viene aggiunta in soluzione sotto forma di tampone $NH_3-NH_4^+$ in modo da ottenere anche la regolazione del pH (di solito si preferisce un pH pari a 10). Peraltro, se la soluzione di partenza contenente Zn^{2+} fosse troppo acida, l'aggiunta del tampone potrebbe non essere sufficiente a neutralizzare l'eccesso di acido; a tale scopo la soluzione di Zn^{2+} viene approssimativamente neutralizzata prima dell'aggiunta del tampone.

Durezza di un'acqua

I cationi Ca^{2+} e Mg^{2+} sono essenziali per l'uomo e per gli organismi viventi, ma il controllo della loro concentrazione nelle acque potabili o per uso industriale è comunque di notevole impor-

tanza, date le conseguenze pratiche prodotte dalla loro presenza. Entrambi i cationi formano composti insolubili con l'anione carbonato, cumulativamente denominati "calcare":



In una soluzione acquosa contenente tali cationi è presente un equilibrio dinamico tra l'anidride carbonica atmosferica, il bicarbonato presente nell'acqua, ed i carbonati insolubili:



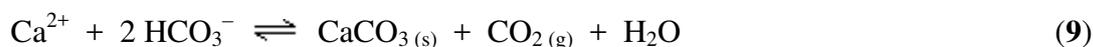
Tale equilibrio può essere spostato verso destra o verso sinistra in dipendenza dalla pressione, dalla temperatura e dal pH della soluzione, per cui in certe condizioni può aversi la precipitazione di carbonati di calcio e/o magnesio. La presenza eccessiva di tali ioni in un'acqua può dunque comportare la formazione di calcare in vari elettrodomestici quali lavastoviglie, lavatrici, condizionatori, ecc., con conseguente perdita della loro efficienza di funzionamento, oppure alla ostruzione delle tubature di trasporto. Un'acqua troppo ricca di calcio e/o magnesio presenta anche un altro inconveniente, quello di impedire ai comuni saponi di lavare e fare schiuma: ciò è dovuto al fatto che entrambi i cationi formano sali insolubili con numerosi anioni degli acidi grassi.

La concentrazione di Ca^{2+} e Mg^{2+} sciolti in un'acqua viene definita come la sua **durezza**. Un'acqua molto "dura" è un'acqua molto ricca di calcio e/o magnesio, e viceversa un'acqua povera di calcio e magnesio viene detta "dolce". La durezza viene comunemente espressa utilizzando delle unità di misura peculiari, per le quali si suppone per comodità che tutta la durezza sia dovuta ad un unico composto, il carbonato di calcio o l'ossido di calcio:

- gradi francesi: 1 °F = 1 milligrammo di carbonato di calcio ($M_r = 100.089$) per 100 mL di acqua; la durezza in gradi francesi è quella più comunemente utilizzata in Italia;
- gradi tedeschi: 1 °T = 1 milligrammo di ossido di calcio per 100 mL di acqua;
- gradi inglesi, come i gradi francesi ma utilizzando una diversa massa di riferimento e un diverso volume (1 "grano" di carbonato di calcio in un "gallone" di acqua).

Esempio: se un campione contiene 2 mmoli/litro di Ca^{2+} e 1 mmole/litro di Mg^{2+} , la sua durezza è pari a 30.03 °F.

La durezza si distingue in **temporanea** e **permanente**. La prima è dovuta ai sali di Ca^{2+} e Mg^{2+} , quali i bicarbonati, che in seguito all'ebollizione dell'acqua si decompongono con formazione di composti insolubili dei due ioni metallici:



Ad alta temperatura l'equilibrio (9) è spostato verso destra dalla liberazione di $\text{CO}_{2(g)}$ e dalla precipitazione del carbonato di calcio. L'effetto della (9) è quello di sottrarre Ca^{2+} e Mg^{2+} dalla soluzione, e quindi di ridurre la durezza. La durezza permanente è invece dovuta a quei sali (cloruri, solfati, ecc.) che non si eliminano con l'ebollizione. La somma delle due durezza, temporanea e permanente, è detta durezza **totale**, che è poi quella normalmente calcolata. A titolo di curiosità, in tabella 2 sono riportate le durezza delle acque di alcuni comuni del Triveneto (fonte: <http://assocasa.federchimica.it/DUREZZAACQUA.aspx>; allo stesso indirizzo è possibile trovare la durezza dell'acqua di qualsiasi altro comune). In generale tutte le acque di pianura sono più dure delle acque di montagna, poiché sono state più a lungo a contatto con rocce calcaree, ed hanno potuto disciogliere maggiori quantità dei due ioni. La durezza non è pericolosa per la salute umana; la normativa europea consiglia un intervallo di qualità pari a 15-50 gradi francesi.

Tabella 2: durezza media (in gradi francesi) delle acque potabili di alcuni comuni del Triveneto.

Bolzano	Trento	Verona	Belluno	Padova	Venezia	Pordenone	Lignano
17	23	28	12	26	24	18	29

La durezza di un'acqua deve talvolta essere ridotta, soprattutto per acque per uso industriale; a tale scopo si utilizzano procedure di addolcimento, tra cui la già accennata ebollizione, nonché l'uso di resine a scambio ionico, simili a quelle usate nel laboratorio studenti per produrre acqua deionizzata.

Per l'analisi della durezza di un'acqua sono disponibili diversi metodi. In questa esperienza, lo studente determinerà la durezza di un'acqua utilizzando il metodo volumetrico basato sulla titolazione complessometrica di Ca^{2+} e Mg^{2+} con EDTA. In questo caso può essere determinata non solo la somma, ma anche la quantità separata di ciascun catione.

Determinazione della durezza (somma calcio + magnesio)

Le costanti di formazione dei complessi dei due cationi con l'EDTA sono $\beta_{\text{CaY}} = 10^{10.7}$ e $\beta_{\text{MgY}} = 10^{8.7}$; anche tenendo conto degli equilibri competitivi, il complessamento con Ca^{2+} risulta favorito. Nella titolazione della miscela dei due ioni con EDTA, quindi, viene dapprima complessato Ca^{2+} e poi Mg^{2+} . Per determinare la somma dei due cationi, è necessario poter individuare colorimetricamente il punto di fine della titolazione del magnesio; il nero eriocromo T è un buon indicatore poiché forma complessi forti con Mg^{2+} e molto deboli con Ca^{2+} , e nello stesso tempo la costante di formazione dei complessi dell'EBT col magnesio è inferiore a quella dell'EDTA. In tal modo, l'EBT rimane in forma complessata (rossa) fino a che l'EDTA non ha reagito con tutto il calcio e quasi tutto il magnesio, dopodiché esso è spostato dal magnesio e si osserva il viraggio dal rosso al blu. Una volta ottenute le concentrazioni molari, si può operare la trasformazione da queste ai gradi francesi.

Il pH di lavoro per la determinazione della durezza viene fissato a 10 mediante tampone ammoniacale; tale pH è compatibile con l'EBT e garantisce la quantitatività del complessamento dei due ioni metallici con EDTA.

Lo studente può portarsi un proprio campione di acqua (ne servono almeno 100 mL), e determinarne la durezza mediante titolazione con EDTA (dopo avere concluso la prevista esperienza di laboratorio).

COMPLESSOMETRIA CALCIO-MAGNESIO

Descrizione operativa

Reagenti

EDTA sale disodico puro per analisi, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $M_r = 372.24$
ossido di zinco, ZnO , puro per analisi, $M_r = 81.38$
acido cloridrico, HCl , per analisi al 37%
cloruro di ammonio, NH_4Cl , $M_r = 53.492$
ammoniaca concentrata (NH_3 , anche indicato come NH_4OH , 28%, puro per analisi)
EBT, miscela solida allo 0.5 % in NaCl (prep. come descritto di seguito)
indicatore metilarancio, soluzione acquosa allo 0.05 %
 NaOH , soluzione al 3 % circa.
Acqua milli-Q
campione incognito (soluzione contenente calcio e magnesio)

Attrezzatura

vetro da orologio
bottiglia di polietilene da 1 litro
pesafiltri da 25 mL
essiccatore
matraccio tarato da 100 mL
cilindro graduato da 50 mL
pipetta Pasteur
bottiglia polietilene da 100 mL
pipetta tarata da 25 mL
pipetta tarata da 10 mL
propipette
buretta da 25 mL
bicchiere o beuta da 250 mL

Procedimento

1. Svuotare la spruzzetta contenente acqua deionizzata, e sostituirla con acqua milli-Q. Tale acqua va utilizzata al posto di quella deionizzata per tutte le preparazioni successive.
2. Pesare su vetro d'orologio circa 3.0 g di EDTA
3. Versare il sale in un recipiente di polietilene da 1 litro.
4. Disciogliere il sale aggiungendo dapprima circa 300 mL di acqua milli-Q, agitando vigorosamente, e poi aggiungere altri 100 mL a dissoluzione completata ($V_{\text{totale}} \approx 400 \text{ mL}$)
5. Preparare il tampone ammonico a $\text{pH} = 10$: mescolare, lavorando sotto cappa, 3.4 g di cloruro di ammonio pesato su vetrino da orologio, e 23 mL di soluzione concentrata di ammoniaca, e diluire a 50 mL in cilindro con acqua. Conservare in recipiente di plastica (bottiglia polietilene da 100 mL).
6. Pesare con esattezza circa 0.12 g di ossido di zinco preventivamente essiccato in stufa a 120 - 150°C.

7. Trasferire quantitativamente l'ossido nel matraccio tarato da 100 mL.
8. Preparare a parte 15-20 mL di HCl circa 1 M, ed aggiungerne goccia a goccia la quantità strettamente sufficiente a sciogliere completamente l'ossido di zinco. Portare a volume con acqua milli-Q.
9. Prelevare 25 mL di soluzione di Zn^{2+} con la pipetta tarata e trasferire in un bicchiere o in una beuta.
10. Aggiungere 1 goccia di metilarancio. Se la soluzione si colora in rosso, preparare una decina di mL di una soluzione di NaOH al 3 % circa e aggiungerla goccia a goccia fino a viraggio al giallo, agitando energicamente.
11. Aggiungere 1-2 mL del tampone ammonico a pH 10, 30-40 mL di acqua milli-Q e un paio di punte di spatola di indicatore EBT (cioè una quantità sufficiente ad impartire alla soluzione una distinta colorazione rossa).
12. Titolare con EDTA fino al viraggio **dal rosso-violetto al blu** (fermarsi al colore intermedio). Se la soluzione contiene troppo metilarancio si avranno colori misti ed il viraggio sarà dal rosso-arancio al blu-verdastro.
13. Ripetere la titolazione su altre due aliquote da 25 mL. Calcolare il titolo dell'EDTA dalla media dei tre risultati, e calcolare l'intervallo di fiducia al 95 %.
14. Trasferire quantitativamente il campione incognito in matraccio tarato da 100 mL e portare a volume con acqua milli-Q.
15. Prelevare 10 mL di campione con una pipetta tarata e trasferirli in un bicchiere o beuta.
16. Aggiungere circa 40 mL di acqua milli-Q, 3 mL di tampone e 1-2 punte di spatola di EBT.
17. Titolare con EDTA usando una buretta da 25 mL, fino al viraggio dal rosso vino al blu (fermarsi al colore intermedio).
18. Ripetere la titolazione su altri 2 campioni, e calcolare la media e l'intervallo di fiducia al 95 %.
19. Calcolare la durezza media, in gradi francesi, della soluzione preparata al punto 14 (N.B. nel valutare il numero si consideri che il campione dato per l'analisi non è un'acqua potabile).

Preparazione di una miscela solida di EBT allo 0.5 %

Da prepararsi se non disponibile. Mescolare 0.25 g di EBT (nero eriocromo T) con 50 g cloruro di sodio per analisi e triturare a fondo la miscela, eventualmente suddivisa in piccole porzioni, in un mortaio di agata o di porcellana ma **non metallico**.

DETERMINAZIONE DEI CLORURI MEDIANTE ARGENTOMETRIA

Descrizione generale

Introduzione

Una **titolazione per precipitazione** è una titolazione nel quale il prodotto della reazione tra titolante ed analita è un sale insolubile:



Nelle titolazioni per precipitazione, dunque, sin dall'aggiunta delle prime gocce di titolante si ha la formazione di un precipitato, e l'intera titolazione è condotta in presenza di questo. Si è accennato nella titolazione iodometrica del rame come la presenza di un precipitato possa causare dei problemi (vedere, meglio, l'esperienza "gravimetria"). Questo è il motivo principale per cui le titolazioni per precipitazione sono meno utilizzate delle altre. Solo se il precipitato non crea problemi significativi, e ovviamente se sono verificati i medesimi requisiti validi per gli altri tipi di titolazione (quantitatività, rapidità, no reazioni parassite, possibilità di rilevare il PF), le reazioni come la (1) possono essere utilizzate a fini analitici.

Le **titolazioni argentometriche** sono titolazioni per precipitazione nelle quali il titolante è lo ione Ag^+ . Tale ione forma sali insolubili con numerosi anioni di importanza fisiologica ed ambientale, quali gli alogenuri, i cianuri, e i solfocianuri:



Le titolazioni argentometriche sono le più importanti titolazioni per precipitazione, dato che si dispone di uno standard primario, il nitrato d'argento, e dato che per queste titolazioni esiste un buon elettrodo indicatore, l'elettrodo di argento. Nel corso dell'esperienza di laboratorio si eseguirà la titolazione per precipitazione più comune, quella dei cloruri.

La titolazione argentometrica dei cloruri

Nella titolazione dei cloruri la reazione che avviene è la (3):



Il prodotto di solubilità del cloruro d'argento vale:

$$K_{s(\text{AgCl})} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-9.9} \quad (4)$$

Al punto di equivalenza, per definizione, la concentrazione totale (stechiometrica) di argento è uguale a quella di cloruro, e si ricava facilmente che:

$$\text{al PE: } [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{s(\text{AgCl})}} = 10^{-4.95} \text{ M} \quad (5)$$

La reazione di titolazione può essere utilizzata a fini analitici, a patto che la concentrazione iniziale di cloruri non sia troppo bassa (in pratica deve essere $[\text{Cl}^-]_0 > 10^{-2}$), altrimenti $[\text{Cl}^-]_{\text{PE}}$ sarebbe una frazione significativa della concentrazione iniziale, cioè la titolazione non sarebbe quantitativa.

Argentometria con uso di un indicatore: titolazione di Mohr

(da non confondere col sale di Mohr, visto nella titolazione potenziometrica ferro(II)-cerio(IV)!))

Similmente alle titolazioni di ossidoriduzione, anche per le titolazioni per precipitazione non è semplice trovare un buon indicatore colorimetrico. Si tratta in genere di composti con proprietà specifiche, e quindi adatti ad essere utilizzati per una singola titolazione e non per altre.

Vi sono diversi metodi descritti in letteratura per la determinazione argentometrica dei cloruri mediante indicatore. Nella **titolazione di Mohr** si utilizza come indicatore il cromato (CrO_4^{2-}). Il cromato forma con l'argento un precipitato di colore rosso, il cromato d'argento:



Si può verificare facilmente che AgCl è più insolubile di Ag_2CrO_4 . In tal modo, in seguito ad aggiunta di Ag^+ ad una soluzione contenente cloruro e cromato, si ha precipitazione del solo AgCl (un solido bianco-grigiastro) fintantoché esiste una concentrazione significativa di cloruro in soluzione. Quando questa è scesa a valori trascurabili, come accade nell'intorno del PE, inizia la precipitazione

di Ag_2CrO_4 . Il viraggio che si osserva è dunque dal giallo-arancio (il colore del cromato) al rosso. Idealmente, Ag_2CrO_4 dovrebbe iniziare a precipitare esattamente al PE, dunque quando $[\text{Ag}^+] = 10^{-4.95}$ M (5). Si può calcolare quanto CrO_4^{2-} si deve aggiungere alla soluzione affinché ciò avvenga: dalla (6) si ottiene $[\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-11.8}/(10^{-4.95})^2 = 10^{-1.9}$ M. Tuttavia, questa è una concentrazione molto alta di CrO_4^{2-} , che colora la soluzione di un giallo-arancio molto intenso, e tale colore maschererebbe fortemente il colore rosso del precipitato. Si preferisce quindi utilizzare una concentrazione un po' inferiore di CrO_4^{2-} . Anche così facendo, però, l'apparizione del colore rosso è parzialmente mascherata dal giallo-arancio del CrO_4^{2-} ; inoltre, l'uso di una concentrazione di CrO_4^{2-} più bassa di quella richiesta comporta che Ag_2CrO_4 inizia a precipitare *dopo* il PE.

Come conseguenza di questi due aspetti, risulta necessario aggiungere un eccesso di argento per vedere l'apparizione del colore. Per correggere questo errore sistematico, è necessario fare una **prova in bianco** (dall'inglese "blank", vuoto), valutando il volume del titolante Ag^+ che deve essere aggiunto per osservare la formazione di precipitato di Ag_2CrO_4 , in una soluzione che *non* contiene Cl^- ma il solo CrO_4^{2-} alla stessa concentrazione di quella usata nella titolazione del campione. Quindi si sottrae dal volume letto il volume del bianco. Nella prova in bianco si può anche aggiungere un precipitato inerte quale il carbonato di calcio, in modo da avere una soluzione il più simile possibile a quella del campione incognito, dove è presente sempre un precipitato di AgCl che in parte disturba l'osservazione del viraggio (nella prova in bianco si usa $\text{CaCO}_3(\text{s})$ anziché $\text{AgCl}(\text{s})$, poiché quest'ultimo sale è molto più costoso).

Esempio: nella prova in bianco il colore rosso appare dopo l'aggiunta di 0.3 mL di titolante (AgNO_3). Nella titolazione del campione incognito il colore appare dopo l'aggiunta di 18.8 mL di AgNO_3 . Per calcolare la concentrazione di Cl^- nel campione incognito, si dovrà considerare un volume di fine pari a 18.5 mL.

Un'ulteriore importante cautela riguarda il pH. La titolazione deve essere effettuata in soluzione neutra o leggermente basica (pH = 6.5 - 9). A pH troppo acidi la reazione di protonazione di CrO_4^{2-} ($\text{p}K_{a2} = 6.5$ per l'acido cromico H_2CrO_4) è competitiva con la precipitazione di Ag_2CrO_4 , cioè il prodotto di solubilità condizionale (K_s') di Ag_2CrO_4 è troppo elevato (riferirsi alle dispense delle lezioni d'aula per la definizione di K_s'), comportando al limite la sua mancata precipitazione; a pH troppo basici la precipitazione dell'idrossido di argento (K_s per $\text{Ag}(\text{OH}) = 10^{-7.6}$) è competitiva sia con la formazione di AgCl che con quella di Ag_2CrO_4 . Nel primo caso non si coglierebbe il viraggio, nel secondo caso si commetterebbe un errore sistematico in eccesso, perché sarebbe necessario aggiungere volumi maggiori di Ag^+ per titolare Cl^- . Il pH leggermente basico che si ottiene aggiungendo CrO_4^{2-} è quello ottimale per la titolazione.

Argentometria potenziometrica

Come in tutte le titolazioni potenziometriche, la titolazione argentometrica deve essere condotta utilizzando un elettrodo di misura ed uno di riferimento. L'unico requisito di una titolazione argentometrica potenziometrica riguardo al pH è che questo non sia troppo basico, per evitare la precipitazione dell'idrossido di argento.

Elettrodo di misura

L'elettrodo di misura per le titolazioni argentometriche è un semplice filo di argento metallico, eventualmente circondato da un supporto di vetro o di plastica. L'elettrodo di argento è uno dei pochi elettrodi di prima specie reversibili. Esso infatti raggiunge rapidamente l'equilibrio in presenza di una concentrazione definita di ioni Ag^+ in soluzione, e misura una forza elettromotrice (f.e.m.) secondo l'equazione di Nernst:

$$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag(s)}$$
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln[\text{Ag}^+] = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.0592 \cdot \log[\text{Ag}^+] \quad (7)$$

dove $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$ vale 0.799 V (*N.B. qui, come in tutte le equazioni di Nernst scritte in questa e nelle altre dispense, si suppone sempre che le concentrazioni corrispondano alle attività*). La (7) vale anche quando la concentrazione di Ag^+ in soluzione è condizionata dalla presenza di anioni precipitanti quali Cl^- e del relativo precipitato. Per una tale soluzione, la concentrazione di Ag^+ è in ogni istante correlata alla concentrazione di Cl^- :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} \quad (8)$$

permettendo all'elettrodo di argento di funzionare come elettrodo di seconda specie, cioè come indicatore dell'anione:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.0592 \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.0592 \log K_s - 0.0592 \log [\text{Cl}^-]$$
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl,Cl}^-}^0 - 0.0592 \cdot \log [\text{Cl}^-] \quad (9)$$

con $E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl,Cl}^-}^0 = 0.799 + 0.0592 \cdot \log K_s = 0.799 - 0.586 = 0.213$ V.

La f.e.m. misurata da un elettrodo di argento immerso in una soluzione contenente Cl^- ed $\text{AgCl}_{(s)}$ può essere indifferentemente ed equivalentemente espressa dalla (7) o dalla (9).

Elettrodo di riferimento

La f.e.m. misurata dal potenziometro è data dalla differenza tra la f.e.m. dell'elettrodo di misura, dato dall'equazione (9), e quella dell'**elettrodo di riferimento**. L'elettrodo di riferimento per eccellenza è l'elettrodo ad idrogeno, che però non si usa in pratica essendo scomodo e costoso. Gli elettrodi di riferimento più comunemente impiegati sono l'elettrodo ad **argento/cloruro di argento** e l'elettrodo a **calomelano** (ovvero a mercurio/cloruro mercurioso). Il primo è schematizzato in figura 1. Si tratta di un filo di argento, sul quale viene depositata una pasta di cloruro di argento. Il filo è immerso in una soluzione di KCl, di solito presente ad una concentrazione 3 M. Il tutto è racchiuso in un corpo di vetro o di plastica, il quale presenta una piccola apertura nella parte inferiore o laterale. Tale apertura, del diametro di circa 1 mm, è necessaria per permettere il contatto elettrolitico tra la soluzione interna e quella esterna (altrimenti non si potrebbe misurare alcuna f.e.m.); l'apertura viene parzialmente ostruita da un setto poroso, in modo da ostacolare un flusso significativo della soluzione interna verso l'esterno e viceversa.

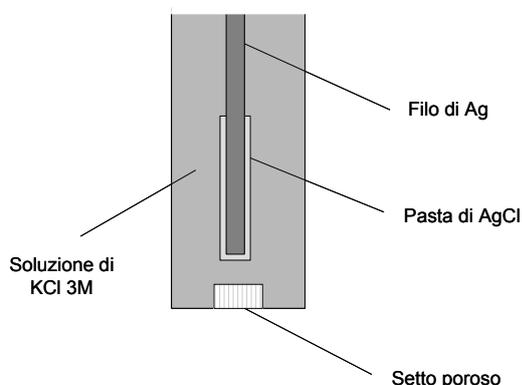


Figura 1: A sinistra: schema di un elettrodo di riferimento ad $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$. A destra: immagine più realistica dell'elettrodo

L'elettrodo di riferimento ad $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ “funziona” in maniera del tutto analoga a quanto scritto in precedenza per l'elettrodo di misura di seconda specie, ovvero anche la sua f.e.m. è data dall'equazione (9). Poiché nel riferimento il filo di argento è immerso in una soluzione separata rispetto alla soluzione campione, e nella prima la concentrazione di Cl^- è sempre costante, anche *la*

f.e.m. dell'elettrodo di riferimento è costante, cioè non dipende dalla composizione della soluzione esterna.

Nota bene: le misure di f.e.m. devono essere condotte con passaggio di corrente, affinché la f.e.m. stessa possa essere misurata. Tale corrente è però estremamente ridotta, per evitare che agli elettrodi avvengano reazioni di ossidoriduzione, che modificherebbero la composizione della soluzione e quindi la stessa f.e.m. misurata.

Il potenziale di giunto liquido

Tra l'elettrodo di riferimento e la soluzione campione, in corrispondenza al setto poroso, si ha una separazione tra due fasi liquide diverse, che sono la soluzione interna dell'elettrodo e la soluzione esterna. All'interfaccia, ovvero nella regione adiacente tra le due fasi liquide, avviene che alcuni ioni di una soluzione migrino verso l'altra soluzione, e viceversa, per naturali fenomeni di diffusione (questo è un fenomeno del tutto generale, e si verifica quando due liquidi diversi sono messi a contatto: la diffusione sarà tale che ogni componente presente in una fase migrerà verso l'altra in modo da compensare la differenza di concentrazione). La migrazione è tanto maggiore quanto maggiore è la "mobilità" degli ioni interessati (ioni maggiormente mobili migrano più velocemente, e quindi in quantità maggiore), e quanto maggiore è la loro concentrazione (più ioni ci sono, più ne possono migrare). All'interfaccia tra due soluzioni ioniche, quindi, tenderanno a migrare maggiormente gli ioni più concentrati e più mobili a discapito degli altri.

Questa differenza di migrazione tra ioni diversi genera inevitabilmente uno sbilanciamento di carica all'interfaccia tra le due fasi liquide, e quindi genera un potenziale elettrico, che cresce via via al procedere della migrazione, fino a raggiungere (entro poche frazioni di secondo) un valore tale da contrastare ogni ulteriore movimento ionico; tale valore limite è detto **potenziale di giunto liquido** (o di giunzione liquida). Esso dipende dalla temperatura, dalla geometria dell'interfaccia tra le due fasi, e dalla composizione delle soluzioni interna ed esterna.

Il potenziale di giunto liquido, comunemente indicato come E_j , è un termine additivo nella forza elettromotrice di qualunque cella (si vedano ad esempio le equazioni (8a), (8b), e (10) nell'esperienza ferro(II)-cerio(IV)). Al procedere di una titolazione, la composizione della soluzione esterna varia via via per l'aggiunta del titolante, per cui può variare anche E_j e generare in tal modo un errore sistematico variabile nella lettura della f.e.m.; in altre parole, E_j potrebbe impedire di condurre titolazioni potenziometriche accurate. E_j non è oltretutto calcolabile con facilità, anzi spesso il suo calcolo esatto è impossibile. Quindi è necessario lavorare in condizioni tali che il valore di E_j sia molto piccolo e non dipendente dalla composizione della soluzione esterna. La scelta di KCl 3 M come elettrolita per la soluzione interna dell'elettrodo di riferimento risponde a queste due esi-

genze: essendo K^+ e Cl^- molto concentrati, assai più degli elettroliti della soluzione campione (di solito ≈ 0.01 M), il potenziale di giunto sarà generato praticamente solo da K^+ e da Cl^- , cioè non dipende dalla soluzione esterna. Inoltre le mobilità di K^+ e Cl^- sono circa uguali tra loro, per cui il potenziale di giunto che si genera è praticamente nullo.

Il ponte salino

Gli elettrodi di riferimento ad $Ag/AgCl/Cl^-$ e a calomelano contengono Cl^- , che come detto può migrare lentamente attraverso il setto poroso. In una titolazione di Cl^- questa migrazione può far aumentare la concentrazione di analita nel campione incognito e portare ad errori sistematici. Per tale motivo, l'elettrodo di riferimento non va posto a contatto con la soluzione titolata, ma va collegato ad essa mediante un "ponte salino", secondo lo schema mostrato in figura 2. Un ponte salino è costituito da un tubo di vetro con estremità in vetro sinterizzato, riempito da una soluzione concentrata di un elettrolita indifferente, per esempio KNO_3 o NH_4NO_3 . Il vetro sinterizzato del ponte, come il setto poroso nell'elettrodo di riferimento, permette il contatto elettrolitico tra l'elettrodo d'argento e l'elettrodo di riferimento, e nello stesso tempo impedisce un travaso significativo della soluzione del ponte salino nella soluzione campione. Si deve comunque cercare di porre i due bicchieri allo stesso livello, altrimenti si avrebbe un effetto "sifone" e la soluzione defluirebbe dal bicchiere a livello più alto a quello a livello più basso; in pratica conviene porre ad un livello leggermente più alto il bicchiere contenente KNO_3 , poiché in tal modo non si ha sicuramente perdita di campione ma solo una sua lieve diluizione. La scelta di KNO_3 (oppure di NH_4NO_3) come elettrolita da porre nel ponte salino, e la sua elevata concentrazione, sono motivati dalla necessità di minimizzare i vari potenziali di giunto liquido che si creano alle interfacce liquido-liquido (anche NO_3^- e NH_4^+ hanno una mobilità simile a quelle di K^+ e Cl^-).

Durante ogni titolazione, minime quantità di soluzione di KNO_3 penetrano entro la soluzione del campione, e viceversa, per il solo effetto di diffusione; per evitare inquinamenti "crescenti" al procedere delle titolazioni, è necessario fare defluire qualche goccia di KNO_3 da entrambe le estremità di vetro sinterizzato al termine di ogni titolazione e prima dell'inizio della successiva.

Va segnalato che alcuni degli elettrodi di riferimento in dotazione al laboratorio didattico sono "a doppio giunto": si tratta di elettrodi in cui il corpo-base, quello visualizzato in figura 1, è inserito in un altro corpo di vetro concentrico contenente KNO_3 o NH_4NO_3 , e a sua volta collegato alla soluzione esterna mediante un setto poroso. Gli elettrodi a doppio giunto sono formalmente equivalenti alla somma di un riferimento e di un ponte salino, e potrebbero essere utilizzati direttamente in soluzioni contenenti Cl^- dato che in essi la soluzione di KCl 3 M non è a diretto contatto con la soluzione esterna. Lo studente utilizzerà comunque il ponte salino per scopi didattici.

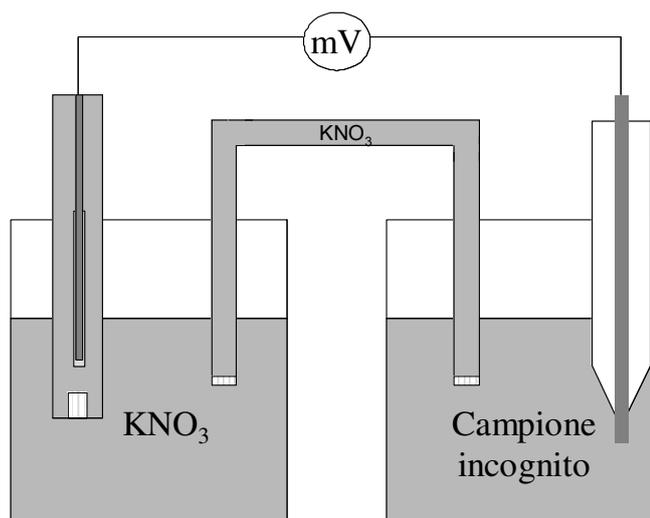


Figura 2: Schema della disposizione degli elettrodi e del ponte salino nelle titolazioni argentometriche. A sinistra: elettrodo di riferimento (es. ad Ag/AgCl/Cl⁻) immerso in KNO₃; a destra: elettrodo di argento immerso nella soluzione di campione incognito; in mezzo: il ponte salino. I due elettrodi sono collegati elettricamente al mV-metro.

Forza elettromotrice della cella

La cella mostrata in figura 2 è così schematizzabile:



e la f.e.m. della cella è pari a:

$$\begin{aligned} E &= E_d - E_s \\ &= E^0 - 0.0592 \cdot \log [\text{Cl}^-]_x + E_{j1} - E_{j2} - E_{j3} - E^0 + 0.0592 \cdot \log [\text{Cl}^-]_R \end{aligned} \quad (11)$$

dove E^0 è il potenziale standard per l'elettrodo ad Ag/AgCl/Cl⁻, $[\text{Cl}^-]_x$ è la concentrazione di cloruro nella soluzione campione, e $[\text{Cl}^-]_R$ è quella dentro l'elettrodo di riferimento (di solito 3 M). E_{j1} , E_{j2} ed E_{j3} sono i potenziali di giunto liquido che si creano rispettivamente alle interfacce tra la soluzione campione ed il ponte salino, tra il ponte salino e la soluzione di KNO₃ a sinistra, e tra tale soluzione e l'elettrodo di riferimento. Tutti i termini precedenti tranne $[\text{Cl}^-]_x$ sono costanti, cioè il loro valore non dipende dalla composizione della soluzione esterna. Pertanto, conglobando tutti i termini costanti in un'unica costante D , la (11) diviene:

$$E = D - 0.0592 \cdot \log [\text{Cl}^-]_x \quad (12)$$

La (12) mostra che la f.e.m. dipende solo da $-\log[\text{Cl}^-]_x$, cioè da pCl. La curva di titolazione si ottiene riportando la f.e.m. misurata in funzione del volume di titolante, e presenta un tipico andamento a sigmoide, con massima pendenza al punto di equivalenza. Questo può essere stimato mediante gli usuali diagrammi di derivata prima e derivata seconda per ricavare la concentrazione iniziale di Cl^- nel campione.

Il metodo potenziometrico risulta molto più preciso ed esatto rispetto al metodo di Mohr, dato che il punto di fine della titolazione può essere colto con migliore accuratezza. Lo studente utilizzerà dunque principalmente il metodo potenziometrico, col quale eseguirà tre titolazioni. Il metodo di Mohr verrà applicato su una titolazione, eseguita separatamente. Lo studente potrà così comparare i risultati dei due metodi.

Accortezze sperimentali

Il nitrato di argento è piuttosto costoso. Gli studenti utilizzeranno la soluzione standard con parsimonia, quindi avvinando la buretta con quantità minime, e non gettando via la soluzione residua al termine della titolazione, ma recuperandola per la titolazione successiva. In secondo luogo, il nitrato di argento si decompone per effetto della luce, perciò le sue soluzioni vanno conservate al buio. Esso inoltre si riduce al contatto con le sostanze organiche, con formazione di argento metallico. Questo appare evidente dalla formazione di macchie sulla pelle, sui vestiti e sul bancone del laboratorio. Si dovrà quindi lavorare con la massima cura per evitare di spandere la soluzione. *Soprattutto porre particolare attenzione agli occhi.*

ARGENTOMETRIA

Reagenti

soluzione standard 0.05 M di nitrato di argento, AgNO_3 , $M_r = 169.875$
soluzione 1.0 M di nitrato di potassio per analisi, KNO_3 , $M_r = 101.107$,
oppure nitrato di ammonio, NH_4NO_3 , $M_r = 80.04$
soluzione 0.25 M di cromato di potassio, K_2CrO_4 , $M_r = 194.188$
carbonato di calcio, CaCO_3 , $M_r = 100.09$
acqua milli-Q

Attrezzatura

2 bicchieri da 150 mL
bicchiere da 500 mL o da 1 L
pipetta tarata da 25 mL
buretta da 25 mL
pipetta Pasteur
2 matracci tarati da 100 mL
potenziometro o mV-metro
elettrodo di argento
elettrodo di riferimento al calomelano ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$) o $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$
tubo in vetro per ponte salino
agitatore magnetico
ancoretta magnetica in teflon
sostegno per elettrodi
piastra di appoggio ad altezza regolabile

Procedimento

1. Svuotare la spruzzetta contenente acqua deionizzata, e sostituirla con acqua milli-Q. Tale acqua va utilizzata al posto di quella deionizzata per tutte le preparazioni successive.
2. Se non disponibile, preparare la soluzione di indicatore per la titolazione di Mohr: sciogliere circa 0.5 g di K_2CrO_4 in circa 10 mL di acqua milli-Q. La soluzione basta per tutti i gruppi di laboratorio che devono eseguire la titolazione argentometrica.
3. Trasferire quantitativamente il campione incognito di cloruro in un matraccio da 100 mL e portare a volume con acqua milli-Q.
4. Preparare la soluzione standard di AgNO_3 circa 0.05 M, pesando con esattezza la quantità richiesta di sale e sciogliendola con acqua milli-Q in un matraccio da 100 mL.
5. Titolazione del bianco: titolare con AgNO_3 circa 50-100 mL d'acqua milli-Q contenenti 1 mL di indicatore e circa 0.2 g di $\text{CaCO}_{3(s)}$ mantenuti sotto agitazione, fino ad apparizione del precipitato rosso. Il viraggio dovrebbe apparire entro i 0.2-0.5 mL di AgNO_3 . Conservare il bicchiere con la soluzione dentro.
6. Prelevare 10 mL di soluzione incognita e trasferirli in un bicchiere. Aggiungere circa 50-100 mL di acqua milli-Q e 1 mL di indicatore, e titolare con AgNO_3 fino a che il co-

- lore della soluzione diventa circa equivalente al colore del bianco (vedi punto 4)
7. Preparare 300 mL di soluzione di KNO_3 1 M. Riscaldare un poco l'acqua milli-Q per facilitare la dissoluzione.
 8. Riempire il ponte salino, operando con cautela (**è fragile!**): col contagocce versare lentamente la soluzione di KNO_3 attraverso l'apertura superiore, evitando la formazione di bolle di aria che interromperebbero il contatto elettrolitico.
 9. Chiudere l'apertura superiore con una tettarella.
 10. Prelevare 25 mL di campione incognito di cloruro e trasferirli in un bicchiere da 150 mL. Aggiungere la quantità di acqua milli-Q sufficiente ad immergere la parte sensibile dell'elettrodo.
 11. Immergere nella soluzione l'elettrodo di argento, inserito nell'apposito sostegno.
 12. Aggiungere in un altro bicchiere un po' di KNO_3 e inserire l'elettrodo di riferimento.
 13. Collegare **con cautela** i due bicchieri mediante il ponte salino, come schematizzato in figura 2. Fare in modo che il livello delle soluzioni nei due bicchieri sia lo stesso per evitare il sifonamento di una delle due soluzioni attraverso il ponte salino (comunque evitare che il bicchiere con KNO_3 sia più in basso). A questo scopo ci si può servire di una piastra di appoggio ad altezza regolabile.
 14. **Prima di ogni titolazione** lavare le due estremità del ponte, e fare inoltre uscire qualche goccia di soluzione premendo la tettarella, in modo da pulire il setto poroso. Controllare l'assenza di bolle ed eventualmente rabboccare.
 15. Riempire la buretta con la soluzione standard di nitrato di argento (**attenzione agli occhi!**). Avvinare con piccole quantità.
 16. Titolare registrando la f.e.m. in funzione del volume aggiunto, operando con le stesse modalità viste per le altre titolazioni potenziometriche, e riportando tabelle e grafici. **Non svuotare** l' AgNO_3 rimasto in buretta ma rabboccarlo per la titolazione successiva.
 17. Ripetere altre due titolazioni in maniera del tutto analoga, e riportare le tabelle e i vari grafici.
 18. Alla fine dell'esperimento lavare con cura e riporre gli elettrodi. Vuotare e lavare il ponte salino e la vetreria utilizzata. Spegnerne il potenziometro.
 19. Calcolare il valore delle millimoli di cloruro nel campione usando il PF ottenuto col metodo di Mohr (ricordare di sottrarre preventivamente il bianco, vedi punti 4 e 5).
 20. Calcolare la media e l'intervallo di fiducia al 95% delle millimoli di cloruro nel campione usando i tre PF ottenuti dal metodo potenziometrico, e confrontare col risultato ottenuto col metodo di Mohr.

DETERMINAZIONE DEL FERRO(III) PER VIA GRAVIMETRICA

Descrizione generale

Analisi volumetrica e gravimetrica

I metodi di analisi finora visti (titolazioni acido-base, per ossido-riduzione, complessometriche e per precipitazione) sono tutti di tipo volumetrico, poiché sono basati su misure di volume, le quali sono poi convertite in moli di campione incognito, note le concentrazioni delle varie soluzioni.

In realtà le misure di massa sono *intrinsecamente più accurate* rispetto alle misure di volume, dato che le bilance analitiche sono più esatte e precise della vetreria volumetrica. Ci si attende quindi che i metodi basati solo su misure di massa, ovvero i **metodi gravimetrici**, siano a loro volta più esatti e precisi rispetto ai **metodi volumetrici**.

Nei metodi gravimetrici, un eccesso limitato di reattivo B reagisce con l'analita A presente nel campione, per formare un composto A_nB_m che cambia di fase, o perché volatile (e quindi evapora), o perché insolubile (e quindi precipita). Se il composto evapora, la sua massa è desunta dalla perdita di peso del campione iniziale; se il composto precipita, il solido può essere separato per filtrazione e poi pesato. In entrambi i casi, dalla massa di A_nB_m , si ricava poi la massa originaria di A. I metodi gravimetrici più comuni sono quelli basati sulla precipitazione.

Affinché un'analisi gravimetrica possa essere utilizzata a fini analitici è necessario che:

- la reazione tra A e B sia quantitativa
- la stechiometria di A_nB_m sia univoca ed esattamente nota
- nel precipitato A_nB_m non vi siano dei contaminanti.

Fasi dei metodi gravimetrici per precipitazione

Un'analisi gravimetrica prevede in genere varie fasi successive: precipitazione, filtrazione, lavaggio del precipitato, ed infine un trattamento del solido mediante essiccamento e/o incenerimento e/o calcinazione.

Fase 1: precipitazione. La precipitazione si ottiene per aggiunta dell'agente precipitante alla soluzione contenente l'analita. Se il solido che si deve formare è un idrossido, la precipitazione si ottiene aumentando il pH della soluzione.

Nelle analisi gravimetriche sono molto comuni gli errori sistematici per eccesso, che possono aversi per contaminazione del precipitato. Le cause della contaminazione possono essere l'*adsorbimento superficiale*, la *coprecipitazione*, l'*occlusione* e (meno importante) la *post-precipitazione*.

a) L'**adsorbimento superficiale** si ha se un componente della soluzione si lega chimicamente alla superficie esterna delle particelle di precipitato. Tale fenomeno interessa quelle specie aventi affinità per uno dei componenti del precipitato; ad esempio, si è visto nell'esperienza di iodometria che I_3^- si può adsorbire sullo ioduro rameoso solido. Generalmente l'adsorbimento avviene comunque a carico di specie ioniche, che sono attratte elettrostaticamente da ioni di carica opposta presenti nella struttura solida del precipitato. Quindi, oltre a contaminare il precipitato, l'adsorbimento può caricare elettrostaticamente le particelle di solido ed impedire una loro aggregazione fisica, cosicché il precipitato rimane in forma di particelle molto fini e non facilmente filtrabili.

b) Si parla di **coprecipitazione** quando si formano cristalli misti della sostanza desiderata con altre sostanze presenti in soluzione (figura 1), che alle condizioni in cui si opera dovrebbero essere solubili; la coprecipitazione è comune se il reticolo cristallino della sostanza solubile è molto simile a quello della sostanza insolubile.

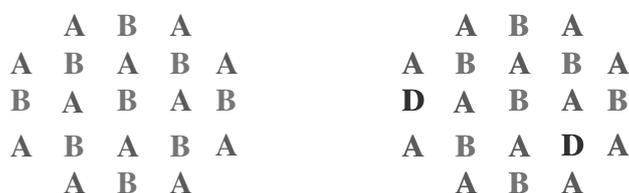


Figura 1: cristallo di AB (a sinistra); cristallo di AB in presenza di coprecipitazione della specie D (a destra) (AD più solubile di AB e con struttura cristallina analoga)

c) Si ha **occlusione** quando una molecola estranea resta meccanicamente intrappolata nel cristallo quando questo si forma. A differenza della coprecipitazione, l'occlusione dipende solo dalle condizioni sperimentali in cui è operata la precipitazione, e può interessare qualsiasi specie estranea indipendentemente dalla sua identità e dalla sua struttura cristallina.

d) La **post-precipitazione**, infine, può avvenire se un componente non molto solubile è presente in soluzione assieme all'analita e all'agente precipitante, e si ha ad esempio per eccessiva evaporazione del solvente.

In ogni singola analisi gravimetrica possono aversi tutti o più comunemente solo alcuni di questi fenomeni. Si può purificare il precipitato se questo viene sottoposto ad un processo di **invec-**

chiamento, cioè se viene lasciato per qualche tempo in contatto con le sue **acque madri** (cioè con la soluzione dalla quale è precipitato). In tal modo si hanno dei continui fenomeni di dissoluzione e riprecipitazione (si ricorda che il sistema è all'equilibrio, ma che tale equilibrio è dinamico), che favoriscono l'espulsione di ioni e molecole estranee dai cristalli di precipitato. Aumentando la temperatura, tali fenomeni risultano più rapidi (la cinetica di tutte le reazioni chimiche cresce con la temperatura) e quindi la purificazione è più veloce ed efficiente; nello stesso tempo, tuttavia, aumenta anche la solubilità del composto da determinare (quasi sempre la solubilità di un solido cresce con la temperatura), per cui l'aumento della temperatura potrebbe non essere conveniente.

Certi precipitati tendono a formarsi sotto forma **colloidale**, vale a dire sotto forma di particelle molto piccole e difficilmente filtrabili. Ciò può essere dovuto, come visto prima, a fenomeni di adsorbimento di composti ionici, oppure alle condizioni sperimentali specifiche che privilegiano la formazione di molte particelle piccole piuttosto che di poche grandi. Anche in questo caso l'invecchiamento può essere vantaggioso, poiché le particelle piccole tendono ad aggregarsi e a formare particelle più grandi. I tempi richiesti per questo invecchiamento variano da caso a caso. Si noti che tale fenomeno è del tutto generale (riguarda ad esempio anche le goccioline d'acqua sospese nell'aria, con formazione di gocce più grandi e quindi della pioggia); l'aggregazione è favorita dalla diminuzione della tensione superficiale, cioè della superficie complessiva esposta.

Fase 2: filtrazione. Una volta precipitato ed eventualmente invecchiato, il solido deve essere separato dalle acque madri mediante filtrazione. Questo viene convenientemente fatto versando la soluzione del precipitato in un imbuto nel quale viene posto un pezzo di carta da filtro, opportunamente piegato; le acque madri attraversano il filtro e vengono poi scartate, mentre il precipitato resta nel filtro. La carta da filtro che si utilizza deve presentare una porosità né troppo grande né troppo piccola, poiché nel primo caso le particelle di solido potrebbero attraversare il filtro e quindi andare perdute, mentre nel secondo caso la velocità della filtrazione diventerebbe intollerabilmente lenta. Inoltre i filtri devono avere un basso contenuto di ceneri. Infatti, dopo filtrazione, il precipitato ed il filtro vengono sottoposti assieme al medesimo trattamento di incenerimento e calcinazione: se le ceneri lasciate dal filtro contribuissero significativamente alla massa del precipitato, si avrebbero errori sistematici per eccesso.

La filtrazione è un'operazione estremamente lenta, e ogni accorgimento atto ad accelerarla può essere conveniente. La filtrazione risulta più rapida a caldo, in quanto la viscosità dell'acqua è minore. Se l'aumento di solubilità del precipitato con la temperatura non è significativo, conviene dunque operare la filtrazione a caldo. Conviene inoltre filtrare per **decantazione**, cioè lasciando preventivamente depositare il solido sul fondo del bicchiere, e versando quindi dapprima le sole acque madri. In tal modo la velocità di filtrazione è, almeno nella fase iniziale, più rapida. Un altro

accorgimento che conviene adottare è quello di porre il gambo dell'imbuto a contatto del bicchiere: in questo modo il filo continuo di liquido che scende crea un risucchio che accelera ulteriormente la filtrazione. La figura 2 mostra come deve essere eseguita la filtrazione.

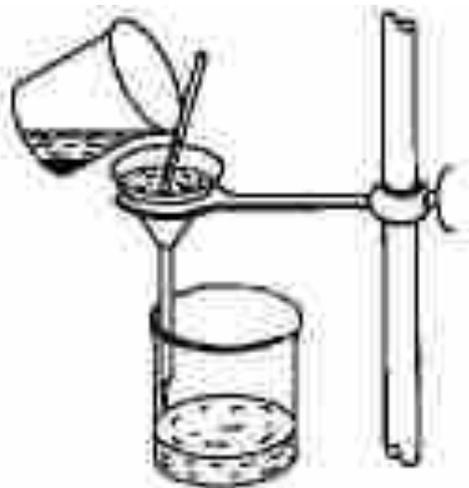


Figura 2: filtrazione

Fase 3: lavaggio. Il lavaggio del precipitato viene fatto direttamente sul filtro, ed ha lo scopo di eliminare le impurezze presenti nel precipitato. Queste non sono tanto quelle dovute alle cause viste prima (adsorbimento, ecc.), in quanto la procedura sperimentale della prima fase è solitamente ottimizzata in maniera tale che esse siano già state minimizzate; piuttosto è necessario eliminare le impurezze presenti nelle acque madri che impregnano il precipitato. Rimanendo un po' di acque madri nel filtrato, infatti, rimangono anche un po' dei componenti solubili in essa presenti. Se questi non sono "volatili" (ad esempio Na^+ , Cl^- , ...), non sono eliminati dall'incenerimento e dalla calcinazione, e causerebbero un errore sistematico per eccesso poiché aumenterebbero la massa del precipitato.

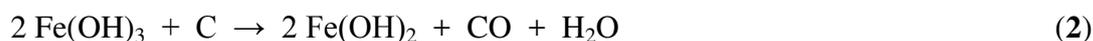
Il liquido di lavaggio non deve ovviamente contenere impurezze non volatili, che inquinerebbero a loro volta il precipitato, né deve disciogliere quantità significative del precipitato stesso (in ogni caso si utilizzano sempre piccole quantità di liquido di lavaggio). Lo studente potrebbe pensare che l'acqua deionizzata sia un eccellente liquido di lavaggio, ma in realtà non è così. La ragione per cui non si lava con acqua pura è che le particelle di solido hanno spesso adsorbite sulla propria superficie delle specie ioniche (vedi sopra); se la concentrazione ionica della soluzione a contatto col precipitato scende sotto un certo limite, detto "valore di flocculazione", può accadere che la carica ionica presente sulle particelle sia tale da causare una repulsione tra le particelle stesse,

quindi una disgregazione del precipitato e formazione di numerose particelle piccole e non filtrabili (si ricorda dalla legge di Coulomb che la forza elettrostatica che si esercita tra due cariche è inversamente proporzionale alla costante dielettrica del mezzo, ϵ , e che ϵ cresce con la concentrazione ionica del mezzo). Tale fenomeno è detto **peptizzazione**, e comporta in genere che parte del precipitato possa attraversare la carta da filtro ed andare perduta.

Fase 4: essiccamento, incenerimento e calcinazione. Queste ultime operazioni dell'analisi gravimetrica non sempre risultano tutte necessarie. Esse vengono condotte contemporaneamente sul precipitato e sul filtro. La prima operazione elimina l'umidità, e può essere condotta in stufa o su fiamma debole. La seconda operazione è condotta su fiamma, e porta all'incenerimento della carta da filtro; ciò viene fatto ponendo il crogiolo su un triangolo di filo metallico, in posizione leggermente inclinata (figura 3). Tale accorgimento ha lo scopo di permettere una libera circolazione di aria, quindi favorire la reazione (1):



(C rappresenta il carbonio non completamente ossidato della carta da filtro). Se vi fosse un difetto di aria, C potrebbe ridurre parte del precipitato e quindi variarne la stechiometria in maniera imprevedibile. Ad esempio, nel caso di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ si potrebbe avere:



Il prodotto ridotto si può poi riossidare all'aria, ma il processo è piuttosto lento e non garantisce il ripristino quantitativo della stechiometria originaria.

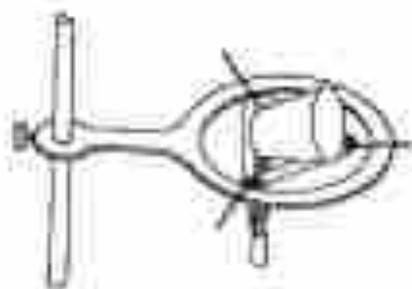


Figura 3: incenerimento del filtro

La calcinazione, infine, viene condotta ad elevata temperatura, ed ha il duplice scopo di eliminare gli ultimi componenti volatili e di permettere al precipitato di assumere una stechiometria ben definita (come si vedrà per il ferro). Il precipitato viene poi pesato e rimesso a calcinare, ripetendo queste operazioni fino ad ottenere una massa costante.

In conclusione, pur fornendo in linea di principio risultati migliori rispetto ai metodi volumetrici, i metodi gravimetrici risultano meno pratici, richiedono maggiore cura e necessitano di tempi più lunghi, ad esempio per l'invecchiamento del precipitato e per la sua filtrazione. Per tale motivo, i metodi volumetrici sono preferiti per analisi di routine.

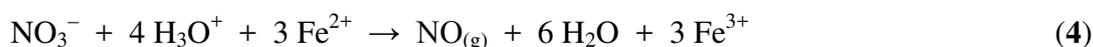
Analisi gravimetrica del ferro(III)

Il ferro viene determinato per via gravimetrica mediante precipitazione come idrossido ferrico, il quale è poi pesato come Fe_2O_3 dopo calcinazione in muffola a $850\text{ }^\circ\text{C}$. Il prodotto di solubilità di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ è:

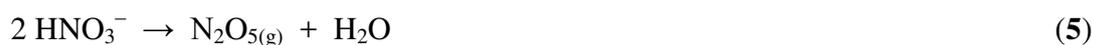


Si può verificare che la concentrazione di Fe^{3+} rimasta in soluzione è minore di 10^{-8} M già a $\text{pH} > 4$, ed è pari a 10^{-20} M (!) a $\text{pH} = 8$. Anche aumentando la temperatura, la solubilità non aumenta in maniera significativa; per tale motivo, tutte le operazioni possono essere convenientemente condotte a caldo, senza che si abbiano perdite significative di solido.

Nella soluzione da analizzare è necessario evitare la copresenza di Fe^{2+} e Fe^{3+} , poiché il precipitato sarebbe composto da idrossidi misti, e sarebbe quindi impossibile conoscerne esattamente la stechiometria. L'eventuale Fe^{2+} presente in soluzione viene preventivamente ossidato mediante HNO_3 concentrato. L'ossidazione è molto più rapida se si opera a caldo:



HNO_3 in eccesso viene eliminato proseguendo il riscaldamento:

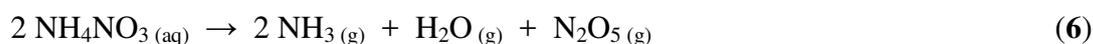


(a sua volta N_2O_5 decompone ulteriormente, ma sempre con formazione di ossidi di azoto gassosi). Dopo tali operazioni, il pH viene alzato a valori pari a circa 8-9 per precipitare $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ciò viene fatto normalmente con NH_3 a caldo, poiché questa è poi eliminabile per semplice riscaldamento; inoltre si è visto sperimentalmente che se la precipitazione viene condotta in presenza di un sale

d'ammonio si minimizza l'adsorbimento di altri possibili ioni estranei sul precipitato, con esclusione dello stesso NH_4^+ , che però è facilmente eliminabile per riscaldamento.

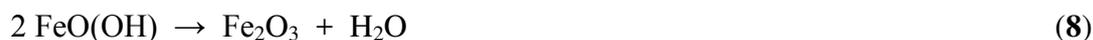
Il precipitato che si ottiene subito dopo l'aggiunta di NH_3 è in forma colloidale, ovvero le particelle sono molto piccole e molto difficilmente filtrabili; si è visto sperimentalmente che la dimensione delle particelle cresce se il precipitato si forma a temperature elevate, prossime alla temperatura di ebollizione. Il precipitato deve poi essere lasciato invecchiare a temperature elevate, per purificarlo e per far sì che le dimensioni delle particelle crescano ulteriormente.

Quindi esso viene filtrato a caldo, e poi lavato con soluzioni diluite di NH_4NO_3 , sempre a caldo; gli ioni NH_4^+ e NO_3^- residui non contaminano il precipitato poiché per riscaldamento a temperature elevate ($> 500\text{ }^\circ\text{C}$) decompongono formando soli composti gassosi:



Infine filtro e precipitato vengono essiccati, inceneriti e calcinati in muffola.

La stechiometria del precipitato varia durante le varie fasi. All'inizio, quando il precipitato si forma secondo la reazione (3), esso è una miscela di $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e acqua. Durante l'invecchiamento, l'essiccazione e l'incenerimento, la composizione del precipitato cambia gradualmente secondo le reazioni:



Prima della calcinazione esso è tuttavia ancora una miscela di $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{FeO}(\text{OH})$ e Fe_2O_3 . Per riscaldamento in muffola a $850\text{ }^\circ\text{C}$ le reazioni (7) e (8) sono accelerate e spostate completamente verso destra poiché viene favorita la perdita di acqua; in tal modo tutto il precipitato assume la stechiometria Fe_2O_3 , nota e stabile.

Il numero di millimoli di ferro nel campione incognito si calcola moltiplicando per due le millimoli trovate di Fe_2O_3 .

GRAVIMETRIA

Attrezzatura

bicchiere da 500 mL
spruzzetta
imbuto
bacchetta di vetro
pipetta Pasteur
carta a filtrazione rapida o media (fascia nera o bianca): Whatman 41 o Green 801
crogiolo di porcellana
bunsen, treppiede, reticella e triangolo
piastra riscaldante, sotto cappa
bagnomaria sotto cappa
muffola
vetro da orologio grande
vetro da orologio piccolo
cartina al tornasole indicatrice di pH

Reagenti

HNO_3 6 M
 NH_3 3 M
 NH_4NO_3

Procedura 1° giorno

N.B. mentre si eseguono i punti da 1 a 5 si può iniziare in parallelo col punto 7

1. Scaldare il crogiolo in muffola a 850 °C per circa 15 minuti; **annotarsi la posizione dove si pone il proprio crogiolo per non confonderlo col crogiolo di altri (N.B. non scrivere col pennarello sul crogiolo!)**.
2. Estrarre il crogiolo con l'apposita pinza e porlo in essiccatore (lasciare la pinza per qualche secondo nella muffola prima di afferrare il crogiolo, per non rischiare shock termici sul crogiolo col rischio di creparlo. **Verificare ad ogni passaggio successivo che il crogiolo non presenti delle crepe**).
3. Lasciare l'essiccatore aperto per 2-3 minuti almeno, per evitare di fare saltare il coperchio. Chiudere l'essiccatore. Mentre si trasporta l'essiccatore, tenerne il coperchio fisso con le dita per non farlo scivolare.
4. Lasciare raffreddare il crogiolo per almeno 30 minuti.
5. Pesare il crogiolo con la bilancia analitica (**usare sempre la stessa bilancia**).
6. Ripetere i punti da 1 a 5 fino a peso costante (differenza massima di circa 0.3 mg tra due pesate successive). L'ultimo dato è quello da tenere.
7. Trasferire quantitativamente il campione in un bicchiere da 500 mL. Diluire il campione a circa 100 mL con acqua deionizzata.

8. Con la pipetta Pasteur aggiungere goccia a goccia circa 3 spipettate di HNO_3 6 M e portare il sistema all'ebollizione **sotto cappa**, su piastra riscaldante. Proseguire il riscaldamento per circa 2 min.
9. Lasciare raffreddare leggermente e aggiungere 2 g di NH_4NO_3 solido.
10. Riscaldare nuovamente la soluzione fino ad incipiente bollore, quindi, dopo aver allontanato dalla piastra, aggiungere sotto agitazione NH_3 3 M con una pipetta Pasteur fino a che la soluzione non sia divenuta leggermente basica (controllo con la cartina tornasole). Durante l'aggiunta dell'ammoniaca si forma un precipitato bruno fioccoso di $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
11. Scaldare all'ebollizione per circa un minuto e quindi porre il bicchiere coperto con un vetro di orologio su bagnomaria a 85 - 90 °C. Lasciare la soluzione a bagnomaria per circa mezz'ora.
Annotarsi la posizione del proprio bicchiere sul bagnomaria per non confonderlo con quello di altri
12. Lasciare depositare il precipitato e filtrare per decantazione il liquido surnatante ancora caldo attraverso carta da filtro. Il liquido aggiunto non deve superare il bordo superiore della carta da filtro, e prudenzialmente dovrebbe stare almeno 1 cm al di sotto. Vedere figura 2 per altri dettagli.
13. Preparare circa 50 mL di soluzione all'1% in peso di NH_4NO_3 , e porla su piastra fino all'ebollizione
14. Trasferire la maggior quantità possibile di precipitato sulla carta da filtro, lavando il bicchiere due o tre volte con qualche millilitro di soluzione bollente di NH_4NO_3 .
15. Lavare due volte il precipitato con aliquote da 10 mL di NH_4NO_3 calda.
16. Lasciare scolare bene la carta da filtro, possibilmente per tutta la notte, protetta dalla polvere. Conservare al riparo dalla polvere anche il bicchiere e la bacchetta di vetro sporchi di precipitato.

Procedura 2° giorno

17. Appallottolare la carta da filtro col solido su sé stessa, tenendo il solido all'interno ed evitando che questo fuoriesca.
18. Usare la carta appallottolata per raccogliere il precipitato rimasto nel bicchiere e sulla bacchetta di vetro. Se la carta appallottolata non fosse sufficiente a raccogliere tutto il precipitato, usare **pochissima** altra carta da filtro pulita. Porre la carta appallottolata e l'eventuale altra carta da filtro nel crogiolo tarato.

19. Appoggiare il crogiolo sopra il triangolo di filo metallico **lievemente** inclinato e sopra un bunsen (figura 3, con la differenza che si usa un treppiede e non il supporto visualizzato). Operare **sotto cappa**.
20. Essiccare cautamente il crogiolo con una fiamma riducente diretta alla base del contenitore fino a quando la carta da filtro è completamente carbonizzata e non si nota più sviluppo di fumi. Durante questa operazione è necessario **evitare che la carta prenda fuoco** (a tal scopo coprire eventualmente il crogiolo con un vetrino da orologio per soffocare la fiamma), **ed evitare gli schizzi**.
21. Aumentare il carattere ossidante della fiamma fino alla scomparsa di ogni traccia di carbone.
22. Ripetere sul crogiolo “pieno” le stesse operazioni di cui ai punti 1-6.
23. Calcolare il contenuto in millimoli di ferro(III) nel campione.