

Quaderni di Analisi Chimica Strumentale

Il testo nasce come materiale didattico in adozione per il corso di Chimica Strumentale del corso 'Biologico' dell'ITAS 'Gambacorti' (sez. ass. all'IIS 'Santoni' di Pisa) e si compone di tre quaderni (oltre questa presentazione):

QUACS #1: **Elettrochimica**

QUACS #2: **Spettrofotometria**

QUACS #3: **Gascromatografia**

(E' attualmente in corso di stesura il QUACS #0: Trattamento dei dati analitici)

I quaderni sono **liberamente scaricabili** in formato PDF (link dal sito del 'Santoni'); e possono essere **liberamente stampati, fotocopati e distribuiti** come materiale didattico ad uso degli studenti.

Le collaborazioni sono ovviamente gradite e possono essere inviate direttamente agli autori:

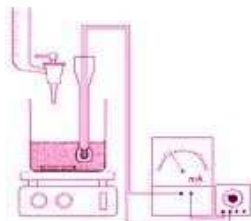
pierluigi.robino@prweb.it - giampaolo.simonelli@istruzione.it - napofabbri@libero.it

Particolarmente utili saranno le segnalazioni di errori nonché le aggiunte di altri materiali (integrazioni, nuovi argomenti, parti sperimentali....)

Si ringraziano i docenti di chimica dell'Istituto che hanno contribuito negli anni ad accumulare materiali che sono serviti a dar inizio a questi 'quaderni', e gli studenti per commenti e segnalazioni di errori, contributi tuttora fondamentali per i futuri e necessari miglioramenti.

- quaderni di analisi chimica strumentale -

ELETTROCHIMICA



Indice generale

1 - INTRODUZIONE.....	2
1.1 Analisi strumentale in campo elettrochimico.....	2
1.2 Riepilogo sulle grandezze elettriche.....	2
2 - LE OSSIDO RIDUZIONI.....	3
2.1 Le reazioni di ossido-riduzione.....	3
2.2 Lo stato di ossidazione.....	4
2.3 Bilanciamento delle ossido-riduzioni (metodo delle semireazioni).....	6
2.4 Scheda di riepilogo sulle ossido-riduzioni.....	7
2.5 Esercizi su stati di ossidazione e ossido-riduzioni.....	8
3 - L'ELETTROCHIMICA.....	9
3.1 La scala di reattività redox.....	9
3.2 Tendenza a ossidarsi e ridursi di alcune specie chimiche.....	10
3.3 Le pile.....	11
3.4 Forza elettromotrice di una pila e potenziali di riduzione.....	12
3.5 L'elettrolisi.....	14
3.6 Scheda di riepilogo sulle pile.....	15
3.7 Scheda di riepilogo sull'elettrolisi.....	16
4 - ELETTRODI E POTENZIALI	17
4.1 LA LEGGE DI NERNST: il legame tra potenziali e concentrazioni.....	17
4.2 Tipi di elettrodo e loro potenziale.....	18
4.3 Rappresentazione schematica di una pila e calcolo della f.e.m.....	19
4.4 Equilibrio nelle reazioni redox.....	21
5 - APPLICAZIONI ANALITICHE.....	22
5.1 Le principali tecniche strumentali.....	22
5.2 Titolazioni ossidimetriche.....	22
6 - LA POTENZIOMETRIA.....	26
6.1 Generalità.....	26
6.2 Misura della differenza di potenziale.....	26
6.3 Elettrodi di riferimento.....	27
6.4 Elettrodi indicatori.....	28
6.5 Le titolazioni acido-base potenziometriche.....	29
6.6 Elaborazione dei dati: dalla curva di titolazione al punto di equivalenza.....	30
7 - ESERCITAZIONI E VERIFICHE.....	32
7.1 Esercizi sui calcoli elettrochimici.....	32
7.2 Quesiti a risposta aperta.....	36
7.3 Quesiti a risposta multipla.....	37

1 - INTRODUZIONE

1.1 Analisi strumentale in campo elettrochimico

L'analisi chimica strumentale, qualitativa e/o quantitativa, prevede la misura di grandezze fisiche (diverse da massa e volume) attraverso opportuna strumentazione; le grandezze fisiche misurate dovranno, ovviamente, essere collegate alla composizione chimica del campione in esame.

Nei metodi elettrochimici di analisi si misurano grandezze fisiche elettriche, perciò è fondamentale conoscere quali sono i principali legami tra fenomeni chimici e fenomeni elettrici, ed in particolare le **ossidazioni-riduzioni**.

Pertanto, prima di affrontare direttamente tali metodologie, è opportuno riprendere alcuni argomenti già affrontati in precedenza, ed in particolare:

- stati di ossidazione
- ossido-riduzioni
- semireazioni e bilanciamento delle ossido-riduzioni
- pile

Questi argomenti, che possono essere ripresi da un qualunque libro di chimica generale, saranno comunque riassunti nelle prime pagine di questo testo.

1.2 Riepilogo sulle grandezze elettriche

E' infine importante riassumere brevemente le principali grandezze fisiche utilizzate in campo elettrico, rimandando per chiarimenti o approfondimenti al testo di fisica.

grandezza fisica	unità di misura	descrizione
ΔV o d.d.p. (differenza di potenziale)	V (volt)	La d.d.p. tra due punti è, in parole povere, la differenza di energia potenziale elettrica relativa ad una carica unitaria (1C): $1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$
I (intensità di corrente)	A (ampere)	L'intensità di una corrente elettrica è la quantità di carica (in C) che attraversa una sezione di conduttore nell'unità di tempo (s): $1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$
R (resistenza elettrica)	Ω (ohm)	La resistenza elettrica è il rapporto tra la differenza di potenziale e la corrente che attraversa un conduttore: $1 \Omega = 1 \text{ V/A}$ Applicando una certa differenza di potenziale, maggiore è la resistenza del conduttore e minore sarà la corrente che passa: $I = \Delta V / R$ (prima legge di Ohm) L'inverso della resistenza (1/R) viene detta 'conducibilità' o 'conduttanza' (Λ).
q (carica elettrica)	C (coulomb)	L'unità di carica elettrica (1 C) è quella carica che, posta su due corpi alla distanza di 1 m, causa una forza di $8,99 \cdot 10^9 \text{ N}$. (La carica di un elettrone è di $-1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

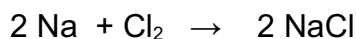
2 - LE OSSIDO RIDUZIONI

In tutte le reazioni chimiche ha luogo produzione o consumo di una certa quantità di energia. L'elettrochimica è quella branca della chimica in cui vengono studiate le reazioni nelle quali è prodotta o consumata dell'energia elettrica, e cioè quei processi in cui viene prodotto un lavoro elettrico mediante reazioni chimiche oppure nei quali un lavoro elettrico produce reazioni chimiche.

Le reazioni interessate sono quelle in cui c'è scambio di elettroni, cioè si tratta di reazioni di ossidazione-riduzione ('redox').

2.1 Le reazioni di ossido-riduzione.

Molte reazioni chimiche avvengono mediante un vero e proprio trasferimento di elettroni da una specie chimica all'altra. Per esempio, se si fa passare una corrente di cloro gassoso su un pezzo di sodio metallico, si assiste alla seguente reazione:



Come sappiamo, NaCl è un composto ionico, formato da ioni Na^+ e ioni Cl^- : questa reazione produce quindi cationi sodio e anioni cloro, ciò significa che vi è stato un trasferimento di elettroni dagli atomi di sodio agli atomi di cloro.

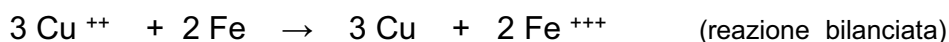
Vi sono molte reazioni come la precedente nelle quali una specie chimica perde elettroni a vantaggio di un'altra specie che li acquista. Per esempio, immergendo un chiodo di ferro in una soluzione contenente ioni Cu^{++} , si osserva dopo pochi istanti una colorazione rossa sulla parte immersa del chiodo. Inoltre in soluzione sono presenti ioni Fe^{3+} . Questa è la prova che è avvenuta una reazione in cui il ferro ha perso elettroni ed il rame li ha acquistati:



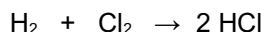
Diremo che:

- quando un elemento cede elettroni si ossida,
- quando un elemento acquista elettroni si riduce.

L'ossidazione di un elemento è sempre accompagnata dalla riduzione di un altro e viceversa, e il rapporto molare in cui le due specie reagiscono è tale che il numero di elettroni ceduti da una specie è uguale agli elettroni acquistati dall'altra.



Esiste però una certa difficoltà per classificare talune reazioni, ad esempio del tipo:



perché sarebbe illogico affermare che non vi sia stato un certo spostamento di elettroni verso l'atomo di cloro, in quanto più elettronegativo; d'altra parte non si può ammettere che sia avvenuta una cessione di elettroni dall'idrogeno al cloro in quanto il legame H-Cl è covalente polare e non ionico.

2.2 Lo stato di ossidazione

Per risolvere questo problema si ricorre al concetto di 'stato di ossidazione' (o 'numero di ossidazione').

Il numero (o stato) di ossidazione rappresenta la carica elettrica che un elemento di un composto assumerebbe se considerassimo tutti i legami in cui è impegnato come se fossero ionici (attribuendo le coppie in comune, nel caso di legame covalente polare, all'elemento più elettronegativo).

Quindi lo stato di ossidazione rappresenta il numero di elettroni in più o in meno rispetto al numero atomico e può essere positivo, negativo e anche zero.

Da questa definizione si capisce che per calcolare lo stato di ossidazione di un elemento in un composto dovremmo conoscerne la formula di struttura...

... ma per fortuna (nella maggior parte dei casi) possiamo anche farne a meno seguendo una serie di semplici regole:

... calcolo dello stato di ossidazioneesempi...
1. un elemento non legato a niente non avrà né elettroni in più né in meno rispetto al suo numero atomico e quindi avrà numero di ossidazione uguale a zero	He N.O. (He)= 0
2. in un elemento sotto forma di ione il numero di ossidazione è pari alla carica dello ione;	Cu⁺⁺ N.O.(Cu)=+ 2
3. in una molecola costituita da atomi tutti uguali il numero di ossidazione è zero	O₂ N.O.(O)= 0
4. in un composto costituito da atomi diversi la somma di tutti i numeri di ossidazione è zero	H₂O N.O.(H)= +1 N.O.(O)=-2
5. in uno ione costituito da atomi diversi la somma di tutti i numeri di ossidazione è pari alla carica dello ione	CO₃²⁻ N.O.(C)=+4 N.O.(O)=-2
6. l'ossigeno quando è impegnato in legami ha numero di ossidazione -2 (eccetto che nei perossidi in cui vale -1)	H₂O N.O.(H)= +1 N.O.(O)=-2 H₂O₂ N.O.(H)= +1 N.O.(O)=-1
7. l'idrogeno quando è impegnato in legami ha numero di ossidazione +1 (eccetto che negli idruri metallici in cui vale -1)	HCl N.O.(H)= +1 N.O.(Cl)=-1 NaH N.O.(H)= -1 N.O.(Na)=+1
8. i metalli alcalini quando sono impegnati in legami hanno numero di ossidazione +1	NaCl N.O.(Cl)= -1 N.O.(Na)=+1
9. i metalli alcalino-terrosi quando sono impegnati in legami hanno numero di ossidazione +2	CaCl₂ N.O.(Cl)= -1 N.O.(Ca)=+2
10. per gli altri elementi ci aiuterà la tavola periodica...	FeO N.O.(Fe)= +2 N.O.(O)=-2 Fe₂O₃ N.O.(Fe)= +3 N.O.(O)=-2

N.O.='numero di ossidazione' o 'stato di ossidazione'

Sulla base del numero di ossidazione possiamo dare un'ulteriore definizione di ossidazione e di riduzione:

- un elemento si ossida se aumenta il proprio stato di ossidazione.
- un elemento si riduce se diminuisce il proprio stato di ossidazione.

Quando si vuole indicare lo stato di ossidazione dei vari elementi in un composto, si può seguire una delle due notazioni:

- quella degli esempi (Fe_2O_3 : N.O.(Fe)= +3 N.O.(O)= -2)
- la scrittura sopra ogni simbolo: $^{+3}_{Fe}^{ -2}_2O_3$

Per individuare se una determinata reazione è di ossido-riduzione oppure no è necessario scrivere i numeri di ossidazione di tutti gli elementi, se nessuno lo cambia la reazione non è una redox, altrimenti sì.

ESEMPIO 1: Consideriamo la reazione $2 Fe + O_2 \rightarrow 2 FeO$:

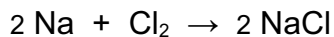
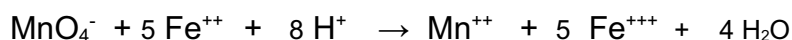
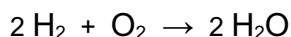
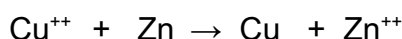
- scriviamo gli stati di ossidazione sopra ad ogni elemento: $^{0}_{2}Fe + ^{0}_{2}O \rightarrow ^{+2}_{2}Fe^{ -2}_{2}O$
- osserviamo così che Fe si ossida (da 0 a +2) e O si riduca (da 0 a -2): si tratta quindi di una redox!

ESEMPIO 2: Consideriamo la reazione $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$:

- scriviamo gli stati di ossidazione sopra ad ogni elemento: $^{+1}_{H}^{ -1}_{Cl} + ^{+1}_{Na}^{ -2}_{2}O^{ +1}_{2}H \rightarrow ^{+1}_{Na}^{ -1}_{Cl} + ^{+1}_{2}H^{ -2}_{2}O$
- osserviamo così che NON cambia alcuno stato di ossidazione: NON si tratta quindi di una redox!

Qualche altro esempio di ossido-riduzione:

(provare a scrivere gli stati di ossidazione e ad individuare chi si ossida e chi si riduce)



Naturalmente in una redox ci sarà sempre chi si ossida e chi si riduce.

E' possibile, e utile, talvolta scomporre la redox in due semireazioni dette di ossidazione e di riduzione.

Ad esempio, $Cu^{++} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{++}$, può essere scomposta in:



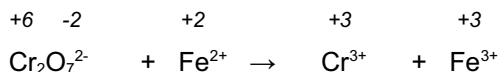
(con e^- si indica un elettrone)

2.3 Bilanciamento delle ossido-riduzioni (metodo delle semireazioni)

Consideriamo la seguente reazione da completare e bilanciare:

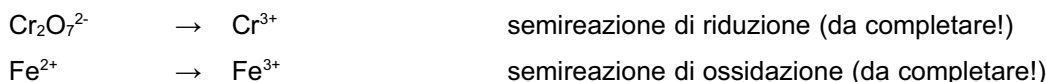


Come prima cosa bisogna assegnare il numero di ossidazione a tutti gli elementi presenti:

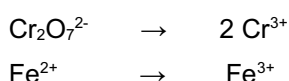


da cui si capisce che il cromo si riduce e il ferro si ossida.

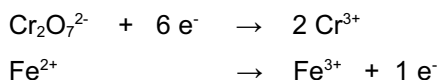
A questo punto si scompone la redox nelle due semireazioni:



Per completare, si bilancia quindi l'elemento interessato al cambio di numero di ossidazione:



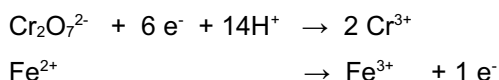
Si individua quindi il numero di elettroni in gioco nelle due semireazioni (basandoci sulle variazioni del numero di ossidazione): il cromo passa da +6 a +3 quindi ogni atomo Cr acquista 3 elettroni, ma dato che gli atomi Cr sono due, gli elettroni in gioco saranno sei; mentre per il ferro, dato che passa da +2 a +3, c'è in gioco un solo elettrone.



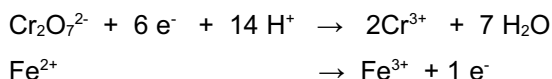
Si procede quindi a bilanciare le cariche vere (da non confondere con i numeri di ossidazione) aggiungendo H^+ se è specificato che l'ambiente di reazione è acido, oppure OH^- se l'ambiente è basico.

Supponiamo che la nostra reazione avvenga in ambiente acido.

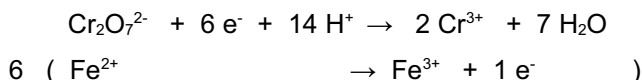
Nella semireazione di riduzione a sinistra ci sono 8 cariche negative e a destra 6 cariche positive, quindi per renderle uguali aggiungiamo 14 H^+ a sinistra ($14-8=6$ cioè quante sono le cariche a destra); nella semireazione di ossidazione a sinistra e a destra si ha lo stesso numero di cariche e cioè 2 positive.



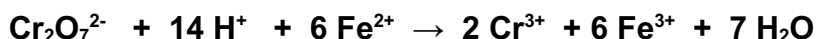
Si bilanciano ora l'ossigeno e l'idrogeno aggiungendo acqua: nella semireazione di ossidazione non c'è necessità di aggiungere acqua in quanto non è presente né ossigeno né idrogeno, mentre nella semireazione di riduzione a sinistra si hanno 7 atomi di ossigeno e 14 atomi di idrogeno che verranno bilanciati dall'aggiunta a destra di 7 molecole di acqua visto che non c'era né ossigeno né idrogeno.



A questo punto bisogna moltiplicare le due semireazioni per dei coefficienti in modo da rendere uguale il numero di elettroni; nel nostro caso basterà moltiplicare la seconda per 6 ed avremo in entrambe 6 elettroni in gioco.



come ultima operazione facciamo la somma, membro a membro, delle due semireazioni e semplifichiamo le eventuali specie chimiche uguali:



2.4 Scheda di riepilogo sulle ossido-riduzioni

le **OSSIDO-RIDUZIONI**

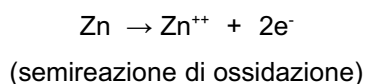
sono trasformazioni chimiche in cui
varia lo stato di ossidazione di almeno un elemento,
 e quindi
si verifica un trasferimento di elettroni



OSSIDAZIONE

- aumento dello stato di ossidazione
- perdita di elettroni

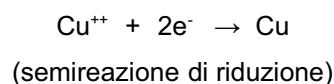
Es.:



RIDUZIONE

- diminuzione dello stato di ossidazione
- acquisto di elettroni

Es.:



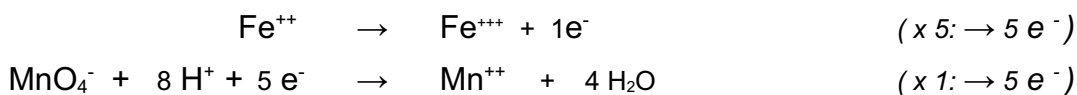
E' bene ricordare che:

- un processo di ossidazione è sempre accompagnato da uno di riduzione, e viceversa (infatti, se una specie acquista elettroni, un'altra dovrà cederli)
- per stabilire se una certa reazione è una ossido-riduzione, basta scrivere gli stati di ossidazione di ogni elemento sia per i reagenti sia per i prodotti e vedere se qualcuno cambia
- per bilanciare una ossido-riduzione, a parte i casi più semplici, bisogna tenere conto degli elettroni acquistati o ceduti dalle specie in gioco

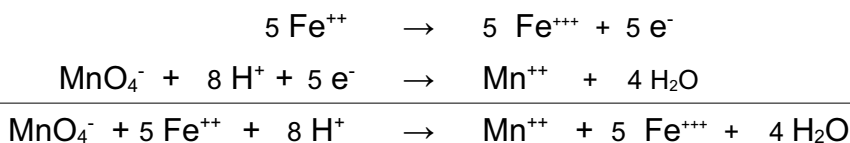
BILANCIAMENTO DELLE OSSIDORIDUZIONI (con le semireazioni): UN ESEMPIO

Bilanciare la reazione: $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{++} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{++} + \text{Fe}^{+++} + \text{H}_2\text{O}$

Si scrivono le due semireazioni e "si moltiplicano" per numeri interi in modo che gli elettroni ceduti corrispondano a quelli acquistati:

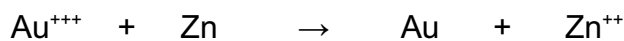
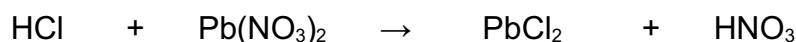
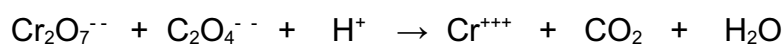
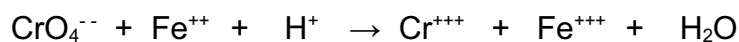
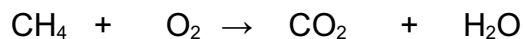
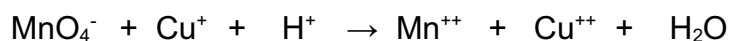
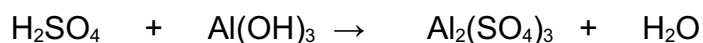
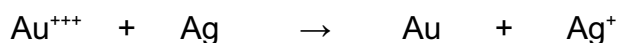
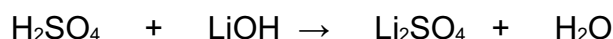


... poi si somma ...

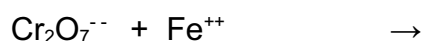


2.5 Esercizi su stati di ossidazione e ossido-riduzioni

- 1) Cosa è lo stato di ossidazione?
- 2) Cosa si intende per 'ossidazione' ? E per 'riduzione' ?
- 3) L'elemento che elettroni si ossida, quello che elettroni si riduce.
- 4) Cosa è una reazione di 'dismutazione' ? Fai un esempio! *(per rispondere, consultare qualche testo)*
- 5) La definizione:
"Il numero di ossidazione rappresenta la carica elettrica che ha un elemento di un composto"
 ti sembra adeguata? Perché?
- 6) Cosa si intende, secondo te, per 'ossidante' ? E per 'riducente' ?
- 7) Scrivi gli stati di ossidazione di ogni elemento per ognuna delle seguenti specie chimiche:
 Hg, Hg⁺⁺, Hg₂⁺⁺, O₂, O₃, H₂SO₃, SO₄⁻, MnO₄⁻, MnO₄⁻, Cr₂O₇⁻, CrO₄⁻, HNO₂, Ca(NO₃)₂, K₂O₂, AlH₃, H₂C₂O₄, CH₄, CO₂.
- 8) Per ognuna delle seguenti reazioni:
 - stabilire se si tratta di una ossido-riduzione
 - indicare (ovviamente solo per le redox!) chi si ossida e chi si riduce
 - effettuare il bilanciamento



- 9) Completare e bilanciare le seguenti redox (in ambiente acido):



(Altri esercizi analoghi possono essere reperiti su un qualunque testo di chimica generale)

3 - L'ELETTROCHIMICA

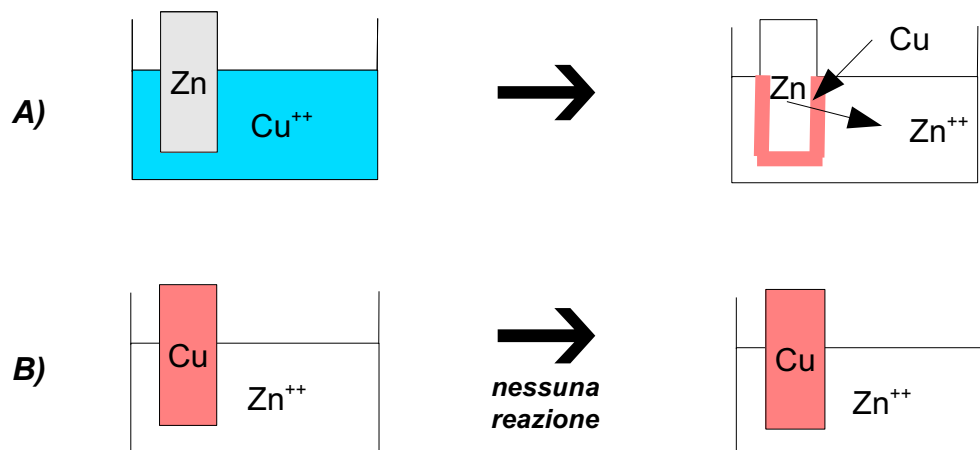
3.1 La scala di reattività redox

E' possibile sapere a priori quale sarà il decorso di una reazione redox?

Ad esempio, la reazione $\text{Cu}^{++} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{++}$ avviene spontaneamente?

... oppure quella che avviene spontaneamente è la reazione inversa ($\text{Cu} + \text{Zn}^{++} \rightarrow \text{Cu}^{++} + \text{Zn}$) ?

Supponiamo di effettuare una serie di esperimenti in cui una sbarretta metallica venga immersa in una soluzione contenente altri elementi allo stato ionico, ad esempio :

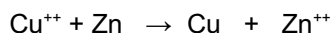


Nel primo esperimento (A) osserviamo che il rame si riduce depositandosi sullo zinco sotto forma di rame metallico Cu, mentre lo zinco si ossida passando in soluzione come Zn^{2+} .

La reazione inversa (B) non avviene e quindi possiamo concludere che **il rame ha maggior tendenza dello zinco a ridursi**.

Seguitando in questi esperimenti, cambiando lamine metalliche e soluzioni ioniche, possiamo costruire una tabella in cui gli elementi sono ordinati secondo la loro tendenza a ridursi. Queste tabelle sono riportate su tutti i testi, con a fianco della reazione di riduzione un numero, positivo o negativo, detto **“potenziale standard di riduzione”** (vedremo in seguito); valori alti indicano grande tendenza alla riduzione, cioè si comporteranno da ossidanti, valori bassi indicano grande tendenza all'ossidazione, cioè si comporteranno da riducenti.

Consideriamo ad esempio la reazione:

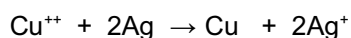


il **potenziale di riduzione** della coppia Cu^{++}/Cu (0,34V) è maggiore di quello della coppia Zn^{++}/Zn (-0,76V), quindi avviene spontaneamente, in quanto il rame **si riduce** a spese dello zinco

Riassumendo:

- visto che la tendenza alla riduzione (potenziale di riduzione) è maggiore per la coppia Cu^{++}/Cu ...
- ... Cu^{++} tenderà a ridursi (e quindi Zn si ossida)

Consideriamo invece la reazione :



non avviene spontaneamente così come è stata scritta, ma avviene in senso inverso in quanto il potenziale della coppia Ag^{+}/Ag (0,80V) è maggiore della coppia Cu^{++}/Cu (0,34V) e quindi il catione rame non potrà ridursi a spese dell'argento.

3.2 Tendenza a ossidarsi e ridursi di alcune specie chimiche

coppie 'forma ossidata / forma ridotta'	potenziale standard di riduzione * (V)		
K^+ / K	- 2,92	MINIMA TENDENZA A RIDURSI	MASSIMA TENDENZA A OSSIDARSI
Ca^{++} / Ca	- 2,87		
Na^+ / Na	- 2,71		
Al^{+++} / Al	- 1,66		
Zn^{++} / Zn	- 0,76		
Fe^{++} / Fe	- 0,44		
Sn^{++} / Sn	- 0,16		
Pb^{++} / Pb	- 0,13		
H^+ / H_2	0	← riferimento (convenzionale)	
Sn^{++++} / Sn^{++}	+ 0,15	MASSIMA TENDENZA A RIDURSI	MINIMA TENDENZA A OSSIDARSI
Cu^{++} / Cu	+ 0,34		
Fe^{+++} / Fe^{++}	+ 0,77		
Ag^+ / Ag	+ 0,81		
O_2 / H_2O	+ 1,23		
$Cr_2O_7^{-} / Cr^{+++}$	+ 1,33		
Cl^- / Cl_2	+ 1,36		
Au^+ / Au	+ 1,50		
MnO_4^- / Mn^{++}	+ 1,52		
H_2O_2 / H_2O	+ 1,77		
F_2 / F^-	+ 2,85	MASSIMA TENDENZA A RIDURSI	MINIMA TENDENZA A OSSIDARSI

* Trattandosi di un passaggio di elettroni, ossidazione e riduzione sono fenomeni anche di tipo 'elettrico', per questo è possibile costruire una scala in cui la tendenza a ridursi è espressa in VOLT; vedremo in seguito che questo è direttamente collegato alla costruzione delle 'pile'.

Questa serie permette di stabilire quali reazioni di ossidoriduzione possono avvenire nella realtà, ad esempio:

- La reazione $Cu^{++} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{++}$ **avviene** poiché si ha riduzione di Cu^{++} e ossidazione di Zn, e dalla tabella si osserva che effettivamente la tendenza alla riduzione è maggiore per il rame rispetto allo zinco.
- La reazione $Cu + Zn^{++} \rightarrow Cu^{++} + Zn$ **NON avviene** poiché si avrebbe riduzione di Zn^{++} e ossidazione di Cu, ma dalla tabella si osserva che la tendenza alla riduzione è maggiore per il rame rispetto allo zinco.
- La reazione $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{++} + H_2$ **avviene** poiché si ha ossidazione dello zinco e riduzione dell'idrogeno, e dalla tabella si osserva che effettivamente la tendenza alla riduzione è maggiore per l'idrogeno rispetto allo zinco: **ecco perché lo zinco viene corrosivo dall'acido cloridrico!**
- La reazione $Cu + 2H^+ \rightarrow Cu^{++} + H_2$ **NON avviene** poiché si avrebbe ossidazione del rame e riduzione dell'idrogeno, ma dalla tabella si osserva che la tendenza alla riduzione è maggiore per il rame rispetto all'idrogeno: **ecco perché il rame non viene corrosivo dall'acido cloridrico!**

3.3 Le pile

Tornando ad esaminare i risultati degli esperimenti prima detti, si potrebbe concludere che nei casi in cui non si è verificata alcuna variazione non sia accaduto nulla; ma ciò non corrisponde a verità. Quando si immerge nell'acqua una laminetta di un qualsiasi metallo, alcuni suoi ioni abbandonano la lamina e passano quindi in soluzione. La soluzione si arricchisce di ioni positivi e quindi si carica positivamente, la lamina si caricherà negativamente in quanto sono rimasti su essa degli elettroni in più. Quindi tra lamina e soluzione si stabilisce una differenza di potenziale.

Il numero di ioni che abbandonano la lamina può variare in base a:

- tipo di metallo, in quanto è diversa la tendenza all'ossidazione,
- condizioni operative (quali temperatura, moti convettivi, ecc...)

Se si immerge però la lamina in una soluzione contenente ioni della stessa specie, il numero di ioni che abbandonano la lamina sarà ostacolato e regolato dalla presenza degli ioni metallici già presenti in soluzione.

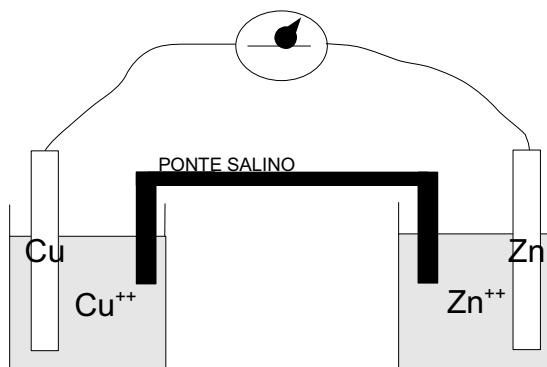
In altre parole si ha una situazione di equilibrio e la differenza di potenziale tra lamina e soluzione risulta costante per una certa concentrazione e temperatura.

E' possibile usare un processo redox per produrre corrente elettrica, è però necessario che gli agenti ossidanti e riducenti siano tenuti separati per far in modo che il trasferimento degli elettroni avvenga a distanza attraverso un circuito esterno.

Un apparecchio che soddisfa questo requisito è la cella galvanica o pila. Il funzionamento si basa sul fatto che due semireazioni possono avvenire contemporaneamente e separatamente, effettuando il trasferimento di elettroni attraverso un conduttore metallico.

Supponiamo di costruire una pila nel seguente modo: immergiamo una lamina di zinco in una soluzione 1M di solfato di zinco e una lamina di rame in una soluzione 1M di solfato di rame.

Stabiliamo un contatto tra le due soluzioni tramite un ponte salino, che può essere una soluzione satura di nitrato di potassio od anche altri sali ma con la caratteristica che i due ioni abbiano analoga mobilità e non reagiscano con le specie coinvolte nella redox.



Dato che lo zinco ha maggior tendenza ad ossidarsi del rame, la lamina di zinco sarà più ricca di elettroni della lamina di rame, cioè lo zinco avrà un potenziale più basso del rame.

Se ora colleghiamo le due lamine (elettrodi) con un conduttore metallico, su cui è inserito un misuratore, noteremo un passaggio di corrente dalla lamina di zinco alla lamina di rame.

Le situazioni di equilibrio risulteranno turbate per cui altri ioni zinco passeranno in soluzione e altri ioni rame si depositeranno sulla lamina di rame come rame metallico.

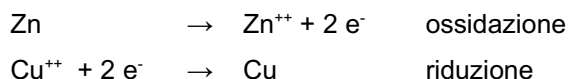
Infatti, con il procedere della trasformazione, si nota che la lamina di zinco si fa sempre più sottile e la lamina di rame va ingrossandosi.

L'elettrodo di zinco, quello più ricco di elettroni (cioè quello con potenziale più basso), è negativo mentre quello di rame è positivo.

Nella pila, l'elettrodo negativo è detto anodo e quello positivo catodo.

L'elettrodo negativo è interessato a reazioni di ossidazione, l'elettrodo positivo a reazioni di riduzione.

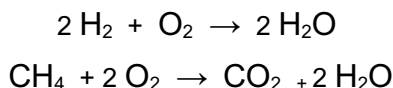
Le semireazioni, che avvengono separatamente e contemporaneamente, sono le seguenti:



la reazione complessiva è quindi: $\text{Zn} + \text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Zn}^{++} + \text{Cu}$

Le 'celle a combustibile'

Come abbiamo visto in precedenza, tra le reazioni di ossido-riduzione figurano anche le combustioni, come ad esempio:



.....

Dovrebbe quindi essere possibile (facendo avvenire separatamente le due semireazioni) costruire una vera e propria pila in cui avviene una combustione, formando però direttamente una corrente elettrica.

Quindi, in una cella a combustibile, l'energia chimica viene trasformata in energia elettrica senza passare per lo sviluppo di calore in una macchina termica.

In effetti questi dispositivi (chiamati appunto 'celle a combustibile' o 'fuel cell') sono stati realizzati e sono attualmente oggetto di un notevolissimo interesse tecnologico.

Tali ricerche sono anche collegate alle possibilità di utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico.

E' prevedibile che nel prossimo futuro incontreremo notevoli innovazioni nella produzione e trasporto di energia collegato ad una diffusione su larga scala delle celle a combustibile.

Si propone di seguito uno spunto per l'approfondimento dell'argomento:

- Cosa sono le celle a combustibile?
- Come è fatta una cella a combustibile?
- Perché possono risultare vantaggiose?
- Che tipo di applicazioni possono avere?
- A che punto è lo sviluppo tecnologico?

3.4 Forza elettromotrice (f.e.m.) di una pila e potenziali di riduzione.

Per calcolare il valore della differenza di potenziale generata da una pila, detta anche forza elettromotrice (f.e.m.), è necessario conoscere il potenziale di ciascun elettrodo.

Gli strumenti di misura permettono però di misurare **DIFFERENZE** DI POTENZIALE:

per questo motivo non si può misurare il potenziale di un singolo elettrodo, ma è necessario collegarne due, COSTITUENDO COSÌ UNA PILA.

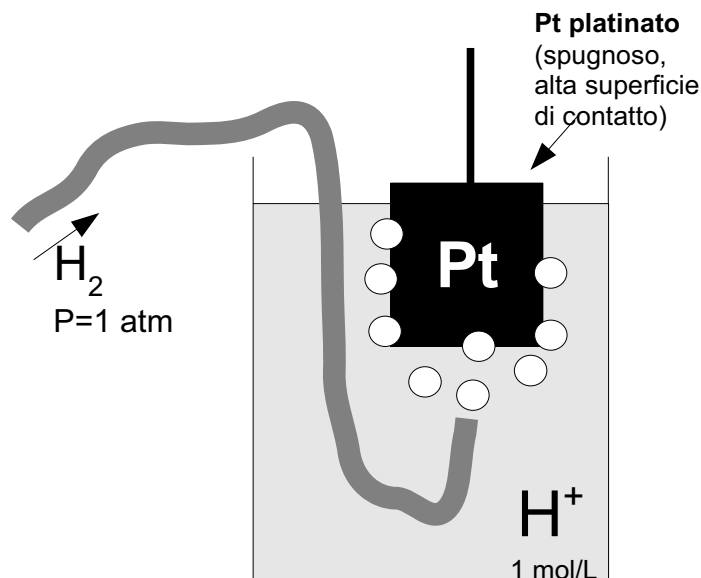
Potendo misurare solo differenze, la misura del potenziale sarà quindi RELATIVA, ponendo cioè a

confronto l'elettrodo in esame con un Elettrodo di Riferimento.

La scelta del riferimento è caduta sull'**"Elettrodo Standard A Idrogeno"** (SHE) al quale viene assegnato, per convenzione, $E=0,0000V$.

Questo elettrodo è formato da una soluzione acquosa di HCl 1M (pH=0) in cui pesca una lamina di platino spugnoso sulla quale gorgoglia idrogeno gassoso alla pressione di 1atm.

$$E = 0,0000 \text{ Volt}$$



Per effettuare le misure, si costruisce la pila come prima detto facendo in modo che la pila non eroghi corrente, con conseguente alterazione degli equilibri elettrodi e quindi della concentrazione degli ioni contenuti nelle due semicelle.

Per determinare il potenziale di una coppia redox che costituisce un elettrodo, è stata determinata la differenza di potenziale che si stabilisce in una pila costituita da un elettrodo di riferimento (SHE) e dall'elettrodo di cui si vuol determinare il potenziale, immerso in una soluzione 1M dei suoi ioni.

La differenza di potenziale della pila coincide con il potenziale dell'elettrodo in esame in quanto l'altro, quello di riferimento ad idrogeno, ha per convenzione potenziale zero.

E' così possibile costruire la tabella con i potenziali "standard", ricavati cioè con concentrazioni molari unitarie e temperatura di 298K (25°C); tali tabelle riportano i valori delle varie coppie redox avendo come riferimento il valore 0 per la coppia H^+/H_2 .

(Vedremo poi come calcolare i potenziali in situazioni non "standard".)

La f.e.m. di una pila si calcola secondo: $E = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}$

per cui se l'elettrodo in esame ha minor tendenza ad acquistare elettroni rispetto a quello di riferimento, esso si comporterà da **anodo**, in quanto soggetto a reazione di **ossidazione**, ed avrà un segno **negativo**.

In base a questo criterio, il segno negativo ha il significato di una minor tendenza a ridursi degli ioni contenuti nella semicella in esame rispetto agli ioni idrogeno contenuti in quella standard.

Avendo seguito questo criterio, le semireazioni elettroliche vengono sempre scritte nel senso della riduzione:



I potenziali tabulati vengono quindi chiamati "potenziali di riduzione":

- maggiore è il loro valore, maggiore sarà la tendenza alla riduzione
- minore è il loro valore, minore sarà la tendenza alla riduzione (e quindi ci sarà maggior tendenza alla ossidazione).

Ad esempio, nella tabella precedentemente riportata notiamo che:

- l'oro ha potenziale di riduzione positivo (alto, quindi tende a non ossidarsi)

- il ferro ha potenziale di riduzione negativo (quindi basso, quindi tendenza a ossidarsi)

Vedremo poi come utilizzare tali potenziali standard per ricavare i potenziali reali in diverse situazioni, per calcolare la f.e.m. delle pile e per prevedere la spontaneità delle ossido-riduzioni.

NB: Qualora non sia già a disposizione, è opportuno avere sempre sotto mano una tabella dei potenziali standard di riduzione (generalmente inserita nei libri di chimica, allegata alle tavole periodiche o comunque facilmente reperibile su internet).

3.5 L'elettrolisi

Come si è visto, in una pila avviene una ossido-riduzione **spontanea** che causa una differenza di potenziale, e genera quindi una corrente elettrica.

E' possibile far avvenire lo stesso una ossido riduzione **non spontanea** ?

Sì! E lo si fa applicando dall'esterno una differenza di potenziale, facendo passare cioè una corrente elettrica: tale processo si chiama elettrolisi.

Nell'elettrolisi si causa quindi una ossido-riduzione non spontanea tramite una corrente elettrica (vedi anche l'esempio nelle pagine seguenti).

Dal punto di vista energetico:

- *in una pila si ha trasformazione di energia potenziale chimica in energia elettrica;*
- *nell'elettrolisi si ha trasformazione di energia elettrica in energia potenziale chimica.*

Dal punto di vista pratico:

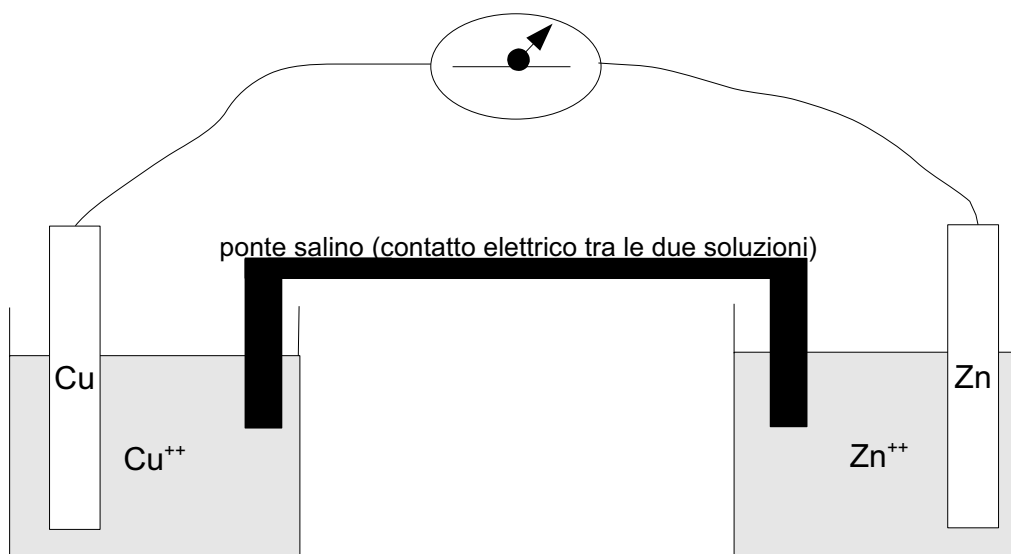
un dispositivo che riesce a compiere la redox spontanea come pila e poi la reazione esattamente inversa come elettrolisi (per diverse volte e senza grosse alterazioni) è quello che chiamiamo 'pila ricaricabile' o 'batteria'.

3.6 Scheda di riepilogo sulle pile

la **PILA** (cella elettrochimica)

se si fanno avvenire **OSSIDAZIONE** e **RIDUZIONE** in recipienti separati
ma collegati elettricamente
IL PASSAGGIO DI ELETTRONI AVVIENE ATTRAVERSO IL CIRCUITO ESTERNO

Ad esempio la 'pila Daniell' è così costituita:



semireazione di RIDUZIONE

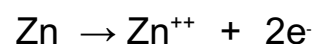


elettrodo **POSITIVO**

(vengono 'catturati' elettroni)

$$E^\circ(\text{Cu}^{++}/\text{Cu}) = + 0,34 \text{ V}$$

semireazione di OSSIDAZIONE



elettrodo **NEGATIVO**

(vengono 'liberati' elettroni)

$$E^\circ(\text{Zn}^{++}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$$

Reazione complessiva: **$\text{Cu}^{++} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{++}$**

Schematizzazione della pila: **$\text{Zn} / \text{Zn}^{++} // \text{Cu}^{++} / \text{Cu}$**

Tensione (d.d.p.) *: **$\text{d.d.p.} = E^\circ(\text{Cu}^{++}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{++}/\text{Zn}) = + 0,34 \text{ V} - (- 0,76 \text{ V}) = \mathbf{1,10 \text{ V}}$**

**(in condizioni standard: concentrazioni 1 mol/L, $T=298\text{K} = 25^\circ\text{C}$)*

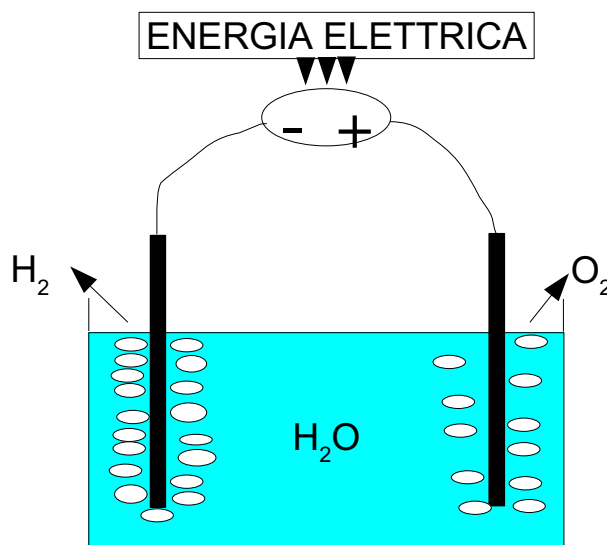
**LA PILA E' UN DISPOSITIVO IN CUI SI PRODUCE ENERGIA ELETTRICA
MEDIANTE REAZIONI REDOX SPONTANEE**

3.7 Scheda di riepilogo sull'elettrolisi

L'ELETTROLISI (celle elettrolitiche)

LA CELLA ELETTROLITICA E' UN DISPOSITIVO IN CUI SI SPENDE ENERGIA ELETTRICA PER FAR AVVENIRE REAZIONI REDOX NON SPONTANEE

Ad esempio l'elettrolisi dell'acqua è così effettuata:



semireazione di RIDUZIONE



avviene all'elettrodo **NEGATIVO**

(bisogna 'fornire' elettroni)

semireazione di OSSIDAZIONE



elettrodo **POSITIVO**

(bisogna 'togliere' elettroni)



Nota sui termini 'ANODO' e 'CATODO' (... è facile fare confusione!)

Con il termine **CATODO** si intende sempre: elettrodo in cui avviene la semireazione di **RIDUZIONE**

Con il termine **ANODO** si intende sempre: elettrodo in cui avviene la semireazione di **OSSIDAZIONE**

QUINDI

- | | | | |
|---------------------|----------|---|-----------|
| • nell'elettrolisi: | anodo(+) | e | catodo(-) |
| • nella pila: | anodo(-) | e | catodo(+) |

4 - ELETTRODI E POTENZIALI

4.1 LA LEGGE DI NERNST: il legame tra potenziali e concentrazioni

In pratica le coppie redox non vengono sfruttate in condizioni standard, cioè a 298K e concentrazioni 1M, ma in condizioni quanto mai varie per concentrazione e temperatura. L'effettivo potenziale di riduzione di una data coppia OX /RID è dato dalla relazione di Nernst:

$$E = E^{\circ}_{(OX / RID)} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{a^*_{OX}}{a^*_{RID}}$$

Dove:

E: potenziale di elettrodo

$E^{\circ}_{(OX / RID)}$: potenziale standard della coppia ossidato - ridotto

R: 8,3145 $\frac{J}{mol \cdot K}$ (costante dei gas)

T: temperatura assoluta (in K)

n: numero di elettroni scambiati nella semireazione $OX + n e^- \rightarrow RID$

F: 96485 $\frac{coulomb}{mol}$ (costante di Faraday)

a^*_{OX} : indica il prodotto delle 'attività' di tutte le specie che compaiono nella semireazione dalla parte della forma ossidata, elevate al loro coefficiente stechiometrico

a^*_{RID} : indica il prodotto delle 'attività' di tutte le specie che compaiono nella semireazione dalla parte della forma ridotta, elevate al loro coefficiente stechiometrico

Spesso risulta preferibile una '**FORMA SEMPLIFICATA DELLA LEGGE DI NERNST**':

ottenuta considerando $T=298 K$ (25°C), tenendo conto che le attività possono essere approssimate con le concentrazioni in mol/L e svolgendo un po' di calcoli

$$E = E^{\circ}_{(OX / RID)} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[OX]^*}{[RID]^*}$$

Dove: E: potenziale di elettrodo (in Volt)

$E^{\circ}_{(OX / RID)}$: potenziale standard della coppia ossidato - ridotto

n: numero di elettroni scambiati nella semireazione $OX + n e^- \rightarrow RID$

$[OX]^*$: indica il prodotto delle concentrazioni (mol/L) di tutte le specie che compaiono nella semireazione dalla parte della forma ossidata, elevate al loro coefficiente stechiometrico

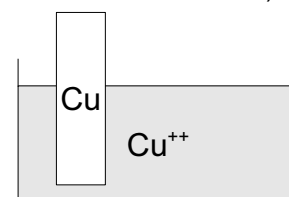
$[RID]^*$: indica il prodotto delle concentrazioni (mol/L) di tutte le specie che compaiono nella semireazione dalla parte della forma ridotta, elevate al loro coefficiente stechiometrico

ESEMPIO: (elettrodo costituito da una lamina di rame immerso in una soluzione contenente Cu^{++})

semireazione di riduzione: $Cu^{++} + 2e^- \rightarrow Cu$

$$E = E^{\circ}_{(Cu^{++}/Cu)} + \frac{0,059}{2} \log [Cu^{++}]$$

(si considera unitaria l'attività di Cu metallico, non essendo disciolto nella soluzione)



4.2 Tipi di elettrodo e loro potenziale

Una lamina metallica immersa in una soluzione costituisce quindi un Elettrodo.

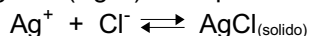
Esistono vari tipi di elettrodo, riportati in tabella con relativi esempi e applicazione della legge di Nernst per il calcolo del loro potenziale:

TIPO	COSTITUZIONE	Esempio	Esempio di calcolo del potenziale a 298 K (25°C)
1° specie	un metallo immerso in una soluzione di suoi ioni	<i>Es: lamina Cu immerso in soluzione CuSO₄</i>	$E = E^\circ_{(Cu^{2+}/Cu)} + \frac{0,059}{2} \log [Cu^{2+}]$
2° specie	un metallo immerso in una soluzione di un suo sale poco solubile	<i>Es: lamina Ag immerso in soluzione AgCl/KCl e ricoperto di AgCl</i>	$E = E^\circ_{(Ag^+/Ag)} + \frac{0,059}{1} \log (K_{ps_{AgCl}} / [Cl^-])$ *
3° specie	un metallo inerte immerso in una soluzione contenente una coppia redox	<i>Es: lamina Pt immerso in una soluzione interessata dalla semireazione $Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+}$</i> <i>Es: lamina Pt immerso in una soluzione interessata dalla semireazione $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$</i>	$E = E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + \frac{0,059}{1} \log ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}])$ $E = E^\circ_{(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})} + \frac{0,059}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}] \cdot [H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$
4° specie (elettrodi a gas)	un metallo inerte e poroso saturato da un gas immerso in una soluzione contenente la forma ionica del gas	<i>Es: lamina di Pt spugnosa sotto flusso di idrogeno in soluzione con ioni idrogeno</i> $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$E = E^\circ_{(H^+/H_2)} + \frac{0,059}{2} \log ([H^+]^2 / P_{H_2})$ <i>P: pressione in atm</i>

(il potenziale viene calcolato utilizzando la legge di Nernst: vedi dopo)

*: K_{ps} indica il “prodotto di solubilità” di un sale poco solubile

Ad esempio, ponendo del cloruro di argento (AgCl) in acqua si instaura l'equilibrio

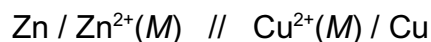


e la concentrazione degli ioni argento è correlata a quella degli ioni cloruro tramite il prodotto di solubilità:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$

4.3 Rappresentazione schematica di una pila e calcolo della f.e.m.

La pila Daniell, che abbiamo già visto, può essere schematizzata nel seguente modo:



e cioè si scrive prima la semicella interessata all'ossidazione, cioè l'anodo, e poi, separata da // la semicella interessata alla riduzione, cioè il catodo. Per quanto riguarda le semicelle, queste vengono scritte specificando la lamina metallica separata da / dagli ioni in soluzione specificandone la concentrazione (M).

La forza elettromotrice della pila si calcola, come già detto, facendo la differenza tra il potenziale del catodo e il potenziale dell'anodo, cioè il maggiore meno il minore.

La forza elettromotrice è sempre positiva mentre i potenziali degli elettrodi possono essere sia positivi che negativi.

ESEMPIO 1

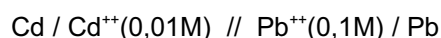
Ad esempio, per la pila Daniell, in condizioni standard (cioè conc.=1M), la f.e.m. sarà:

$$E = E_c - E_a = E^\circ_c - E^\circ_a = +0,34\text{V} - (-0,76\text{V}) = +1,10\text{V}$$

Se le concentrazioni non sono unitarie, cioè se non siamo in condizioni standard, dobbiamo applicare l'equazione di Nernst per calcolare i potenziali non standard e procedere nello stesso modo.

ESEMPIO 2

Ad esempio se dobbiamo calcolare la f.e.m. della pila:



come prima cosa si calcola il potenziale di ciascun elettrodo:

$$E_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} = E^\circ_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} + \frac{0,059}{2} \log[\text{Pb}^{2+}] = -0,126 + \frac{0,059}{2} \log 0,1 = -0,155 \text{ V}$$

$$E_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} = E^\circ_{(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})} + \frac{0,059}{2} \log[\text{Cd}^{2+}] = -0,403 + \frac{0,059}{2} \log 0,01 = -0,491 \text{ V}$$

A questo punto bisogna stabilire chi è il catodo e chi è l'anodo.

Dato che il potenziale di riduzione dell'elettrodo di cadmio è più basso di quello dell'elettrodo di piombo, vuol dire che ha maggior tendenza all'ossidazione e quindi....

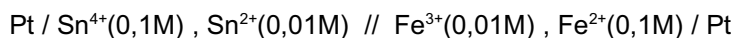
... l'elettrodo di cadmio è l'anodo (-) e l'elettrodo di piombo il catodo (+), per cui:

$$E = E_c - E_a = -0,155\text{V} - (-0,491\text{V}) = 0,336 \text{ V}$$

Può capitare il caso in cui una o tutte e due le semicelle siano costituite da un elettrodo inerte, come una lamina di platino immersa in una soluzione di uno ione in due diversi stati di ossidazione.....

ESEMPIO 3

Calcoliamo la f.e.m. della pila:



$$E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = E^0_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,771 + \frac{0,059}{1} \log \frac{0,01}{0,1} = 0,712 \text{ V}$$

$$E_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})} = E^0_{(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = 0,15 + \frac{0,059}{2} \log \frac{0,1}{0,01} = +0,179 \text{ V}$$

per cui:

$$E = E_c - E_a = 0,712\text{V} - 0,179\text{V} = 0,533 \text{ V}$$

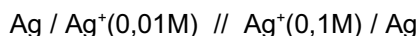
Da questo si capisce che è possibile costruire pile costituite da elettrodi uguali immersi in soluzioni contenenti gli stessi ioni ma in concentrazione diversa.

Naturalmente maggiore è la differenza di concentrazione e maggiore risulterà la f.e.m. della pila.

Quest'ultimo tipo di pile si chiamano "pile a concentrazione":

ESEMPIO 4

Calcoliamo la f.e.m. della pila:



L'anodo sarà l'elettrodo immerso nella soluzione più diluita, perché avrà maggior tendenza all'ossidazione.

$$E_{\text{anodo}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log 0,01 = +0,68\text{V}$$

$$E_{\text{catodo}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log 0,1 = +0,74\text{V}$$

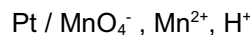
$$E_{\text{cella}} = E_c - E_a = 0,74\text{V} - 0,68\text{V} = 0,06 \text{ V}$$

Esistono anche degli elettrodi il cui potenziale è influenzato anche dal pH.

Questo si verifica tutte le volte che nella semireazione sono in gioco H^+ o OH^- :

ESEMPIO 5

Ad esempio consideriamo il seguente elettrodo:



Il potenziale dell'elettrodo dipende dalle concentrazioni degli ioni permanganato, manganese(II) ma anche idrogeno perché la semireazione di riduzione è:



e quindi la legge di Nernst va scritta nel modo seguente:

$$E = E^0_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

4.4 Equilibrio nelle reazioni redox.

Quando una cella eroga corrente vuol dire che avvengono le semireazioni catodiche e anodiche.

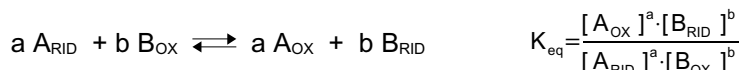
All'anodo si ha ossidazione, per cui aumenta la concentrazione degli ioni in soluzione e quindi aumenta il potenziale elettrodico; al catodo si ha riduzione per cui diminuisce la concentrazione degli ioni in soluzione e quindi diminuisce il potenziale elettrodico.

I due elettrodi si avvicinano come valori di potenziale fino a quando non sono uguali; a questo punto si dice che la pila è scarica e la cella è in condizioni di equilibrio:

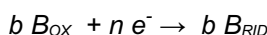
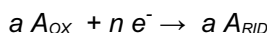
$$E = E_{catodo} - E_{anodo} = 0 \quad \text{cioè:} \quad E_{catodo} = E_{anodo}$$

Quindi, per un sistema redox l'equilibrio si ha quando esiste uguaglianza dei potenziali elettrodici.

Consideriamo la seguente reazione generica:



le semireazioni elettrodiche sono:



All'equilibrio si avrà: $E_A = E_B$

Applicando l'equazione di Nernst:
$$E_A^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[A_{OX}]^a}{[A_{RID}]^a} = E_B^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[B_{OX}]^b}{[B_{RID}]^b}$$

Da cui, con qualche passaggio algebrico:
$$E_B^0 - E_A^0 = \frac{0,059}{n} \log \frac{[A_{OX}]^a \cdot [B_{RID}]^b}{[A_{RID}]^a \cdot [B_{OX}]^b}$$

Ricordando che le concentrazioni sono quelle di equilibrio si ha:

$$E_B^0 - E_A^0 = \frac{0,059}{n} \log K_{eq} \quad \text{e quindi:}$$

$$\log K_{eq} = \frac{n \cdot (E_B^0 - E_A^0)}{0,059}$$

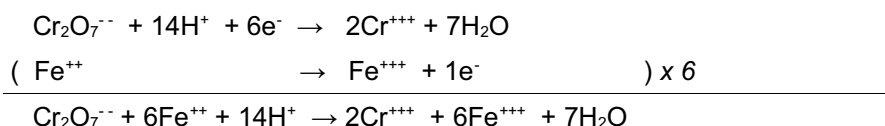
Questa espressione ci consente il calcolo teorico della costante di equilibrio della reazioni redox (a 298K), noti i potenziali standard e il numero totale di elettroni scambiati nella reazione.

Dalla reazione si capisce che quanto più differiscono i potenziali standard tanto più il valore della costante di equilibrio è molto grande o molto piccolo.

Il valore della costante di equilibrio è un dato molto importante se si vuol desumere l'aspetto quantitativo di una redox: alti valori della costante ci indicano che la reazione decorre in modo quantitativo, cioè è quasi tutta spostata a destra.

ESEMPIO: calcolare la K_{eq} per la reazione: $Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+} + H_2O$ (da bilanciare)
sapendo che: $E^\circ_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 1,33V$ e $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$

Come prima cosa dobbiamo scrivere le semireazioni e bilanciarle:



... e quindi ...
$$\log K_{eq} = \frac{6 \cdot (1,33 - 0,77)}{0,059} = 57 \quad K_{eq} = 10^{57}$$

5 - APPLICAZIONI ANALITICHE

5.1 Le principali tecniche strumentali

Nella tabella che segue sono riportati alcuni tra i principali metodi di analisi basati su fenomeni elettrochimici:

POTENZIOMETRIA	Si basa sulla <u>misura della differenza di potenziale</u> tra due elettrodi immersi in una soluzione: un elettrodo di riferimento (a potenziale costante) e un elettrodo di misura, il cui potenziale dipende dalle concentrazioni delle specie chimiche in soluzione (in base alla legge di Nernst). I valori di potenziale servono a seguire titolazioni e individuare il punto di equivalenza o a determinare parametri chimico-fisici come il pH.
ELETTRO- GRAVIMETRIA	Si basa sul fenomeno dell'elettrolisi: due elettrodi vengono immersi in una soluzione e sottoposti ad una d.d.p.; la specie chimica in analisi reagisce ad un elettrodo creando un deposito del quale <u>si misura la massa</u> .
COULOMBOMETRIA	Si applica alla soluzione, tramite opportuni elettrodi, una differenza di potenziale e <u>si misura la corrente</u> che circola in funzione del tempo, determinando infine la carica elettrica (in <i>coulomb</i> , per l'appunto) transitata nella cella in seguito ai fenomeni chimici che si verificano agli elettrodi.
VOLTAMMETRIA	Si applica alla soluzione, tramite opportuni elettrodi, una differenza di potenziale e <u>si misura la variazione di corrente</u> che circola variando il potenziale di un elettrodo.
CONDUTTOMETRIA	Si misura <u>la conducibilità elettrica</u> (l'inverso della resistenza) della soluzione in analisi: la conducibilità è legata alla concentrazione ed al tipo di ioni disciolti nella soluzione. La conduttimetria è utile sia per valutare la quantità di sali disciolti sia per seguire alcuni tipi di titolazione.

Noi ci occuperemo della potenziometria, sia dal punto di vista teorico che sperimentale.

5.2 Titolazioni ossidimetriche.

La tecnica volumetrica di analisi quantitativa che si basa sull'ossidazione di una determinata sostanza ad opera di un opportuno ossidante si chiama **ossidimetria** in generale, e in particolare prende il nome dall'ossidante usato, così abbiamo la **permanganatometria**, **bicromatometria**, **cerimetria**, ...

Anche in questo tipo di titolazioni occorrerà disporre di un sistema attraverso il quale si possa determinare il punto equivalente. E' quindi opportuno esaminare cosa succede nel corso di una titolazione redox e soffermarci su quelle variazioni che sono più marcate nell'intorno del punto di equivalenza.

La maggior parte degli indicatori delle titolazioni redox sono essi stessi sostanze ossidanti o riducenti sensibili, non alle variazioni di concentrazione di un particolare ione in soluzione, ma piuttosto alla variazione del potenziale elettrico del substrato.

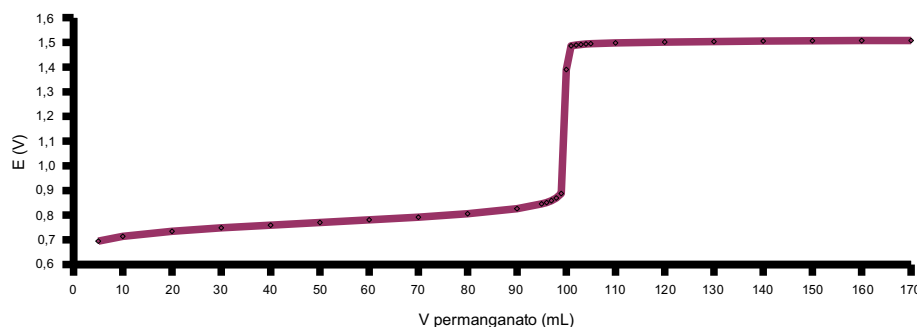
Tuttavia vi possono essere situazioni in cui non è possibile utilizzare indicatori di tipo visivo (ad esempio se il substrato è intensamente colorato,): ***in questo caso si dovrà utilizzare una tecnica 'strumentale' per individuare il punto di equivalenza.***

Curve di titolazione.

Nella rappresentazione grafica della titolazione ossidimetrica, in ordinate si riporta il potenziale di semicella e in ascissa i mL di titolante aggiunto.

Se ad esempio stiamo titolando del Fe^{2+} con permanganato, in ordinate riportiamo il potenziale di riduzione del sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ oppure $\text{MnO}_4^{2-}/\text{Mn}^{++}$ in quanto uguali perché la reazione durante la titolazione è sempre all'equilibrio e di conseguenza i due potenziali sono uguali.

Calcolando il potenziale per le varie aggiunte di titolante (vedi esempio successivo) si ottiene una curva di titolazione del tipo:

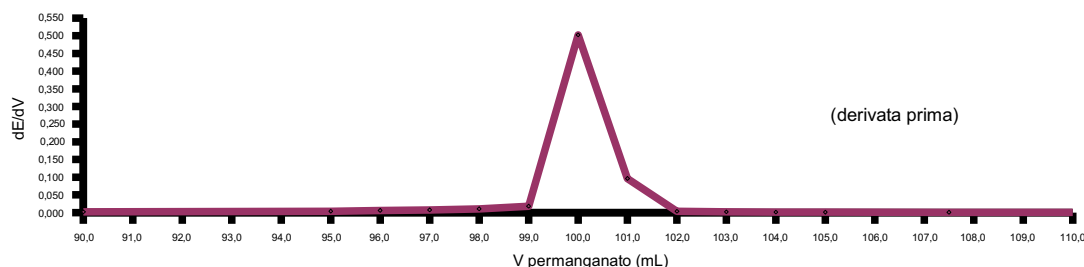


Nella curva si osserva che si ha una **brusca variazione di potenziale in prossimità del punto di equivalenza**.

Il punto di equivalenza può quindi essere individuato attraverso la registrazione della curva di titolazione sperimentale, misurando il potenziale dopo ogni aggiunta di titolante.

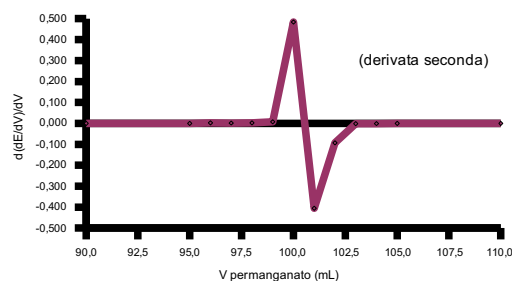
Il punto di equivalenza si avrà in corrispondenza del punto di massima variazione del potenziale (a parità di aggiunta).

Per individuare tale punto è sufficiente riportare in un grafico il 'rapporto incrementale', ovvero la variazione di potenziale divisa per il volume di titolante di ogni aggiunta (in funzione del volume di titolante):



Dal punto di vista matematico, il rapporto incrementale si ricollega alla 'derivata prima' del potenziale, che risulta massima dove la pendenza della curva è più elevata.

Il punto di massimo della derivata prima può inoltre essere determinato ricavando la 'derivata seconda', che ha valore nullo in corrispondenza del massimo della derivata prima (e quindi del punto di equivalenza).



E' evidente che questo tipo di approccio rende possibile una automazione delle titolazioni: anche per questo sono importanti le tecniche strumentali.

ESEMPIO: Calcolo della curva di titolazione di Fe^{++} con permanganato (in ambiente acido, $\text{pH}=0$).

100mL di Fe^{++} 0,1M vengono titolati con MnO_4^- 0,02M

La reazione sarà: $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Dalle tabelle ricaviamo: $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51\text{V}$ e $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{V}$

1) Potenziale iniziale. Non è possibile calcolarlo perché è presente solo la specie da ossidare con delle tracce della sostanza ossidata che si è formata per motivi diversi.

2) Potenziale prima del punto di equivalenza. La K_{eq} della reazione è molto elevata e quindi si può considerare che tutto il titolante aggiunto vada ad ossidare la nostra specie.

Conoscendo la concentrazione della specie da determinare e le moli aggiunte di ossidante possiamo calcolare la concentrazione della specie ossidata e per differenza la specie ridotta rimasta. Con queste concentrazioni possiamo calcolare il potenziale mediante l'equazione di Nernst.

Ad esempio se si aggiungono 10mL di MnO_4^- 0,02M il potenziale si calcola nel seguente modo:

$$\text{moli } \text{Fe}^{2+} \text{ iniziali} = 0,1\text{mol/L} \cdot 0,1\text{L} = 0,01 \text{ mol}$$

$$\text{moli } \text{MnO}_4^- \text{ aggiunte} = 0,02\text{mol/L} \cdot 0,01\text{L} = 0,0002 \text{ mol}$$

Dalla stechiometria di reazione si osserva che **per ogni mole di MnO_4^- reagiscono 5 moli di Fe^{++} .**

Quindi 0,0002mol di permanganato aggiunte ossideranno $5 \cdot 0,0002$ moli di Fe^{2+} con formazione di $5 \cdot 0,0002$ moli di Fe^{3+} , per cui le moli di Fe^{2+} rimarranno $0,01 - 5 \cdot 0,0002$

Le concentrazioni (in mol/L) di Fe^{2+} e di Fe^{3+} saranno:

$$[\text{Fe}^{2+}] = (0,01 - 5 \cdot 0,0002)\text{mol}/0,110\text{L} = 9 \cdot 10^{-3}/0,110 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5 \cdot 0,0002\text{mol}/0,110\text{L} = 10^{-3}/0,110 \text{ mol/L}$$

dove 0,110L è il volume totale della soluzione dopo l'aggiunta di titolante.

Il potenziale sarà:

$$E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \log \frac{10^{-3}/0,110}{9 \cdot 10^{-3}/0,110} = 0,71 \text{ V}$$

Questi calcoli sono uguali per tutte le aggiunte di titolante prima dell'equivalenza.

3) Potenziale al punto di equivalenza.

Al punto di equivalenza, come del resto in tutti gli altri punti della titolazione, i potenziali sono uguali. Per calcolare il potenziale non si fa altro che sommare membro a membro i due potenziali dopo aver moltiplicato le due equazioni di Nernst per opportuni coefficienti in modo da poter raccogliere i due termini logaritmici e quindi si fanno considerazioni sulla stechiometria della reazione.

Ad esempio se a 100mL di Fe^{2+} 0,1M si aggiungono 100mL di MnO_4^- 0,02M siamo all'equivalenza perché le moli di MnO_4^- sono 1/5 delle moli del Fe^{2+} come prescrive la reazione, il potenziale del sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sarà:

$$E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

e quello del sistema $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ sarà:

$$E_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} = E^\circ_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

ma i due potenziali sono uguali e li possiamo indicare con E, e dopo aver moltiplicato la seconda equazione di Nernst per 5, si somma membro a membro:

$$E + 5E = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 5 \cdot E^\circ_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} + 0,059 \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

e raccogliendo:

$$6E = E^0_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + 5 \cdot E^0_{(MnO_4^-/Mn^{2+})} + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}] \cdot [MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Fe^{2+}] \cdot [Mn^{2+}]}$$

Osservando i rapporti di reazione, si ha che $[Fe^{3+}] = 5[Mn^{2+}]$ e lo stesso per $[Fe^{2+}] = 5[MnO_4^-]$, fatte queste considerazioni ricaviamo:

$$6E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 5E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + 0,059 \log [H^+]^8$$

$$\text{e quindi } E = \frac{E^0_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + 5 \cdot E^0_{(MnO_4^-/Mn^{2+})}}{6} + \frac{0,059}{6} \log [H^+]^8$$

da cui si vede che il potenziale dipende dal pH.

Questa non è una relazione di carattere generale, ma va ricavata per ogni reazione redox.

A pH=0 ($[H^+]=1$) si ricava: $E=1,39$ V

4) Potenziale dopo il punto di equivalenza.

Dopo il punto di equivalenza è conveniente basarci sulla coppia ossidante per calcolare il potenziale, questo perché la forma ridotta della specie titolata è piccolissima.

Anche in questo caso basterà conoscere le moli di ossidante aggiunte e le moli di specie ossidata presente all'inizio e la stechiometria della reazione.

Ad esempio se a 100mL di Fe^{2+} 0,1M si aggiungono 110mL di MnO_4^- 0,02M ($V_{TOT}=0,210$ L) si ha che:

moli Fe^{2+} iniziali = 0,01 mol

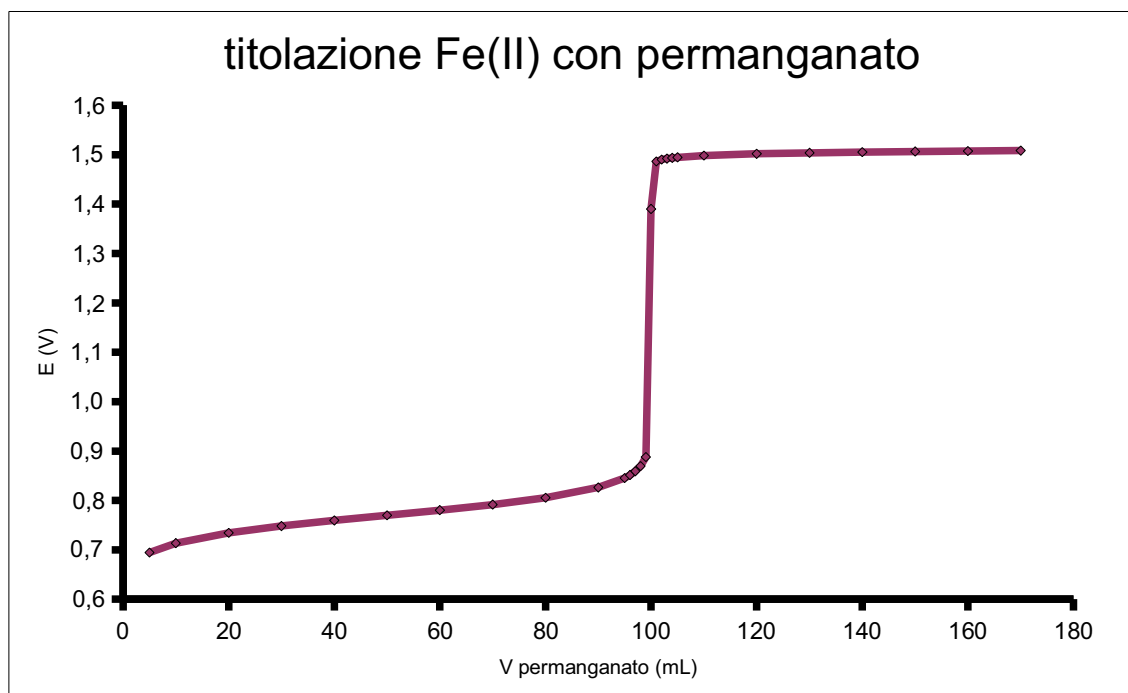
moli MnO_4^- aggiunte = $0,02 \cdot 0,110 = 0,0022$ mol

dato che il rapporto di reazione è 5 : 1 si ha che per ossidare 0,01mol di Fe^{2+} occorrono 0,01/5 mol di MnO_4^- per cui di quest'ultimo rimangono: $0,0022 - (0,01/5) = 0,0002$ mol, e di Mn^{2+} si saranno formate 1/5 delle moli di Fe^{2+} e cioè 0,01/5 per cui si ha:

$$E_{(MnO_4^-/Mn^{2+})} = E^0_{(MnO_4^-/Mn^{2+})} + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \log \frac{(2 \cdot 10^{-4} / 0,210) \cdot [H^+]^8}{2 \cdot 10^{-3} / 0,210}$$

Se il pH=0 (cioè $[H^+]=1$ M) avremo: $E = 1,51 + 0,0118 \cdot \log 0,1 = +1,49$ V

Calcolando ulteriori punti e riportandoli in un grafico otteniamo la curva di titolazione:



6 - LA POTENZIOMETRIA

6.1 Generalità

il principio: potenziale \leftrightarrow concentrazioni

La potenziometria è una tecnica di analisi strumentale in cui si misura la differenza di potenziale tra due elettrodi immersi nella soluzione: un elettrodo di riferimento (a potenziale costante) e un elettrodo di misura, il cui potenziale dipende dalle concentrazioni delle specie chimiche in soluzione (in base alla legge di Nernst)

La misura viene effettuata con un potenziometro o millivoltmetro, in grado di effettuare la misura di d.d.p. in condizioni di corrente praticamente nulla.

I valori di potenziale servono a seguire titolazioni e individuare il punto di equivalenza o a determinare parametri chimico-fisici come il pH.

Abbiamo visto che il potenziale di un conduttore metallico è spesso sensibile alla concentrazione di uno o più componenti della soluzione in cui è immerso. E' pertanto possibile usare le misure di potenziale per l'analisi quantitativa di questi componenti.

I metodi analitici basati sulle misure di potenziale sono di due tipi.

Nel primo si confronta il potenziale di un elettrodo indicatore immerso nella soluzione campione, con quello dello stesso elettrodo immerso in una serie di soluzioni standard del componente che si vuol analizzare.

Si parla in questo caso di metodo potenziometrico diretto.

Nel secondo si misura il potenziale di un elettrodo immerso in una soluzione che si sta titolando. Il punto di equivalenza può essere determinato dalle variazioni di potenziale. Il termine che si usa in questo caso è titolazione potenziometrica.

La determinazione potenziometrica del punto finale di una titolazione è stata applicata a molti tipi di reazioni chimiche. Essa permette di lavorare anche con soluzioni colorate od opache nelle quali non sarebbe possibile osservare le variazioni di colore dei normali indicatori. Inoltre questa determinazione è meno soggettiva dei metodi che fanno uso di indicatori ed è per sua natura più accurata.

6.2 Misura della differenza di potenziale

Il problema delle misure potenziometriche, è quello di **effettuare misure con flussi di corrente praticamente nulli**.

Attualmente si impiegano **millivoltmetri elettronici**, che permettono inoltre di effettuare correzioni per la temperatura, lettura diretta del pH, ...

La risoluzione di tali strumenti è intorno a valori di 1 mV (o di 0,01 unità di pH in modalità pH-metro).

Qualunque sia il metodo utilizzato, si tratta sempre di misurare il potenziale di un elettrodo, ma per far questo è necessario accoppiarlo ad un elettrodo di riferimento, cioè costruire una pila e misurarne la f.e.m..

Per effettuare una **misura a scopo analitico** bisogna quindi usare:

- un **elettrodo di riferimento** (il cui potenziale è noto e costante)
- un **elettrodo di misura** (*il cui potenziale dipende dalla concentrazione della specie chimica in analisi*)

6.3 Elettrodi di riferimento

E' necessario che il loro potenziale sia noto e costante per tutto il tempo dell'analisi.

Il primo elettrodo a cui possiamo pensare è l'elettrodo normale a idrogeno, dato che è l'elettrodo preso come riferimento per la determinazione dei potenziali standard di riduzione ed a cui, per convenzione, è stato assegnato potenziale zero. Questo elettrodo è però di difficile costruzione e manipolazione per cui non viene utilizzato nelle comuni pratiche analitiche.

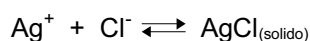
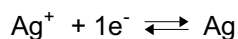
Si preferiscono altri elettrodi di riferimento, *il cui potenziale è comunque sempre riferito allo 0 dell'elettrodo standard a idrogeno.*

Un elettrodo molto usato è l'elettrodo ad **argento-cloruro d'argento**.

Questo è costituito da un filo di argento ricoperto di AgCl immerso in una soluzione di KCl:



Il suo potenziale è funzione dei seguenti equilibri:



Il potenziale alla superficie dell'elettrodo di argento è dato dall'espressione:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log [\text{Ag}^+]$$

Poiché la concentrazione degli ioni argento è correlata a quella degli ioni cloruro tramite il prodotto di solubilità:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad \text{cioè} \quad [\text{Ag}^+] = K_{\text{ps}}/[\text{Cl}^-]$$

Il potenziale può essere espresso in funzione della concentrazione degli ioni cloruro:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log (K_{\text{ps}}/[\text{Cl}^-]) = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \log K_{\text{ps}} - 0,059 \log [\text{Cl}^-]$$

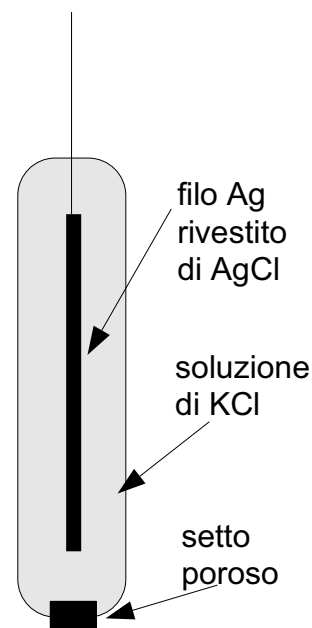
Riunendo in un'unica costante il potenziale standard e il termine con la K_{ps} si ha:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = k - 0,059 \log [\text{Cl}^-]$$

Questo tipo di elettrodo, oltre che come elettrodo di riferimento, può essere utilizzato come elettrodo indicatore per lo ione cloruro in quanto il suo potenziale dipende dalla concentrazione degli ioni cloruro.

Esistono, ovviamente, vari tipi di elettrodo di riferimento...

elettrodo di riferimento	potenziale a 25°C (esistono poi tabelle con E a varie temperature)
Ag/AgCl, in KCl saturo	197,0 mV
Ag/AgCl, in KCl 3M	207,6 mV
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , in KCl saturo	244,4 mV
Hg/Hg ₂ Cl ₂ , in KCl 3M	335,6 mV



6.4 Elettrodi indicatori

Il potenziale dell'elettrodo indicatore (o "di misura") deve dipendere direttamente dalla concentrazione di uno o più dei reagenti o dei prodotti della reazione analitica.

Perciò, essendo il potenziale dell'elettrodo di riferimento noto e costante, risulterà variabile, al variare della concentrazione, la f.e.m. della pila: da tali misure verranno estratte le informazioni utili nell'analisi chimica in questione.

E' inoltre opportuno che l'elettrodo indicatore risponda rapidamente alle variazioni di concentrazione e che il suo potenziale sia riproducibile entro limiti ragionevoli.

Sono utilizzati molti elettrodi indicatori. Quando durante l'analisi volumetrica si ha la formazione di un precipitato o di un composto stabile, l'elettrodo migliore è quello costituito dall'elemento stesso del catione che partecipa alla reazione. Così ad esempio, l'elettrodo ad argento può essere impiegato nella titolazione di ioni argento con ioni cloruro, dato che il suo potenziale dipende dalla concentrazione dello ione argento. Anche gli elettrodi a rame, piombo, cadmio e mercurio sono buoni indicatori per i rispettivi cationi. Alcuni dei metalli più duri e fragili come il ferro, il nichel, il cobalto, il tungsteno ed il cromo, non lo sono in quanto tendono ad assumere dei potenziali non riproducibili.

Gli elettrodi metallici servono anche come indicatori per gli anioni che formano precipitati poco solubili con il catione del metallo di cui è costituito l'elettrodo. In questo caso basta saturare la soluzione in esame con il sale poco solubile. Ad esempio è possibile fare in modo che il potenziale dell'elettrodo di argento dipenda dalla concentrazione degli ioni cloruro presenti in soluzione saturando la soluzione stessa con AgCl.

Altro elettrodo indicatore è quello costituito da un metallo inerte, quale platino, e si utilizza quando sia la specie ossidata che la specie ridotta sono in soluzione.

Esiste un altro tipo di elettrodo che viene detto **elettrodo a membrana** : il suo funzionamento si basa sulla proprietà di scambio ionico tra il materiale di cui è costituita la membrana e la soluzione con cui è a contatto.

Il più importante tra gli elettrodi a membrana è l'elettrodo a vetro, utilizzato per misurare il pH di una soluzione.

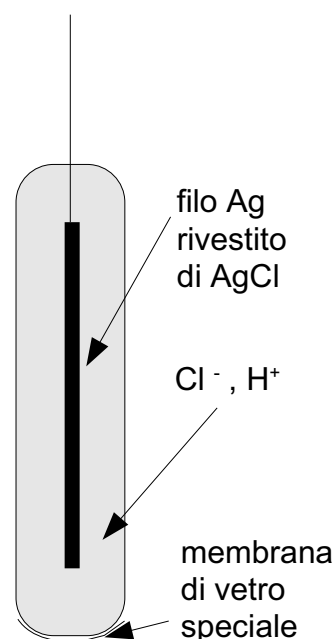
La parte attiva di tale elettrodo è la membrana di vetro speciale (silicati di sodio, litio, bario) che ha la particolare proprietà di scambiare gli ioni idrogeno presenti nelle soluzioni con le quali è in contatto con ioni monovalenti presenti nella zona più esterna del vetro.

L'entità dello scambio è funzione della concentrazione degli ioni idrogeno.

All'interno del tubicino di vetro è presente una soluzione di concentrazione ioni idrogeno nota ed un elettrodo di riferimento, detto interno, in genere ad Ag/AgCl; all'esterno il tubicino è in contatto con la soluzione della quale si vuol misurare il pH.

Il potenziale dell'elettrodo a vetro è dato da:

$$E = K - 0,059pH$$



6.5 Le titolazioni acido-base potenziometriche

In una titolazione acido base si utilizza un titolante (acido o base a concentrazione nota) che viene aggiunto gradualmente con buretta; in seguito alla individuazione del punto di equivalenza (in mL) è possibile calcolare le moli di titolante e, in base al rapporto di reazione, la quantità di base o acido in esame.

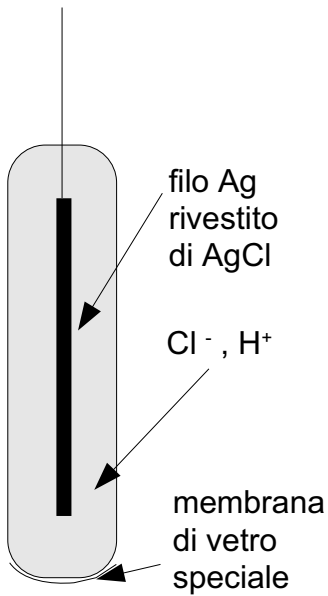
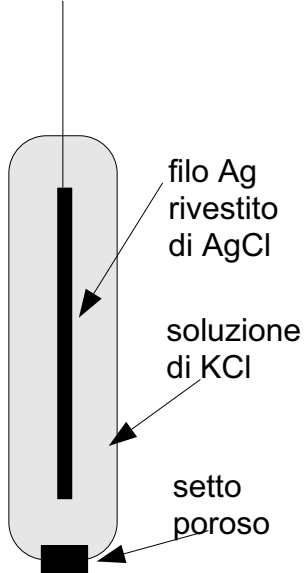
Nella tecnica non strumentale si utilizza un indicatore per individuare il punto di equivalenza; tuttavia in alcune situazioni l'uso di indicatori è problematico, come ad esempio per:

- soluzioni intensamente colorate;
- acidi troppo deboli o troppo diluiti, in cui si ha una variazione di pH non sufficientemente brusca in prossimità del punto di equivalenza;
- titolatori automatici.

In questi casi è possibile ottenere sperimentalmente la curva di titolazione misurando il pH dopo ogni aggiunta per via potenziometrica: dalla curva si individuerà il punto di equivalenza.

Per effettuare una **misura a scopo analitico** bisogna usare, collegati al **potenziometro**:

- un **elettrodo di riferimento** (il cui potenziale è noto e costante)
- un **elettrodo di misura** (il cui potenziale dipende dalla concentrazione della specie chimica in analisi, in questo caso H^+)

L'elettrodo di misura: L'ELETTRODO A VETRO	Un elettrodo di riferimento: L'ELETTRODO A Ag/AgCl
 <p>Il potenziale di membrana dipende dalla $[H^+]$ della soluzione in cui è immerso l'elettrodo</p>	 <p>Il potenziale è noto e stabile.</p>

Collegando i due elettrodi si forma una pila, di cui è possibile misurare la differenza di potenziale:

$$E = E^* + 0,059 \log [H^+] \quad \dots \text{ e quindi: } \quad E = E^* - 0,059 \text{ pH}$$

- Spesso si usano "elettrodi combinati", formati da un elettrodo a vetro e un elettrodo di riferimento inseriti in un unico dispositivo
- Molti potenziometri "automatizzano il calcolo" permettendo di leggere direttamente sul display il valore del pH (previa adeguata taratura con soluzioni a pH noto), e vengono chiamati pH-metri.

6.6 Elaborazione dei dati: dalla curva di titolazione al punto di equivalenza

Come abbiamo visto, si ha una brusca variazione di pH in prossimità del punto di equivalenza.

Per individuare il volume corrispondente al punto di equivalenza è opportuno tabulare e riportare in un grafico i rapporti incrementali: il punto di massimo del rapporto incrementale indicherà il punto di equivalenza.

Per capire meglio come operare si veda l'esempio che segue.

ESEMPIO: titolazione potenziometrica di un acido debole

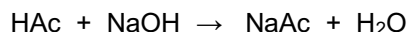
Si vuole determinare la quantità (in mol) di un acido monoprotico debole e piuttosto diluito contenute in un campione.

Il campione è stato quindi titolato con NaOH 0,010 M.

La titolazione è stata seguita misurando il pH, dopo ogni aggiunta (di 0,5 mL), utilizzando un potenziometro-pHmetro e un elettrodo a vetro combinato.

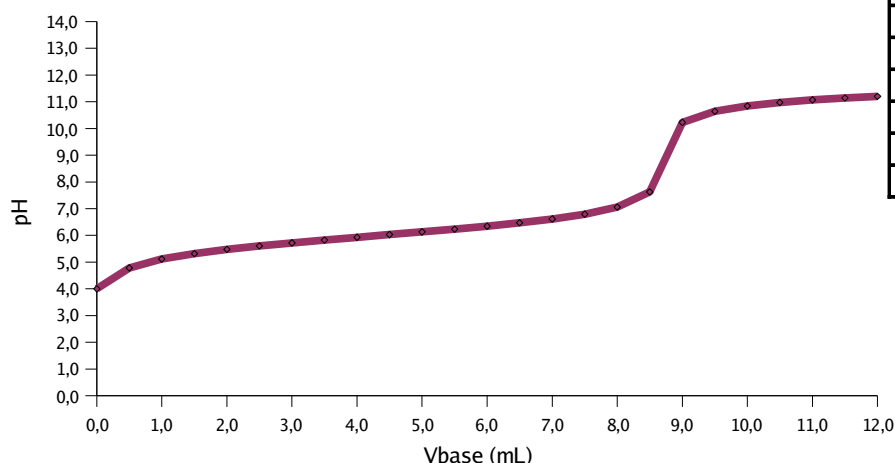
Le misure effettuate sono riportate nella colonna a fianco.

Chiamando HAc l'acido monoprotico, la reazione che avviene è:



Per poter determinare la quantità di acido presente bisogna prima individuare, con la miglior accuratezza possibile, il punto di equivalenza.

Per prima cosa, vengono riportate le misure in un grafico, ottenendo così la curva di titolazione:



Vbase (mL)	pH
0,0	4,0
0,5	4,8
1,0	5,1
1,5	5,3
2,0	5,5
2,5	5,6
3,0	5,7
3,5	5,8
4,0	5,9
4,5	6,0
5,0	6,1
5,5	6,2
6,0	6,3
6,5	6,5
7,0	6,6
7,5	6,8
8,0	7,1
8,5	7,6
9,0	10,2
9,5	10,6
10,0	10,8
10,5	11,0
11,0	11,1
11,5	11,1
12,0	11,2

Nella curva di titolazione ottenuta si osserva una variazione di pH non molto brusca, dovuta al fatto che è stato titolato un acido debole e diluito; si possono trarre le seguenti conclusioni:

- il punto di equivalenza è compreso tra 8,5 mL e 9,5 mL;
- l'utilizzo di un indicatore darebbe probabilmente un viraggio poco netto, con conseguente incertezza.

Per determinare con maggior accuratezza il punto di equivalenza si ricavano i 'rapporti incrementali' e si riportano in un grafico. Si ricorda che tale operazione è analoga all'ottenimento della 'derivata prima' della funzione precedentemente riportata in grafico.

I rapporti incrementali corrispondono al rapporto tra variazione di pH e volume aggiunto per ogni aggiunta.

Consideriamo, ad esempio la prima aggiunta:

$$V_{\text{iniziale}} = 0 \quad \text{pH}_{\text{iniziale}} = 4,0$$

$$V_{\text{finale}} = 0,5 \quad \text{pH}_{\text{finale}} = 4,8$$

Per tale aggiunta avremo:

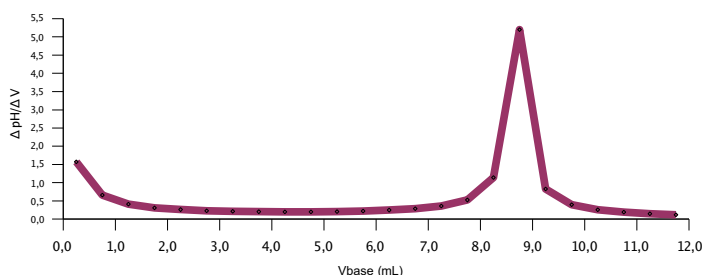
$$\Delta \text{pH} = 4,8 - 4,0 = 0,8 \quad (\text{variazione di pH})$$

$$\Delta V = 0,5 - 0 = 0,5 \quad (\text{variazione di volume})$$

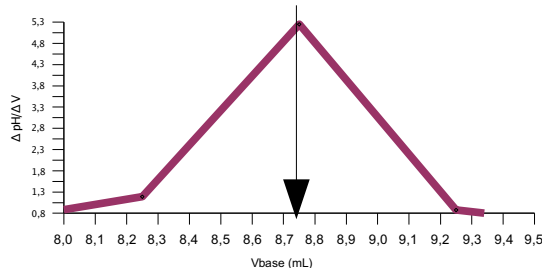
Rapporto incrementale: $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} = \frac{0,8}{0,5} = 1,6$

Tale rapporto corrisponde ad un volume intermedio: $V_{\text{medio}} = \frac{(0+0,5)}{2} = 0,25$

Ripetendo per ogni aggiunta tale operazione si ottiene la tabella a fianco, dalla quale si ricava il grafico sottostante.



Nel grafico si osserva un massimo nella variazione di pH rispetto al volume; tale massimo indica il punto di equivalenza, e può essere facilmente localizzato*:



Si ricava così che $V_{\text{base}} = 8,7 \text{ mL}$ al punto di equivalenza.

$$\text{mol (base)} = 0,010 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,0087 \text{ L} = 8,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

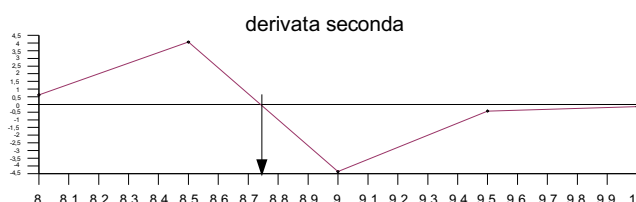
Trattandosi di un acido monoprotico: $\text{mol (acido)} = \text{mol (base)} = 8,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

E' da notare che tali operazioni ripetitive (tabelle, grafici,...) si effettuano in pochissimo tempo con l'aiuto di un foglio elettronico.

E' evidente infine che questa tecnica si presta molto alla automatizzazione delle titolazioni.

*Nota:

la determinazione del punto di equivalenza, se necessario, può sempre essere effettuata prendendo in considerazione la derivata seconda, che si annullerà in corrispondenza del massimo della derivata prima



7 - ESERCITAZIONI E VERIFICHE

7.1 Esercizi sui calcoli elettrochimici

Es. 1: CALCOLARE IL POTENZIALE DI UN ELETTRODO (caso semplice)

Calcolare il potenziale di un elettrodo costituito da una lamina di rame immersa in una soluzione 0,05M di solfato di rame(II).

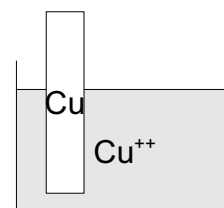
Il solfato di rame(II) (CuSO_4) si scioglie liberando ioni Cu^{++} , quindi so che: $[\text{Cu}^{++}] = 0,05 \text{ mol/L}$

Dalla tabella dei potenziali ricavo: $E^\circ_{(\text{Cu}^{++}/\text{Cu})} = +0,34\text{V}$

La semireazione di riduzione è: $\text{Cu}^{++} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Posso quindi applicare la legge di Nernst (in forma semplificata):

$$E(\text{V}) = E^\circ_{(\text{Cu}^{++}/\text{Cu})} + \frac{0,059}{2} \log [\text{Cu}^{++}] = 0,34 + \frac{0,059}{2} \log 0,05 = 0,30 \text{ V}$$



Es. 2: CALCOLARE IL POTENZIALE DI UN ELETTRODO (caso più complesso)

Calcolare il potenziale di un elettrodo costituito da una lamina inerte di platino immersa in una soluzione contenente MnO_4^- 0,01M, Mn^{++} 0,1M e avente $\text{pH}=1,5$.

La semireazione di riduzione è: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{++} + 4\text{H}_2\text{O}$

Devo quindi conoscere $[\text{H}^+]$: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ quindi: $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1,5} = 0,0316$

Dalla tabella dei potenziali ricavo: $E^\circ_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{++})} = +1,52\text{V}$

Posso quindi applicare la legge di Nernst (in forma semplificata):

$$E(\text{V}) = E^\circ_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{++})} + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{++}]} = 1,52 + \frac{0,059}{5} \log \frac{0,01 \cdot 0,0316^8}{0,1} = 1,37 \text{ V}$$

Es. 3: **Calcolare il potenziale di un elettrodo costituito da una lamina di argento immersa in una soluzione contenente 10 g/L di AgNO_3 .**

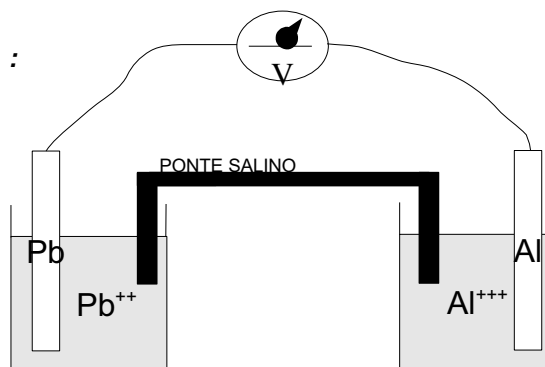
Es. 4: **Calcolare il potenziale di un elettrodo costituito da una lamina inerte di platino immersa in una soluzione contenente Fe^{+++} 0,05M e Fe^{++} 1M.**

Es. 5: **Calcolare il potenziale di un elettrodo costituito da una lamina inerte di platino immersa in una soluzione contenente $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ 0,1M, Cr^{+++} 0,01M e avente $\text{pH}=2$.**

Es. 6: CALCOLARE LA d.d.p. DI UNA PILA

Considera la pila $\text{Al} / \text{Al}^{+++} (0,2\text{M}) // \text{Pb}^{++} (0,04\text{M}) / \text{Pb}$:

- disegna schematicamente
- ricava la d.d.p.
- indica il polo positivo e quello negativo
- chi si ossida? chi si riduce?
- indica la reazione complessiva



Dalla tabella dei potenziali ricavo:

$$E^\circ_{(\text{Pb}^{++}/\text{Pb})} = -0,13\text{V} \quad E^\circ_{(\text{Al}^{+++}/\text{Al})} = -1,66\text{V}$$

Scrivo le due semi-reazioni di riduzione:



Con la legge di Nernst ricavo i potenziali dei due elettrodi:

$$E_{(\text{Pb}^{++}/\text{Pb})} (\text{V}) = E^\circ_{(\text{Pb}^{++}/\text{Pb})} + \frac{0,059}{2} \log [\text{Pb}^{++}] = -0,13 + \frac{0,059}{2} \log 0,04 = -0,17 \text{ V}$$

$$E_{(\text{Al}^{+++}/\text{Al})} (\text{V}) = E^\circ_{(\text{Al}^{+++}/\text{Al})} + \frac{0,059}{3} \log [\text{Al}^{+++}] = -1,66 + \frac{0,059}{3} \log 0,2 = -1,67 \text{ V}$$

$$\text{d.d.p.} = (-0,17 \text{ V}) - (-1,67 \text{ V}) = 1,50 \text{ V}$$

Per le due semi-reazioni di **riduzione**, il potenziale **più alto** è quello di **Pb / Pb⁺⁺**, quindi:

- su Pb c'è il polo POSITIVO e su Al quello NEGATIVO
- Pb⁺⁺ si riduce, quindi Al si ossida e la reazione complessiva sarà: $3 \text{Pb}^{++} + 2 \text{Al} \rightarrow 3 \text{Pb} + 2 \text{Al}^{+++}$

Es. 7: Considera la pila $\text{Cu} / \text{Cu}^{++} (0,1\text{M}) // \text{Ag}^+ (0,5\text{M}) / \text{Ag}$:

- disegna schematicamente
- ricava la d.d.p.
- indica il polo positivo e quello negativo
- chi si ossida? chi si riduce?
- indica la reazione complessiva

Es. 8: Considera la pila $\text{Pt} / \text{MnO}_4^- (0,1\text{M}), \text{Mn}^{++} (0,1\text{M}), \text{pH}=1 // \text{Zn}^{++} (0,1\text{M}) / \text{Zn}$:

- disegna schematicamente
- ricava la d.d.p.
- indica il polo positivo e quello negativo
- chi si ossida? chi si riduce?
- indica la reazione complessiva

Es. 9: Una pila Daniell ($\text{Zn} / \text{Zn}^{++} (0,1\text{M}) // \text{Cu}^{++} (0,5\text{M}) / \text{Cu}$) è così costruita :

- una lamina (5g) di rame immersa in 100 mL di soluzione 0,2 M di CuSO_4
 - una lamina (5g) di zinco immersa in 100 mL di soluzione 0,2 M di ZnSO_4
- Dopo un certo periodo di funzionamento, come tutte le pile, alla fine è completamente scarica:
- perché? cosa è successo?
 - alla fine, quanto peserà la lamina di rame?
 - alla fine, quanto peserà la lamina di zinco?
 - alla fine, quali saranno le concentrazioni delle due soluzioni?

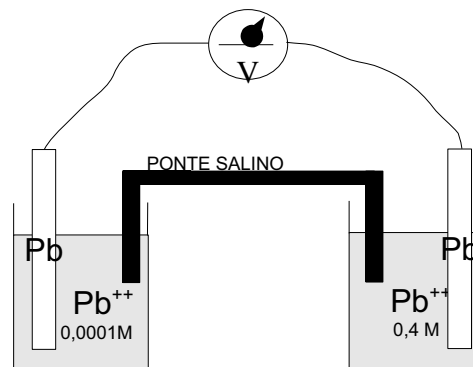
Es. 10: LA "PILA A CONCENTRAZIONE"

E' possibile costruire una pila con due elettrodi fatti con gli stessi materiali?

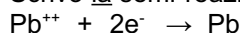
Si ... a patto che le concentrazioni siano diverse!

Considera la pila $Pb / Pb^{++}(0,0001M) // Pb^{++}(0,4M) / Pb$:

- **disegna schematicamente**
- **ricava la d.d.p.**
- **indica il polo positivo e quello negativo**
- **chi si ossida? chi si riduce?**
- **indica la reazione complessiva**



Scrivo la semi-reazione:



Con la legge di Nernst ricavo i potenziali dei due elettrodi:

$$E_{destra} (V) = E^\circ_{(Pb^{++}/Pb)} + \frac{0,059}{2} \log 0,4 = E^\circ_{(Pb^{++}/Pb)} - 0,01 \text{ V}$$

$$E_{sinistra} (V) = E^\circ_{(Pb^{++}/Pb)} + \frac{0,059}{2} \log 0,0001 = E^\circ_{(Pb^{++}/Pb)} - 0,12 \text{ V}$$

$$d.d.p. = (E^\circ_{(Pb^{++}/Pb)} - 0,01 \text{ V}) - (E^\circ_{(Pb^{++}/Pb)} - 0,12 \text{ V}) = 0,11 \text{ V}$$

Per le due semi-reazioni di **riduzione**, il potenziale **più alto** è quello di **destra**, quindi:

- a destra c'è il polo POSITIVO e a sinistra quello NEGATIVO
- a destra $Pb^{++} + 2e^- \rightarrow Pb$, ma a sinistra $Pb \rightarrow Pb^{++} + 2e^-$:

nel complesso non si consuma nulla ne' si forma nulla!

(equivale semplicemente a una 'migrazione' di ioni da una cella all'altra)

Es. 11: Considera la pila $Cu / CuSO_4(0,05g/L) // CuSO_4(50g/L) / Cu$: ricava la d.d.p.

Es. 12: DAL POTENZIALE, RICAVALARE LA CONCENTRAZIONE DI UNA SPECIE CHIMICA

Un elettrodo costituito da una lamina di rame immersa in una soluzione di Cu^{++} ha potenziale 0,28 V: calcola la concentrazione di Cu^{++} .

Dalla tabella dei potenziali ricavo: $E^\circ_{(Cu^{++}/Cu)} = +0,34V$

La semireazione di riduzione è: $Cu^{++} + 2e^- \rightarrow Cu$

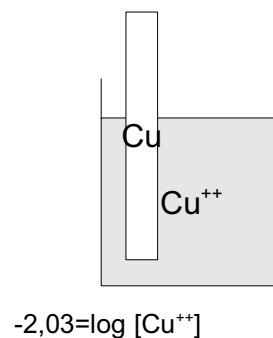
Posso quindi applicare la legge di Nernst (in forma semplificata):

$$E(V) = E^\circ_{(Cu^{++}/Cu)} + \frac{0,059}{2} \log [Cu^{++}]$$

Sostituendo (l'incognita è $[Cu^{++}]$, sottintendiamo le unità di misura):

$$0,28 = 0,34 + \frac{0,059}{2} \log [Cu^{++}] \quad -0,06 = \frac{0,059}{2} \log [Cu^{++}]$$

$$\log [Cu^{++}] = -2,03 \quad [Cu^{++}] = 10^{-2,03} = 0,0093 \text{ mol/L}$$



Es. 13: Un elettrodo costituito da una lamina di argento immersa in una soluzione di Ag^+ ha potenziale 0,66 V: calcola la concentrazione di Ag^+ .

Es. 14: SAPER PREVEDERE LA SPONTANEITA' DI UNA REDOX

In una soluzione sono stati introdotti Fe^{2+} (0,001M), Fe^{3+} (0,1M), Ag^+ (0,001M) : avviene la reazione $Ag^+ + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Ag$?

Dalla tabella dei potenziali ricavo:

$$E^\circ_{(Ag^+/Ag)} = +0,81V \quad E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = +0,77V$$

Scrivo le due semi-reazioni di riduzione:



Con la legge di Nernst ricavo i potenziali delle due coppie redox:

$$E_{(Ag^+/Ag)}(V) = E^\circ_{(Ag^+/Ag)} + \frac{0,059}{1} \log [Ag^+] = 0,81 + 0,059 \log 0,001 = 0,63 V$$

$$E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}(V) = E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,77 + 0,059 \log \frac{0,1}{0,001} = 0,89 V$$

Per le due semi-reazioni di **riduzione**, il potenziale **più alto** è quello di Fe^{3+}/Fe^{2+} , quindi:

- dovrebbe ridursi Fe^{3+}
- nella reazione $Ag^+ + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Ag$ avverrebbe però il contrario (riduzione di Ag^+)
- quindi la reazione $Ag^+ + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Ag$ **NON avviene spontaneamente**

Es. 15 *L'alluminio viene corrosivo dall'acido cloridrico? Perché?*

Es. 16 In una soluzione sono stati introdotti Fe^{2+} (1M), Fe^{3+} (0,1M), Cu^{2+} (1M) : avviene la reazione $Cu^{2+} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Cu$?

Es. 17: DETERMINAZIONE DELLA COSTANTE DI EQUILIBRIO IN UNA REDOX

Calcolare la costante di equilibrio della reazione $Ag^+ + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Ag$

Ricordiamo che la Keq della reazione è: $Keq = \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+] \cdot [Fe^{2+}]}$

Dalla tabella dei potenziali ricavo: $E^\circ_{(Ag^+/Ag)} = +0,81V$ $E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = +0,77V$

Scrivo le due semi-reazioni di riduzione: $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$

Con la legge di Nernst ricavo i potenziali delle due coppie redox:

$$E_{(Ag^+/Ag)} = E^\circ_{(Ag^+/Ag)} + \frac{0,059}{1} \log [Ag^+] \quad E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

All'equilibrio i potenziali delle due coppie saranno uguali: $E_{(Ag^+/Ag)} = E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}$

$$E^\circ_{(Ag^+/Ag)} + \frac{0,059}{1} \log [Ag^+] = E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

... con qualche passaggio algebrico ... $E^\circ_{(Ag^+/Ag)} - E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = 0,059 (\log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} - \log [Ag^+])$

$$0,81 - 0,77 = 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+] \cdot [Fe^{2+}]} \quad \frac{0,81 - 0,77}{0,059} = \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+] \cdot [Fe^{2+}]}$$

$$\log \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+] \cdot [Fe^{2+}]} = 0,678 \quad \frac{[Fe^{3+}]}{[Ag^+] \cdot [Fe^{2+}]} = Keq = 10^{0,678} = 4,8 \quad (L/mol)$$

Es. 18: **Calcolare la costante di equilibrio della reazione** $\text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$

Es. 19: **POTENZIOMETRIA**

Una soluzione di acido butanoico è stata titolata con KOH 0,0100 M per via potenziometrica (le misure sono riportate in tabella). Calcolare la quantità (in moli e in g) di acido butanoico presente nel campione.

Indicazioni:

- costruisci il grafico della curva di titolazione
- costruisci la tabella con i rapporti incrementali
- costruisci il grafico del rapporto incrementale (derivata prima)
- individua il punto di equivalenza
- scrivi la formula dell'acido butanoico
- scrivi la reazione chimica
- effettua i calcoli stechiometrici

V _{base} (mL)	pH
0,0	5,0
0,5	7,1
1,0	7,5
1,5	7,7
2,0	7,9
2,5	8,1
3,0	8,3
3,5	8,6
4,0	9,1
4,5	10,2
5,0	10,8
5,5	11,1
6,0	11,2

Es. 20: **Considera l'analisi descritta nell'esercizio precedente.**

- **Di che apparecchiatura (strumenti di misura, dispositivi, materiali ...) hai avuto bisogno?**
- **Se avessi usato un indicatore per individuare il punto di equivalenza, quale avresti scelto? (devi cercare e consultare delle tabelle)**
- **Quali problemi sarebbero potuti emergere usando un indicatore?**
- **Saresti in grado di calcolare, sulla base della curva di titolazione ottenuta, la costante di acidità dell'acido butanoico?**

7.2 Quesiti a risposta aperta

- 1) La pila: descrizione, principio di funzionamento, calcolo della differenza di potenziale. (max 25 righe)
- 2) Come si effettua una titolazione potenziometrica? su che principi si basa? Quale strumentazione e materiali occorrono? (max 25 righe)
- 3) Descrivi i principali tipi di elettrodo e indica come si calcola il loro potenziale. (max 25 righe)
- 4) La legge di Nernst (espressione, significato, utilizzo) (max 10 righe)
- 5) Cosa è l'elettrodo standard a idrogeno? (max 10 righe)
- 6) Cosa è l'elettrodo a vetro? (max 10 righe)

7.3 Quesiti a risposta multipla

Indica **la** risposta corretta

1. In una pila

- ☐ avvengono trasformazioni chimiche spontanee
- ☐ avvengono trasformazioni chimiche non spontanee causate dalla corrente elettrica
- ☐ non avvengono mai trasformazioni chimiche
- ☐ avvengono trasformazioni chimiche solo quando è scarica

2. La forma semplificata della legge di Nernst

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[OX]^*}{[RID]^*}$$

- ☐ è sempre valida
- ☐ non è valida se le concentrazioni sono diverse da 1 mol/L
- ☐ non è valida se la temperatura è molto diversa da 298K
- ☐ non è valida se si scambia più di un elettrone

3. Il potenziale di un elettrodo

- ☐ si misura direttamente
- ☐ si può solo calcolare
- ☐ si può determinare solo utilizzando l'elettrodo standard a idrogeno
- ☐ si può determinare utilizzando un elettrodo di riferimento a potenziale noto

4. Durante il normale funzionamento di una pila

- ☐ non si consuma alcuna sostanza
- ☐ non si produce alcuna sostanza
- ☐ si consumano sostanze e se ne producono altre
- ☐ si consumano sostanze, ma non se ne producono altre

5. Durante una titolazione, quale delle seguenti grandezze deve sempre essere misurata?

- ☐ il volume
- ☐ il pH
- ☐ la concentrazione
- ☐ il potenziale elettrico

6. Per misurare il pH bisogna disporre di

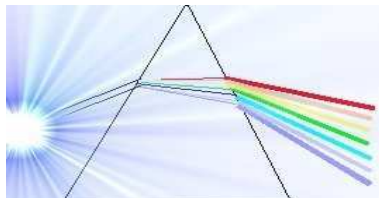
- ☐ un indicatore
- ☐ un potenziometro
- ☐ un elettrodo a vetro
- ☐ un potenziometro, un elettrodo a vetro, un elettrodo di riferimento

7. In una titolazione potenziometrica, per ottenere il punto di equivalenza

- ☐ si deve usare un opportuno indicatore
- ☐ si deve conoscere prima concentrazione e quantità della specie analizzata
- ☐ è utile studiare i rapporti incrementali
- ☐ viene direttamente indicato dal potenziometro

8. In quale delle seguenti analisi, basate su titolazioni acido-base, è più utile la potenziometria?

- ☐ determinazione dell'acido acetico in un aceto di vino bianco
- ☐ determinazione dell'acidità in un vino rosso
- ☐ determinazione dell'acido cloridrico nell'acido muriatico commerciale
- ☐ determinazione della concentrazione dell'ammoniaca commerciale



- quaderni di analisi chimica strumentale - SPETTROFOTOMETRIA

Indice generale

1 - LUCE E RADIAZIONI.....	2
1.1 Introduzione.....	2
1.2 Natura delle radiazioni elettromagnetiche.....	2
1.3 Energia di una radiazione elettromagnetica.....	3
1.4 I diversi tipi di radiazione elettromagnetica.....	4
1.5 La luce visibile	4
1.6 Luce monocromatica e policromatica.....	5
2 - APPLICAZIONI ANALITICHE.....	6
2.1 Gli spettri.....	6
2.2 Spettri di emissione e di assorbimento.....	6
2.3 Analisi qualitativa e quantitativa.....	6
3 - L'INTERAZIONE RADIAZIONE-MATERIA.....	8
3.1 Energia interna delle molecole.....	8
3.2 Transizioni energetiche.....	9
4 - SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO.....	10
4.1 Spettroscopia nel visibile e nell'ultravioletto.....	10
4.2 Analisi qualitativa.....	11
4.3 Analisi quantitativa.....	11
4.4 Legge dell'assorbimento (legge di Lambert-Beer).....	13
4.5 Applicabilità della legge di Lambert-Beer e deviazioni.....	14
4.6 Scelta della lunghezza d'onda.....	15
5 - ANALISI QUANTITATIVE.....	16
5.1 Preparazione del campione.....	16
5.2 Azzeramento e taratura dello strumento.....	16
5.3 Significato dell'azzeramento contro il bianco.....	16
5.4 Determinazione della concentrazione della sostanza in esame.....	17
5.5 Un esempio applicativo: determinazione dell'azoto nitroso.....	18
6 - STRUMENTAZIONE.....	22
6.1 Generalità sugli spettrofotometri	22
6.2 Struttura generale di uno spettrofotometro (UV-visibile o IR).....	23
6.3 Sorgenti.....	23
6.4 Monocromatori.....	23
6.5 Celle.....	24
6.6 Rivelatori.....	25
6.7 Sistemi di elaborazione e presentazione dati.....	26
6.8 Tipi di spettrofotometro.....	26
7 - SPETTROSCOPIA DI EMISSIONE ATOMICA.....	28
7.1 Generalità.....	28
7.2 La spettroscopia di emissione a fiamma.....	28
8 - ESERCITAZIONI E VERIFICHE.....	30
8.1 Esercizi su calcoli utili per le analisi spettrofotometriche.....	30
8.2 Quesiti a risposta aperta.....	31
8.3 Quesiti a risposta multipla.....	32

1 - LUCE E RADIAZIONI

1.1 Introduzione

Una parte molto importante della moderna Chimica Analitica Strumentale è basata sullo studio dello scambio di energia (interazioni) tra la radiazione elettromagnetica e la materia.

Questo tipo di interazioni sono evidenti ad occhio nudo nel caso di radiazioni che cadono nel campo visibile; ad esempio un fascio di luce bianca visto attraverso una soluzione di solfato di rame(II) appare blu perché le particelle in soluzione interagiscono, assorbendole, con alcune radiazioni, e quindi il fascio di luce risulterà mancante di tali radiazioni, con un conseguente effetto colore (in questo caso blu).

Concludendo, nel campo delle radiazioni visibili, possiamo affermare che c'è stata interazione con la materia se si nota un cambiamento di colore oppure una semplice diminuzione di intensità del fascio di radiazioni.

1.2 Natura delle radiazioni elettromagnetiche

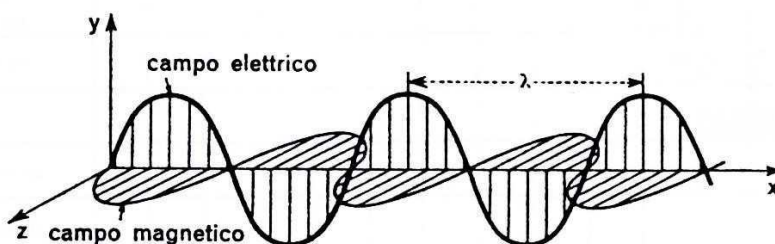
Ad un primo livello, un possibile approccio alle radiazioni elettromagnetiche fa uso di una doppia rappresentazione, si rappresenta cioè la radiazione come un' *onda elettromagnetica (natura ondulatoria)* e come una serie di pacchetti discreti di energia, i *fotoni (natura corpuscolare)*.

Le due rappresentazioni non sono in contrasto: una si adatta bene al mondo macroscopico (onda) e l'altra al mondo atomico e molecolare (fotoni).

Onda e corpuscolo non sono tuttavia realtà materiali oggettive, ma sono piuttosto due diversi aspetti di una stessa realtà, la quale nella sua ultima essenza rimane non facilmente intuibile con i nostri schemi di pensiero basati sul mondo macroscopico.

Una corretta descrizione si effettua con formalismi più complessi, basati sulla fisica quantistica (in gran parte al di là degli obiettivi di questo corso): si farà pertanto uso dei più comuni 'modelli semplificati'.

Dal punto di vista ondulatorio, le radiazioni (o onde) elettromagnetiche consistono in una forma di energia che si propaga, anche nel vuoto: sono la simultanea propagazione nello spazio delle oscillazioni di un campo elettrico e di un campo magnetico.



Ogni radiazione, o onda elettromagnetica, è caratterizzata dai parametri:

Frequenza:	ν (si legge ni)	<ul style="list-style-type: none"> è il numero di vibrazioni nell'unità di tempo si misura in s^{-1}, chiamati Hertz (Hz)
Periodo:	T	<ul style="list-style-type: none"> è il tempo occorrente per compiere una oscillazione completa (o per percorrere uno spazio pari alla lunghezza d'onda) il periodo è l'inverso della frequenza ($T=1/\nu$) e si misura in secondi
Lunghezza d'onda:	λ (si legge lambda)	<ul style="list-style-type: none"> è la distanza tra due punti adiacenti in fase (ad esempio tra due massimi consecutivi) si misura in m, μm, nm, \AA [$1\mu m=10^{-6} m$, $1nm=10^{-9} m$, $1\text{\AA}=10^{-10} m$]
Velocità di propagazione:	c	<ul style="list-style-type: none"> dipende dal mezzo in cui si propaga la radiazione nel vuoto è di circa 300 000 km/s: $C = 3,00 \times 10^8 m/s$

La frequenza è una grandezza costante per ogni radiazione e nel campo del visibile caratterizza il colore della luce.

Frequenza e lunghezza d'onda sono INVERSAMENTE PROPORZIONALI: $\lambda = \frac{c}{\nu}$

1.3 Energia di una radiazione elettromagnetica

Una radiazione elettromagnetica consiste in 'pacchetti discreti' di energia, chiamati FOTONI, la cui energia dipende dalla frequenza, secondo l'equazione:

$$E = h \cdot \nu$$

dove h indica la costante di Planck: $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

L'energia di un fotone viene a volte espressa anche in elettron-volt ($1\text{eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$).

Quindi: **ENERGIA E FREQUENZA SONO DIRETTAMENTE PROPORZIONALI**

Questa relazione ci indica l'energia associata a ciascun fotone per ogni fascio di frequenza ν ; per cui un fascio di luce è più o meno intenso a seconda che porti più o meno fotoni nell'unità di tempo, ma l'energia di ciascun fotone (il *quanto di energia*), è sempre la stessa per una determinata frequenza della radiazione.

ESEMPIO DI CALCOLO RELATIVO ALLE ONDE ELETTROMAGNETICHE

Quando si riscaldano ioni Na^+ sulla fiamma di un bunsen, si osserva l'emissione di luce giallo-arancio; tale luce è pressoché monocromatica ed ha lunghezza d'onda di circa 590 nm.

a) Esprimere il valore della lunghezza d'onda in m, μm , nm, Å.

$$\lambda = 590 \text{ nm} = 5,9 \times 10^{-7} \text{ m} = 0,59 \mu\text{m} = 5900 \text{ Å}$$

b) Ricavare la frequenza di tale radiazione.









$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{quindi} \quad \nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{5,9 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 5,1 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

c) Ricavare l'energia della radiazione (ovvero di un fotone).

$$E = h \nu = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 5,1 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = 3,34 \times 10^{-19} \text{ J}$$

1.4 I diversi tipi di radiazione elettromagnetica

Esistono quindi vari tipi di radiazione elettromagnetica, che differiscono per la loro lunghezza d'onda (e di conseguenza per la loro frequenza ed energia); sono riassunti nello spettro delle radiazioni elettromagnetiche:

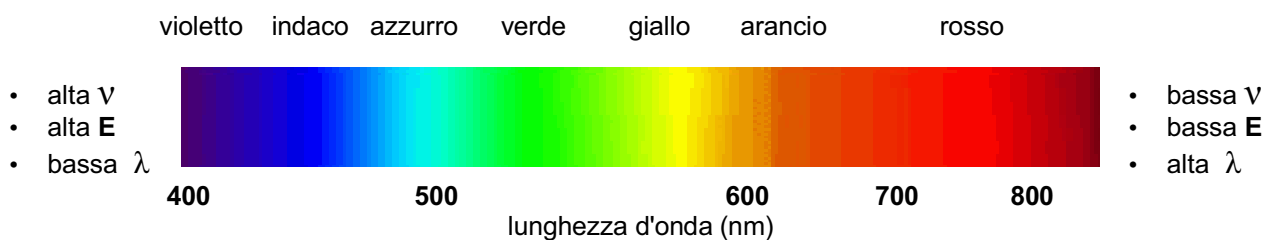
Tipi di radiazione						
onde radio	micro- onde	raggi IR	luce visibile	raggi UV	raggi X	raggi gamma
10^7	10^{10}	10^{12}	10^{14}	10^{15}	10^{17}	10^{20}
ordini di grandezza (in Hz) delle FREQUENZE						
bassa ν bassa E alta λ						alta ν alta E bassa λ
ordini di grandezza (in cm) delle LUNGHEZZE D'ONDA						
10^3	1	10^{-3}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-11}
						

Per essere più precisi

	lunghezza d'onda(m)	frequenza (Hz)	energia(J)
onde radio	$> 1 \times 10^{-1}$	$< 3 \times 10^9$	$< 2 \times 10^{-24}$
microonde	$1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1}$	$3 \times 10^9 - 3 \times 10^{11}$	$2 \times 10^{-24} - 2 \times 10^{-22}$
infrarosso	$8 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{11} - 4 \times 10^{14}$	$2 \times 10^{-22} - 3 \times 10^{-19}$
visibile	$4 \times 10^{-7} - 8 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{14} - 8 \times 10^{14}$	$3 \times 10^{-19} - 5 \times 10^{-19}$
ultravioletto	$1 \times 10^{-8} - 4 \times 10^{-7}$	$7.5 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$	$5 \times 10^{-19} - 2 \times 10^{-17}$
raggi X	$1 \times 10^{-11} - 1 \times 10^{-8}$	$3 \times 10^{16} - 3 \times 10^{19}$	$2 \times 10^{-17} - 2 \times 10^{-14}$
raggi γ	$< 1 \times 10^{-11}$	$> 3 \times 10^{19}$	$> 2 \times 10^{-14}$

1.5 La luce visibile

Come appena visto, la radiazione visibile rappresenta solo una piccola parte dello spettro elettromagnetico:

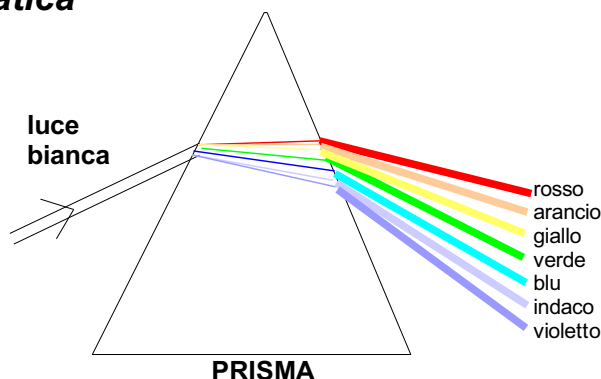


Alle diverse radiazioni visibili, che differiscono per la loro lunghezza d'onda (e di conseguenza per la loro frequenza ed energia) corrispondono i diversi colori.

1.6 Luce monocromatica e policromatica

E' noto che quando un raggio di luce bianca colpisce un prisma di vetro viene scomposto in diversi colori.

Quello che accade è analogo a quanto si osserva nell'arcobaleno o guardando obliquamente la superficie di un CD.



La scomposizione ('dispersione') in diversi colori tramite un prisma si spiega in quanto:

- la luce "bianca" è in realtà un miscuglio di radiazioni di diversa frequenza e quindi corrispondenti a tutti i colori;
- quando un raggio di luce passa da un mezzo ad un altro viene deviato (fenomeno detto "rifrazione"): l'entità della deviazione dipende dalla lunghezza d'onda del raggio incidente.

(La dispersione che osserviamo invece per riflessione sulla superficie di un CD si basa su un altro fenomeno: la diffrazione, collegata all'interferenza delle radiazioni.)

*Una radiazione di un solo colore ottenuta tramite dispersione, caratterizzata da una ben precisa lunghezza d'onda, viene detta **MONOCROMATICA**.*

Più precisamente, si parla di fascio di luce monocromatica quando esso è costituito da radiazioni di una sola frequenza e lunghezza d'onda.

Si parla invece di fascio di luce policromatica quando esso è costituito da radiazioni di frequenza e lunghezza d'onda diverse.

La luce bianca proveniente dal sole è policromatica.

Per sapere se un fascio di luce è monocromatico o policromatico è sufficiente farlo passare attraverso un prisma: se il raggio rimane unico si può dire che è costituito da radiazioni di una sola frequenza, cioè che è monocromatico; se invece è policromatico, viene scomposto in diversi raggi.

2 - APPLICAZIONI ANALITICHE

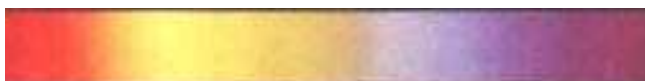
2.1 Gli spettri

Lo spettro è costituito dall'ordinata disposizione delle radiazioni secondo la loro lunghezza d'onda.

Uno spettro può essere:

- **continuo**
- **discontinuo** (a righe o a bande)

In uno **spettro continuo** sono presenti le radiazioni di tutte le frequenze; ad esempio la luce 'bianca' emessa da una comune lampadina a incandescenza ha uno spettro continuo (nel visibile):



In uno **spettro discontinuo** si osserva invece la mancanza di alcune radiazioni, come accade ad esempio nello spettro di emissione del sodio, che presenta uno spettro discontinuo (a righe):

Na



2.2 Spettri di emissione e di assorbimento

I metodi di analisi spettrochimici sono basati sull'analisi dello spettro delle sostanze, il quale può essere di emissione o di assorbimento:

- si ottiene uno spettro di emissione quando si analizza un fascio di luce emesso, in opportune condizioni, da una sostanza;
- si ottiene uno spettro di assorbimento quando si analizza un fascio di luce dopo che ha attraversato una sostanza.

Per una stessa sostanza lo spettro di emissione e di assorbimento sono pressappoco come il positivo e il negativo di una fotografia, nel senso che una radiazione presente nello spettro di emissione sarà mancante in quello di assorbimento.

2.3 Analisi qualitativa e quantitativa

L'analisi spettrofotometrica consiste in **misurazione di radiazioni elettromagnetiche per ottenere analisi chimiche**; è in grado di fornire informazioni sia **qualitative** che **quantitative**.

Infatti ogni sostanza assorbe o emette radiazioni di lunghezza d'onda ben determinata:

- l'analisi dello spettro permette allora di individuare la natura della sostanza in esame;
- la misura dell'intensità delle radiazioni emesse o assorbite permette di risalire alla quantità di sostanza analizzata.

Tutto questo è possibile in relazione al fatto che sono in gioco fenomeni di tipo quantistico.

Per capire meglio, proviamo a riepilogare.....

- il PRINCIPIO -

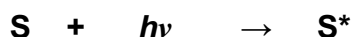
Atomi o molecole, trovandosi in campi energetici (calorifici, elettrici, elettro-magnetici,...) possono assorbire quantità definite e caratteristiche di energia e passare a stati energetici più alti.



Su questo principio si basano sia la spettroscopia di assorbimento sia quella di emissione.

- spettroscopia di ASSORBIMENTO -

Quando atomi o molecole vengono eccitati da adatte radiazioni elettromagnetiche (" $h\nu$ "), passando a stati energetici maggiori, si ha il fenomeno di ASSORBIMENTO



- spettroscopia di EMISSIONE -

Dagli stati eccitati, ritornando allo stato fondamentale, gli atomi e le molecole emettono quanti di energia sotto forma di radiazioni elettromagnetiche (" $h\nu$ ") : fenomeno di EMISSIONE



- le applicazioni analitiche -

- La **lunghezza d'onda** delle radiazioni emesse o assorbite sono caratteristiche delle varie sostanze: ciò consente di effettuare analisi **QUALITATIVE**
- L'**intensità** delle radiazioni emesse o assorbite dipendono dalla quantità di sostanza: ciò consente di effettuare analisi **QUANTITATIVE**

Riassumendo

- ➔ Ogni tipo di radiazione elettromagnetica (compresa la luce visibile) si può rappresentare sia come **onda** (campo elettromagnetico) avente una certa frequenza sia come **particella** (fotone) con un'energia correlata alla frequenza.
- ➔ Le molecole interagiscono con una radiazione elettromagnetica assorbendo o cedendo energia, passando cioè da stati ad energia minore a stati ad energia maggiore (**assorbimento**) o da stati ad energia maggiore a stati ad energia minore (**emissione**).
- ➔ Dall'energia assorbita od emessa *sotto forma di radiazione* si possono ricavare **informazioni strutturali e/o analitiche**.

3 - L'INTERAZIONE RADIAZIONE-MATERIA

I sistemi fisici assumono valori dell'energia discontinui e discreti, il che diventa evidente e rilevante quando la loro massa corrisponde a valori atomici (elettroni o particelle nucleari) o molecolari.

Quando le masse sono macroscopiche (per esempio gli oggetti che usiamo) le limitazioni quantiche non sono rilevabili, non perché le leggi della meccanica quantistica non valgono più, ma perché l'ordine di grandezza delle masse fa sì che l'insieme discreto delle energie 'si condensi' a valori così vicini da formare di fatto un continuo.

L'ordine di grandezza e la spaziatura dei livelli energetici, permessi dalle restrizioni quantiche, dipendono dalle proprietà degli atomi e delle molecole, dalla loro dimensione e geometria. Le restrizioni assumono maggior importanza via via che diventa più piccola la regione dello spazio nella quale le molecole o gli atomi o gli elettroni devono muoversi.

Quando noi consideriamo sistemi microscopici discreti, quali elettroni e atomi in una molecola o molecole separate da una forte agitazione termica, gli stati energetici sono discreti e quantizzati.

Tuttavia se le stesse specie sono studiate in un sistema relativamente fisso, quale un reticolo cristallino, in cui vi possa essere interscambio di energia tra atomo e atomo o molecola e molecola, spesso alcune parti dell'insieme discreto di energia tendono a formare un continuo detto **banda** di energia.

3.1 Energia interna delle molecole

L'energia di una molecola poliatomica gassosa (o in soluzione diluita) è dovuta al contributo di diverse forme di energia indipendenti tra loro e molto differenti nei loro valori:

$$E_{\text{molecola}} = E_{\text{nuclei}} + E_{\text{elettroni interni}} + E_{\text{elettroni legame}} + E_{\text{vibrazionale}} + E_{\text{rotazionale}} + E_{\text{traslazionale}}$$

Quando una radiazione viene assorbita, essa va ad incrementare le forme energetiche sopra riportate.

L'**energia traslazionale** è dovuta al movimento traslazionale (spostamento) della molecola stessa. Si considera non quantizzata, cioè che può assumere qualsiasi valore, in quanto ciascuna molecola è libera di muoversi nello spazio 'enorme' (rispetto alle dimensioni molecolari), e questo comporta livelli quantici così vicini da costituire, in pratica, un continuo.

L'**energia rotazionale** è dovuta alla rotazione della molecola e può avvenire secondo le tre dimensioni dello spazio. Questa energia è quantizzata perché la molecola è costretta a muoversi in uno spazio circa uguale al suo. L'energia richiesta per modificare tale stato è quella associata alle microonde e la tecnica che studia tali transizioni si chiama **spettroscopia nelle microonde**.

L'**energia vibrazionale** è anch'essa quantizzata ed è dovuta alle vibrazioni a cui sono soggetti gli atomi nelle molecole, vibrazioni che interessano sia gli assi di legame sia gli angoli di legame. L'energia richiesta per effettuare transizioni vibrazionali è quella associata alla vibrazione infrarossa (I.R.), la tecnica che se ne occupa si chiama **spettroscopia infrarossa**. La spettroscopia I.R. trova grandi applicazioni nella individuazione dei gruppi funzionali e della struttura dei composti organici, al fine del loro riconoscimento.

L'**energia degli elettroni di legame** è anch'essa quantizzata e le radiazioni in grado di effettuare transizioni energetiche di tali elettroni cadono nella regione del visibile e dell'ultravioletto (U.V.). La tecnica che studia queste transizioni si chiama **spettroscopia U.V.-visibile**. Spesso tale tecnica è applicata in analisi quantitative.

L'**energia degli elettroni interni** è quantizzata e le radiazioni in grado di effettuare le relative transizioni cadono nel lontano ultravioletto o addirittura nei raggi X.

L'**energia delle particelle nucleari** è quantizzata e le relative transizioni richiedono radiazioni particolarmente energetiche (raggi gamma).

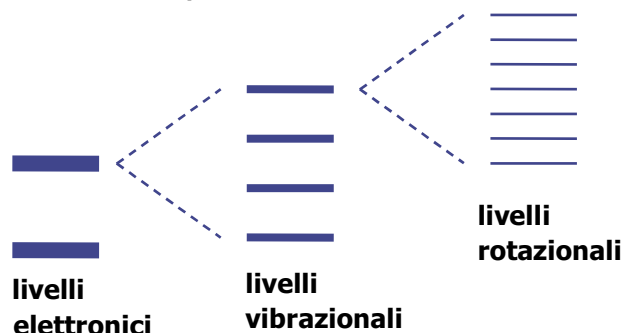
E' stato però scoperto che diversi nuclei atomici (tra cui ^1H , ^{13}C) immersi in un forte campo magnetico possono variare il loro 'momento magnetico', e le energie connesse a tali transizioni sono invece basse, e corrispondono a quelle delle **onde radio**. La tecnica basata su tale principio si chiama **spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR)** ed ha notevolissime applicazioni nello studio ed identificazione di molecole organiche (nonché di imaging in campo medico).

Naturalmente esistono numerose tecniche, oltre a quelle principali sopra menzionate; in genere con l'utilizzo di diverse tecniche associate tra loro è possibile caratterizzare un campione sia dal punto di vista qualitativo sia da quello quantitativo.

3.2 Transizioni energetiche

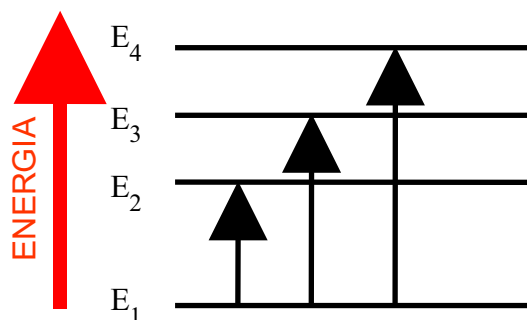
Nella figura sotto è riportato un grafico relativo a due livelli energetici di una molecola associati agli elettroni di legame. Non sono riportati i livelli degli elettroni interni perché tali energie sono molto grandi e riguardano essenzialmente la spettroscopia atomica.

L'energia di una molecola è quantizzata: esistono solo livelli energetici discreti, corrispondenti a diversi stati della molecola



Come possiamo vedere ogni livello elettronico non è semplice in quanto associato a vari livelli vibrazionali, anche questi non semplici in quanto a loro volta associati a diversi livelli rotazionali.

Le molecole tendono a porsi negli **stati fondamentali**, cioè di più bassa energia, e possono raggiungere uno degli stati superiori quando ricevono una radiazione con frequenza tale che l'energia dei fotoni sia uguale alla differenza energetica tra lo stato fondamentale e lo stato eccitato (e che inoltre esista probabilità che ciò possa avvenire: le cosiddette "regole di selezione", sulle quali non ci soffermeremo).



Per avere transizione tra due livelli energetici (ad esempio da E1 a E2) si deve fornire l'energia corrispondente alla differenza tra i due livelli:

$$\Delta E = (E_2 - E_1) = h \nu$$

4 - SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO

La spettroscopia di assorbimento permette, attraverso lo studio delle radiazioni assorbite e dell'intensità dell'assorbimento delle varie sostanze, di effettuare rapide e precise analisi sia qualitative sia quantitative.

4.1 Spettroscopia nel visibile e nell'ultravioletto

Questa spettroscopia, come già detto, si occupa delle transizioni fra diversi stati elettronici della molecola.

Queste transizioni sono generalmente accompagnate a transizioni sia vibrazionali che rotazionali, per cui gli assorbimenti sono costituiti da moltissime righe molto vicine tra loro, tanto da apparire un continuo, cioè una banda. La 'struttura fine' dovuta alle transizioni rotazionali e vibrazionali non è generalmente rilevabile, se non nel caso di spettri elettronici di gas rarefatti eseguiti con spettrografi ad alta risoluzione.

Le sostanze organiche contengono nella molecola legami prevalentemente di tipo covalente, formati cioè da coppie di elettroni in comune tra i vari atomi.

Esistono elettroni di legame ...

- di tipo **sigma (σ)**, costituiti da una nube elettronica addensata lungo l'asse di unione dei nuclei degli atomi interessati al legame (i legami semplici sono di tipo σ);
- di tipo **pi-greco (π)**, costituiti da coppie di elettroni la cui maggior densità elettronica è situata al di fuori dell'asse di unione dei nuclei (come accade nei legami doppi o tripli).

Gli elettroni π sono 'meno legati' e risultano perciò più facilmente eccitabili rispetto ai σ ; per esempio per eccitare gli elettroni π dell'etilene occorre una quantità di energia corrispondente ad una radiazione di 180nm (vicino U.V.) contro i 120nm (lontano U.V.) della radiazione necessaria per eccitare gli elettroni σ .

Se poi in una molecola sono presenti doppi legami coniugati, si verifica una delocalizzazione elettronica con conseguente diminuzione energetica tra un livello e l'altro: per effettuare transizioni occorreranno quindi radiazioni di minor energia, quali ad esempio quelle nel campo visibile.

La delocalizzazione degli elettroni di legame π coinvolge spesso anche gli elettroni n di non-legame (doppietti liberi).

Oltre che nel caso di sostanze organiche con sistemi di doppi legami coniugati, si osservano eccitazioni nell'ambito del visibile in diversi composti e complessi di metalli di transizione: si pensi ad esempio al solfato di rame(II) pentaidrato ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Un corpo, investito da luce bianca, ci appare colorato perché assorbe alcune radiazioni e trasmette o riflette le altre, le quali ci appariranno con un colore che è la risultante delle radiazioni non assorbite. (In realtà la visione dei colori è un fenomeno assai complesso, sia a livello chimico-fisico sia a livello neurologico.)

Come già detto, gli spettri nel visibile sono dovuti agli elettroni di legame π più o meno ampiamente delocalizzati; questa delocalizzazione può essere estesa a tutta la molecola oppure può risultare limitata a raggruppamenti particolari, separati fra di loro nella molecola da un insieme di legami completamente saturi che fungono da isolante e che quindi impediscono la delocalizzazione.

Nel primo caso lo spettro di assorbimento è unico e difficilmente interpretabile secondo regole semplici; nel secondo caso, invece, può essere considerato come la somma di assorbimenti dovuti ai vari gruppi insaturi che vengono chiamati "cromofori".

Si intende quindi per 'cromoforo' un raggruppamento chimico insaturo responsabile di un assorbimento situato nella regione delle lunghezze d'onda comprese tra 180 e 1000 nm.

I cromofori più semplici sono i gruppi etilenici, acetilenici, carbonilici, carbossilici, azoici, nitrici, nitrosi, ...

La posizione e l'intensità dei massimi di assorbimento di questi cromofori può variare sia con la natura della parte satura sia con quella del solvente. Si possono di conseguenza avere degli spostamenti dello spettro verso lunghezze d'onda maggiori ('effetto batocromo') oppure minori ('effetto ipsocromo'); analogamente si possono avere effetti sull'intensità degli assorbimenti, sia nel senso di una diminuzione ('effetto ipocromico'), sia nel senso di un aumento ('effetto ipercromico').

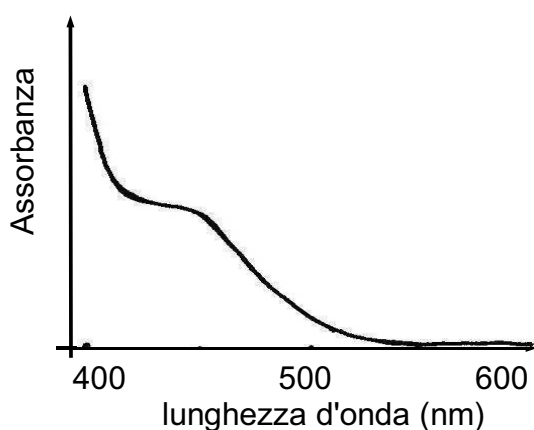
Alcuni sostituenti, che di per se non assorbono in modo rilevante, manifestano un notevole effetto ipercromico qualora si trovino vicino ad un gruppo cromoforo; questi sostituenti vengono indicati come gruppi **auxocromi**; tipici esempi sono -SR, -NR₂, -Br, -OR,.... Spesso si nota anche un effetto batocromo. E' probabile che si venga a determinare in tali composti una interazione di coniugazione fra gli elettroni di non-legame ('n', doppietti liberi) dell'auxocromo e quelli π del cromoforo contiguo.

4.2 Analisi qualitativa

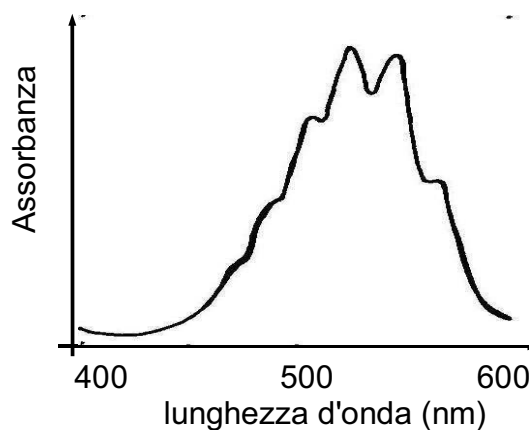
Per effettuare analisi qualitative si fa uso di raggi policromatici a spettro continuo, poi separati tramite monocromatori nelle varie componenti (radiazioni monocromatiche). In pratica le singole radiazioni monocromatiche di tale raggio si fanno passare, una alla volta, attraverso la sostanza in esame, la quale assorbirà in modo diverso, cioè con diversa intensità, le diverse radiazioni.

Riportando perciò i valori registrati in un grafico lunghezza d'onda-assorbimento, si ottiene lo **spettro di assorbimento** della sostanza esaminata.

Ad esempio, nelle figure sottostanti sono riportati gli spettri di assorbimento nel visibile di soluzioni di due diverse sostanze:



soluzione K₂Cr₂O₇



soluzione KMnO₄

(Verrà data in seguito la definizione dell' assorbanza, grandezza collegata alla diminuzione di intensità luminosa, dovuta per l'appunto a fenomeni di assorbimento.)

Per il fatto che **ogni sostanza ha il suo spettro di assorbimento**, l'esame di tali spettri permette di identificare una sostanza (per confronto diretto con campioni noti o tramite banche dati di spettri) o di controllarne il grado di purezza.

In realtà le tecniche che meglio si prestano alle analisi qualitative (soprattutto organiche) sono la spettroscopia infrarossa, in cui ogni sostanza presenta numerose bande caratteristiche ben separate, e soprattutto la risonanza magnetica nucleare, che fornisce serie di picchi direttamente collegabili alla struttura della molecola.

4.3 Analisi quantitativa

Per eseguire analisi quantitative si fa uso di raggi monocromatici, cioè costituiti da radiazioni di una sola frequenza. In pratica, date le difficoltà di avere raggi dotati di questa proprietà, si impiegano fasci di radiazioni comprendenti una banda molto ristretta dello spettro, ossia fasci *quasi* monocromatici.

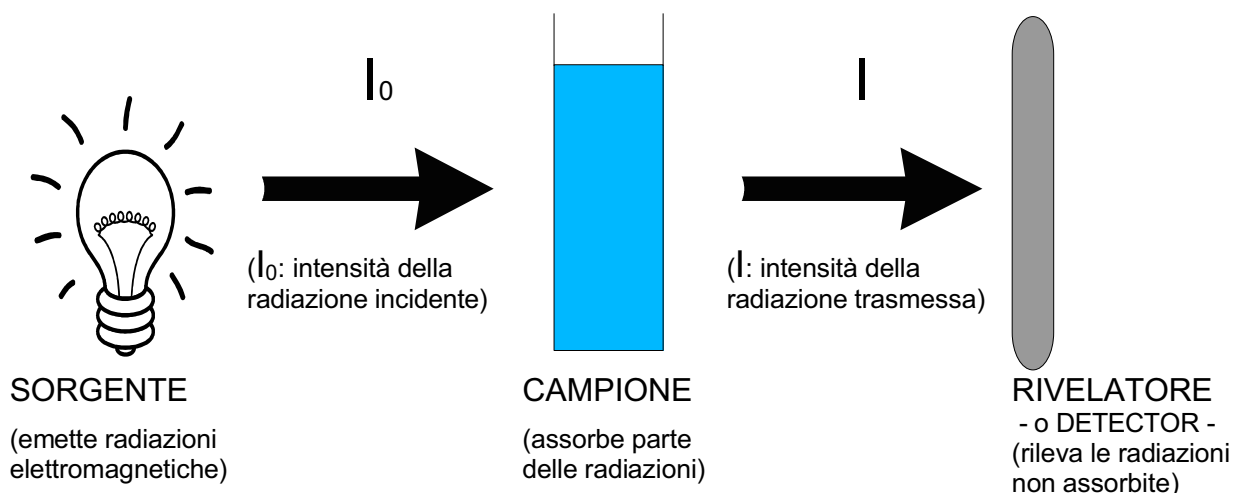
Le determinazioni quantitative sono basate sul fatto che, quando una radiazione attraversa una soluzione, viene assorbita più o meno intensamente a seconda della concentrazione; in altre parole **l'assorbimento dipende dalla concentrazione**.

Disponendo quindi di strumenti in grado di misurare l'assorbimento si risale facilmente alla concentrazione della soluzione.

In particolare nella spettroscopia di assorbimento si utilizzano due grandezze (misurate strumentalmente): **TRASMITTANZA** e **ASSORBANZA**.

Appositi dispositivi (i rivelatori) sono in grado di misurare l'intensità di flusso luminoso; in particolare vengono misurate:

- I_0 : intensità del flusso luminoso all'ingresso della cella con il campione
- I : intensità del flusso luminoso all'uscita della cella con il campione



Dalla misura dei flussi I_0 e I gli strumenti forniscono direttamente i valori di trasmittanza e assorbanza, che rappresentano le grandezze caratteristiche della spettroscopia di assorbimento.

Il rapporto tra l'intensità del raggio uscente e quella del raggio raggio entrante si chiama **TRASMITTANZA**:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Questa grandezza esprime quale frazione della luce incidente ha attraversato il campione senza essere assorbita. T può assumere valori compresi tra 0 e 1.

Comunemente si usa però la **TRASMITTANZA PERCENTUALE**, che assumerà quindi valori compresi tra 0 e 100:

$$T\% = T \times 100$$

$T\%=100$ significa che il raggio non ha subito alcun indebolimento, cioè non vi è stato alcun assorbimento da parte della sostanza; $T\%=0$ significa che il raggio è stato completamente assorbito.

Altra grandezza di fondamentale importanza è l' **ASSORBANZA**, detta anche 'densità ottica' o 'estinzione':

$$A = -\log T$$

L'assorbanza è molto utilizzata nelle analisi quantitative, poiché risulta direttamente proporzionale alla concentrazione.

Trasmittanza, trasmittanza percentuale e assorbanza sono adimensionali (numeri, senza unità di misura).

4.4 Legge dell'assorbimento (legge di Lambert-Beer)

Prendendo in considerazione una cella, contenente una sostanza in soluzione, attraversata da un raggio di luce monocromatica, si dimostra che

$$A = \varepsilon \times b \times C$$

dove:

A = assorbanza (*non ha unità di misura*)

ε = coefficiente di assorbimento molare, caratteristico della sostanza ($\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$)

b = cammino ottico (cm), cioè lo spessore della soluzione

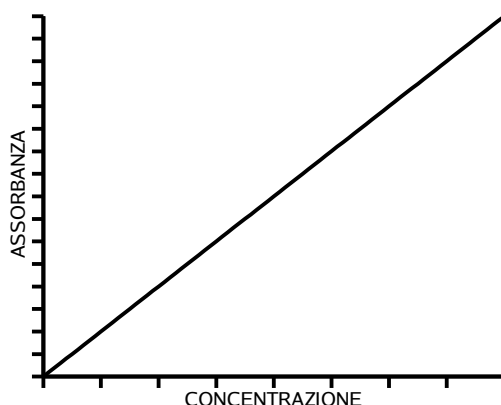
C = concentrazione molare della sostanza (mol/L)

La stessa legge in cui però C si esprime in g/L comporterà, al posto di ε , un diverso valore k (in $\text{g}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) denominato 'assorbività specifica'.

La legge di Lambert-Beer descrive i fenomeni di assorbimento di radiazioni elettromagnetiche ed è valida per radiazioni monocromatiche e soluzioni diluite.

LA PROPORZIONALITA' DIRETTA TRA ASSORBANZA E CONCENTRAZIONE PERMETTE DI EFFETTUARE ANALISI QUANTITATIVE

L'equazione $A = \varepsilon \times b \times C$ rappresenta una retta passante per l'origine degli assi e in cui $\varepsilon \times b$ è il coefficiente angolare.



Esempio di calcolo:

a) Determinare la concentrazione di una proteina sapendo che:

$$A_{280\text{nm}} = 0,80$$

$$b = 1,0 \text{ cm}$$

$$\varepsilon = 12500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$A = \varepsilon \times b \times C$$

$$0,80 = 12500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1} \times 1,0 \text{ cm} \times C$$

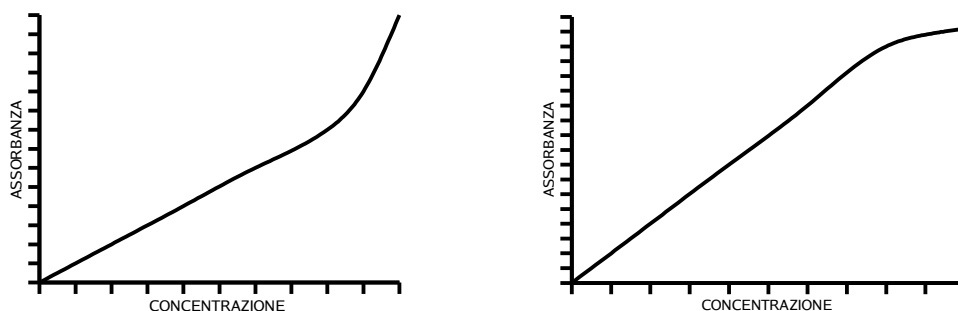
$$c (\text{mol/L}) = 0,80 / (12500 \text{ M}^{-1}) = 6,4 \times 10^{-5} \text{ M}$$

b) Se la massa relativa della proteina è 11000, calcolare la concentrazione in g/L.

$$C_{\text{proteina}} (\text{g/L}) = 6,4 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 1,1 \times 10^4 \text{ g/mol} = 0,70 \text{ g/L}$$

4.5 Applicabilità della legge di Lambert-Beer e deviazioni

I grafici seguenti evidenziano i limiti di validità della legge di Lambert-Beer in funzione della concentrazione:



Al crescere della concentrazione del soluto si verificano deviazioni notevoli con conseguente scarsa attendibilità del dato analitico.

Circa le cause che provocano queste deviazioni, l'ipotesi più corretta è quella che all'aumentare della concentrazione aumenta il numero di particelle in soluzione ed aumenta anche il numero di urti fra queste; le forze interioniche e/o intermolecolari aumentano e possono formarsi molecole o aggregati di particelle più complesse, diverse per struttura da quelle in esame, per cui si potrà avere uno spostamento del massimo di assorbimento.

Ad esempio, se una sostanza colorata si trova in soluzione allo stato di parziale dissociazione, e ponendo che tale dissociazione possa divenire completa per forti diluizioni, la legge di Lambert-Beer risulterà valida solo in queste ultime condizioni, e cioè per bassi valori di concentrazione.

Per questo motivo, le condizioni di lavoro usuali prevedono che le soluzioni siano sempre diluite al massimo, compatibilmente con la sensibilità dello strumento, per avere di valori accettabili di assorbanza.

E' da ricordare anche che all'aumentare della concentrazione si ha un aumento dell'indice di rifrazione e quindi una maggior dispersione del raggio nell'attraversare la soluzione stessa.

Un'altra condizione di validità della legge di Lambert-Beer è che le radiazioni luminose che devono attraversare la soluzione in esame siano monocromatiche.

In realtà le radiazioni impiegate non sono mai rigorosamente monocromatiche a causa, soprattutto, di difficoltà strumentali. E' comunque sufficiente, per ottenere risultati corretti, che la banda continua di radiazioni, centrata attorno ad un valore nominale, sia la più ristretta possibile.

In certi casi si osservano, inoltre, deviazioni dovute all'instaurarsi di un equilibrio chimico sensibile al pH.

Per il dosaggio dello ione bicromato, ad esempio, si deve tener conto del seguente processo reversibile che si stabilisce in soluzione acquosa:



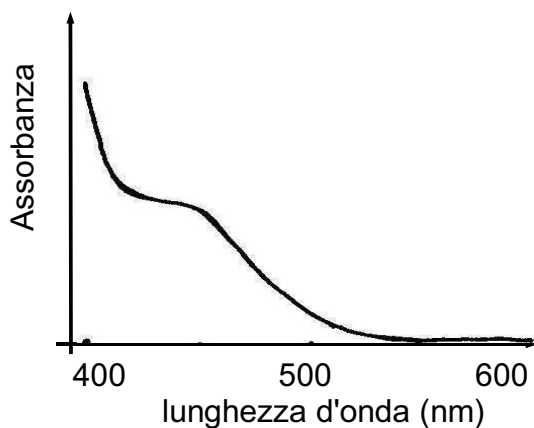
La concentrazione degli ioni cromato e bicromato dipendono ovviamente dal pH e, al variare di questo, una delle due forme deve convertirsi nell'altra perché rimanga invariato il valore della costante di equilibrio.

Per chiarire meglio il concetto, consideriamo un esempio pratico: supponiamo di aver misurato l'assorbanza di una soluzione di bicromato a pH=1 e il valore di A sia 0,600.

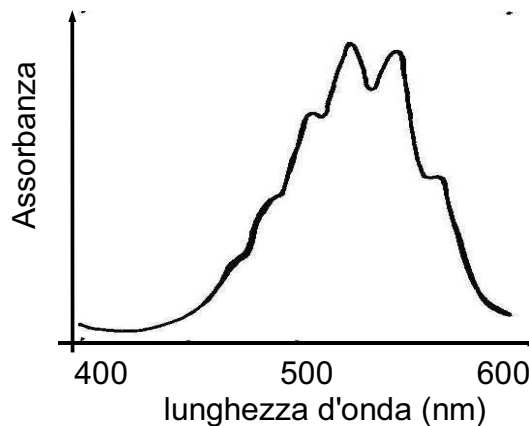
Diluiamo ora la soluzione con acqua nel rapporto 1:1. Se la legge di Lambert-Beer fosse rispettata dovremmo misurare un'assorbanza pari alla metà di quella precedente (0,300); troviamo, invece, un valore più basso. Ciò è dovuto al fatto che, diluendo la soluzione, è diminuita la concentrazione degli ioni idrogeno (aumento di pH) e, per ristabilire l'equilibrio (secondo il principio di Le Chatelier), una certa quantità di bicromato si è trasformata in cromato.

4.6 Scelta della lunghezza d'onda

Nell'analisi quantitativa spettrofotometrica è fondamentale conoscere come varia l'assorbanza in funzione della lunghezza d'onda. Ciò viene espresso molto chiaramente con il diagramma in cui in ascissa si riportano i valori delle lunghezze d'onda e in ordinata i corrispondenti valori dell'assorbanza. Si ottengono così delle curve ("spettri") che variano da sostanza a sostanza e presentano dei massimi caratteristici in corrispondenza di alcune lunghezze d'onda, come già visto in precedenza relativamente all'analisi qualitativa..



soluzione $K_2Cr_2O_7$



soluzione $KMnO_4$

Nell'analisi quantitativa lo spettro è essenziale per la scelta della lunghezza d'onda più appropriata da utilizzare.

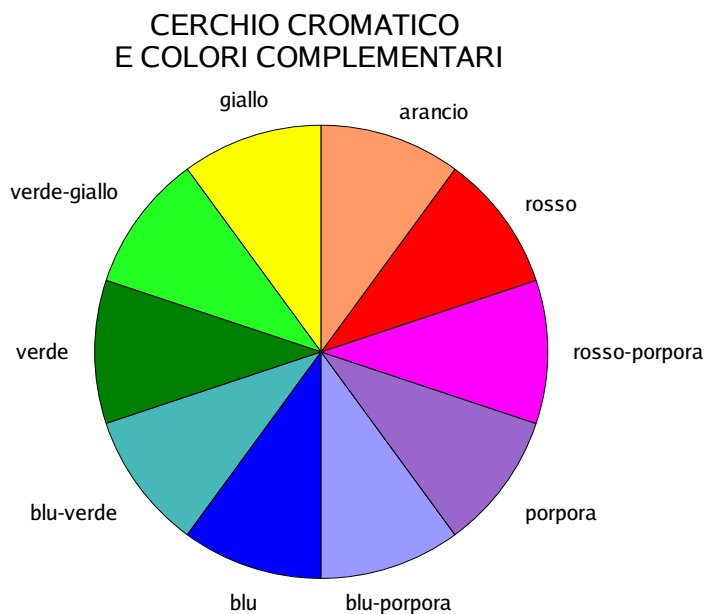
In genere verrà scelta una lunghezza d'onda in modo che:

- *l'assorbimento sia massimo* (per motivi di sensibilità: se l'assorbimento è alto è possibile rilevare quantità piccolissime di sostanza)
- *sia al centro di un picco 'largo'* (per motivi di precisione, in modo che piccole variazioni di lunghezza d'onda comportino errori minimi sulla misura dell'assorbanza)

Nel caso di miscele di sostanze, la scelta, per la determinazione di una sostanza, cadrà su una lunghezza d'onda dove le altre sostanze assorbono il meno possibile.

Nella colorimetria, che differisce dalla spettrofotometria per la maggior 'banda passante' (cioè si opera con luce assai poco monocromatica!), si opera usando un filtro il cui colore è complementare a quello della sostanza da analizzare.

Naturalmente i risultati possono essere assai meno accurati rispetto alla spettrofotometria con luce (quasi) monocromatica.



5 - ANALISI QUANTITATIVE

Vedremo ora come operare per eseguire analisi quantitative con la spettrofotometria di assorbimento nel campo visibile e ultravioletto

5.1 Preparazione del campione

L'analisi può essere condotta direttamente sulla soluzione della sostanza solo se questa presenta il massimo di assorbimento nell'intervallo delle lunghezze d'onda dello strumento (in colorimetria se è colorata), altrimenti si ricorre ad opportune reazioni chimiche tra la sostanza in esame e opportuni reagenti che portano alla formazione di composti con massimi di assorbimento nell'intervallo di lunghezze d'onda richiesto, tenendo conto dei seguenti requisiti:

1. L'assorbimento ottenuto in seguito all'uso di un reattivo deve essere caratteristico della sostanza oggetto di esame, pertanto dovranno essere assenti altre sostanze in grado di formare, con quel reattivo, composti con assorbimenti analoghi.
2. Il reattivo 'colorante' deve reagire con tutta la sostanza da determinare formando con essa un composto ben definito, in altri termini deve essere nota la stechiometria della reazione.
3. Il reattivo non deve reagire con il solvente o con altre sostanze presenti in soluzione oltre la sostanza da esaminare.
4. Il composto che si forma deve essere stabile, almeno per il tempo necessario per la misura.
5. L'intensità di assorbimento del composto che si forma deve essere la più alta possibile, a beneficio della sensibilità del metodo.
6. Il composto che si forma, e quindi l'assorbimento collegato, non deve risentire di piccole variazioni di pH e di temperatura.

5.2 Azzeramento e taratura dello strumento

L'azzeramento e taratura normale di uno strumento si basa sulle definizioni di trasmittanza e assorbanza.

- Per una 'soluzione con concentrazione infinita' si deve avere $T=0$ e Assorbanza infinita.
- Per una soluzione con concentrazione nulla si deve avere $T=1$ e $A=0$.

Interponendo sul cammino dei raggi luminosi uno schermo perfettamente opaco (che rappresenta una 'soluzione a concentrazione infinita') lo strumento deve segnare 0 sulla scala delle trasmittanze; per la maggior parte degli strumenti, questa operazione è automatica e quindi non è necessario eseguirla (in caso contrario esisterà un dispositivo atto ad imporre la condizione $T=0$).

La taratura a concentrazione nulla ($A=0$) viene invece effettuata con il cosiddetto 'azzeramento contro il bianco'.

5.3 Significato dell'azzeramento contro il bianco

Quando il raggio di luce monocromatica investe la celletta contenente il campione, avvengono diversi fenomeni: riflessione, rifrazione, assorbimento da parte delle pareti della celletta, del solvente e di tutti i reattivi aggiunti per formare il composto colorato, e ovviamente della sostanza in esame.

L'assorbanza effettivamente misurata risentirebbe quindi di numerosi fattori non legati alla concentrazione della sostanza in esame, portando quindi ad errori nella determinazione della concentrazione di quest'ultima.

Per aggirare questo problema, prima di misurare l'assorbanza del campione in esame, si azzerava l'assorbanza introducendo il "bianco", cioè *una celletta identica a quella del campione e che contiene una soluzione il più possibile simile a quella del campione ma in cui è assente la sola sostanza in esame*.

Non effettuando l'azzeramento contro il bianco si perderà la proporzionalità diretta tra A e concentrazione, cioè non si otterrà una retta passante per l'origine nel grafico $C-A$.

5.4 Determinazione della concentrazione della sostanza in esame

La maggior parte degli strumenti sono dotati (come rivelatori) di cellule fotoelettriche che producono un segnale elettrico dipendente dall'intensità luminosa. Il segnale elettrico viene poi trattato in via elettronica, fino ad ottenere una lettura analogica o digitale di A e/o T.

Una volta ricavata l'assorbanza (con il solito azzeramento contro il bianco) della soluzione in esame, per risalire alla concentrazione si possono seguire diversi metodi, sempre ricordando che (per concentrazioni 'non troppo alte') assorbanza e concentrazione sono direttamente proporzionali:

$$A = \epsilon \times b \times C$$

Si possono seguire essenzialmente due strade: il metodo diretto ed il metodo della curva (o retta) di lavoro.

Metodo diretto

Dalla relazione $A = \epsilon \times b \times C$, si ricava: $C = A / (\epsilon \times b)$

Essendo **b** noto (dimensioni della cella) si deve disporre del valore di ϵ relativo alla sostanza in esame.

Se ϵ è noto (da precedenti esperienze o perché tabulato in letteratura) non ci sono problemi, altrimenti è possibile ottenerlo misurando l'assorbanza (A_0) di una soluzione a concentrazione nota (C_0):

$$\epsilon = A_0 / (b \times C_0)$$

A questo punto è quindi possibile effettuare tutte le analisi che si desiderano su campioni a concentrazione incognita calcolando poi direttamente le concentrazioni.

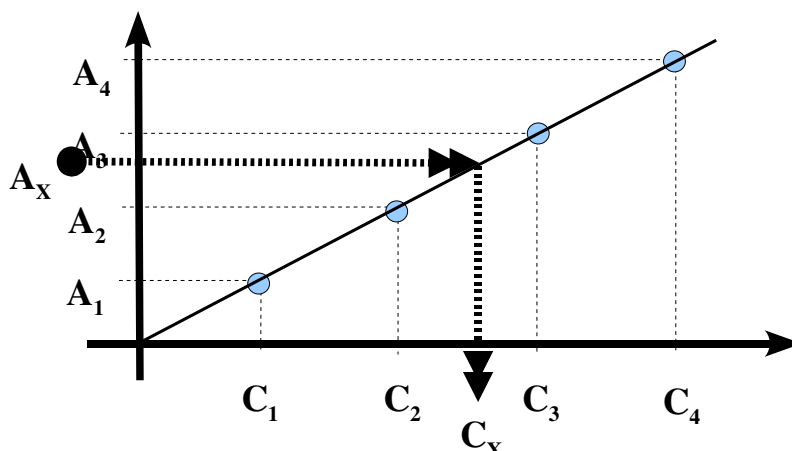
Questo metodo prevede però di essere certi che si sta lavorando in situazione di proporzionalità diretta (retta passante per l'origine) tra Assorbanza e Concentrazione.

Metodo della curva (o retta) di lavoro

Spesso però non si può essere certi delle condizioni di proporzionalità diretta (linearità) tra A e C, ed è quindi preferibile utilizzare un metodo più sicuro, anche grafico.

Si preparano quindi un certo numero di soluzioni contenenti la sostanza in esame a concentrazioni diverse e note e si misura la loro assorbanza.

Si avranno quindi una serie di valori di concentrazione ($C_1, C_2, C_3, C_4, \dots$) associati ai rispettivi valori di assorbanza ($A_1, A_2, A_3, A_4, \dots$); riportando questi valori in un grafico cartesiano si ottiene la *curva (o retta) di lavoro*:



Se la sostanza in esame segue la legge di Lambert-Beer, la curva che si ottiene è una retta. Ottenuta la retta di lavoro, essa viene utilizzata per soluzioni di qualsiasi concentrazione, purché comprese nell'intervallo in cui la curva è stata tracciata.

Per calcolare C_x si misura A_x e graficamente si risolve il problema.

Naturalmente, la costruzione del grafico con la retta 'più probabile' e l'ottenimento del valore C_x può essere comodamente effettuata con l'utilizzo di un foglio di calcolo.

Se il valore di A_x risulta superiore al massimo valore di A dell'intervallo della curva, sarà necessario diluire la soluzione (tenendone poi conto all'atto dei calcoli per il risultato finale!) oppure preparare soluzioni a concentrazione nota più elevata per ampliare l'intervallo (prolungando così la retta).

5.5 Un esempio applicativo: determinazione dell'azoto nitroso

PREMESSA

Le acque possono contenere nitriti (NO_2^-): la loro presenza può essere dovuta ad una incompleta ossidazione dell'azoto proveniente dalla decomposizione di sostanze organiche (ed è quindi indice di possibili forme di inquinamento).

A causa di ciò e della loro tossicità, le acque destinate all'alimentazione umana è bene contengano nitriti in quantità inferiore a 0,1 mg/L di NO_2^- (corrispondente a circa 0,03 mg/L di N-nitroso), mentre per l'uso igienico i nitriti possono arrivare a 0,5 mg/L di NO_2^- (corrispondente a circa 0,15 mg/L di N-nitroso); le acque di scarico non devono invece contenere nitriti in concentrazione superiore a 0,6 mg/L di NO_2^- (corrispondente a circa 0,2 mg/L di N-nitroso).

Il metodo descritto di seguito è la determinazione spettrofotometrica con reattivo di Griess.

PRINCIPIO DEL METODO

Il reattivo di Griess (contenente α -naftilammina, acido solfanilico e acido acetico) forma con i nitriti un colorante azoico, intensamente colorato in rosso, con un massimo di assorbimento a 540 nm.

(Le reazioni chimiche coinvolte sono riportate più avanti.)

PROCEDURA ANALITICA

- *Ottenimento della retta di lavoro*

Si prepara una soluzione standard primaria di NaNO_2 avente concentrazione 100 mg/L di N-nitroso.

Al momento dell'uso, a partire dalla soluzione standard primaria, si prepara una soluzione standard secondaria avente concentrazione 2,0 mg/L di N-nitroso.

Dalla soluzione standard secondaria si effettuano 4 prelievi ai quali verrà aggiunto reattivo di Griess e portati a volume in modo da avere soluzioni che corrispondono a concentrazioni di:

0,10	0,20	0,30	0,40	mg/L di N-nitroso
------	------	------	------	-------------------

Si misura quindi l'assorbanza (contro il bianco) a 540 nm costruendo così la retta di lavoro.

- *Analisi del campione in esame*

Si preleva una certa quantità dell' "acqua" da esaminare e si procede alla preparazione della soluzione colorata come per la retta di lavoro e alla successiva misura di assorbanza a 540 nm.

Tramite la retta di lavoro si ricava la concentrazione di N-nitroso corrispondente alla soluzione sottoposta a misura.

Tenendo conto poi della quantità di campione prelevata, si determina la concentrazione di N-nitroso dell'acqua in esame.

Nella scheda che segue, riportiamo un possibile esempio pratico (come tratto da un “quaderno di laboratorio”) relativo alla procedura descritta.

DETERMINAZIONE N-NITROSO IN UN ACQUA

Materiali e strumenti

- Spettrofotometro (UV-visibile doppio raggio, con cuvette da 1 cm)
- Reattivo di Griess (0,5g di α -naftilammina e 0,8g di acido solfanilico in 200mL di acido acetico 5M)
- nitrito di sodio
- matracci tarati (1 da 250mL, 1 da 500mL, 6 da 50mL)
- bilancia analitica, buretta e/o pipette tarate, acqua distillata

Preparazione 250 mL di soluzione standard primaria con NaNO_2 avente $C_1=100$ mg/L di N-nitroso

$$\begin{aligned} \text{Mr(N)} &= 14,01 & \text{Mr(NaNO}_2\text{)} &= 69,00 \\ \text{massa (N)} &= 0,250 \text{ L} \times 100 \text{ mg/L} = 25,0 \text{ mg} = 0,0250 \text{ g} \\ n \text{ (N)} &= \frac{0,0250 \text{ g}}{14,01 \text{ g/mol}} = 0,00178 \text{ mol} = n \text{ (NaNO}_2\text{)} \\ \text{massa (NaNO}_2\text{)} &= 0,001784 \text{ mol} \times 69,00 \text{ g/mol} = 0,1231 \text{ g} \end{aligned}$$

Solubilizziamo quindi 0,1231 g di NaNO_2 e portiamo a volume in matraccio da 250 mL.

Preparazione 500 mL di soluzione standard secondaria avente $C_2=2,0$ mg/L di N-nitroso

La soluzione è preparata per diluizione della soluzione primaria: $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$

$$100 \text{ mg/L} \times V_1 = 2,0 \text{ mg/L} \times 500 \text{ mL} \quad V_1 = \frac{2,0 \text{ mg/L} \cdot 500 \text{ mL}}{100 \text{ mg/L}} = 10,0 \text{ mL}$$

Preleviamo quindi 10,0 mL di sol. standard primaria e diluiamo in matraccio da 500 mL.

Preparazione soluzioni per la retta di lavoro (0,10-0,20-0,30-0,40 mg/L di N-nitroso in matracci da 50mL)

La prima sol. è preparata per diluizione della soluzione secondaria: $C_2 \times V_2 = C \times V$

$$2,0 \text{ mg/L} \times V_2 = 0,10 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL} \quad V_2 = \frac{0,10 \text{ mg/L} \cdot 50 \text{ mL}}{2,0 \text{ mg/L}} = 2,5 \text{ mL}$$

Ripetendo lo stesso calcolo per gli altri 3 casi troviamo V_2 : 5,0 mL – 7,5 mL – 10 mL

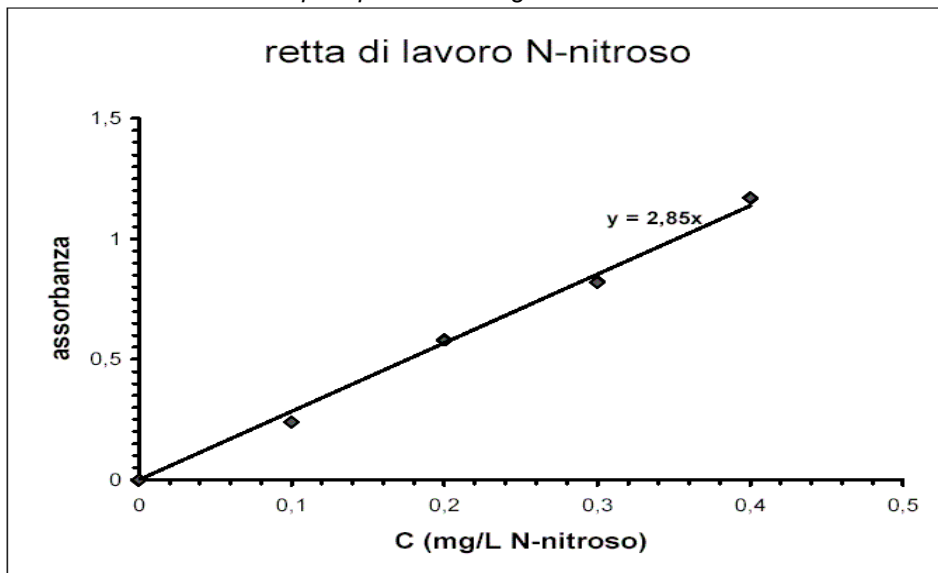
*Effettuiamo quindi 4 prelievi (2,5-5,0-7,5-10,0 mL) e li poniamo in 4 matracci da 50 mL; aggiungiamo il reattivo di Griess (3mL) e portiamo a volume.
Prepariamo anche il “bianco” in matraccio da 50 mL usando acqua distillata e 3 mL di reattivo di Griess.*

Ottenimento della retta di lavoro

Viene misurata l'assorbanza a 540nm dei quattro campioni a concentrazione nota preparati, operando per confronto con il “bianco”.

C (mg/L N-nitroso)	A
0,10	0,24
0,20	0,58
0,30	0,82
0,4	1,17

Le misure tabulate sono poi riportate in un grafico Assorbanza-Concentrazione:



Avendo costruito il grafico con un foglio elettronico, la retta più probabile è stata individuata con le funzioni di "regressione" o "linea di tendenza" incluse nel software (a fianco della retta è anche riportata la relativa equazione).

Misura sul campione in esame

Sono stati prelevati 20,0mL dell'acqua di scarico da analizzare, addizionati di 3mL di reattivo di Griess, portati a volume in matraccio da 50mL. Si è quindi misurata l'assorbanza a 540 nm della soluzione così ottenuta: $A=0,47$.

Utilizzando l'equazione della retta di lavoro:

$$0,47 = 2,85 \cdot C_M \quad \text{e quindi} \quad C_M = \frac{0,47}{2,85} = 0,165 \quad (\text{mg/L N-nitroso nella soluzione di misura})$$

Essendo stata preparata la soluzione di misura per diluizione dell'acqua da esaminare:

$$C_M \cdot V_M = C_X \cdot V_X \quad 0,165 \text{ mg/L} \cdot 50 \text{ mL} = C_X \cdot 20 \text{ mL} \quad C_X = \frac{0,165 \text{ mg/L} \cdot 50 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} = 0,412 \text{ mg/L}$$

Possiamo quindi concludere che l'acqua esaminata conteneva 0,41 mg/L di N-nitroso

Nota:

I fogli elettronici contengono la funzione "TENDENZA" che permette di ottenere direttamente il valore C_M sulla base dei valori di A misurata (ovviamente con riferimento alle assorbanze misurate per le soluzioni a concentrazione nota).

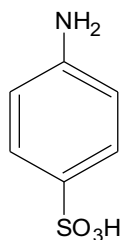
Di fianco è riportata la schermata che esemplifica l'uso della funzione TENDENZA in OpenOffice.org Calc (il funzionamento è analogo in MS-Excel).

Tutte queste operazioni possono anche essere effettuate per via grafica (cioè senza usare il computer).

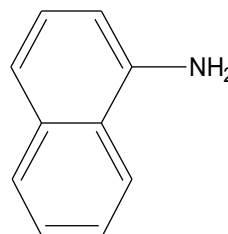
	A	B	C
1			
2		C (mg/L N-nitroso)	A
3		0	0
4		0,1	0,24
5		0,2	0,58
6		0,3	0,82
7		0,4	1,17
8		0,16	0,47
9			

- reazioni chimiche coinvolte nella determinazione dell' azoto nitroso -

Il reattivo di Griess
(soluzione unica)
è composto da:



acido solfanilico
(ac. 4-amminobenzensolfonico)

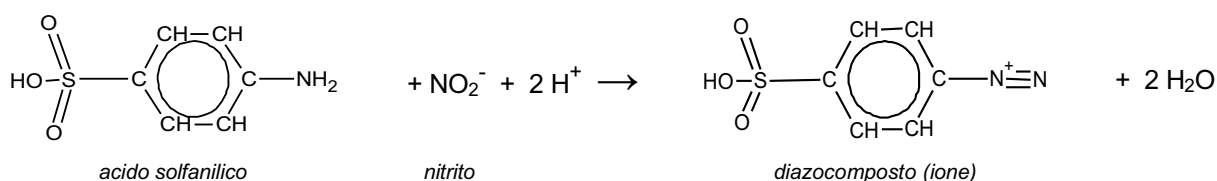


α -naftilammina
(1-naftilammina)

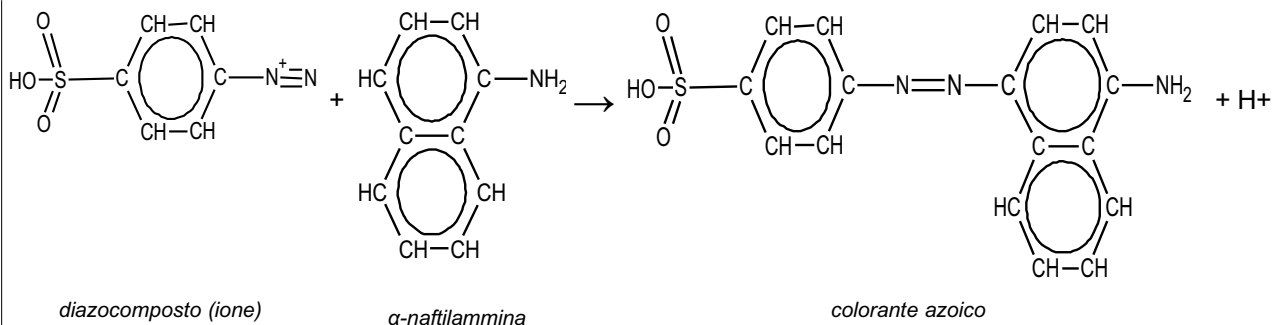
CH₃COOH

acido
acetico

L'acido solfanilico viene diazotato dai nitriti presenti nelle acque formando un diazocomposto ...

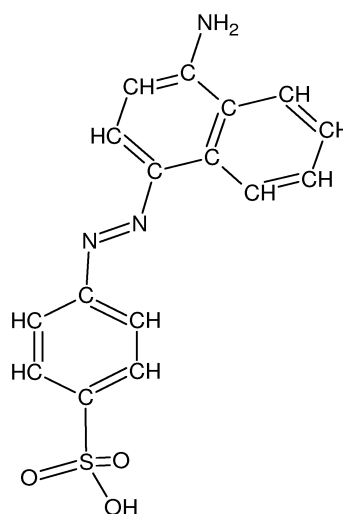


il diazocomposto così ottenuto, copulandosi con l' α -naftilammina, produce un colorante azoico rosso



Rappresentando il colorante azoico con la notazione 'non aromatica' risulta evidente il sistema di **doppi legami coniugati**, che giustifica l'assorbimento nella regione del visibile.

Infatti la presenza di doppi legami coniugati comporta una **delocalizzazione elettronica** con conseguente diminuzione energetica tra un livello e l'altro: per effettuare transizioni occorreranno quindi radiazioni di minor energia, quali, per l'appunto, quelle nel campo visibile.



6 - STRUMENTAZIONE

6.1 Generalità sugli spettrofotometri

Gli strumenti usati che sfruttano i principi esposti sono gli **spettrofotometri** e i **colorimetri**.

La differenza essenziale tra questi due tipi di strumenti consiste nel fatto che nei colorimetri si ha una maggiore ampiezza di banda passante. Ad esempio un colorimetro può avere una banda passante di 40nm, il che significa che impostando una lunghezza d'onda di 580nm passano in realtà radiazioni da 560 a 600nm.

Uno spettrofotometro a doppio raggio può arrivare a bande passanti inferiori al nm, usando così una luce assai più monocromatica (condizione importante per il rispetto della legge di Lambert-Beer ed essenziale per registrare spettri utili a fini qualitativi).

Tali differenze di banda passante dipendono dal fatto che vengono utilizzati diversi monocromatori: nei colorimetri si utilizzano filtri ottici o interferenziali, mentre negli spettrofotometri si usano prismi o reticoli di diffrazione (associati a sistemi di fenditure).

Per quanto riguarda gli spettrofotometri UV-visibile, i tipi più comuni sono il “monoraggio” e il “doppio raggio”.

I sistemi monoraggio si utilizzano senza problemi per le analisi quantitative; gli spettrofotometri a doppio raggio sono più complessi e costosi, ma consentono una grande praticità anche nelle analisi qualitative, come si vedrà in seguito.

Naturalmente esistono altri e diversi strumenti di tipo spettrofotometrico, basati sempre sui principi esposti ma con diversi arrangiamenti tecnici.

La scelta dello strumento da utilizzare viene effettuata in base ai tipi di analisi da svolgere: non esiste uno strumento 'migliore di tutti', bensì esiste lo strumento migliore per quel tipo di analisi.

Facendo una sintesi sui metodi spettrometrici più importanti, si può dire che

- uno spettrofotometro UV-visibile a doppio raggio rappresenta una valida soluzione per molte analisi quantitative (e alcuni problemi qualitativi e cinetici) per le più diffuse esigenze di un laboratorio di analisi chimiche;
- uno spettrofotometro IR permette di effettuare numerose indagini qualitative (e quantitative) in campo organico;
- uno spettrometro NMR consente numerose indagini sulle strutture molecolari organiche, con potenzialità notevolissime nell'ambito della ricerca (ma presenta costi elevati di acquisto e funzionamento);
- rivestono infine notevole interesse sistemi strumentali di separazione di miscugli direttamente accoppiati a spettrometri (vedi 'gas-massa', che si allontana però dai principi ora studiati).

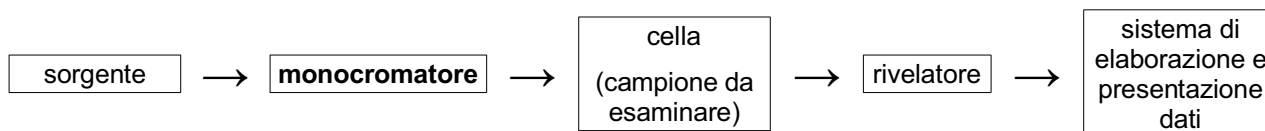
Per capire meglio il funzionamento di tali apparecchiature prenderemo in considerazione principalmente la spettrofotometria UV-visibile.

Naturalmente, passando ad altre parti dello spettro elettromagnetico (come l'infrarosso), le componenti della strumentazione subiranno modifiche più o meno profonde, pur rimanendo invariato il principio: ad esempio una sorgente per l'UV non sarà idonea per l'IR, ma una sorgente dovrà pur sempre esserci!

Tuttavia, nel campo della spettroscopia nelle radiofrequenze (NMR) le differenze si fanno notevoli e, vista la complessità del fenomeno e la sua irrinunciabile trattazione quantistica, l'NMR non rientrerà tra gli obiettivi di questo corso.

6.2 Struttura generale di uno spettrofotometro (UV-visibile o IR)

Dal punto di vista concettuale uno spettrofotometro segue il seguente schema di principio:



Nota sui materiali

*I materiali da utilizzare negli apparati ottici di uno spettrofotometro hanno un ben preciso requisito: devono essere **trasparenti** alle radiazioni impiegate!*

Ad esempio, il vetro è trasparente alla luce visibile ma non agli infrarossi: per questo motivo una cella per infrarossi non sarà di vetro o quarzo, bensì di un sale (ad esempio cloruro di sodio, con gli evidenti problemi connessi).

Il vetro inoltre comincia ad assorbire nell'UV (sotto i 350 nm): per questo motivo negli spettrometri UV viene usato il quarzo come materiale trasparente.

Anche i solventi devono essere scelti in modo che non assorbano significativamente nelle zone di interesse: in UV-visibile l'acqua non dà problemi (che emergono invece quando è necessario usare solventi organici).

Anche l'aria costituisce un limite: ad esempio il campo di studio UV è limitato ai 200nm in quanto l'ossigeno assorbe parecchio le lunghezze d'onda inferiori.

6.3 Sorgenti

La sorgente deve emettere radiazioni policromatiche, contenenti cioè tutte le lunghezze d'onda del campo richiesto.

Per la **regione del visibile** si utilizzano **lampade a incandescenza** (a filamento di tungsteno, lampade quarzo-iodio o lampade tungsteno-alogeno).

Per la **regione UV** si usano **lampade a scarica in un gas** (deuterio o a idrogeno); sono costituite da un'ampolla di quarzo contenente il gas rarefatto (ma non troppo) nella quale viene attivata, tra due elettrodi, una scarica elettrica con la conseguente emissione di radiazioni con spettro continuo.

Gli spettrofotometri UV-visibile avranno quindi al loro interno due diverse lampade, che vengono opportunamente intercambiate dal meccanismo interno.

(Per la **regione IR** si usano barrette di vari materiali, sempre riscaldate elettricamente a temperatura adeguata.)

Dopo la sorgente è posta inoltre la **'fenditura di ingresso'** che serve (associata anche a lenti e/o specchi) a rendere paralleli i raggi ed evitare luce diffusa nello strumento.

6.4 Monocromatori

Come si intuisce, il monocromatore è una delle componenti critiche che caratterizzano lo strumento.

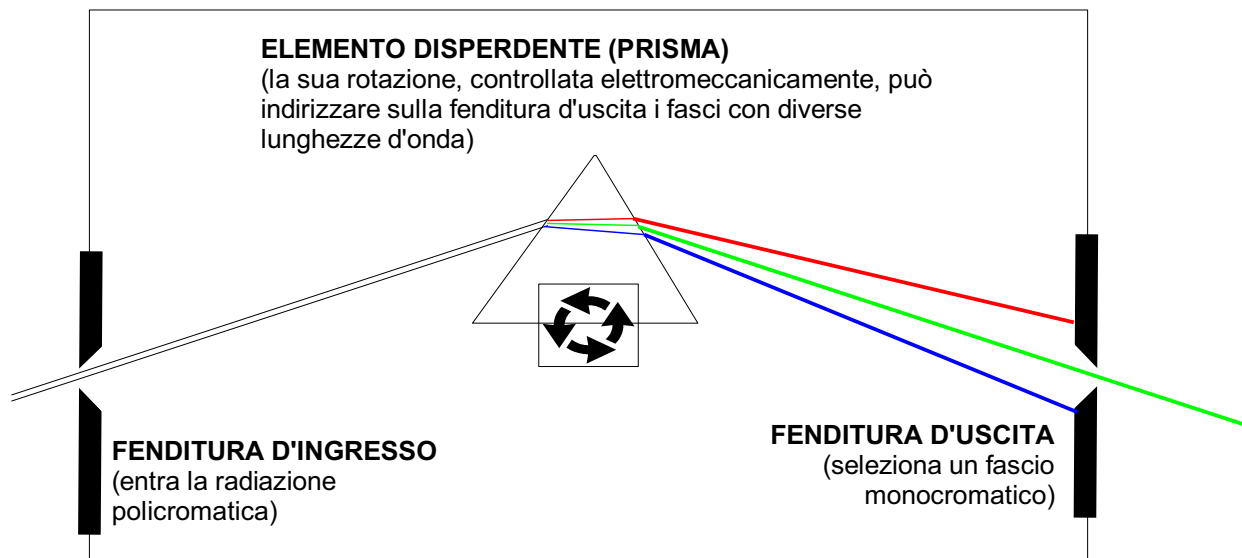
Esistono due tipi di monocromatori:

- basati su **filtri (ottici o interferenziali)**, che bloccano una parte della luce e lasciano passare solo la parte desiderata;
- basati su un **elemento disperdente (prisma o reticolo)**, che separano le varie componenti della radiazione e ne permettono la successiva selezione della banda desiderata.

I **filtri ottici** contengono opportune sostanze che **assorbono** gran parte delle radiazioni visibili lasciando solo la banda desiderata, cioè un certo intervallo di lunghezze d'onda, che ha però notevoli ampiezze (250nm). Anche combinando più filtri, rimangono comunque bande passanti dell'ordine di 50nm e sempre a scapito di un indebolimento del raggio anche per le λ richieste. Si utilizzano solo nei colorimetri.

I **filtri interferenziali** si basano su un fenomeno tipicamente ondulatorio (l'**interferenza**) che causa rafforzamenti o indebolimenti tra due radiazioni che si sommano a seconda che siano o meno in fase tra loro. Sono più efficienti dei filtri basati sull'assorbimento, consentendo bande passanti dell'ampiezza di 20nm (nel visibile); sono tuttavia più costosi e si utilizzano nei colorimetri migliori.

I **monocromatori basati su elementi disperdenti** sono quelli effettivamente usati negli spettrofotometri di qualità. Sono basati sul far incidere il fascio policromatico su un oggetto (un **prisma** o un **reticolo**) in grado di deviare le diverse radiazioni con diversi angoli: la radiazione uscente sarà quella che passa attraverso la fenditura di uscita:



Il **prisma** è in grado di disperdere le radiazioni con diversa λ grazie al fenomeno della **rifrazione**: quando un raggio di luce passa da un mezzo ad un altro subisce una deviazione che dipende però dalla λ della radiazione (cioè, radiazioni con diversa λ subiscono diversa deviazione). Tale fenomeno diventa evidente quando un raggio attraversa un corpo con facce non parallele, come ad esempio un prisma.

I **reticoli** svolgono la stessa funzione del prisma, ma il loro funzionamento è basato sull'interferenza. Sono costituiti da serie di solchi o fenditure parallele tracciati su una superficie a distanza ravvicinata (ad esempio 1000 solchi a mm): il fenomeno è quello che si osserva guardando obliquamente la superficie di un CD.

Nei moderni spettrofotometri si utilizzano reticoli a riflessione, sia nel campo **UV-visibile** sia nell'**IR**.

6.5 Celle

Sono la componente destinata a contenere il campione da esaminare.

Oltre ad essere trasparenti alla radiazione impiegata, devono avere un ben preciso 'cammino ottico' (la lunghezza percorsa dalla radiazione nel campione) che dovrà essere sufficiente ad avere assorbimenti rilevabili dallo strumento.

In UV si utilizzano celle in quarzo (SiO_2), nel visibile in vetro o quarzo o alcuni materiali plastici.

In IR si rendono necessarie celle in NaCl, KBr, CaF_2 ,.....

Più recentemente, con l'avvento di apparecchi particolarmente sensibili, si è reso possibile non usare celle e far invece viaggiare la luce in sottili fibre ottiche che escono dallo strumento, andando così ad analizzare porzioni piccolissime di materiali (ad esempio parti di cellule).

6.6 Rivelatori

Sono dispositivi capaci di produrre un segnale elettrico che dipende dall'energia delle radiazioni che lo investono. Tale segnale elettrico (proporzionale all'intensità luminosa) viene poi trasferito a un indicatore analogico o elaborato per via elettronica in modo più o meno complesso.

Trattandosi della parte dello strumento che esegue la **misura** vera e propria, è evidente che ne rappresentano

una parte molto importante, in particolare per quanto riguarda sia la **sensibilità** sia l'**accuratezza** dello spettrofotometro.

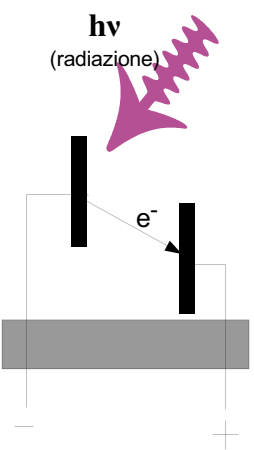
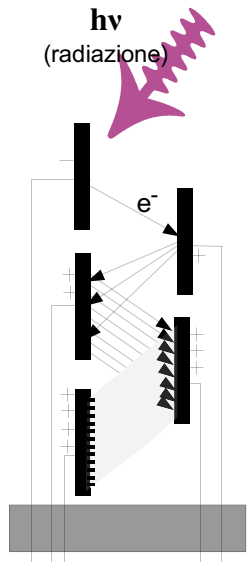
In UV-visibile si possono utilizzare:

- celle fotovoltaiche e celle fotoconduttive;
- fototubi e fotomoltiplicatori;
- fotodiodi.

Le **celle fotovoltaiche e fotoconduttive** sono basate su semiconduttori che generano ai loro capi una d.d.p. direttamente proporzionale all'intensità della radiazione incidente.

Sono poco sensibili e non coprono tutto l'UV-visibile, tuttavia sono resistenti e poco costose: per questo motivo vengono utilizzate in colorimetri o semplici fotometri di basso prezzo.

I **fototubi** e i **fotomoltiplicatori** sono basati sull'*effetto fotoelettrico*, che consiste nell'emissione di elettroni da parte di un materiale quando viene colpito da radiazioni luminose: il numero di elettroni emessi (misurabile per via elettrica) è proporzionale all'intensità della radiazione incidente.

FOTOTUBO	FOTOMOLTIPLICATORE
<p>E' realizzato inserendo due elettrodi in una ampolla sotto vuoto, con una finestra (in quarzo) per il passaggio della radiazione luminosa.</p> <p>Il catodo (elettrodo negativo) è rivestito di un materiale fotosensibile che liberi facilmente elettroni (come il cesio), e tra anodo e catodo viene applicata una d.d.p..</p> <p>Ha prestazioni superiori alle celle fotovoltaiche e fotoconduttive.</p>	<p>E' una variante del fototubo, ma con un accorgimento per aumentarne notevolmente la sensibilità.</p> <p>Vi sono infatti una serie di elettrodi (dinodi) contrapposti, in opportuno materiale, ai quali vengono applicati potenziali crescenti. In questa maniera gli elettroni vengono accelerati da un dinodo all'altro e ad ogni urto liberano più elettroni, moltiplicando così gli effetti finali (con amplificazioni dell'ordine $10^6 - 10^9$).</p> <p>Sono quindi molto sensibili (e costosi).</p>
	

I **fotodiodi**, infine, sono microscopici circuiti su chip di silicio (o germanio) che variano la loro d.d.p. se investiti da radiazioni luminose. Hanno sensibilità inferiore ai fotomoltiplicatori, ma presentano il vantaggio di poter essere inseriti in grande numero su un singolo chip di silicio, prestandosi così in modo efficace alla costruzione di *spettrofotometri a serie di diodi* (di cui si parlerà più avanti)

In IR si utilizzano *rivelatori a cristalli piroelettrici*, basati su cristalli che generano tensioni elettriche fra due facce opposte a seconda di quanto vengono 'riscaldati' dalla radiazione infrarossa ricevuta.

6.7 Sistemi di elaborazione e presentazione dati

Il segnale proveniente dal rivelatore viene opportunamente amplificato e trasmesso a:

- indicatore (digitale o analogico) di A e/o T;
- eventuale registratore su carta;
- eventuale sistema computerizzato di elaborazione dati.

L'elettronica di uno spettrofotometro deve inoltre controllare i movimenti dell'apparato monocromatore e, per gli strumenti a doppio raggio, del sistema di sdoppiamento del raggio incidente.

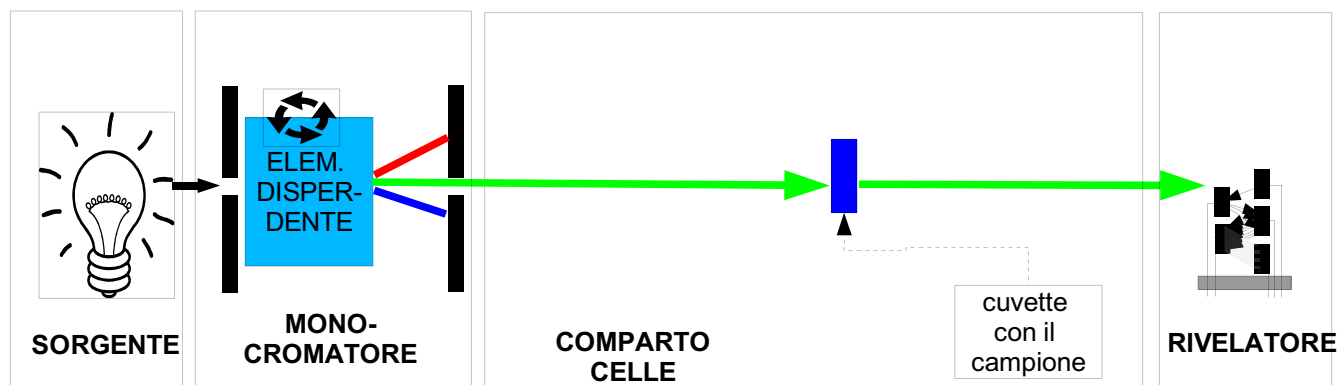
Ovviamente, l'avvento dell'informatica ha fortemente ampliato le possibilità di gestione automatica dei dati raccolti, fino ad arrivare a veri e propri computer interfacciati con lo strumento che ne permettono sia il controllo delle impostazioni sia l'elaborazione e memorizzazione dei risultati, nonché il confronto degli spettri ottenuti con basi di dati su supporto digitale.

6.8 Tipi di spettrofotometro

Esistono diversi tipi di spettrofotometro, a seconda di come sono organizzate le varie componenti:

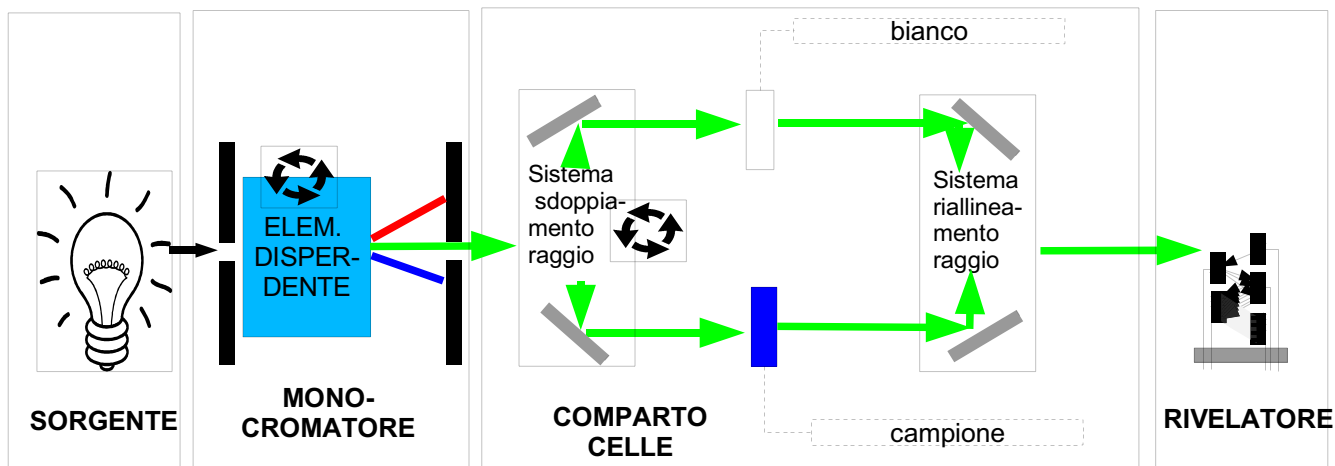
- spettrofotometri **monoraggio**
- spettrofotometri a **doppio raggio**
- spettrofotometri a **serie di diodi** (solo UV-visibile)
- strumenti in **trasformata di Fourier** (solo IR)

Gli **spettrofotometri monoraggio**, sono usati prevalentemente in analisi quantitativa e non sono comodi per ottenere spettri di assorbimento. Lo schema corrisponde a quello di un colorimetro:



La difficoltà nell'ottenere uno spettro sta nel fatto che **per ogni misura ad ogni λ si deve ripetere l'azzeramento contro il bianco**, oppure registrare prima lo spettro del bianco, poi lo spettro del campione ed infine sottrarre al secondo il primo (procedura che può risultare macchinosa).

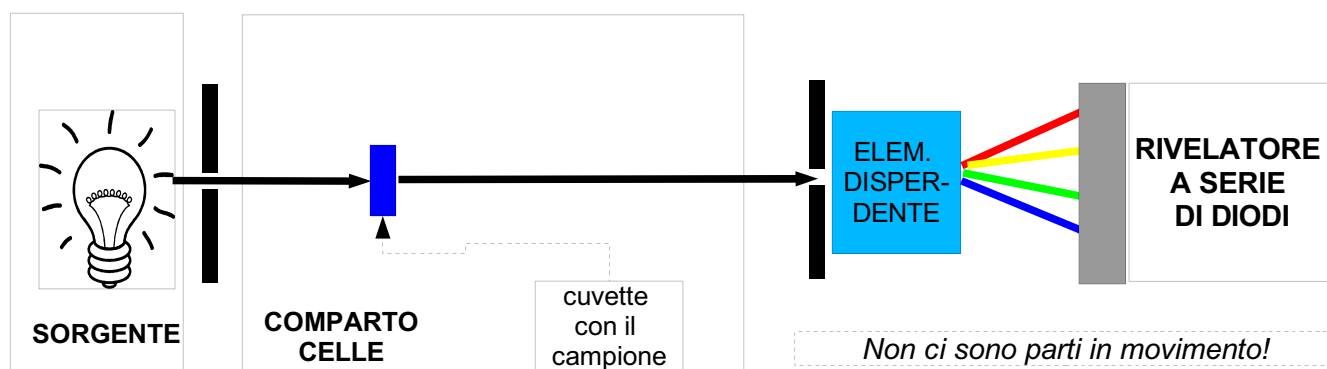
Negli **spettrofotometri a doppio raggio** si ha invece un sistema che invia due raggi, identici per frequenza e intensità, uno attraverso il campione e l'altro attraverso il bianco, per cui si ha un confronto continuo tra l'assorbanza del campione e quella del bianco:



Grazie a queste caratteristiche è possibile effettuare misure direttamente a qualsiasi λ senza ripetere azzeramenti, e soprattutto registrare continuamente lo spettro di assorbimento (fondamentale ai fini qualitativi).

Per questo motivo il doppio raggio è preferito per le applicazioni qualitative sia in UV che in IR (soprattutto).

Esistono poi **strumenti UV-visibile a serie di diodi**, in cui il rivelatore è costituito da un chip con centinaia di fotodiodi allineati, ognuno dei quali misura la particolare banda di radiazione inviata dall'elemento dispersivo.



Tali strumenti non hanno una risoluzione elevata, ma presentano però una caratteristica notevole: registrano simultaneamente (in 1/10 di secondo) tutto lo spettro (non ci sono parti in movimento che inviano le λ un po' per volta); grazie a questo sono adatti ad essere collegati all'uscita di strumenti di separazione di miscugli (tipo HPLC) in modo da registrare in tempo reale, secondo per secondo, l'intero spettro della miscela in uscita.

Nel campo IR sono ormai ampiamente diffusi gli **strumenti in 'trasformata di Fourier' (FT-IR)**, con notevoli variazioni sull'apparato strumentale, basato in questo caso su un interferometro (dispositivo meccanico) e su un particolare metodo matematico di trattazione dei dati (trasformata di Fourier) ... e NON su un monocromatore!

Tali strumenti misurano lo spettro in modo simultaneo.

Considerata la complessità dei principi su cui si basano, la trattazione non rientra negli obiettivi del corso.

7 - SPETTROSCOPIA DI EMISSIONE ATOMICA

7.1 Generalità

Come spiegato in precedenza, quando gli atomi vengono eccitati (fornendogli energia, ad esempio, con una fiamma) passano ad uno stato elettronico di maggiore energia; quando ritornano allo stato fondamentale restituiscono l'energia sotto forma di radiazioni elettromagnetiche:

- misurando la **lunghezza d'onda** delle varie radiazioni emesse è possibile identificare gli atomi presenti (analisi **qualitativa**);
- misurando l'**intensità** delle varie radiazioni emesse è possibile determinare la concentrazione (analisi **quantitativa**).

Gli **spettrografi**, ad esempio, sono strumenti che misurano le radiazioni emesse da un campione (opportunamente eccitato) in funzione della lunghezza d'onda. Lo spettrogramma risultante conterrà le righe di emissione caratteristiche degli atomi presenti: confrontandolo con campioni noti è quindi possibile stabilire quali elementi sono presenti nel campione.

Gli **spettrometri di emissione a fiamma** ricordano il principio dell'analisi alla fiamma: la soluzione in esame viene nebulizzata all'interno di una fiamma e vengono misurate le intensità delle radiazioni emesse, caratteristiche delle specie chimiche in esame, allo scopo di ottenere analisi quantitative.

Gli **spettrometri di emissione al plasma** sono concettualmente analoghi a quelli a fiamma; la fiamma è però sostituita dal plasma (gas altamente ionizzato, ottenuto attraverso irraggiamento o scariche elettriche), in quanto quest'ultimo è più stabile e permette di raggiungere temperature più elevate, dell'ordine di 5000-6000K. E' pertanto possibile determinare accuratamente numerosi elementi, presenti anche in bassissime concentrazioni (fino ai $\mu\text{g/L}$).

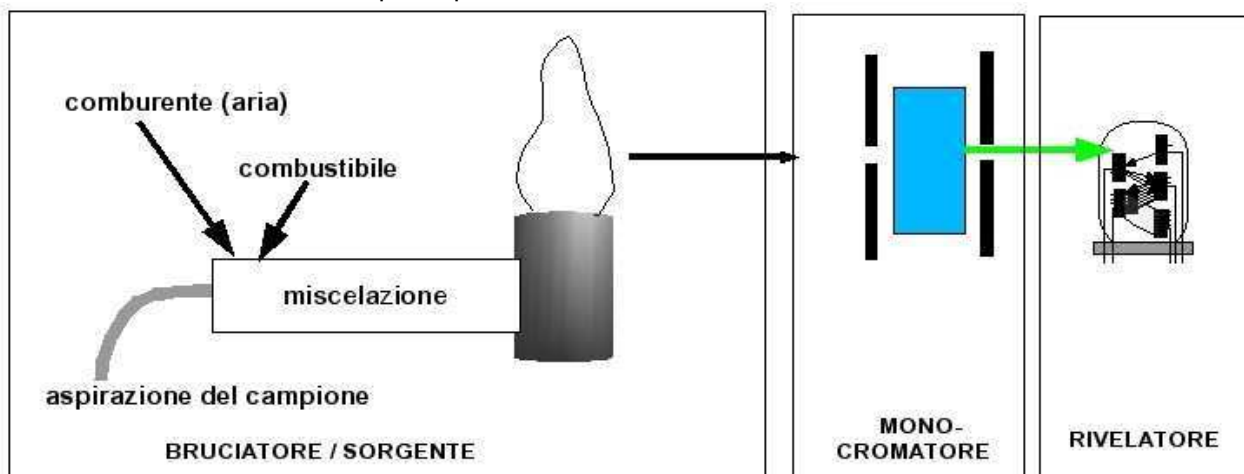
7.2 La spettroscopia di emissione a fiamma

La spettroscopia ad emissione di fiamma si presta essenzialmente a determinazioni quantitative; ad esempio i più comuni strumenti sono dedicati all'analisi quantitativa dei metalli alcalini e alcalino terrosi (Li, Na, K, Ca, Mg) in soluzione.

L'analisi quantitativa si basa sul fatto che intensità della radiazione emessa e concentrazione sono direttamente proporzionali ($I_E = K \cdot C$).

Anche in questo caso si procede alla costruzione della curva di lavoro (o retta di taratura).

Osserviamo lo schema di un semplice spettrometro a emissione di fiamma:



Trattandosi di uno strumento in emissione, la sorgente è costituita dalla fiamma stessa, all'interno della quale viene nebulizzata la soluzione da esaminare.

La fiamma (che non supera mai i 3000K) riesce ad eccitare facilmente gli atomi di Li, Na, K, Ca e Mg, i quali emettono poi le loro radiazioni caratteristiche nell'ambito del visibile.

Un opportuno sistema di specchi (non rappresentato) convoglierà la luce al monocromatore.

Un monocromatore, generalmente basato su filtri, farà sì che giunga al rivelatore solo la radiazione utile all'analisi di un singolo elemento.

Il rivelatore determina la sensibilità dello strumento: con un fototubo si può arrivare al massimo alle ppm (mg/L), mentre con fotomoltiplicatori si può arrivare fino a 0,01ppm (10 µg/L).

8 - ESERCITAZIONI E VERIFICHE

8.1 Esercizi su calcoli utili per le analisi spettrofotometriche

Es. 1: DETERMINAZIONE DI UNA CONCENTRAZIONE CON LA CURVA DI LAVORO

Sono state preparate 4 soluzioni a titolo noto di una sostanza colorata e ne è stata misurata l'assorbanza ad una opportuna lunghezza d'onda. I dati sono riportati in tabella:

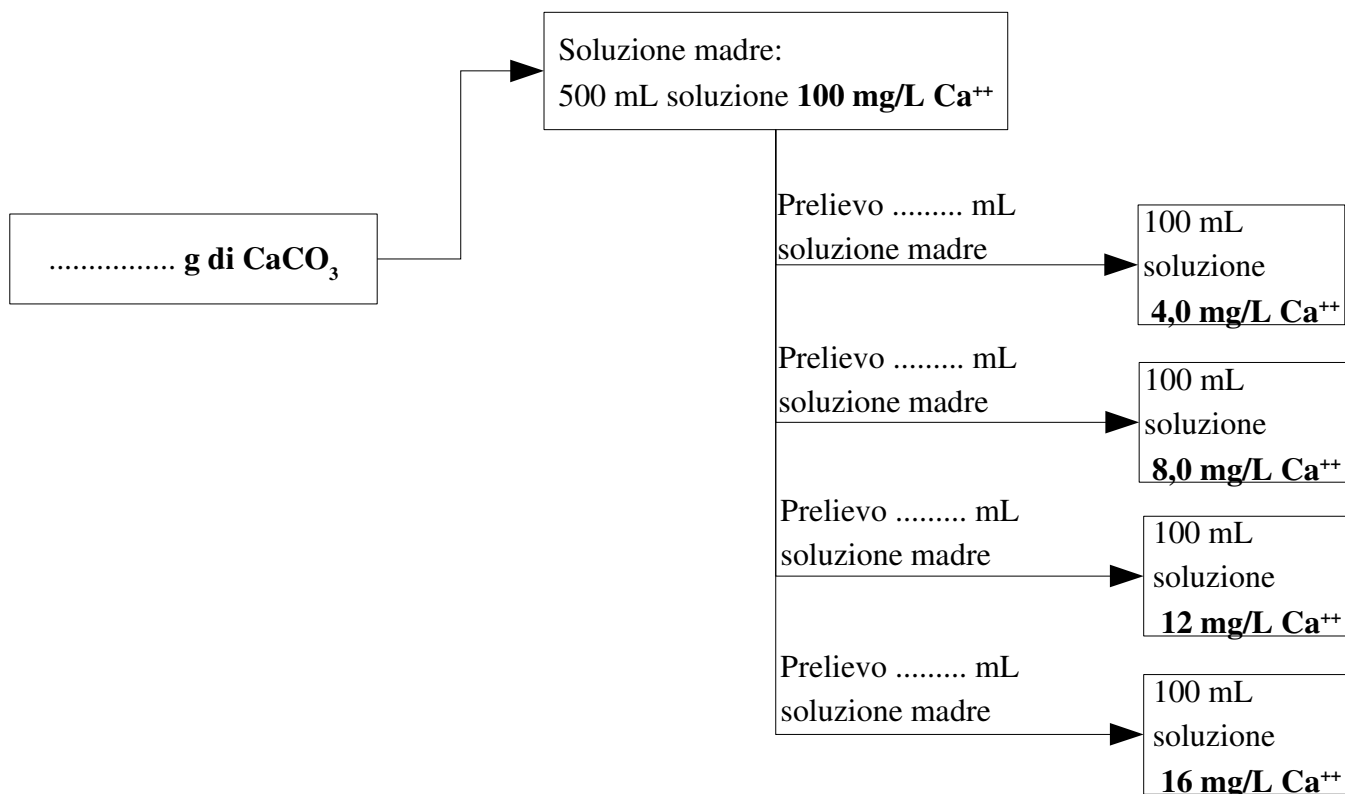
C (mg/L)	A
2,5	0,23
5,0	0,40
10,0	0,91
15,0	1,26

Misurando nelle stesse condizioni l'assorbanza di una soluzione a concentrazione incognita è stato ottenuto un valore di $A=0,64$: quale è la concentrazione della soluzione esaminata?

Es. 2: SCHEMI DI DILUIZIONE PER LA PREPARAZIONE DI SOLUZIONI A TITOLO NOTO

Si devono preparare 4 soluzioni (di volume 100 mL) contenenti ioni Ca^{++} con concentrazioni : $C_1=4,0 \text{ mg/L di Ca}^{++}$ $C_2=8,0 \text{ mg/L di Ca}^{++}$ $C_3=12 \text{ mg/L di Ca}^{++}$ $C_4=16 \text{ mg/L di Ca}^{++}$
Per ottenerle si prepara prima una soluzione standard contenente 100 mg/L di Ca^{++} , introducendo l'opportuna quantità di carbonato di calcio in un matraccio da 500 mL, attaccandolo con HCl fino a ottenimento di una soluzione e portando a volume.

- Quanto carbonato di calcio deve essere introdotto nel matraccio?
- Come si deve procedere nei prelievi di soluzione madre per ottenere le 4 soluzioni finali?



Es. 3: DETERMINAZIONE SPETTROFOTOMETRICA DEL FERRO IN UNA SOLUZIONE**Parte 1°: Preparazione delle soluzioni standard**

- E' stata preparata una soluzione standard concentrata portando in soluzione (per attacco acido) 0,200 g di ferro purissimo e diluendo in matraccio tarato da 1 L.
- La soluzione standard diluita è stata preparata diluendo 50 mL di soluzione concentrata fino a volume di 1 L.

Parte 2°: Costruzione curva di lavoro

- Sono state preparate 4 soluzioni per la curva di taratura, aggiungendo l'apposito reattivo ai prelievi di soluzione standard diluita riportati in tabella, e portando a volume in matraccio da 50 mL
- E' stata misurata l'assorbanza delle 4 soluzioni: i dati sono riportati in tabella.

	V(mL) sol. standard diluita prelevati	Assorbanza misurata
soluz. 1:	2,0	0,10
soluz. 2:	3,0	0,16
soluz. 3:	4,0	0,21
soluz. 4:	5,0	0,26

Parte 3°: Analisi

- Sono stati prelevati 50,0 mL del campione di soluzione in esame, opportunamente trattati e addizionati del reattivo e portati ad un volume di 100 mL: la soluzione risultante presentava $A=0,18$.

Parte 4°: Calcoli

- Determina la concentrazione della soluzione standard concentrata
- Determina la concentrazione della soluzione standard diluita
- Determina la concentrazione delle 4 soluzioni preparate per la curva di lavoro
- Costruisci la curva di lavoro
- Ricava la concentrazione della soluzione esaminata
- Calcola la concentrazione del ferro nel campione di soluzione in esame (in mg/L e in mol/L)

8.2 Quesiti a risposta aperta

- 1) Le radiazioni elettromagnetiche: natura, grandezze caratteristiche, classificazione. (max 25 righe)
- 2) Su quali principi si basano le analisi spettrofotometriche? (max 25 righe)
- 3) Livelli energetici nei materiali e interazioni con le radiazioni elettromagnetiche. (max 25 righe)
- 4) Spettrofotometri mono e doppio-raggio: descrizione e confronto. (max 25 righe)
- 5) Descrivi sinteticamente le procedure impiegate per effettuare analisi spettrofotometriche in assorbimento. (max 25 righe)
- 6) Spettroscopia di emissione atomica (principio di funzionamento e applicazioni). (max 25 righe)
- 7) La legge di Lambert Beer (espressione, significato, utilizzo) (max 10 righe)
- 8) A cosa serve l'azzeramento contro il bianco? (max 10 righe)
- 9) Cosa è il monocromatore? (max 10 righe)
- 10) Quali sono i principali tipi di rivelatori usati negli spettrofotometri? Su che principi si basano? (max 10 righe)

8.3 Quesiti a risposta multipla

Indica **la** risposta corretta

1. Una radiazione elettromagnetica...

- ☐ si propaga solo nel vuoto
- ☐ consiste nell'oscillazione di un campo elettrico e di un campo magnetico
- ☐ ha energia direttamente proporzionale alla lunghezza d'onda
- ☐ ha una frequenza direttamente proporzionale alla lunghezza d'onda

2. L'energia di un fotone....

- ☐ è direttamente proporzionale alla sua frequenza
- ☐ è direttamente proporzionale alla sua lunghezza d'onda
- ☐ è inversamente proporzionale alla sua frequenza
- ☐ è inversamente proporzionale alla sua velocità

3. Quale delle seguenti radiazioni presenta energia piu' elevata?

- ☐ ultravioletti
- ☐ infrarossi
- ☐ onde radio
- ☐ raggi X

4. Quale delle seguenti radiazioni presenta frequenza piu' bassa?

- ☐ ultravioletti
- ☐ infrarossi
- ☐ onde radio
- ☐ raggi X

5. L'energia di una molecola è QUANTIZZATA: significa che..

- ☐ si puo' calcolare
- ☐ puo' assumere solo ben determinati valori
- ☐ è molto elevata
- ☐ e' sempre la stessa

6. Una sostanza organica assorbe radiazioni visibili. Posso dedurre che...

- ☐ non assorbe radiazioni UV
- ☐ non assorbe radiazioni IR
- ☐ presenta doppi legami coniugati
- ☐ presenta legami ionici

7. Secondo la legge di Lambert-Beer...

- ☐ trasmittanza e concentrazione sono direttamente proporzionali
- ☐ assorbanza e concentrazione sono direttamente proporzionali
- ☐ frequenza e concentrazione sono direttamente proporzionali
- ☐ lunghezza d'onda e concentrazione sono direttamente proporzionali

8. Di quale materiale e' fatta una cuvette per spettroscopia UV?

- ☐ plastica
- ☐ cloruro di sodio
- ☐ vetro
- ☐ quarzo

9. Quale dei seguenti strumenti e' preferibile per analisi qualitative?

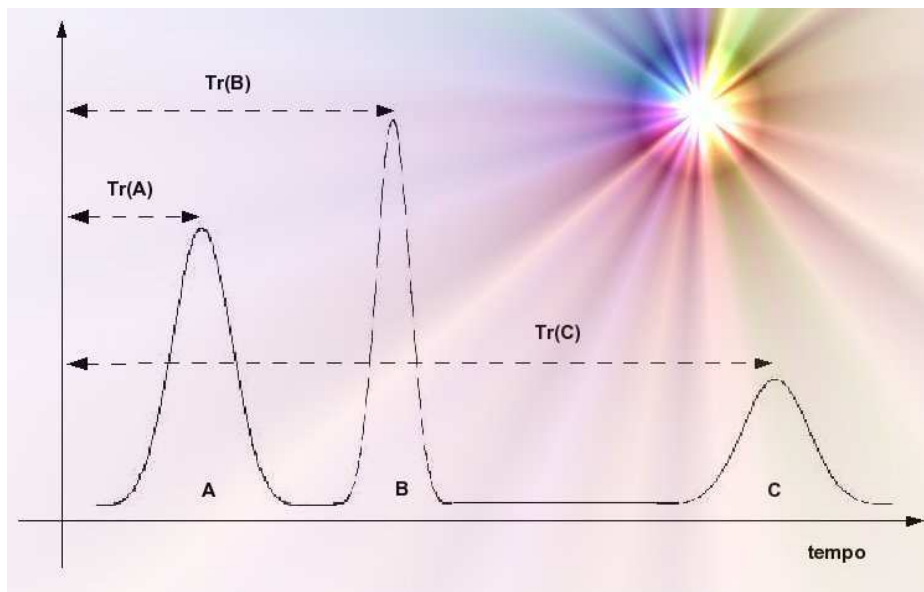
- ☐ un colorimetro a filtri ottici
- ☐ un colorimetro a filtri interferenziali
- ☐ uno spettrofotometro monoraggio
- ☐ uno spettrofotometro a doppio raggio

10. Su quale fenomeno ottico si basa l'azione disperdente di un prisma?

- ☐ interferenza
- ☐ rifrazione
- ☐ effetto fotoelettrico
- ☐ legge di Lambert-Beer

- quaderni di analisi chimica strumentale -

GASCROMATOGRAFIA



Indice generale

1 - SEPARAZIONI CROMATOGRAFICHE.....	2
1.1 Introduzione.....	2
1.2 L'esperimento fondamentale della cromatografia.....	4
1.3 I meccanismi sui quali si basa la separazione cromatografica.....	5
1.4 Le tecniche cromatografiche.....	6
2 - LA GAS CROMATOGRAFIA.....	7
2.1 Strumentazione.....	7
2.2 I picchi e il cromatogramma.....	10
2.3 Risoluzione, selettività ed efficienza in una separazione cromatografica.....	11
3 - APPLICAZIONI ANALITICHE.....	13
3.1 Analisi qualitativa	13
3.2 Analisi quantitativa.....	13
3.2.1 Confronto diretto dell'area dei picchi.....	14
3.2.2 Normalizzazione interna.....	15
3.2.3 Taratura diretta.....	16
3.2.4 Standardizzazione esterna.....	16
3.2.5 Standardizzazione interna.....	17
3.2.6 Metodo dell'aggiunta.....	18
3.3 Tecnica operativa.....	19
4 - ESERCITAZIONI E VERIFICHE.....	22
4.1 Esercizi sulle analisi gascromatografiche.....	22
4.2 Quesiti a risposta aperta.....	22
4.3 Quesiti a risposta multipla.....	23

Copyright © 2004 - Napoleone Fabbri, Pierluigi Robino, Giampaolo Simonelli
 Quest'opera è rilasciata sotto la licenza Creative Commons - "Attribuzione-NonCommerciale-Condividi allo stesso modo 2.0 Italia"
 Per visionare una copia di questa licenza visita il sito web <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/> o richiedila per posta a
 Creative Commons, 559 Nathan Abbott Way, Stanford, California 94305, Usa.

1 - SEPARAZIONI CROMATOGRAFICHE

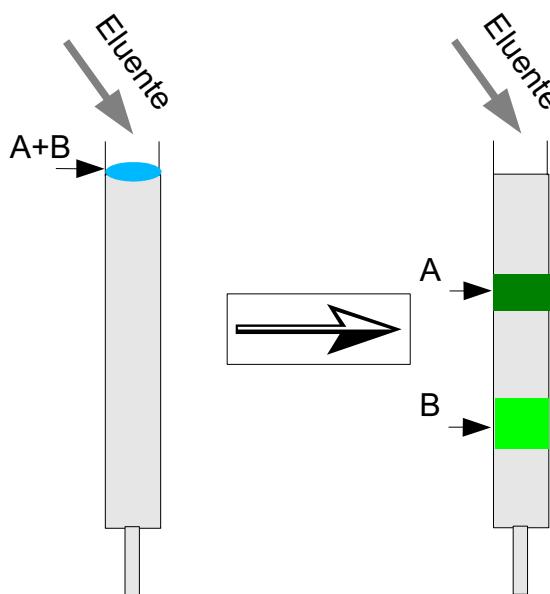
1.1 Introduzione

La cromatografia é una tecnica di separazione di vari componenti di una miscela, al pari di una distillazione frazionata, di una cristallizzazione e una estrazione con solvente....

.... è però molto, molto, più efficace!

Fu ideata nel 1906 dal russo Tswett...

la sua tecnica sperimentale, su una soluzione di clorofille, evidenziò la separazione dei vari pigmenti utilizzando una colonna impaccata con carbonato di calcio, ed eluendo con etere di petrolio, dando luogo alla formazione di strati di diverso colore (da cui il nome: 'cromos'-colore).



La tecnica cromatografica consiste nello sfruttare in modo particolarmente efficiente la diversa attitudine che ogni molecola o ione possiede nel distribuirsi tra due differenti fasi (una stazionaria e una mobile).

Nel caso della tecnica di estrazione con solvente, per ottenere un'efficiente separazione, può essere necessario un numero molto elevato di estrazioni separate, con relativi problemi di perdita di campione e impossibilità di operare con microcampioni.

Se invece una fase viene immobilizzata (fase stazionaria) e l'altra viene fatta scorrere sopra di essa (fase mobile, o 'eluente'), é possibile condurre l'estrazione in modo continuo. Una specie chimica depositata sulla fase stazionaria e immessa nella corrente di fase mobile si distribuirà infatti dinamicamente tra le due fasi, in misura proporzionale alla diversa affinità che possiede per esse.

La fase stazionaria può essere costituita da:

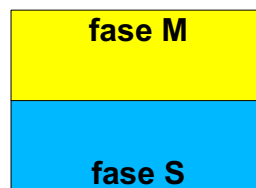
- un **solido** ...
- ... o un **liquido** opportunamente supportato.

La fase mobile é costituita da un fluido (che si muove sopra la fase stazionaria), cioè da:

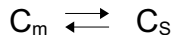
- un **liquido** ...
- ... o un **gas**.

1.2 Il principio: la distribuzione delle sostanze tra due fasi

Consideriamo un sistema formato da due fasi in cui viene introdotta una sostanza: **la sostanza si distribuirà fra le due fasi a seconda delle sue particolari proprietà chimico-fisiche.**



Indicando con C_m e C_s le sue concentrazioni nella fase mobile e nella fase stazionaria rispettivamente, e supponendo che le condizioni sperimentali siano tali da conseguire il raggiungimento di equilibri successivi del tipo:



possiamo rappresentare con K la corrispondente costante di equilibrio: $K = C_s / C_m$

K prende il nome di coefficiente di distribuzione.

E' dal valore di K che dipende il tempo di ritenzione, cioè il tempo che occorre per percorrere l'intera fase stazionaria. Infatti il tempo che una sostanza trascorre nella colonna dipende dal valore di C_s rispetto a C_m : così, un'elevata concentrazione nella fase stazionaria, rispetto a quella nella fase mobile, indica una maggiore affinità per la prima.

In altre parole, l'eluente (fase mobile) incontrerà una certa difficoltà nel trascinare con sé alcune sostanze, mentre altre, relativamente più affini ad esso e meno verso la fase stazionaria, verranno più facilmente dislocate dalle posizioni che occupano e trasportate così verso la fine della colonna, separandosi sempre di più dalle sostanze maggiormente trattenute.

Coefficiente di distribuzione e isoterme di distribuzione	
<p>L'equazione</p> $K = C_s / C_m$ <p>è l'equazione di una retta, la cui pendenza è data da $\tan \alpha = K$.</p>	<p>fig. 1</p>
<p>Nella figura 1 è riportata tale retta, detta isoterma di distribuzione, di due sostanze A e B per le quali $K_A < K_B$.</p> <p>Ciò significa che la sostanza B è più affine per la fase fissa di quanto lo sia la sostanza A. Se queste due sostanze A e B percorrono insieme la colonna, accade che A uscirà per prima.</p> <p>Quanto maggiore è la differenza di K tanto migliore sarà la separazione tra le sostanze.</p>	<p>fig. 2</p>
<p>In pratica le isoterme non hanno l'andamento teorico visto, ma si presentano come in fig. 2.</p> <p>Ad esempio ad un certo punto la fase fissa non trattiene la stessa quantità di sostanza rispetto alla fase mobile e si avvicina alla saturazione, cioè la capacità solvente della fase fissa può dirsi esaurita.</p> <p>Per questa ragione le singole zone del cromatogramma non hanno contorno preciso e simmetrico.</p>	

1.3 L'esperimento fondamentale della cromatografia

Tutte le varie tecniche cromatografiche possono essere ricondotte ad un cosiddetto “esperimento fondamentale”, che illustra il principio su cui si basa la cromatografia.

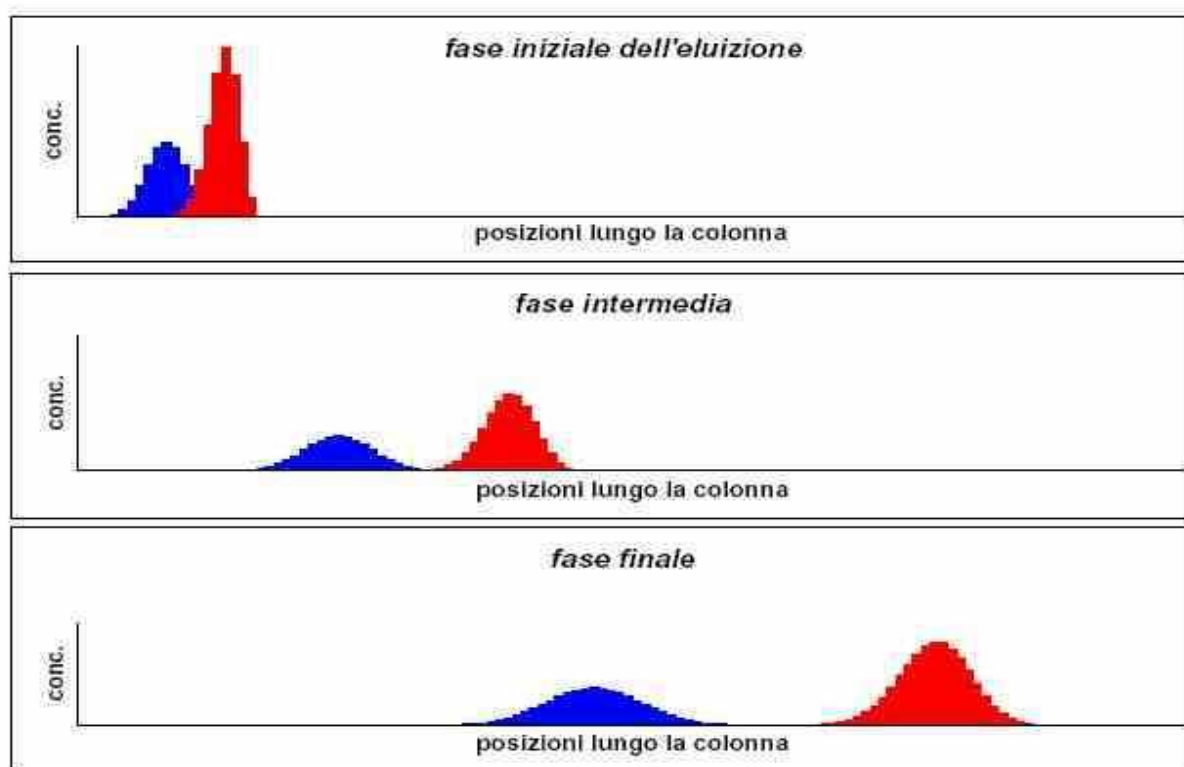
Supponiamo di avere una colonna riempita uniformemente di un materiale solido in granuli di dimensioni omogenee (la cosiddetta fase stazionaria, o fase fissa).

All'inizio della colonna si deposita la miscela contenente le sostanze da separare.

Si fa scorrere poi un solvente (la fase mobile, detta eluente): la fase mobile trascinerà in modo diverso le diverse sostanze lungo la colonna, a seconda della loro affinità verso le due fasi.

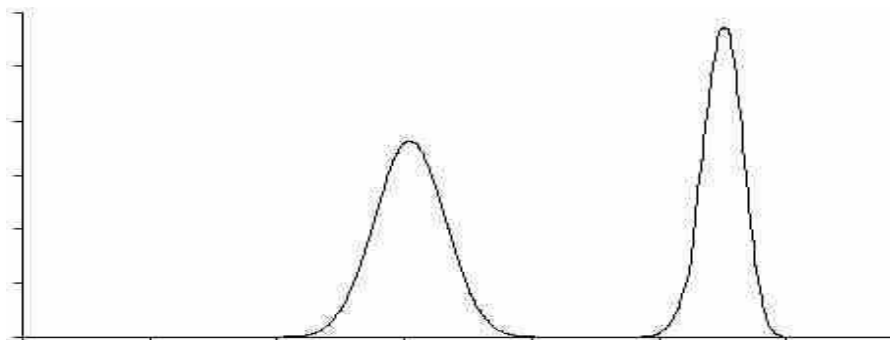
Tale effetto può essere ricostruito, anche numericamente, immaginando che nei vari strati della colonna si effettuino una serie di estrazioni successive in cui si raggiunge l'equilibrio corrispondente al coefficiente di distribuzione.

Effettuando infatti una simulazione numerica di tale successione di “micro-equilibri” si ottengono facilmente grafici che mostrano il procedere della separazione, con la distribuzione di ogni sostanza secondo i picchi di concentrazione (di forma 'gaussiana') tipica dei cromatogrammi:



Con il procedere della separazione, le sostanze usciranno dalla colonna dopo il passaggio di un certo tempo (**tempo di ritenzione**) durante il quale è fluìto un certo volume di solvente (**volume di ritenzione**).

Se si misura la concentrazione delle sostanze in uscita dalla colonna si ottiene il cosiddetto **cromatogramma** (che riporta le **concentrazioni** di sostanza in uscita in funzione del **tempo** o del **volume** di eluente):



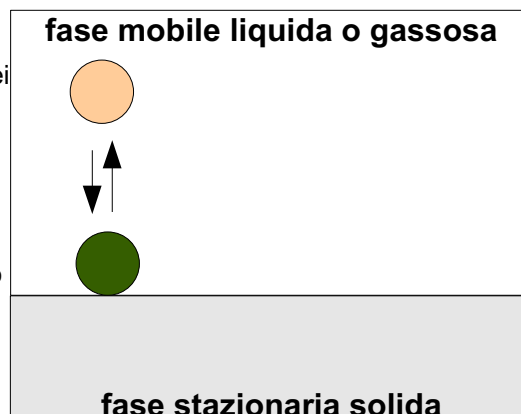
1.4 I meccanismi sui quali si basa la separazione cromatografica

I principali meccanismi chimico-fisici della separazione cromatografica si basano su:

1) Adsorbimento

La fase stazionaria è un solido sulla cui superficie si trovano dei siti attivi in grado di stabilire legami secondari (dipolo-dipolo, ponte di idrogeno, Van der Waals) con le diverse molecole della miscela da risolvere (separare). Se la fase mobile è un liquido si parla di cromatografia liquido-solido (LSC), se invece è un gas, di cromatografia gas-solido (GSC).

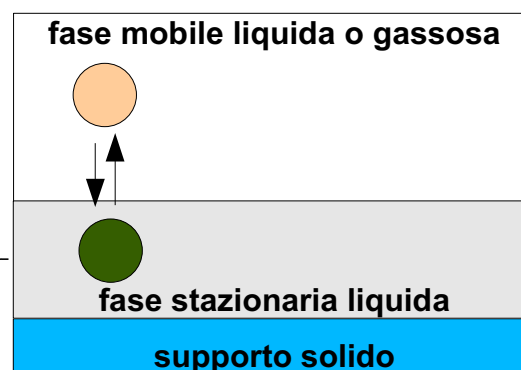
In genere, le molecole che più facilmente vengono fissate sono quelle che presentano gruppi polari, anche se la natura dell'adsorbente influisce sul fenomeno. L'aumento di temperatura agisce negativamente sull'adsorbimento in quanto provoca una maggior agitazione termica.



2) Ripartizione

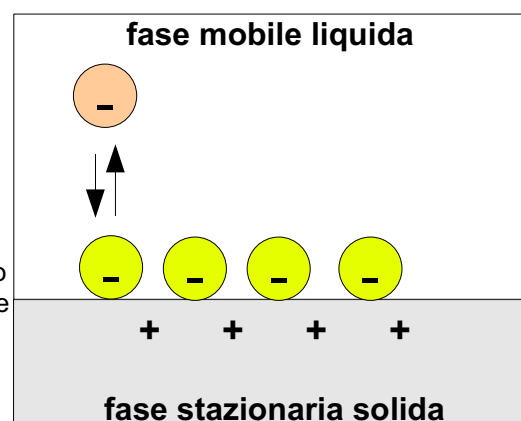
La fase stazionaria è un liquido, in cui si verifica una vera e propria solubilizzazione delle sostanze da analizzare. Esse pertanto si ripartiscono fra le due fasi (immiscibili tra loro) e la costante K prende il nome di coefficiente di ripartizione e la legge $K = C_s / C_m$ legge di Nernst.

Se la fase mobile è un gas si parla di cromatografia gas-liquido (GLC), se invece è un liquido, di cromatografia liquido-liquido (LLC).



3) Scambio ionico

La fase stazionaria è costituita da molecole contenenti gruppi attivi, dotati di cariche elettriche (positive o negative), i quali sono in grado di scambiare i propri controioni con la soluzione da cui vengono lambiti, attraverso un meccanismo di competizione tra gli ioni della fase stazionaria e quelli con la stessa carica contenuti nella fase mobile. Anche in questo caso la separazione avviene secondo un criterio di affinità per la fase stazionaria, criterio dettato dalla maggiore o minore competitività.



4) Esclusione

Utilizzando una fase solida porosa (o un gel) con pori di opportune dimensioni, è possibile rallentare maggiormente le particelle più piccole che, penetrando nei pori, vengono poi trattenute.

1.5 Le tecniche cromatografiche

La classificazione fondamentale dei metodi cromatografici si basa sul fatto che la fase mobile può essere un liquido (cromatografia liquida) o un gas (cromatografia gassosa o gas-cromatografia).

Mentre la cromatografia liquida può essere realizzata su colonna, su strato sottile e su carta, la gas-cromatografia è limitata all'uso della colonna.

Tenuto conto dei diversi meccanismi di separazione e delle diverse soluzioni sperimentali adottabili, si sono sviluppate numerose tecniche cromatografiche, che comprendono:

Cromatografia su strato sottile (TLC). dove la fase stazionaria può essere gel di silice, allumina, cellulosa in polvere, fatta aderire ad un apposito supporto (alluminio, carta plastificata, lastra di vetro) e la fase mobile è costituita da vari solventi organici.

Le tecniche di eluizione possono essere di tipo ascendente, discendente o orizzontale.

Cromatografia su carta (PC). dove la fase stazionaria è costituita dall'acqua inevitabilmente presente nella cellulosa come umidità (20%), anche se la carta può essere all'occorrenza trattata con liquidi diversi, e la fase mobile è scelta in funzione del tipo di fase stazionaria e delle proprietà chimiche dei composti da separare. Quasi sempre comunque è una miscela contenente acqua.

Cromatografia su colonna a bassa pressione (LPC). Il modo non è molto dissimile da quello descritto originariamente da Tswett. La fase mobile è un liquido organico a bassa viscosità mentre le fasi stazionarie, solide, liquide o gel, possono avere caratteristiche chimico-fisiche molto variabili. La tecnica prevede la deposizione in testa ad una colonna (impaccata con un'opportuna fase fissa) di una certa quantità di miscela da separare. Facendo scorrere l'eluente lungo questa colonna si ottiene una certa distribuzione dei componenti della miscela lungo la fase stazionaria (vedi figura nella pagina iniziale).

Cromatografia in fase liquida ad elevate prestazioni (HPLC). che consiste nella versione strumentale della cromatografia su colonna. L'eluente viene fatto fluire ad alta pressione e le sostanze in uscita vengono rilevate strumentalmente con opportuni dispositivi.

Gasromatografia (GC). in cui la fase mobile è un gas, e che verrà dettagliatamente studiata nel capitolo successivo.

* * *

Di seguito verrà descritta più dettagliatamente la gascromatografia, in quanto tecnica importante e molto diffusa, nonché disponibile nei nostri laboratori.

Molti dei principi descritti possono essere adattati ad altre tecniche cromatografiche.

2 - LA GAS CROMATOGRAFIA

Nella tecnica gas-cromatografica la fase mobile è un gas che fluisce attraverso una colonna in cui si trova la fase stazionaria, la quale può essere un solido granulare poroso oppure un liquido.

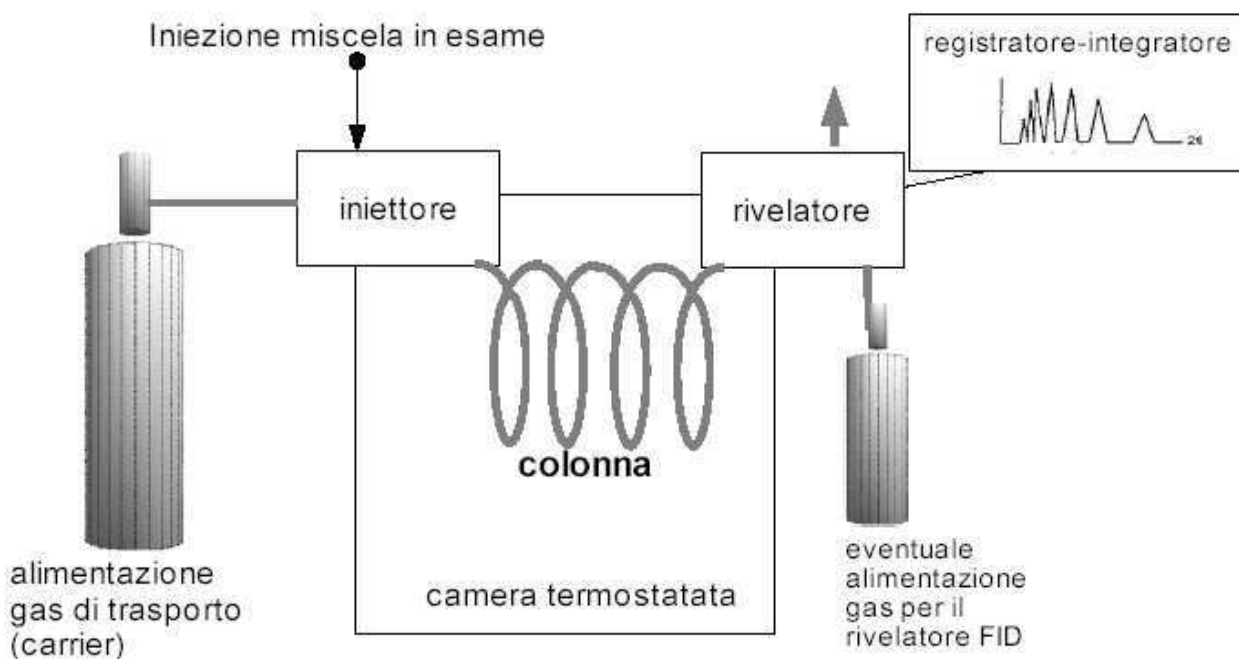
Secondo lo stato fisico della fase stazionaria, la gas-cromatografia si può suddividere in cromatografia gas solido (GSC) e in cromatografia gas liquido (GLC).

Questo metodo, che ha conosciuto un grande sviluppo a partire dagli anni '60, conserva tuttora una posizione di primo piano come tecnica analitica. **L'unica limitazione della gas-cromatografia è la necessità di rendere volatili i campioni da analizzare**, per cui in alcuni casi essa è soppiantata dall' *HPLC* (cromatografia liquida ad alto potere risolutivo).

I meccanismi di separazione relativi alla GC sono sostanzialmente due: ripartizione e adsorbimento, di cui si è già parlato. Il primo nel caso che la fase stazionaria sia liquida, il secondo quando è solida.

2.1 Strumentazione

Vediamo ora lo schema essenziale dello strumento, il gas-cromatografo, per poter capire l'intero processo di analisi:



1) Sistema di alimentazione gas di trasporto (carrier).

Si tratta di bombole di gas inerte (azoto, elio, argon), talvolta può essere utilizzato anche l'idrogeno. Lo scopo principale è quello di trascinare i componenti della miscela in analisi lungo la colonna cromatografica.

2) Sistema di alimentazione dei gas per il rivelatore FID.

Qualora si utilizzi un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) è necessario alimentare un combustibile e di un comburente (ad esempio idrogeno ed aria).

3) Iniettore o camera di iniezione.

Il suo compito è assicurare l'istantanea vaporizzazione del campione.

Poiché con l'uso di colonne capillari (vedi più avanti) la quantità di campione da iniettare è dell'ordine dei nanolitri, e misurare queste quantità con siringhe è praticamente impossibile (con apposite siringhe si arriva ai μL), sono state messe a punto particolari tecniche di iniezione. Spesso si utilizzano quindi opportune tecniche (*split*, ...) che consentono di far entrare effettivamente in colonna solo una parte (ad esempio ca. 1/100) del liquido iniettato.

La camera di iniezione è corredata da un sistema di resistenze variabili attraverso le quali è possibile fissare la temperatura ritenuta più adatta per la vaporizzazione della miscela. L'introduzione del campione viene effettuata con una iniezione su un apposito disco di gomma al silicone, posto tra una ghiera metallica e il dispositivi di attacco alla colonna.

4) Colonna.

La colonna può essere di due tipi: **impaccata** o **capillare**.

L'impaccata (diametro interno 2-4 mm, lunghezza 1-4 m), usata nella gas-cromatografia classica, comporta una separazione in colonna di acciaio o di vetro (due metri circa) riempita di materiale inerte (supporto per la fase stazionaria) sul quale è distribuita una pellicola sottile di liquido (fase stazionaria) continuamente attraversata da un gas (fase mobile) detto gas di trasporto. Il processo di separazione è limitato dalla lentezza di eluizione delle molecole del campione lungo la colonna.

La capillare (diametro interno 0,1-0,8 mm, lunghezza 10-100 m), ormai di uso comune, rappresenta un'importante innovazione per la sua rapidità di eluizione e per una migliore risoluzione (il numero di picchi risolti, in metà tempo, è superiore di oltre quattro volte quello della colonna impaccata). Essa è molto più lunga dell'impaccata (anche cento metri), di diametro molto minore e quindi contiene una quantità molto minore di fase stazionaria, per cui la quantità di campione da iniettare è molto più piccola e viene eluita prima.

Le colonne sono alloggiare in una **camera termostatica**, in genere a circolazione di aria calda, con questo sistema viene assicurata una buona stabilità di temperatura. Un dispositivo permette all'operatore di fissare la temperatura, la quale può essere mantenuta costante per tutta la durata dell'analisi (isoterma) oppure fatta variare (programmata).

5) Rivelatore.

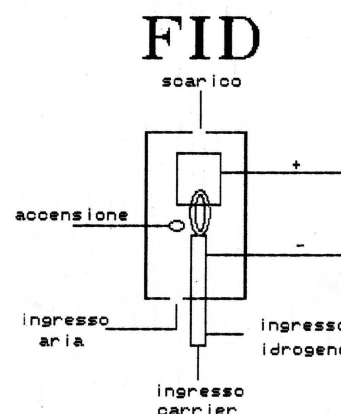
I dispositivi in grado di rivelare la presenza di una sostanza estranea nel gas di trasporto, a valle della colonna, possono dividersi in universali e selettivi. I primi consentono di individuare tutti i componenti di una miscela, i secondi rivelano solo particolari categorie di composti.

Tra i rivelatori più usati, si segnalano:

-Rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID)

Si tratta di un rivelatore universale ma distruttivo in quanto i campioni vengono bruciati per ottenerne la trasformazione in ioni allo stato gassoso. Il carrier viene convogliato verso un ugello a cui giungono anche idrogeno ed aria, necessari per alimentare una piccola fiammella. Una resistenza posta accanto all'ugello provoca l'accensione della fiammella. Quest'ultima si trova circondata da un collettore cilindrico caricato positivamente; il secondo elettrodo del circuito, quello caricato negativamente, è costituito dall'ugello stesso.

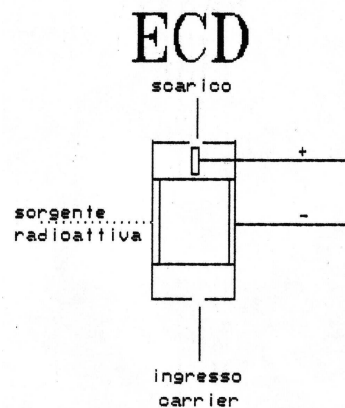
La microfiamma provoca una debolissima corrente ionica tra gli elettrodi, che vengono mantenuti sotto una differenza di potenziale di circa 300V. Questa corrente, elaborata, amplificata e misurata, viene inviata ad un opportuno registratore e costituisce il rumore di fondo. Quando un componente della miscela raggiunge la fiamma, viene subito ionizzato con conseguente aumento dell'intensità di corrente e quindi rivelato con un segnale più intenso. Come già detto questo rivelatore è di tipo universale, sono poche infatti le sostanze



che hanno potenziali di ionizzazione così alti da non poter essere ionizzate nelle normali condizioni di lavoro (tra queste abbiamo acqua, solfuro di carbonio, anidride carbonica, ossido di carbonio, ossidi di azoto, ammoniaca, acido solfidrico, biossido di zolfo, acido formico, gas nobili, azoto e ossigeno). La sensibilità di questo rivelatore è molto elevata, infatti si può arrivare ai nanogrammi.

-Rivelatore a cattura di elettroni (ECD)

Si tratta di un rivelatore selettivo e non distruttivo. Esso è costituito da una sorgente radioattiva (^{63}Ni) che emette radiazioni beta (elettroni). Gli elettroni, detti primari, emessi dalla sorgente, vengono a trovarsi in un campo elettrico di cui la sorgente costituisce l'anodo, mentre il catodo si trova verso l'uscita. Gli elettroni primari colpiscono il carrier formando ioni positivi ed elettroni secondari. Il flusso di queste cariche costituisce la corrente di fondo e dipende dalla differenza di potenziale tra i due elettrodi. Quando insieme al carrier è presente un'altra sostanza elettroaffine, cioè in grado di catturare gli elettroni secondari, si verifica una diminuzione di corrente di fondo. La corrente, elaborata, amplificata e misurata, viene inviata ad un registratore. I limiti di rivelabilità possono essere molto bassi, ad esempio per i pesticidi cloro-organici o derivati del fosforo, si può arrivare a rivelare i picogrammi. Le sostanze maggiormente rivelate sono quelle contenenti alogeni.



-Rivelatore a termoconduttività (HWD)

Si tratta di un rivelatore universale e non distruttivo. Si basa su due sensori contenenti un filamento la cui resistenza elettrica varia al variare della temperatura. La temperatura dipende a sua volta dalla conducibilità termica dei gas con cui sono a contatto i filamenti (e che varia con la composizione dei gas stessi). Un sensore è lambito dal carrier puro mentre l'altro è sull'uscita della colonna: un accurato sistema elettrico rileva ed amplifica le differenze dei due segnali.

La sensibilità di questo rivelatore non è elevata ed inoltre costringe all'uso di carrier più costosi (ad esempio elio e argon).

6) Registratore e integratore.

Il segnale in uscita dal rivelatore passa ad un registratore che ha il compito di realizzare il tracciato cromatografico.

I moderni strumenti sono corredati anche di un integratore che permette il calcolo automatico delle aree dei picchi, operazione indispensabile per effettuare analisi di tipo quantitativo.

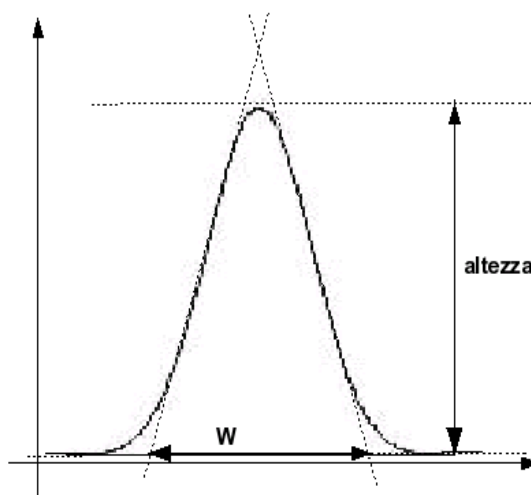
2.2 I picchi e il cromatogramma

Ogni sostanza in uscita dalla colonna genera un segnale che verrà registrato sotto forma di **'picco'**.

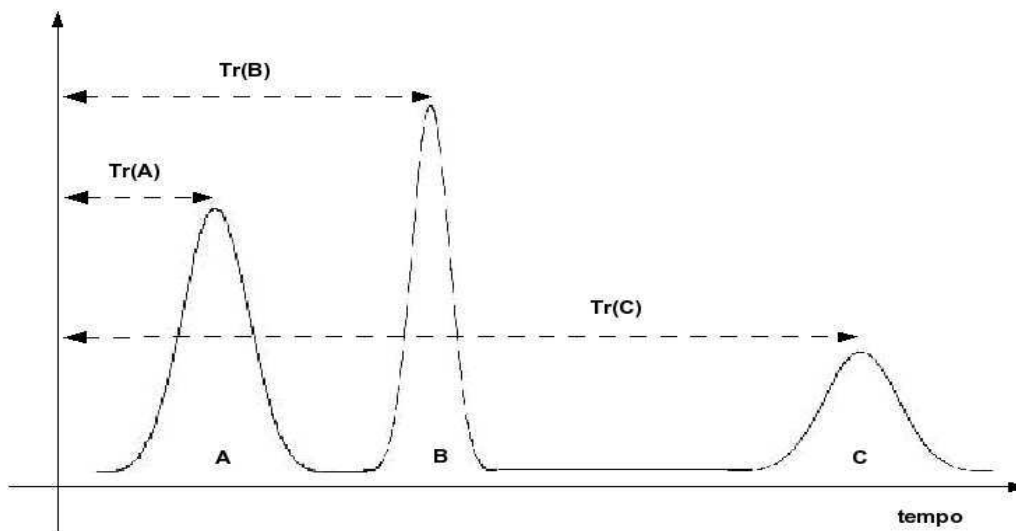
Ogni picco è caratterizzato da:

-Altezza del picco. E' la distanza fra il massimo del picco e la sua base, misurata perpendicolarmente all'asse dei tempi.

-Ampiezza del picco. E' il segmento delimitato sulla base del picco dai punti di intersezione delle tangenti tracciate nei punti di flesso di ambedue i lati.



La successione dei vari picchi, corrispondenti alle varie sostanze in uscita dalla colonna, costituisce il **'cromatogramma'**. Il cromatogramma si presenta come in figura, dove in ordinate è riportata la risposta del rivelatore e in ascisse i tempi di uscita delle varie sostanze.



A questo punto, dal grafico (oltre a altezza e ampiezza dei picchi) si determinano due parametri essenziali:

◆ tempo di ritenzione

- è il tempo impiegato tra l'iniezione del campione e la registrazione del massimo del picco;
- dipende dalla natura della sostanza, dalla colonna e dalle condizioni operative;
- è fondamentale per le analisi qualitative.

◆ area del picco

- è la superficie delimitata dal contorno del picco e la linea di base;
- dipende dalla quantità di sostanza in uscita e dalle caratteristiche del rivelatore;
- è fondamentale per le analisi quantitative.

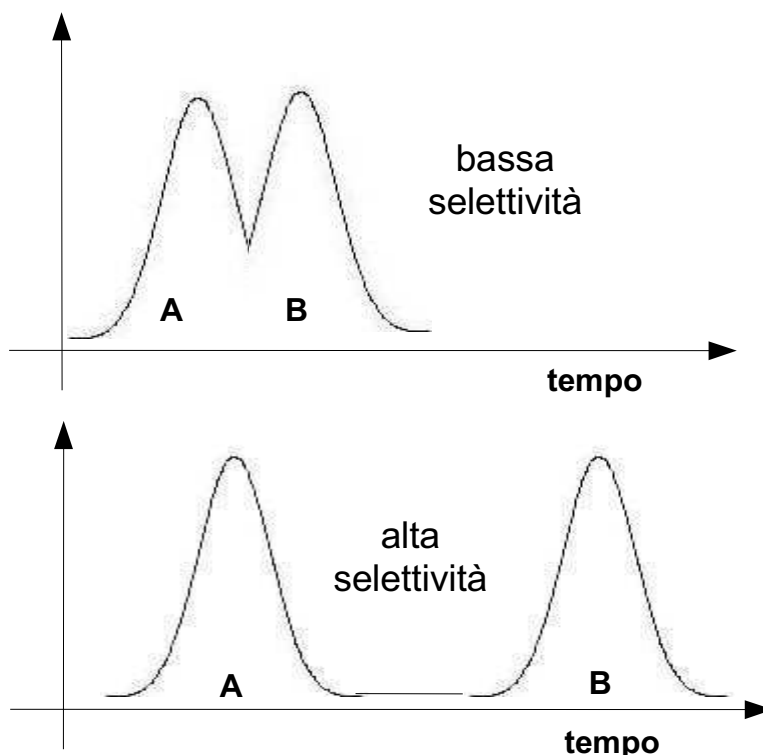
2.3 Risoluzione, selettività ed efficienza in una separazione cromatografica

Dall'esame del cromatogramma possiamo definire la selettività, l'efficienza e la risoluzione di una colonna.

Selettività.

E' definita come la capacità di una colonna di fornire picchi distanziati e dipende dalla temperatura e dalla natura della fase stazionaria.

A fianco sono riportati due cromatogrammi, di una miscela di due composti, ottenuti con due diverse fasi stazionarie: nel secondo caso si ha una maggior selettività.



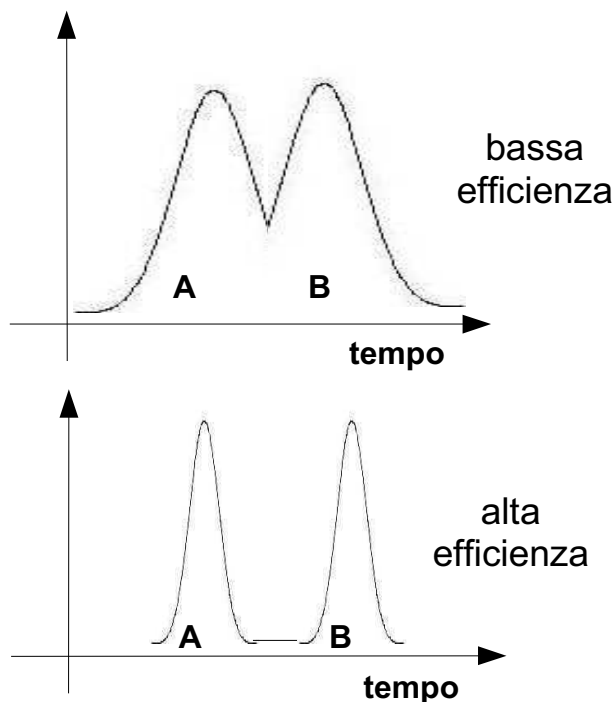
Efficienza.

E' la capacità del sistema cromatografico di mantenere compatta la banda di eluizione di una sostanza lungo tutto il percorso della fase mobile.

Ciò significa ottenere picchi alti e stretti all'uscita della colonna. La cosa è di grande importanza, perché qualora due sostanze avessero tempi di ritenzione molto vicini se ne potrebbe ottenere ugualmente la separazione.

Quindi, quanto più stretti sono i picchi tanto più efficiente risulta la colonna.

A fianco sono riportati due cromatogrammi di una miscela di due sostanze effettuati con colonne diverse; in ambedue i casi si ha la stessa selettività, ma nel secondo caso si ha una maggior efficienza.



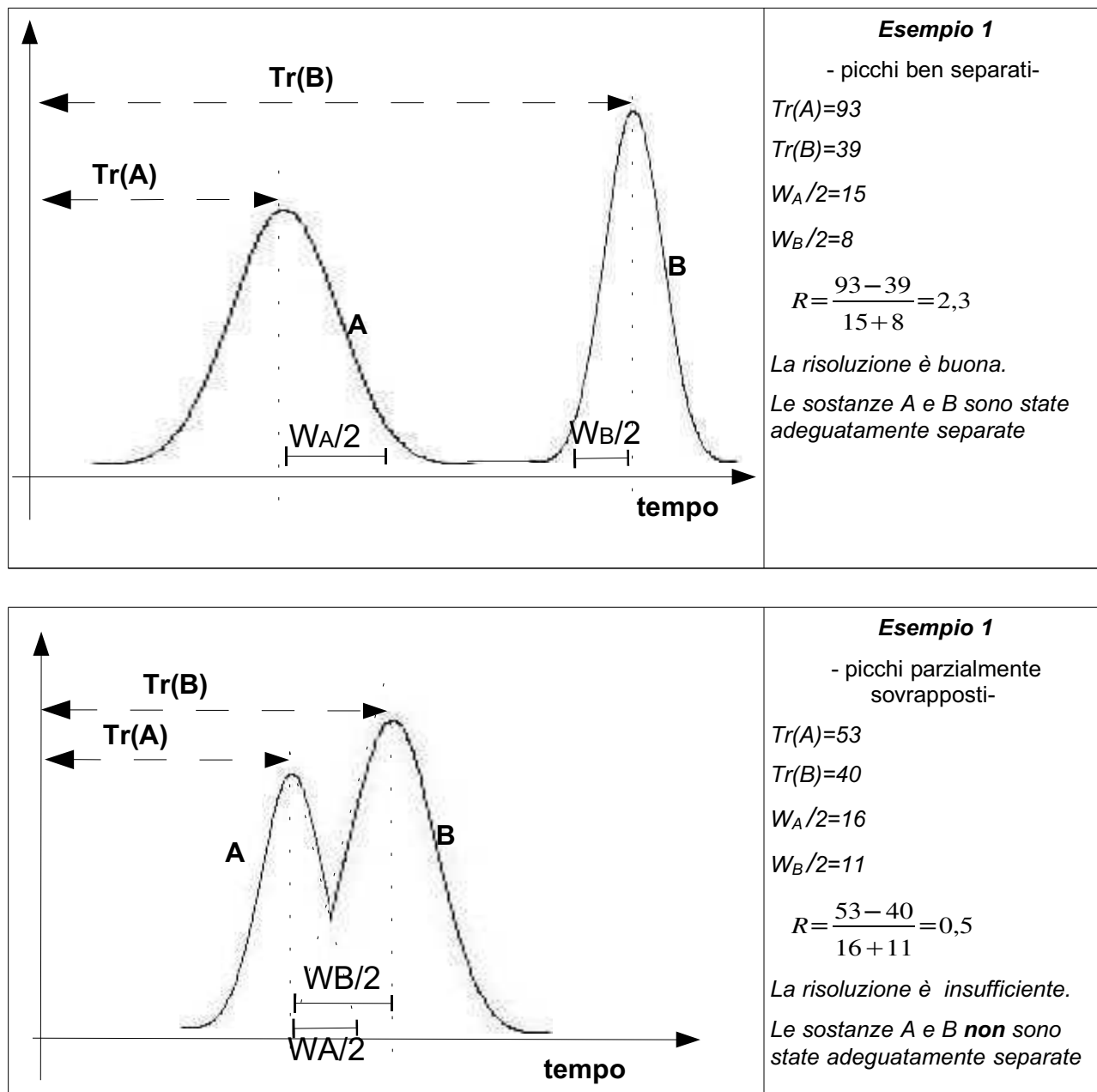
Risoluzione.

Questo fattore tiene conto sia della selettività che dell'efficienza, e indica il grado di effettiva separazione ottenuto per due sostanze in un processo cromatografico.

Dal punto di vista numerico si ottiene dalla relazione:
$$R = \frac{Tr(B) - Tr(A)}{W_A/2 + W_B/2}$$

Per avere una buona separazione, dal punto di vista quantitativo, si deve avere risoluzione almeno 0,8 .

Per capire il significato di tale relazione si considerino questi due esempi:



- - - - -

L'esame di questi parametri (selettività, efficienza, risoluzione) é fondamentale per la scelta delle colonne e della temperatura.

Per colonne capillari non é necessario cercare grande selettività in quanto la loro grande efficienza può compensare una minor selettività.

3 - APPLICAZIONI ANALITICHE

La gas-cromatografia permette di effettuare sia analisi qualitative che quantitative, anche se principalmente è utilizzata per quest'ultima.

3.1 Analisi qualitativa

L'interpretazione dei cromatogrammi rappresenta l'operazione più lunga. E' necessario innanzitutto avere la più completa serie di informazioni sulla natura e l'origine della miscela da analizzare.

I metodi utilizzabili per l'individuazione delle sostanze sono:

- Basarsi su dati di letteratura, quali i tempi di ritenzione; purtroppo tali valori dipendono da molti fattori quali le caratteristiche dello strumento, le condizioni operative e l'operatore.
- Effettuare un confronto dei tempi di ritenzione tra la miscela in esame e sostanze pure o miscele di composizione nota.
- Metodo basato sull'arricchimento. Quando si ritiene che un determinato picco corrisponda ad una sostanza nota, si aggiunge alla miscela una certa quantità di sostanza pura. Se compare un altro picco, siamo sicuri che la specie nota non è presente nella miscela, mentre se un picco risulta più alto, potrebbe essere presente e per questo è necessario effettuare altre analisi cambiando condizioni operative.
- Impiego di reattivi. Per evidenziare la presenza di determinati componenti si può far gorgogliare il gas in uscita entro una provetta contenente reattivi specifici. Naturalmente il rivelatore non deve essere distruttivo.
- Impiego di strumenti ausiliari. Il gas in uscita da un rivelatore non distruttivo può essere fatto gorgogliare in appositi solventi e la soluzione indagata con altri metodi strumentali. ***Inoltre è possibile collegare direttamente il gas-cromatografo ad uno spettrometro di massa***, in questo modo si può registrare lo spettro di massa il quale è univoco per una certa specie chimica (e fornisce poi importanti indicazioni strutturali).

3.2 Analisi quantitativa

L'analisi quantitativa è basata sul confronto delle aree dei picchi.

Bisogna però tenere conto di una serie di possibili complicazioni:

- non è detto che tutte le sostanze presenti nel campione si vedano nel cromatogramma;
- i rivelatori possono presentare diverse risposte per diverse sostanze;
- non tutti i picchi potrebbero essere ben separati;
- non è facile conoscere accuratamente la quantità di miscuglio **effettivamente immesso in colonna**.

A causa di ciò esistono diverse metodologie di studio quantitativo tramite GC, che si adattano alle diverse situazioni.

3.2.1 Confronto diretto dell'area dei picchi

Vediamo il caso più semplice, che si può avere ad esempio usando un *FID* per la rivelazione di idrocarburi o degli esteri metilici degli acidi grassi (ciò non é rigorosamente vero ma l'approssimazione é buona):

Se la risposta del rivelatore é uguale per tutti i componenti e

.... se questi sono rappresentati tutti nel cromatogramma da picchi ben distinti e risolti

si verifica quindi la condizione che il rapporto tra area picco e concentrazione del componente é uguale per tutti i picchi:

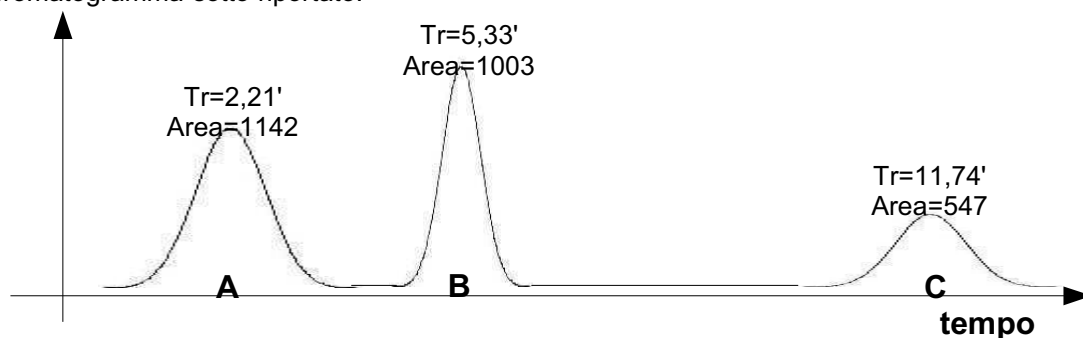
$$\frac{S_A}{C_A} = \frac{S_B}{C_B} = \frac{S_C}{C_C} = \dots$$

allora, in questo caso, la % in massa di ciascun componente si ottiene dividendo l'area del rispettivo picco per la somma delle aree di tutti i picchi, rapportando il valore a 100:

- cioè la % in massa corrisponde alla % delle aree -

Esempio 1 (analisi quantitativa per confronto diretto delle aree dei picchi)

Abbiamo iniettato in colonna una miscela di tre idrocarburi (A, B e C) ottenendo (rivelatore FID) il cromatogramma sotto riportato:



Dalla letteratura sappiamo che la risposta del rivelatore é tale che il rapporto tra aree e concentrazioni (%massa) é uguale per i tre idrocarburi.

$$\text{Area TOT} = 1142 + 1003 + 547 = 2692$$

$$\%A = \frac{1142}{2692} \cdot 100 = 42,4\%$$

$$\%B = \frac{1003}{2692} \cdot 100 = 37,3\%$$

$$\%C = \frac{547}{2692} \cdot 100 = 20,3\%$$

Purtroppo non é questo il caso più frequente!

Nel caso in cui le condizioni suddette non fossero verificate si può procedere in diversi modi, come:

- **normalizzazione interna;**
- **taratura diretta;**
- **standardizzazione esterna;**
- **standardizzazione interna;**
- **metodo dell'aggiunta.**

3.2.2 Normalizzazione interna

L'area (S) di ogni picco va corretta introducendo dei fattori di correzione (f) in modo da renderle confrontabili l'una con l'altra e cioè proporzionali alla concentrazione (C) dei rispettivi composti. Quindi bisogna fare in modo che:

$$\frac{S_A^{corr}}{C_A} = \frac{S_B^{corr}}{C_B} = \frac{S_C^{corr}}{C_C} = \dots$$

Dove: $S_A^{corr} = S_A \cdot f_A$ $S_B^{corr} = S_B \cdot f_B$ $S_C^{corr} = S_C \cdot f_C$

Per calcolare i fattori correttivi **si prepara una miscela nota contenente tutti i componenti**, si inietta e si misurano le aree. In pratica, adottiamo un componente (ad es. A) come riferimento e poniamo $f_A=1$:

$$\frac{S_A}{C_A} = \frac{S_B \cdot f_B}{C_B} = \frac{S_C \cdot f_C}{C_C} = \dots$$

Possiamo così ricavare, basandoci sul cromatogramma del campione noto da noi preparato:

$$f_B = \frac{S_A}{C_A} \cdot \frac{C_B}{S_B} \quad f_C = \frac{S_A}{C_A} \cdot \frac{C_C}{S_C} \quad \dots\dots\dots$$

A questo punto si procede all'esame del campione incognito ricavando le aree corrette (S^{corr}) e procedendo come nel caso precedente.

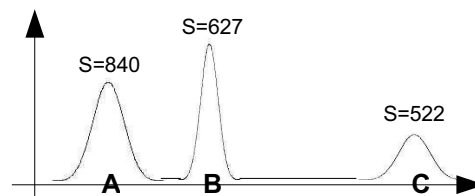
$$S_A^{corr} = S_A \quad S_B^{corr} = S_B \cdot f_B \quad S_C^{corr} = S_C \cdot f_C$$

Questo metodo è applicabile solo quando si ha la sicurezza che tutti i componenti di una miscela siano rappresentati nel cromatogramma.

Inoltre tutti i componenti devono essere noti e reperibili per poter preparare la soluzione di riferimento.

Esempio 2 (normalizzazione interna con fattori di correzione)

Abbiamo iniettato in colonna una miscela incognita di tre sostanze (A, B e C) ottenendo il cromatogramma a fianco:



E' stata quindi preparata una soluzione nota contenente A (C=25%), B (C=25%) e C (C=50%) e sottoposta a cromatografia nelle stesse condizioni: si ottiene così $S_A=450$, $S_B=612$ e $S_C=889$.

Poniamo $f_A=1$ e calcoliamo (basandoci sul cromatogramma del campione noto):

$$f_B = \frac{S_A}{C_A} \cdot \frac{C_B}{S_B} = \frac{450}{25} \cdot \frac{25}{612} = 0,735 \quad f_C = \frac{S_A}{C_A} \cdot \frac{C_C}{S_C} = \frac{450}{25} \cdot \frac{50}{889} = 1,01$$

Basandoci sul cromatogramma del campione incognito calcoliamo le aree corrette:

$$S_A^{corr} = S_A = 840 \quad S_B^{corr} = 627 \cdot 0,735 = 461 \quad S_C^{corr} = 522 \cdot 1,01 = 527$$

$$S^{corr} \text{ TOT} = 840 + 461 + 527 = 1828$$

$$\%A = \frac{840}{1828} \cdot 100 = 46,0\% \quad \%B = \frac{461}{1828} \cdot 100 = 25,2\% \quad \%C = \frac{527}{1828} \cdot 100 = 28,8\%$$

3.2.3 Taratura diretta

Con questo metodo é possibile determinare la concentrazione dei soli componenti che interessano.

- Si inietta un volume noto del campione e si registra il cromatogramma.
- Si inietta lo stesso volume di una miscela a concentrazione nota ('standard') dei componenti da determinare, e si registra il cromatogramma.
- Si procede al calcolo diretto; ad esempio per una sostanza A:

$$S_A^{\text{standard}} : C_A^{\text{standard}} = S_A^{\text{campione}} : C_A^{\text{campione}}$$

E' importante fare in modo che la concentrazione nello standard e nel campione non siano molto diverse.

Il principale inconveniente sta nella misurazione del volume da iniettare. Si consiglia di fare diverse iniezioni e di calcolare la media delle aree.

Il notevole vantaggio di questo metodo é che non obbliga a lavorare su tutti i componenti la miscela, come invece accade con la normalizzazione interna.

Esempio 3 (taratura diretta)

Abbiamo iniettato in colonna miscela incognita di diverse sostanze, tra cui il metanolo. Il picco relativo al metanolo ha $S=12453$.

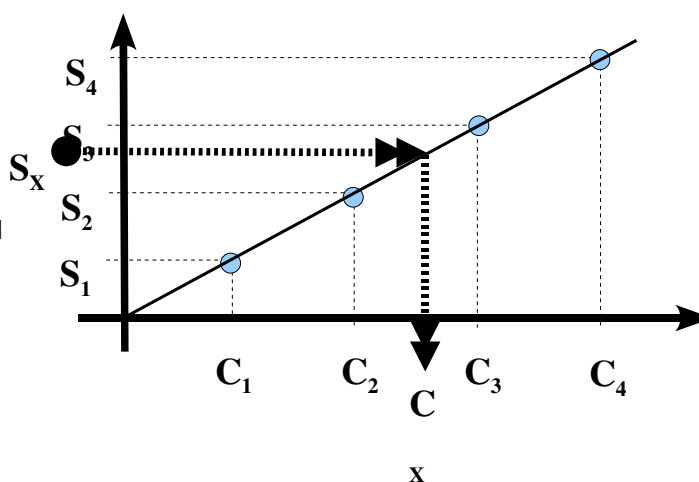
Iniettando lo stesso volume di una soluzione al 10% di metanolo si ottiene un picco del metanolo con $S=10004$.

Si procede al calcolo: $10004 : 10\% = 12453 : C_{\text{metanolo}}$ $C_{\text{metanolo}} = 10 \cdot \frac{12453}{10004} = 12,5\%$

3.2.4 Standardizzazione esterna

E' basato sullo stesso principio del metodo precedente, con la differenza che si procede alla costruzione di una curva di taratura:

- Si preparano soluzioni standard a concentrazione nota del componente da determinare.
- Si iniettano quantitativi rigorosamente uguali di ogni soluzione standard e si riportano su un grafico le aree dei picchi ottenuti in funzione della concentrazione dello standard corrispondente.
- Si inietta poi un'aliquota del campione rigorosamente uguale a quelle precedenti, si misura l'area del componente che interessa e, attraverso il grafico, si risale alla sua concentrazione.



Anche questo metodo presenta il problema dell'accuratezza delle quantità iniettate.

3.2.5 Standardizzazione interna

E' un metodo che consente di ottenere risultati molto accurati, in quanto sfrutta il rapporto tra l'area del picco dell'analita e l'area del picco di una sostanza ("standard interno") **appositamente aggiunto in quantità nota**.

Non si risente quindi del problema della difficile riproducibilità delle quantità realmente iniettate in colonna.

Si prepara una soluzione standard utilizzando due composti, dei quali uno deve essere il componente che interessa presente nella miscela da analizzare, l'altro è invece un composto, detto standard interno, che deve obbedire ai seguenti requisiti:

- non essere presente nella miscela da analizzare;
- essere ben risolto dagli altri componenti;
- avere un tempo di ritenzione simile a quello della sostanza da determinare;
- non contenere impurezze rivelabili;
- non reagire con nessun componente della miscela.

Come prima cosa si inietta una soluzione formata dal composto da determinare (A) e dallo standard interno (SI) in rapporto 1/1. Si registra il cromatogramma e si determina il fattore correttivo per l'area del picco della sostanza da determinare, assumendo uguale ad uno quello dello standard:

$$\frac{S_{SI}}{C_{SI}} = \frac{S_A \cdot f_A}{C_A} \quad f_A = \frac{S_{SI}}{C_{SI}} \cdot \frac{C_A}{S_A} = \frac{S_{SI}}{S_A}$$

Si inietta il campione, **a cui è stato aggiunto lo standard interno in quantità nota (e in modo che la concentrazione sia analoga a quella del componente da determinare)**, si esegue il cromatogramma, si calcolano le aree e si correggono e quindi si risale alla concentrazione tramite:

$$C_{SI} : C_A = S_{SI} : S_A^{corr}$$

Per una maggiore accuratezza, è possibile preparare più soluzioni note con diversi rapporti tra analita e standard interno e costruire così una retta di lavoro.

Risulta evidente che il metodo della standardizzazione interna comporta talune complicazioni di natura sperimentale, richiedendo la preparazione di un miscuglio, esattamente dosato, tra lo standard interno e la sostanza in esame. Tale metodo risulta però assai vantaggioso quando, per ragioni diverse, non è possibile o non è conveniente eluire tutto il cromatogramma ed è richiesta l'elaborazione di un numero limitato di picchi.

Esempio 4 (standard interno)

Si vuole determinare la concentrazione di propanolo in una soluzione che non contiene butanolo (useremo quindi il butanolo come standard interno).

Si prepara e poi si inietta una soluzione contenente 2,0mg/mL di propanolo e 2,0 mg/mL di butanolo:
 $S_{propanolo} = 1245$ $S_{butanolo} = 853$ ricavo quindi $f_{propanolo} = 853/1245 = 0,685$

Si prepara una soluzione mescolando 10 mL di campione in esame e 4 mL di soluzione contenente 2,0 mg/mL di butanolo. Se ne inietta una aliquota in colonna:

$S_{propanolo} = 1070$ $S_{butanolo} = 991$ (quindi $S_{propanolo}^{corr} = 1070 \times 0,685 = 733$)

In questa soluzione iniettata: $C_{butanolo} = 2,0 \text{ mg/mL} \cdot \frac{4 \text{ mL}}{14 \text{ mL}}$ $C_{propanolo} = Cx \cdot \frac{10 \text{ mL}}{14 \text{ mL}}$

considerato che $C_{butanolo} : C_{propanolo} = S_{butanolo} : S_{propanolo}^{corr}$

$(2,0 \text{ mg/mL} \cdot \frac{4}{14}) : (Cx \cdot \frac{10}{14}) = 991 : 733$ otteniamo **Cx=0,59 mg/mL di propanolo**

3.2.6 Metodo dell'aggiunta

Il 'metodo dell'aggiunta' viene utilizzato, con le dovute varianti, in quasi tutti i settori dell'analisi chimica strumentale.

E' molto importante, perché spesso è l'unico modo di eliminare interferenze in matrici complesse.

Consiste nell'aggiungere quantità note di analita alla soluzione da esaminare, studiando poi la corrispondente variazione del segnale ottenuto per risalire alla concentrazione nel campione in esame.

Si può effettuare una singola aggiunta oppure una serie di aggiunte multiple; per esaminare una possibile applicazione in gascromatografia, vedremo un esempio basato su singola aggiunta.

Esempio 5

- Determinazione del benzene in una miscela di idrocarburi con il metodo dell'aggiunta -

La miscela in esame contiene benzene (concentrazione C_{benzene}), toluene (concentrazione C_{toluene}) e altro.

Sottofondendo a GC la miscela incognita si ottengono numerosi picchi, tra i quali: S_{benzene} e S_{toluene}

Si prepara quindi un miscuglio aggiungendo una quantità (A) di benzene ad un certo volume (V) di miscuglio incognito; le concentrazioni del benzene e del toluene diventeranno:

$$C_{\text{benzene}}^* = \frac{C_{\text{benzene}} \cdot V + A}{V + V_A} \quad \text{e} \quad C_{\text{toluene}}^* = \frac{C_{\text{toluene}} \cdot V}{V + V_A} \quad (\text{dove } V_A \text{ è il volume dell'aggiunta})$$

Sottofondendo a GC la miscela con l'aggiunta, misureremo S_{benzene}^* e S_{toluene}^*

$$\text{Con qualche passaggio algebrico si ricava: } C_{\text{benzene}} = \frac{A}{V} \cdot \frac{\frac{S_{\text{benzene}}}{S_{\text{toluene}}}}{\frac{S_{\text{benzene}}^*}{S_{\text{toluene}}^*} - \frac{S_{\text{benzene}}}{S_{\text{toluene}}}}$$

Vediamo un esempio numerico:

Sottofondendo a GC la miscela incognita si ottengono numerosi picchi, tra i quali:

$$S_{\text{benzene}}=415 \quad S_{\text{toluene}}=722 \quad (\text{ricavo } S_{\text{benzene}}/S_{\text{toluene}}=0,575)$$

Si prepara una miscuglio con 100mL di miscuglio incognito + 2 g di benzene e si sottopone a GC:

$$S_{\text{benzene}}^*=475 \quad S_{\text{toluene}}^*=618 \quad (\text{ricavo } S_{\text{benzene}}^*/S_{\text{toluene}}^*=0,769)$$

Otengo così la concentrazione del benzene nel campione in esame:

$$C_{\text{benzene}} = \frac{2,0 \text{ g}}{0,100 \text{ L}} \cdot \frac{0,575}{0,769 - 0,575} = 59 \text{ g / L}$$

Naturalmente, per ottenere determinazioni accurate, è opportuno effettuare più misure, ricavare la media, ...

3.3 Tecnica operativa

Vengono ora di seguito riportate alcune indicazioni pratiche relative alla esecuzione di analisi gascromatografiche, allo scopo di :

- aiutare a comprendere le procedure sperimentali che verranno seguite in laboratorio;
- evidenziare la complessità operativa che accompagna questo potentissimo strumento di analisi.

-Scelta della colonna.

I criteri per la scelta della colonna (più precisamente della fase stazionaria) sono sostanzialmente tre:

- 1) Per campioni con sostanze di polarità analoga ma con punti di ebollizione abbastanza diversi, non è necessario che la fase stazionaria sia particolarmente selettiva, per cui se ne impiega una apolare. In questo modo i composti usciranno in base alla loro volatilità decrescente.
- 2) Per campioni con sostanze di polarità diversa ma con punti di ebollizione abbastanza vicini, si possono usare fasi stazionarie sia polari che apolari. Infatti, con fasi polari sarà il componente polare a venir maggiormente trattenuto e l'altro uscirà per primo, mentre con fase apolare avverrà l'inverso.
- 3) Per campioni contenenti contemporaneamente sostanze non polari e sostanze non polari ma polarizzabili (ad esempio una miscela esano-benzene), si utilizzano fasi molto polari. Quest'ultime infatti, polarizzano i composti aromatici (come il benzene) stabilendo legami dipolo-dipolo indotto, mentre non trattengono, ad esempio, l'esano che è assolutamente apolare e non polarizzabile, per cui sarà l'esano ad uscire per primo.

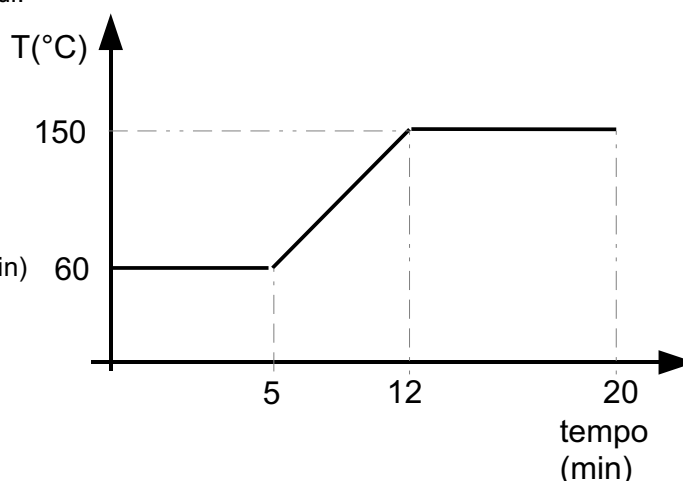
Per tutte le situazioni intermedie è necessario affidarsi soprattutto all'esperienza, concentrando comunque l'attenzione su fasi in grado di esaltare al massimo le differenze (polarità, polarizzabilità) tra le molecole.

-Scelta della temperatura della colonna.

La ricerca della temperatura ottimale va fatta per tentativi, tenendo presente che un aumento di 30°C può determinare in molti casi un dimezzamento dei tempi di ritenzione. Come primo approccio, la temperatura della colonna può essere decisa sulla base della media dei punti di ebollizione dei componenti la miscela.

Vi sono due possibilità di impostare la temperatura. Si può fare una isoterma, cioè la temperatura rimane sempre la stessa, oppure possiamo impostare una 'programmata', in cui la temperatura è variabile. La programmazione si esegue dando i seguenti comandi:

- a) Temperatura iniziale T_i
- b) Tempo di permanenza alla temperatura iniziale
- c) Temperatura massima finale da raggiungere T_f
- d) Velocità di incremento della temperatura (gradi/min)
- e) Tempo di permanenza alla temperatura finale



-Scelta della temperatura della camera di iniezione.

Questa deve essere in grado di vaporizzare l'intera miscela di composti quindi deve essere superiore alla temperatura di ebollizione del composto più altobollente.

-Scelta del rivelatore.

Dipende dalla natura del campione e dei suoi componenti e dalle esigenze analitiche. La scelta più importante riguarda le caratteristiche di universalità o di selettività, cioè in pratica si tratta di decidere se interessano tutti i componenti o solo particolari classi di composti.

-Scelta delle condizioni operative del rivelatore.

Per quanto riguarda il *FID*, la temperatura deve essere almeno di 40-50 gradi al di sopra di quella della colonna. Tale valore può essere incrementato se nel campione sono presenti composti altobollenti oppure un numero elevato di componenti. L'aria va mantenuta a 300-400 mL/min, l'idrogeno intorno a 30 mL/min.

Per l' *ECD* la temperatura deve essere di 25-30 gradi superiore a quella della colonna. La portata del carrier deve essere intorno a 50-60 mL/min. Se le condizioni operative per la colonna impongono flussi più bassi, è necessario inviare al detector un eccesso di carrier attraverso un apposito condotto ausiliario. E' opportuno non utilizzare acetone, cloruro di metilene o altri alogeno derivati. I solventi impiegati per i campioni non devono assolutamente essere elettrofili.

-Scelta del carrier e della sua portata.

La scelta del gas di trasporto dipende in misura preponderante dal tipo di rivelatore utilizzato, ma va tenuto presente che l'efficienza aumenta utilizzando gas con peso molecolare elevato.

La portata del gas eluente (carrier) ha influenza sull'efficienza della colonna, sui tempi di ritenzione e sulla risposta del rivelatore. In linea di massima il tempo di ritenzione è inversamente proporzionale alla velocità media del gas di trasporto. Il rivelatore produce segnali inversamente proporzionali al volume di gas che passa, quindi l'area del picco diminuisce con l'aumentare della portata. I flussi ottimali si aggirano intorno a 20-30 mL/min.

-Trattamento del campione.

Spesso il campione da esaminare non può essere iniettato come tale o in soluzione. Bisogna infatti aver presenti i pericoli a cui va incontro il sistema cromatografico e dall'altro la possibilità che il campione si decomponga o che il suo stato fisico sia tale da impedirne l'iniezione.

Alcuni accorgimenti sono i seguenti:

- a) Disidratazione. Quando si opera con fasi stazionarie particolarmente sensibili all'umidità e si usano rivelatori (*ECD*) che ne risentono negativamente, è necessario procedere alla disidratazione dei campioni.
- b) Derivatizzazione. L'analisi di composti altobollenti richiede temperature troppo elevate con rischi di decomposizione, polimerizzazioni o addirittura carbonizzazioni. In questi casi può essere molto utile la modificazione chimica del campione che permette di ottenere derivati a maggior volatilità. Ad esempio gli acidi grassi vengono trasformati nei loro esteri metilici che sono più volatili.
- c) Cromatografia dello spazio di testa. Quando si devono analizzare tracce di composti volatili in campioni solidi o in una grande massa di solvente, il miglior modo è quello di iniettare il vapore che si trova in equilibrio con il campione da analizzare.

-Iniezione.

Come prima cosa bisogna scegliere la tecnica e cioè se split oppure splitless. Nel primo caso sarà necessario fissare il rapporto di splittaggio. Mediante una microsiringa si inietta il campione.

E' bene iniettare la minor quantità possibile di sostanza, ponendo il rivelatore in condizioni di lavorare alla massima sensibilità. Si ottiene così un miglioramento dell'efficienza e una maggior simmetria dei picchi, in quanto, in queste condizioni, l'isoterma di ripartizione è una retta.

-Registrazione del cromatogramma

Quando i diversi componenti di una miscela hanno concentrazioni simili, non esistono particolari problemi di registrazione, in quanto si tratta di individuare l'attenuazione più adatta del rivelatore. I problemi si complicano se in una miscela vanno evidenziati componenti che si trovano in quantità massicce accanto a componenti presenti in piccola quantità. In questi casi se i picchi sono molto distanti è possibile cambiare

l'attenuazione nel corso della cromatografia.

Questi problemi non si pongono se lo strumento é corredato di un integratore per il calcolo delle aree dei picchi.

-Ottimizzazione della separazione.

In genere il primo cromatogramma non risulta perfetto, cioè costituito da picchi ben distanziati alti e stretti, per cui occorre modificare qualche parametro, vediamo qualche esempio:

- Picchi che escono fuori scala: basta aumentare l'attenuazione;
- Picchi troppi bassi: basta diminuire l'attenuazione;
- Picchi poco risolti: si può provare ad abbassare la temperatura della colonna o ad abbassare il flusso del carrier, quest'ultima soluzione risulta però poco efficace. Se non si ottiene un miglioramento sarà opportuno cambiare colonna.
- Picchi larghi: si può provare ad alzare la temperatura della colonna o aumentare il flusso.
- Picchi alti e stretti (ma poco risolti) all'inizio e larghi in coda: effettuare la cromatografia facendo variare la temperatura della colonna, cioè effettuare una programmata.

4 - ESERCITAZIONI E VERIFICHE

4.1 Esercizi sulle analisi gascromatografiche

Es. 1: Analisi gascromatografica di una miscela di alcol

Una miscela contiene esclusivamente tre alcol (metanolo, etanolo e 1-propanolo). Iniettando la miscela incognita si ottengono le seguenti aree: $S_{\text{metanolo}}=137$ $S_{\text{etanolo}}=192$ $S_{1\text{-propanolo}}=604$

E' stata quindi preparata una soluzione mescolando: 1,0g di ognuno dei tre alcol. Iniettando tale soluzione di riferimento si ottengono le seguenti aree: $S_{\text{metanolo}}=560$ $S_{\text{etanolo}}=547$ $S_{1\text{-propanolo}}=581$

Calcolare la concentrazione di ogni componente della miscela incognita.

Es. 2: Determinazione del benzene

Si vuole determinare la concentrazione di benzene in una miscela complessa.

La miscela da esaminare non contiene toluene in quantità rilevabili.

Viene preparata una soluzione contenente 100mg/mL di benzene e 100mg/L di toluene. Iniettando tale soluzione di riferimento si ottengono le seguenti aree: $S_{\text{benzene}}=1205$ $S_{\text{toluene}}=887$

Viene poi preparata una soluzione mescolando 5mL di miscela incognita con 5 mL della soluzione contenente 100mg/L di toluene, ottenendo: $S_{\text{benzene}}=420$ $S_{\text{toluene}}=188$

Calcolare la concentrazione di benzene nella miscela incognita.

Es. 3: Determinazione dell'etanolo

Una miscela complessa contiene metanolo, etanolo e altre sostanze; sottoponendo a GC la miscela incognita si ottengono vari picchi, tra i quali: $S_{\text{metanolo}}=1243$ $S_{\text{etanolo}}=1004$

Si prepara una miscuglio con 50mL di miscela incognita + 0,54 g di etanolo e si sottopone a GC:

$$S^*_{\text{metanolo}}=1124 \quad S^*_{\text{etanolo}}=1613$$

Calcolare la concentrazione dell'etanolo nella miscela in esame.

4.2 Quesiti a risposta aperta

- 1) Cosa è la cromatografia? (max 10 righe)
- 2) Descrivi i principi sui quali si basano le separazioni cromatografiche. (max 25 righe)
- 3) Quali tecniche cromatografiche conosci? (max 10 righe)
- 4) Descrivi il funzionamento di un gascromatografo. (max 25 righe)
- 5) Rivelatori per gascromatografia: descrizione e principio di funzionamento. (max 20 righe)
- 6) Come sono fatte le colonne per gascromatografia? (max 10 righe)
- 7) Cosa è il cromatogramma? Quali sono le grandezze fondamentali del cromatogramma? (max 10 righe)
- 8) Su quali principi si basano le analisi qualitative e quantitative in gascromatografia? (max 20 righe)
- 9) Perché in gascromatografia sono poco affidabili i metodi a 'taratura diretta' e spesso si ricorre a procedure più complesse per ottenere analisi quantitative? (max 10 righe)

4.3 Quesiti a risposta multipla

Indica **la** risposta corretta

1. La cromatografia è

- ☐ una tecnica di separazione dei componenti di un miscuglio
- ☐ una tecnica spettrofotometrica
- ☐ una tecnica per evidenziare i composti colorati
- ☐ una tecnica per separare sostanze colorate

2. Nelle tecniche cromatografiche in generale si utilizza

- ☐ una fase stazionaria liquida e una fase mobile gassosa
- ☐ una fase stazionaria solida e una fase mobile liquida
- ☐ una fase stazionaria solida o liquida e una fase mobile liquida o gassosa
- ☐ una fase stazionaria liquida e una fase mobile liquida

3. Il tempo di ritenzione di una sostanza polare

- ☐ dipende solo dalla temperatura
- ☐ dipende solo dal flusso della fase mobile
- ☐ è tanto più alto quanto più è polare la fase mobile
- ☐ è tanto più alto quanto più è polare la fase stazionaria

4. Fra le seguenti tecniche cromatografiche, quale non richiede l'uso di un detector?

- ☐ CG
- ☐ TLC
- ☐ HPLC
- ☐ GC se accoppiato a spettrometro di massa

5. Userei la gas-cromatografia per separare un miscuglio di

- ☐ proteine
- ☐ zuccheri
- ☐ polisaccaridi
- ☐ alcol

6. Il rivelatore a termocondicibilità è

- ☐ universale e distruttivo
- ☐ universale e non distruttivo
- ☐ selettivo e distruttivo
- ☐ selettivo e non distruttivo

7. Il rivelatore FID è

- ☐ universale e distruttivo
- ☐ universale e non distruttivo
- ☐ selettivo e distruttivo
- ☐ selettivo e non distruttivo

8. Quali sono i parametri più importanti per l'analisi qualitativa in gascromatografia?

- ☐ l'ampiezza di base dei picchi
- ☐ l'altezza dei picchi
- ☐ l'area dei picchi
- ☐ i tempi di ritenzione

9. Quali sono i parametri più importanti per l'analisi quantitativa in gascromatografia?

- ☐ l'ampiezza di base dei picchi
- ☐ l'altezza dei picchi
- ☐ l'area dei picchi
- ☐ i tempi di ritenzione

10. Una colonna capillare per gascromatografia ha tipicamente

- ☐ diametro interno di qualche millimetro e lunghezza di qualche decina di metri
- ☐ diametro interno di qualche millimetro e lunghezza di qualche metro
- ☐ diametro interno di qualche decimo di millimetro e lunghezza di qualche decina di metri
- ☐ diametro interno di qualche decimo di millimetro e lunghezza di qualche metro