

Determinazione della costante cinetica della reazione di riduzione dello ione persolfato con ioni ioduro mediante misure potenziometriche con elettrodo ionoselettivo a ioduro

Abstract

In the present paper the use of an ion-selective electrode is proposed to follow the variation of concentration of reacting substances, straight in the reaction vessel. This method is very simple and can be easily used in the high schools too. The results reported were obtained by two groups of university students of the degree course in Chemistry, during the "Laboratory of Physical Chemistry"

Riassunto

In questa nota viene proposto l'uso di un elettrodo ione-selettivo per seguire le variazioni di concentrazioni di sostanze che stanno reagendo, direttamente nel recipiente di reazione. Questo modo di procedere è molto semplice e questa tecnica può essere utilizzata anche nelle scuole medie superiori specialmente quando viene seguito il progetto "Deuterio". I risultati riportati sono relativi a due gruppi di studenti universitari del corso di Laurea in Chimica che hanno seguito la cinetica della reazione di riduzione dello ione persolfato con KI, nel corso di "Laboratorio di Chimica Fisica II"

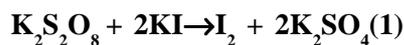
Introduzione

La reazione di riduzione dello ione persolfato con ioni ioduro è fra le reazioni più esaminate nel laboratorio di Chimica Fisica perché consente di determinare la costante cinetica di una reazione del 2° ordine in presen-

ROBERTO ANDREOLI^(*)
G. BATTISTUZZI GAVIOLI^(*)

za di un rapporto non stechiometrico dei reagenti.

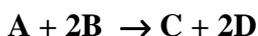
L'equazione chimica



suggerisce metodi diversi di analisi che consentano di valutare la trasformazione del persolfato, esempio: titolazione volumetrica dello iodio molecolare, precipitazione quantitativa dello ione solfato, misura amperometrica dello ione I⁻ mediante titolazione con AgNO₃. Ciascuno di questi metodi richiede di prelevare una frazione della soluzione per determinare la concentrazione di persolfato al tempo *t*.

Ora, è possibile seguire direttamente la riduzione dello ione persolfato seguendo la diminuzione della concentrazione dello ione I⁻ mediante misure potenziometriche costruendo una pila in cui l'elettrodo sensore (elettrodo ISE) sia un elettrodo a membrana selettiva rispetto allo ione ioduro.

L'equazione 1) può essere schematizzata genericamente nell'espressione:



Per questo tipo di reazione può essere ipotizzata una cinetica di reazione del secondo ordine in cui l'espressione della velocità di reazione del processo risulti:

$$-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \cdot [\text{I}^-]$$

Questa relazione può essere facilmente integrata e indicando con *a* la concentrazione iniziale di persolfato, con *b* la concentrazione iniziale dello ioduro e con *x* la quantità di persolfato trasformata al tempo *t* si ottiene la relazione

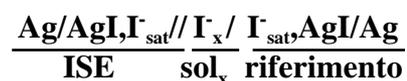
$$kt = \frac{1}{(b-2a)} \cdot \ln \frac{a(b-2x)}{b(a-x)} \quad (2)$$

Per determinare la costante di velocità *k* da questa relazione si può misurare direttamente la concentrazione di ioduro presente in soluzione mediante misure potenziometriche; in questo caso la quantità di persolfato *x*, che si è trasformata al tempo *t* si ottiene dalla metà della differenza fra la concentrazione iniziale di ioduro e quella determinata sperimentalmente:

$$x = \frac{[\text{I}^-]_0 - [\text{I}^-]}{2}$$

Questo metodo presenta indubbi vantaggi perché la concentrazione dello ione ioduro può essere determinata in modo semplice utilizzando l'elettrodo ione-selettivo (ISE), sensibile alla concentrazione dello ione ioduro di cui in appendice è riportato lo schema e descritto sommariamente il funzionamento..

La pila che si viene a formare può essere rappresentata come segue:



La forza elettromotrice (f.e.m.) di questa pila può essere scritta come la differenza fra il potenziale dell'elettrodo di destra, meno il potenziale dell'elettrodo di sinistra più il potenziale di giunzione che si stabilisce fra l'elettrodo di riferimento e la soluzione in esame:

$$E_{tot} = [E_{Ag/AgI_s, I^-}_{sat}]_{rif} - \left[E_{Ag/AgI_s, I^-}_{sat} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{I^-}}{a_{I^-}_{sat}} \right]_{ISE} + E_j \quad (3)$$

In questa relazione gli unici due termini che possono variare sono il potenziale di giunzione e l'attività della specie I^- , poiché il termine $RT/F \ln a_{I^-}_{sat}$ è costante a temperatura costante e i valori di potenziale dei semielementi $Ag/AgI_s, I^-_{sat}$ sono uguali. Se si opera in condizioni tali da poter supporre che il coefficiente di attività e anche il potenziale di giunzione possano essere ritenuti costanti, la relazione (3) può essere semplificata nella forma

$$E_{tot} = \text{cost} + 0,059 pI^- \quad (4)$$

valida a 25 °C, dove $pI^- = -\log a_{I^-}$. Dalla misura della f.e.m. si può quindi risalire alla concentrazione dello ione ioduro se si ha proporzionalità fra attività e concentrazione cioè quando il coefficiente di attività è costante, infatti sapendo che:

$a = \gamma \cdot c$ quando $\gamma = \text{cost}$
 a è proporzionale a c

In effetti, operando con soluzioni elettrolitiche l'attività degli ioni viene espressa come attività ionica media

$$a_{\pm}^{\nu} = \gamma_{\pm}^{\nu} \cdot c^{\nu} \quad \text{dove } \nu = \nu^+ = \nu^-$$

quindi per lo ioduro di potassio



supponendo che i contributi dei due ioni di segno opposto siano uguali, l'attività ionica media corrisponde a $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot c$ per cui la relazione (4) si può scrivere:

$$E_{tot} = \text{cost}^* - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm} = \text{cost}^* - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm} [I^-]$$

Se il coefficiente di attività ionica medio può essere considerato costante il suo logaritmo può essere inglo-

bato nella costante per cui si ottiene la relazione di linearità tra la f.e.m della pila e $p[I^-]$.

La legge-limite di Debye-Hückel [1,2] prevede che

$$\log \gamma_{\pm} = -A \cdot z^+ \cdot z^- \cdot \sqrt{I}$$

dove I è la forza ionica della soluzione

che è legata alla concentrazione della soluzione dalla relazione

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot z_i^2$$

per cui il $\log \gamma_{\pm}$ è costante quando I è costante.

Le condizioni in cui la forza ionica possa essere considerata costante si realizzano aggiungendo alle soluzioni da analizzare un elettrolita indifferente con una costante di selettività molto bassa rispetto a quella relativa allo ione da determinare ed in concentrazione molto più alta come correttore di forza ionica (ISA): in queste condizioni può essere considerata costante anche $\log \gamma_{\pm}$.

Per poter misurare la differenza di potenziale E_{tot} è necessario utilizzare un millivoltmetro ad alta impedenza di ingresso a causa della elevata resistenza interna della pila sopra descritta dovuta alla membrana dell'elettrodo ionoselettivo.

Dal valore della f.e.m. misurata si può risalire direttamente al valore della concentrazione costruendo una curva di taratura, oppure si può tarare direttamente lo strumento in concentrazione se esso lo permette.

Parte Sperimentale

Per eseguire le misure è stato utilizzato un millivoltmetro Jenway "3340 Ion Meter", un elettrodo iono-selettivo Orion "9453 Iodide Half-Cell Electrode" e un elettrodo di riferimento Orion "90-01 Single Junction Reference Electrode". Come elettrodo di riferimento può essere anche utilizzato $Ag/AgCl_s, Cl^-_{sat}$, di più facile reperibilità, in quanto nell'equazione (4) varierebbe solo il valore della costante.

Nel becher di reazione la soluzione veniva continuamente mantenuta agitata per mezzo di un agitatore magnetico.

I reagenti utilizzati erano Carlo Erba di purezza RP.

Costruzione della curva di taratura

L'analisi della cinetica di reazione di riduzione dello ione persolfato è stata proposta a due gruppi di studenti che frequentavano il laboratorio di Chimica Fisica del 3° anno del corso di Laurea in Chimica che hanno operato indipendentemente ed in tempi diversi.

Entrambi i gruppi hanno adottato la medesima procedura per la preparazione delle soluzioni campioni per tarare il millivoltmetro: sono partiti da una soluzione madre di KI 0,1 M, hanno prelevato varie quantità di soluzione che sono state poste in vari palloncini da 100 mL e portate a volume con acqua distillata, alla fine ad ogni soluzione sono stati aggiunti 5mL di KNO_3 2M come correttore di forza ionica.

I valori della f.e.m. misurati per ogni soluzione sono riportati nelle rispettive tabelle:

I° Gruppo

millilitri di KI 0,1 M prelevati	millilitri di KNO_3 2M aggiunti	$[I^-]$ (M x 1000)	$p[I^-]$	f.e.m. misurata (mV)
20	5	19	1,72	-273
10	5	9,5	2,02	-258
5	5	4,8	2,32	-238
1	5	0,95	3,02	-199

II° Gruppo

millilitri di KI 0,1 M prelevati	millilitri di KNO_3 2M aggiunti	$[I^-]$ (M x 1000)	$p[I^-]$	f.e.m. misurata (mV)
16	5	15,2	1,82	-268
12	5	14,3	1,94	-260
8	5	7,6	2,12	-249
4	5	3,8	2,42	-232

Come si vede dal grafico in Fig 1 in cui è stato riportato il valore f.e.m. misurata delle due serie contro $p[I^-]$, tutti i dati possono essere considerati appartenere alla medesima serie e quindi è stato possibile calcolare con il metodo della regressione lineare i parametri della miglior curva interpolante:

Coefficiente angolare = 57,6 mV

Ordinata all'origine = -372 mV

Coefficiente di regressione lineare¹ = 0,9999

Quindi, poiché il coefficiente di regressione è molto vicino ad uno, la curva di taratura può essere considerata una retta; nell'intervallo in cui sono state eseguite le misure esiste una relazione lineare tra la f.e.m. e $[I^-]$; inoltre il valore del coefficiente angolare ottenuto garantisce sul buon comportamento dell'elettrodo².

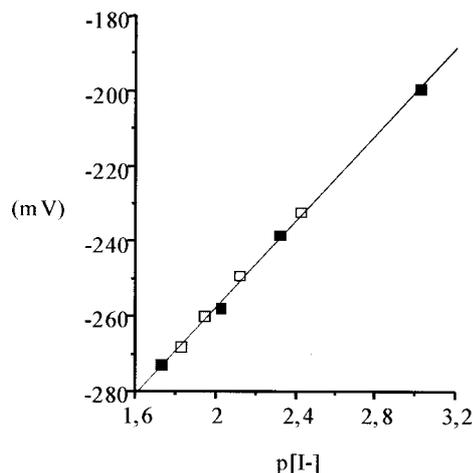


Figura 1- Valori della f.e.m. contro il valore $p[I^-]$. I quadratini neri si riferiscono alla prima serie quelli bianchi alla seconda

Esecuzione dell'esperimento

Ad entrambi i gruppi citati sopra è stato dato il medesimo protocollo per eseguire l'esperienza di determinazione della costante di velocità della riduzione del persolfato: prelevare 5 mL da una soluzione 0,1M di $K_2S_2O_8$ e 5 mL da una soluzione di KNO_3 2M, metterli in un palloncino da 100 mL e portare a volume, mettere la soluzione così ottenuta, nella cella potenziometrica, inserire gli elettrodi, aggiungere 15 mL di KI 0,1 M, per cui il valore della concentrazione iniziale dello ione $S_2O_8^{2-}$ risultava $(4.35 \pm 0.05) \times 10^{-3}$ M, ed eseguire la misura della f.e.m. ogni 5 min..

169 I dati ottenuti nelle titolazioni dai due gruppi sono riportati nelle tabelle seguenti

Gruppo 1

t (min)	f.e.m. (mV)	$a-x$ (mol/dm ³) 10 ³	$\frac{1}{b-2a} \cdot \ln \frac{a(b-2x)}{b(a-x)} = kt$ (dm ³ /mol)
5	-262,5	4,13	4,07
10	-261,8	3,96	7,53
15	-261,4	3,86	9,58
20	-260,9	3,74	12,21
25	-260,5	3,65	14,37
30	-260,1	3,56	16,59
35	-259,2	3,35	21,80
40	-258,9	3,29	23,61
45	-258,4	3,18	26,70
50	-258,0	3,10	29,25
55	-257,6	3,01	31,87
60	-257,2	2,93	34,56

Gruppo 2

t (min)	f.e.m. (mV)	$a-x$ (mol/dm ³) 10 ³	$\frac{1}{b-2a} \cdot \ln \frac{a(b-2x)}{b(a-x)} = kt$ (dm ³ /mol)
5	-262,6	4,15	3,59
10	-261,7	3,93	8,04
15	-261,0	3,76	11,68
20	-260,4	3,62	14,92
25	-260,0	3,53	17,16
30	-259,3	3,38	21,21
35	-258,6	3,22	25,45
40	-258,2	3,14	27,97
45	-257,9	3,07	29,90
50	-257,1	2,91	35,24
55	-256,6	2,81	38,74
60	-256,3	2,75	40,89
65	-255,9	2,67	43,84

¹ Il coefficiente di regressione lineare (r) è un parametro statistico che indica se c'è una relazione matematica fra due grandezze, esso è uguale a 1 quando tutti i punti stanno sulla medesima retta, per cui quando si avvicina ad 1 si può affermare che c'è una buona correlazione e quando è uguale a 0 significa che non c'è relazione fra le grandezze; nei casi intermedi è necessario approfondire l'indagine statistica, ma qui non sembra proprio il caso.

Il calcolo di r non è semplice, ma tutte le calcolatrici che permettono di calcolare i coefficienti di una retta permettono di visualizzare il valore di r semplicemente premendo un tasto.

² Il valore teorico del coefficiente per un elettrodo ionoselettivo per ioni monovalenti vale 0,059 V a 25 °C; così come per gli elettrodi a vetro per misura di pH; quando questo valore diventa molto più piccolo significa che la sensibilità dell'elettrodo non consente più di fare misure dirette. Il valore indicato nelle istruzioni per l'uso dell'elettrodo qui utilizzato corrisponde a 0,057 V nell'intervallo di concentrazione compreso tra 10⁻⁵ e 10⁻¹ M.

In entrambi i casi si ottiene una buona correlazione lineare tra il valore di

$$\frac{1}{b-2a} \cdot \ln \frac{a(b-2x)}{b(a-x)}$$

ed il tempo trascorso; il valore del coefficiente angolare, che rappresenta la costante cinetica, appare lievemente ma sensibilmente diverso tra i due gruppi.

I dati delle due correlazioni sono i seguenti:

1° Gruppo

Coefficiente angolare: $0,55 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Ordinata all'origine: $1,48 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Coefficiente di regressione lineare: 0,998

2° Gruppo

Coefficiente angolare: $0,67 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Ordinata all'origine: $1,15 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Coefficiente di regressione lineare: 0,998

Note didattiche

L'esperienza proposta è stata progettata perché durasse circa un'ora e fosse perfettamente eseguibile anche in scuole superiori in cui la chimica non fosse insegnata solo a scopo culturale, ma in cui fosse possibile dedicare un tempo congruo al laboratorio. Il fatto che il valore della costante cinetica determinato dai due gruppi, differisca lievemente è imputabile, probabilmente, a condizioni sperimentali non completamente identiche: non si

è fatto alcun controllo, ad esempio, della temperatura (che comunque poteva essere considerata costante durante ogni singolo esperimento tenendo conto anche della sua breve durata) che influenza molto sia la velocità di reazione che la sensibilità dell'elettrodo¹. La differenza, comunque, è poco significativa dal punto di vista didattico. Lo scopo della esperienza, infatti, è essenzialmente quello di proporre un metodo semplice per far seguire la cinetica di una reazione e di far conoscere agli studenti l'uso degli elettrodi ione-selettivi con cui, molto facilmente, si possono eseguire determinazioni di sostanze anche in concentrazione molto basse. L'uso è possibile anche per studenti che ancora non conoscano il concetto di attività e di coefficiente di attività, infatti, le istruzioni, di solito allegate a questi elettrodi, contengono le indicazioni per l'uso dei correttori di forza ionica, cosicché la trattazione esposta sopra può essere considerata non necessaria.

Appendice

In figura (2) è riportato lo schema dell'elettrodo ISE a ioduro. È un elettrodo a membrana solida costituito da una resina in cui sono dispersi sali di Ag_2S e AgI . La f.e.m. della pila sopra riportata è determinata dalla differenza di potenziale che si stabilisce fra le due soluzioni con cui è a contatto la membrana; infatti la risposta dell'elettrodo è controllata dall'equilibrio di solubilità che si stabilisce sulle su-

perfici interna ed esterna della membrana fra gli ioni I^- presenti nelle soluzioni e gli ioni Ag^+ presenti sulle superfici. Il passaggio di corrente attraverso la membrana è garantito dalla mobilità degli ioni dei sali della membrana determinata dal gradiente di concentrazione di I^- delle due soluzioni.

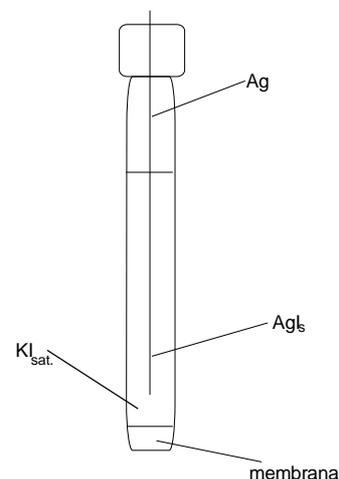


Figura 2 - Schema dell'elettrodo ISE a I^-

Bibliografia

- [1] P. W. Atkins, "Chimica Fisica" ed. Zanichelli, Bologna 1997, pag. 304
 [2] J. O' M. Bockris and A. K. N. Reddy "Modern Electrochemistry" ed. Plenum Press, New York 1998, pag.268

¹ Per soluzioni dell'ordine di 10^{-3} M la differenza di temperatura di 1°C può produrre errori di misura superiori al 4%.



Recensione

ITIS "E. Molinari" Milano

Profumi di Donne

Per una storia della chimica al femminile.

CUEN rsl, Napoli - 1998

Volume di 113 pagine, £.10.000

Il testo è realizzato da un gruppo di studentesse dell'ITIS "E. Molinari" di Milano con la collaborazione delle loro insegnanti, quindi un lavoro tutto femminile, per testimoniare il ruolo delle donne nel mondo della ricerca chimica e più genericamente della ricerca scientifica.

L'occasione che ha permesso la realizzazione di ciò è stata la partecipazione alla mostra *Scienziate d'Occidente*, esposta all'Università Bocconi dal 5 al 15 marzo 1997. Le ragazze e le loro insegnanti si sono occupate della sezione *Chimica* della

mostra e il materiale da loro prodotto in forma di dispensa, ha vinto il premio "tessere in classe" 1997 bandito dalla CUEN srl e si è trasformato in questo libro.

Ripercorrendo la storia della chimica dagli albori, le ragazze hanno riportato alla luce le testimonianze del lavoro compiuto dalle donne che, nonostante le tante avversità ed emarginazioni, sono riuscite a dare un contributo significativo allo sviluppo della scienza chimica. L'incontro con le ricercatrici dei tempi più recenti è condotto in forma di conversazione così da rendere più immediato e avvincente il racconto. Non è un semplice elenco di scienziate e di grandi scoperte scientifiche, ma il desiderio di mettere in luce quanto sia stata dura e irta d'ostacoli la vita di queste donne che non hanno rimpianto di rimanere nell'ombra, magari del proprio marito, pur di proseguire gli studi ai quali hanno dedicato la vita intera. È solo grazie alla determinazione e alla caparbietà, tipiche del mondo femminile, che queste donne sono riuscite a realizzare

il loro sogno e in alcuni casi, troppo pochi, a raggiungere l'affermazione scientifica o la notorietà del premio NOBEL.

Esiste un modo femminile di affrontare la ricerca scientifica? È una domanda alla quale le autrici dichiarano di non saper rispondere, ma è comunque maturata in loro la consapevolezza che le donne possono e devono trovare la loro individualità e specificità nel mondo scientifico.

Questo libro rappresenta il frutto e la testimonianza di una nuova metodologia didattica basata sullo sviluppo di progetti specifici. È un modo nuovo di organizzare il lavoro didattico che coinvolge più attivamente gli studenti proiettandoli nel mondo circostante, superando le barriere esistenti tra le varie discipline e tra scuola e società; una partecipazione attiva che permette l'acquisizione di nuove conoscenze, ma che rappresenta anche un'occasione di crescita personale.

Monica Saladini