

EUSOit 2019-2020 – Prova di istituto – Tema 2 (CHIMICA)

Istruzioni per i docenti*integrazione alle indicazioni già inviate nell'anteprima del 6/10/19***Introduzione**

Quest'anno abbiamo seguito il modello ormai consolidato da qualche tempo di proporre una titolazione e un esperimento "diverso" ma affrontabile da ragazzi sufficientemente motivati.

Anche in seguito all'interesse espresso da parte di alcuni docenti all'ultima finale di Padova, la scelta dell'esperimento "diverso" quest'anno è caduta sulla costruzione di un semplicissimo fotometro che consenta misure di assorbanza rudimentali, ma piuttosto accurate.

Salvo che negli Istituti Tecnici per Chimici, la fotometria raramente rientra nel programma scolastico teorico di Chimica, e ancora più raramente in quello del laboratorio in quanto gli spettrofotometri "classici" sono strumenti relativamente costosi.

In realtà, se la necessità è solo quella di svolgere misure a singola lunghezza d'onda o comunque con un numero limitato di lunghezze d'onda, lo strumento necessario si semplifica enormemente.

Sorgenti luminose economiche come i LED emettono luce con spettri sufficientemente stretti da poter essere (entro certi limiti) paragonati a luce monocromatica, ed esistono di vari colori.

I sensori di luce più comuni sono invece i fotodiodi, che tuttavia per poter essere utilizzati adeguatamente hanno bisogno di amplificatori di segnale, o sensori digitali integrati (questi ultimi molto semplici da interfacciare a sistemi come Arduino, o addirittura già presenti su ogni smartphone).

Però... forse non tutti sanno che anche i comuni LED, ottimizzati per l'emissione luminosa, funzionano come fotodiodi, generando una piccola corrente proporzionale all'intensità della luce incidente.

Quando questa piccola corrente attraversa un resistore di valore abbastanza alto (1-10 MΩ), genera una differenza di potenziale misurabile con un voltmetro. Questo non è il modo ideale di misurare la corrente generata da un fotodiodo, ma per piccole tensioni generate (poche centinaia di mV) la relazione tra voltaggio e intensità luminosa incidente rimane sufficientemente lineare.

Resistori del valore sopra citato sono normalmente già presenti all'interno dei voltmetri digitali, per cui non c'è bisogno di introdurli in un circuito esterno.

L'intero rilevatore si riduce quindi a un LED e un comunissimo multimetro digitale, senza la necessità di dover introdurre circuiti esterni di amplificazione né di programmare microcontrollori per la lettura dei sensori digitali. Queste ultime due soluzioni sarebbero senza dubbio migliori, ma non sono le più semplici da implementare nei tempi stretti di una prova di istituto EUSO.

Possibili usi del fotometro, dopo la prova di istituto:

Fotometri di questo tipo in combinazione con kit di analisi economici, come quelli per acquari (che nascono per misure colorimetriche a occhio nudo), consentono di svolgere misure di qualità ambientale con discreta accuratezza. È sempre necessaria una curva di calibrazione ma l'uso del fotometro, e quindi di piccoli volumi, consente di risparmiare le quantità di reagenti necessarie per la singola misura.

Costruendo più fotometri con LED di diversi colori, si possono svolgere anche misure raziometriche su sostanze indicatrici (raziometriche = dipendenti dal *rapporto* tra le assorbanze a due diverse lunghezze d'onda, e non dalla concentrazione dell'indicatore), in particolare indicatori di pH per misurare otticamente il pH.

Bibliografia

La validità del fotometro che proponiamo è supportata anche da alcuni articoli pubblicati su riviste di didattica chimica (qui ne sono riportati solo due):

- Marta Pokrzywnicka et al., *A Very Simple Photometer Based on Paired-Emitter-Detector Diodes* <http://beta.chem.uw.edu.pl/chemanal/PDFs/2009/CHAN2009V54P00427.pdf>
- Jonas Asheim et al., *A Simple, Small-Scale Lego Colorimeter with a Light-Emitting Diode (LED) Used as Detector* <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ed400838n>

Allenamento dei ragazzi

Consigliamo di far provare delle titolazioni (naturalmente non la stessa!) almeno qualche giorno prima della prova, per far familiarizzare con le burette. **L'indicazione che diamo è di svolgere le titolazioni proposte nei due anni passati**, o quantomeno una semplice acido-base.

In occasione degli allenamenti potrà essere molto utile dare i suggerimenti su come procedere rapidamente: una prima titolazione "approssimativa" per avere un'idea del volume di titolante necessario, poi le successive aggiungendo rapidamente la gran parte del volume, e poi procedere goccia a goccia vicino al punto finale atteso.

Dal momento che sono già stati richiesti in prove di istituto (e finali) in passato, siete liberi di allenare i ragazzi a tracciare grafici e individuare *graficamente* le rette di interpolazione, ma senza menzionare la fotometria.

Più in generale, **non deve essere svolto allenamento mirato sulla fotometria, né su titolazioni permanganometriche.**

Raccomandate ai ragazzi di non presentarsi alla prova di istituto con vestiti a cui sono troppo affezionati.

Attività da svolgere subito prima o subito dopo la prova di istituto

Determinare accuratamente, con una serie di titolazioni, la concentrazione effettiva "ufficiale" della soluzione di ferro(II).

Potete seguire lo stesso protocollo assegnato ai ragazzi o utilizzare volumi doppi di ciascuna soluzione per maggiore accuratezza.

Fare molta attenzione alla individuazione del punto finale: la titolazione termina alla prima *traccia* persistente di viola sovrapposto al giallo del ferro(III). Non deve diventare viola in modo palese.

Le moli di ferro in soluzione sono 5 volte quelle di permanganato aggiunto al punto finale.

Attività da svolgere durante la prova di istituto

Durante la prova, incoraggiare i ragazzi a gestire bene il tempo e a non fissarsi troppo su certe operazioni.

Quando richiesto dai ragazzi, controllare che il fotometro sia assemblato correttamente, in particolare che non vi siano rischi di cortocircuiti (che con le tensioni utilizzate non sarebbero pericolosi per le persone, ma potrebbero danneggiare gli alimentatori).

Verificare il rispetto delle norme di sicurezza da parte dei ragazzi.

Al termine della prova, indicare nell'apposito spazio sui fogli risposte la concentrazione "ufficiale" della soluzione di Fe^{2+} , che servirà come riferimento per valutare l'accuratezza delle misure.

Reagenti e soluzioni

Seguono indicazioni più precise in merito alle soluzioni da preparare e alla reperibilità dei reagenti.

Permanganato di potassio $KMnO_4$

Reperibilità:

reagente piuttosto comune nei laboratori scolastici. Se non presente, richiederlo tramite farmacie, ferramenta?, drogherie?, distributori di materiale da laboratorio, eBay, Amazon.

L'uso più comune del permanganato fuori dal laboratorio è per purificare l'acqua in situazioni di emergenza, o come disinfettante/medicinale dermatologico. Quindi è probabile che si trovi tra i kit di emergenza nei negozi di articoli da campeggio.

◆ Soluzione $KMnO_4$ 0,020 M (per titolazioni)

Preparare una soluzione ca. 20 mM pesando 3,16 g di permanganato (supporto puro 100%) per ogni litro di soluzione, in modo da prepararne almeno 150 mL/gruppo + una riserva adeguata (1 litro?)

Sciogliere in acqua deionizzata e mescolare a lungo), facendo attenzione a non lasciare cristalli indisciolti sul fondo: dato l'intenso colore della soluzione non sono facilmente visibili.

La soluzione dovrà essere riposta in una bottiglia molto ben pulita, priva di residui organici, e possibilmente **filtrata** prima di essere distribuita ai ragazzi o usata per preparare soluzioni diluite per fotometria. La filtrazione serve a eliminare i fiocchi di biossido di manganese che si formano reagendo con le sostanze ossidabili residue presenti nell'acqua.

Non sarà necessario standardizzarla. Si supporrà della concentrazione nominale, e si ricaverà di conseguenza un valore "ufficiale" della concentrazione del Fe(II) in seguito a titolazioni **svolte da un docente**.

Distribuire 150 mL/gruppo in un recipiente adeguato (per es in una beuta) indicando chiaramente " **$KMnO_4$ 0,020 M solo per titolazioni**".

◆ Soluzione diluita di $KMnO_4$ per fotometria – "F"

Questa soluzione dovrà essere prodotta in quantità di 30 mL/gruppo + una riserva, per diluizione della soluzione 0,020 M con acqua deionizzata. **La concentrazione dovrà essere scelta in base ai risultati di alcune prove con un fotometro assemblato.**

Per verificare l'intervallo di linearità e scegliere la concentrazione della soluzione "F"

Preparare soluzioni a concentrazione nota crescente nell'intervallo ca. 0-1 mM, per esempio procedendo come nel protocollo per i ragazzi (vedi testo della prova, punto 2B.2 pagg. 6-7), ma utilizzando 100 mL di acqua anziché 50 e partendo dalla soluzione di permanganato 0,020 M (N.B.: in questo caso il volume totale varia e va tenuto conto).

Misurare al fotometro a LED seguendo il testo della prova (sezione 2B.2), calcolare i valori dell'assorbanza e graficarli in funzione della concentrazione.

Possono verificarsi varie situazioni (mutuamente esclusive):

A) i punti sono ben allineati in tutto l'intervallo e l'assorbanza della soluzione più concentrata (ca 1 mM)

- 1. cade tra 0,8 e 1,2** --> per ottenere la soluzione "F" diluire 1:1 la sol. 0,020 M
- 2. è superiore a ca. 1,2** --> ricavare dal grafico il valore C_1 di concentrazione che dà luogo ad un'assorbanza pari a 1 e per ottenere la soluzione "F" diluire la soluzione 0,020 M fino ad ottenere una concentrazione finale pari a ca. $10 \cdot C_1$

3. è inferiore a ca. 0,8 (situazione abbastanza rara) --> misurare l'assorbanza di nuove soluzioni a concentrazione più elevata verificando che il grafico rimanga lineare, e ricavare dal grafico la concentrazione C_1 che dà luogo ad un'assorbanza pari a 1. Per ottenere la soluzione "F" diluire la soluzione 0,020 M fino ad ottenere una concentrazione finale pari a ca. $10 \cdot C_1$

B) i punti sono **allineati solo per valori bassi di concentrazione** e sia C_{\max} il valore della concentrazione al di sotto della quale i punti sono ragionevolmente allineati. Se l'assorbanza corrispondente a C_{\max} ...

1. è inferiore a ca. 0,5 --> la combinazione di LED non è particolarmente adatta, contattateci per valutare come procedere.
2. è compresa tra 0,5 e 1,2 --> Per ottenere la soluzione "F" diluire la soluzione 0,020 M fino ad ottenere una concentrazione finale pari a ca. $10 \cdot C_{\max}$
3. è superiore a ca. 1,2 --> trovare il valore C_1 di concentrazione che dà luogo ad un'assorbanza pari a 1 e per ottenere la soluzione "F" diluire la soluzione 0,020 M fino ad ottenere una concentrazione finale pari a ca. $10 \cdot C_1$

La procedura qui sopra per scegliere la concentrazione della soluzione "F" deriva da un compromesso tra cercare di avere l'intervallo di concentrazioni più ampio possibile, una buona linearità dei dati, e valori non troppo bassi sul multimetro (consentendo, seppur molto ai limiti, anche l'uso di strumenti con display di sole 3 cifre).

La forma della retta di calibrazione dipende esclusivamente dalla combinazione di LED usata, quindi **non è necessario** che i docenti verifichino la linearità con ciascun fotometro assemblato se si è certi che i LED usati sono identici.

La soluzione "F" dovrà essere messa a disposizione in comune tra i gruppi, in un recipiente dotato di una pipetta graduata da 10 mL o in una buretta, e contrassegnata con "**KMnO₄ XXX mM solo per fotometria**". Ciascun gruppo ne utilizzerà (almeno) $1+2+3+4+5+6 = 21$ mL.

Nota: Nonostante ciò possa aumentare la probabilità di confusione da parte dei ragazzi, abbiamo ritenuto necessario dover usare **due** soluzioni di permanganato (0,020 M e la soluzione "F" per fotometria) per dare maggiore flessibilità ai docenti nelle scuole: in questo modo gli esperimenti di fotometria possono dare risultati confrontabili anche con diverse combinazioni di LED e non solo con quelle ottimali.

◆ Soluzioni incognite di KMnO₄ – "X" e "Y"

Ottenute per diluizione della soluzione "F" (per fotometria) in questo modo:

X: versare 17 mL di soluzione F in 500 mL di acqua deionizzata

Y: versare 43 mL di soluzione F in 500 mL di acqua deionizzata

Distribuire ca. 10 mL/gruppo di ciascuna, in provette di vetro o altri recipienti idonei (anche bicchieri di plastica se necessario), etichettati con "X" e "Y".

Sale di Fe²⁺

Reperibilità:

Il **solfato ferroso eptaidrato** è un reagente piuttosto comune nei laboratori scolastici. Se non presente, richiederlo tramite i soliti canali incluse farmacie, drogherie... ma l'uso più comune del solfato ferroso eptaidrato fuori dal laboratorio è in ambito agricolo/giardinaggio, quindi è facile trovarlo in negozi specializzati, o grandi magazzini con reparto giardinaggio. Bisogna controllare che sia solo solfato ferroso e che non vi siano additivi ulteriori (per esempio solfato di manganese e magnesio, che comunque non pregiudicherebbero l'esperimento in quanto non reagirebbero col permanganato). Un modo per controllarlo è richiederne le schede di sicurezza.

Il sale non deve essere troppo giallo e non deve dare colore giallo alle sue soluzioni. Vorrebbe dire che è già in parte ossidato. Ciò non renderebbe comunque impossibile l'esperimento, in quanto la soluzione diventa gialla in ogni caso per ossidazione col permanganato.

Avendo a disposizione il **sale di Mohr**, questo sarebbe comunque più indicato poiché più stabile all'ossidazione.

◆ Soluzione incognita di Fe^{2+} (ca. 0,100 M)

Sciogliere la quantità opportuna di sale di ferro (27,8 g/L per il solfato eptaidrato; 39,2 g/L per il sale di Mohr esaidrato) in acqua **acidificata** con acido solforico (es: 1 parte di acido solforico 1 M e 10 parti di acqua). L'acidità riduce l'ossidazione del ferro(II) da parte dell'aria.

Prepararne ca 100 mL/gruppo + riserva (in particolare servirà per le titolazioni "ufficiali" a carico dei docenti).

Distribuire 100 mL/gruppo in qualsiasi tipo di recipiente. Contrassegnare il recipiente con "**soluzione incognita Fe^{2+}** "

Acido solforico H_2SO_4

Reperibilità:

Soluzioni diluite si trovano abbastanza facilmente in ferramenta, negozi specializzati per enologia e affini, drogherie...

◆ Soluzione di H_2SO_4 ca. 1 M

L'**acido concentrato 95-98%** ha concentrazione circa 18 M e densità ca. 1,8. Per ottenere una soluzione ca. 1 M, versarne ca. 60 mL (ca. 110 g) in 1 L di acqua. **Fare attenzione! Versare sempre l'acido nell'acqua** e non viceversa.

Le soluzioni commerciali al 10% (m/m) sono circa 1 M e possono essere usate direttamente.

Preparare 150 mL/gruppo + riserva (inclusa quella necessaria per acidificare la soluzione di Fe(II)).

Distribuire 150 mL/gruppo in recipienti di vetro o plastica.

Acqua deionizzata

Meglio abbondare con le scorte: almeno 2 litri/gruppo, diversamente da quanto precedentemente comunicato, visto che serve anche per preparare le varie soluzioni. Dovrebbe andare bene quella del supermercato.

Strumentazione

Resta in generale valido quanto già scritto. Si aggiungono alcune precisazioni.

Cuvette

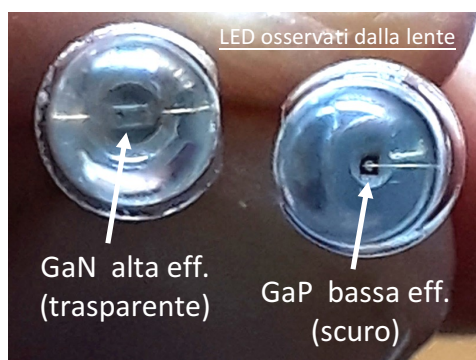
L'unico materiale che non consente molte alternative è costituito dalle **cuvette**.

È possibile che in caso di emergenza delle provette di vetro si comportino sufficientemente bene come alternativa, ma andrebbe ridisegnato il supporto in modo da avere un alloggiamento circolare su misura.

Multimetri

La prescrizione iniziale di una resistenza interna di 1 M Ω deriva dal fatto che è quella nel multimetro con cui abbiamo effettuato le prove. Una resistenza più alta (es. 10 M Ω) dovrebbe essere indice di uno strumento migliore, inoltre il rilevatore avrebbe una maggiore sensibilità (10x) a livelli bassi di luce (e quindi basterebbero LED meno potenti). Se doveste avere multimetri con queste caratteristiche e doveste incontrare difficoltà, contattateci.

LED



Per **vecchia tecnologia (bassa efficienza)** si intende LED basati sul semiconduttore **GaP** (o AlGaP)

La parte attiva (il "die") è di colore scuro. Un LED verde di questo tipo è il migliore da usarsi come **rilevatore**.

Per **nuova tecnologia (alta efficienza)** si intende LED basati sul semiconduttore **GaN** (o InGaN)

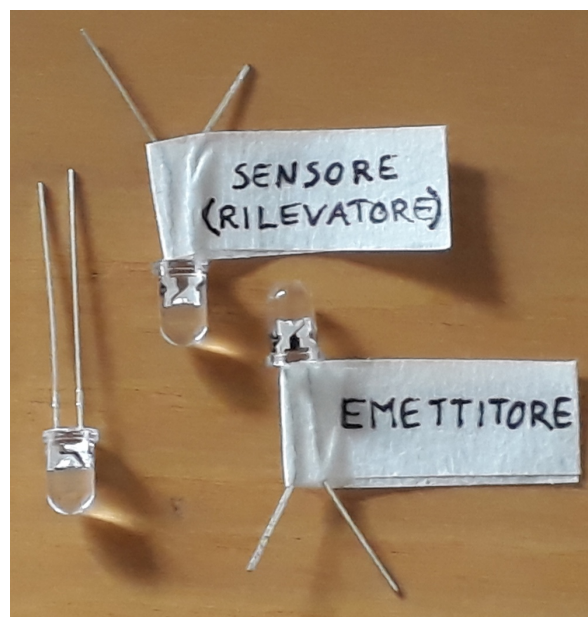
La parte attiva è trasparente. Un LED verde (o blu) di questo tipo è il migliore da usarsi come **emettitore**.

I **LED bianchi** non sono adatti, perché hanno uno spettro di emissione largo. È probabile che possano comunque essere utilizzati (solo come emettitori) in caso di emergenza.

Il piedino più lungo di un LED è il polo positivo, quello più corto è quello negativo. Conviene accorciare ulteriormente con un tronchesino il piedino più corto per evidenziare la differenza.

Per semplificare il collegamento con i cavi a coccodrillo, conviene **piegare la parte terminale dei piedini**, ad esempio come in foto (non piegare mai alla base della lente!).

Identificare con un'etichetta il LED emettitore e il rilevatore (esempio in foto).



L'intensità del LED emettitore (con il resistore in serie!) deve essere tale da garantire una lettura di **almeno 100 mV sul multimetro**, quando è presente acqua nella cuvetta. In precedenza era stato indicato un valore tra 185 e 195 mV ma abbiamo ritenuto di allentare questa prescrizione. **In caso di problemi legati a questa intensità minima, contattateci.** In funzione del multimetro e dei LED a vostra disposizione si può pensare di ridurla ulteriormente.

Reperibilità dei LED: oltre ai distributori online già citati in precedenza (RS, Mouser, Digikey, TME...), e negozi online di hobbistica elettronica, è molto probabile che si possano trovare nei negozi "fisici" di componentistica elettronica. Solitamente ce n'è almeno uno in ogni cittadina di medie dimensioni.