



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO

## LABORATORIO DI MISURE

per il corso di laurea in  
SCIENZE BIOLOGICHE

### GUIDA ALLE ESPERIENZE DI LABORATORIO:

#### ESPERIENZA 1 – MISURA DELLA COSTANTE DI FARADAY

## Indice

|                                                                                                         |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Introduzione.....</b>                                                                             | <b>2</b>  |
| <b>2. La misura della costante di Faraday (F) e la stima della sua incertezza. ....</b>                 | <b>2</b>  |
| <b>3. Descrizione delle misure da fare in laboratorio.....</b>                                          | <b>4</b>  |
| 3.1 Spettro di assorbimento.....                                                                        | 4         |
| 3.2 Determinazione della precisione dello strumento. ....                                               | 7         |
| 3.3 Determinazione dell'errore sul volume misurato con la pipetta. ....                                 | 7         |
| 3.4 Determinazione del fattore di taratura dello spettrofotometro. ....                                 | 8         |
| 3.5 Esperimento di elettrolisi. ....                                                                    | 11        |
| <b>4. Determinazione degli errori sulle quantità misurate o ricavate nel corso dell'esperienza.....</b> | <b>14</b> |
| 4.1 Errore sulla concentrazione .....                                                                   | 14        |
| 4.2 Errore sulla pipettata .....                                                                        | 14        |
| 4.3 Errore sul coefficiente di taratura .....                                                           | 15        |
| 4.4 Errore sulla concentrazione ricavata mediante misure di assorbanza .....                            | 16        |
| 4.5 Errore sulla costante di Faraday; compilazione della tabella riassuntiva.....                       | 16        |
| <b>Appendice. Elementi di elettromagnetismo ed ottica. ....</b>                                         | <b>19</b> |
| A1. Elettrolisi .....                                                                                   | 19        |
| A2. Assorbimento.....                                                                                   | 20        |
| A3. Spettrofotometro.....                                                                               | 22        |

## 1. Introduzione

L'esperienza proposta è la misura della costante di Faraday ottenuta svolgendo un'elettrolisi di una soluzione di solfato di rame ed effettuando misure di carica, di massa depositata e di variazioni di concentrazione del soluto tramite uno spettrofotometro.

Nel cap.2 di questa guida viene introdotto il significato dell'esperienza dal punto di vista dell'analisi degli errori, mentre nel cap. 3 vengono descritte in dettaglio le diverse misure che si devono effettuare in laboratorio. Nel cap.4 vengono presentate e discusse le formule da utilizzare per l'analisi dei dati e delle relative incertezze. Infine, nell'Appendice vengono presentati alcuni elementi di elettromagnetismo e ottica utili per una comprensione anche dal punto di vista fisico dell'esperienza.

## 2. La misura della costante di Faraday (F) e la stima della sua incertezza.

Qualsiasi misura sperimentale è inevitabilmente affetta da incertezze, e la stima dell'incertezza associata al risultato di una misura è molto importante per una valutazione statistica del risultato stesso. L'esperienza proposta ha come scopo proprio quello di illustrare come si identificano e si valutano le possibili sorgenti di errore. A tal fine, voi farete un esperimento di elettrolisi andando a determinare una grandezza nota come costante di Faraday. Questa grandezza viene misurata con due metodiche sperimentali diverse, e questo vi permette di comprendere e confrontare le diverse procedure di propagazione degli errori.

La comprensione fisica del fenomeno studiato non è quindi richiesta, e una sua spiegazione esula dalle finalità di questa guida. Per chi fosse interessato, una descrizione dettagliata del processo di elettrolisi si trova in Appendice. In breve, si utilizza una soluzione contenente un sale ( $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$ ) che, una volta disciolto, si dissocia in ioni positivi ( $\text{Cu}^{++}$ ) e negativi ( $\text{SO}_4^{--}$ ). Quando si applica un campo elettrico per mezzo di due elettrodi, uno positivo ed uno negativo, si esercita sugli ioni disciolti in soluzione una forza che tende a farli migrare, provocando una corrente elettrica. Nel caso in esame, si verifica che gli ioni positivi  $\text{Cu}^{++}$ , quando arrivano in corrispondenza dell'elettrodo negativo (*catodo*), si depositano su di esso. Secondo la legge di Faraday, la massa di ioni depositata sul catodo è proporzionale alla carica totale  $Q$  che ha attraversato la cella secondo la legge:

$$m_{\text{dep}} = \frac{Q \cdot M_{\text{Cu}}}{F \cdot z} \quad (1)$$

ove  $M_{\text{Cu}}$  è il peso atomico del rame, pari a  $63.55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $z$  è la valenza del rame, pari a 2, e  $F$  è la costante di Faraday pari a  $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

L'esperienza consiste quindi nella determinazione della massa depositata al catodo ( $m_{\text{dep}}$ ) e della carica totale che ha attraversato la cella ( $Q$ ), e degli errori insiti in tali determinazioni, al fine di ricavare

sperimentalmente la costante di Faraday (invertendo la relazione (1)):

$$F = \frac{Q \cdot M_{\text{Cu}}}{m_{\text{dep}} \cdot z} \quad (1')$$

e il suo errore.

Per determinare la carica totale, l'esperienza viene effettuata mantenendo per quanto possibile costante la corrente elettrica ( $i$ ) che fluisce all'interno del circuito. In queste condizioni, la carica è data dalla relazione

$$Q = i \cdot \Delta t \quad (2)$$

ove  $i$  viene misurata per mezzo di un multimetro e il tempo  $\Delta t$  determinato per mezzo di un orologio, possibilmente un cronometro.

Quindi l'incertezza su  $Q$  si ricava a partire dalle incertezze degli strumenti utilizzati per determinare  $i$  e  $\Delta t$  rispettivamente, come spiegato nel capitolo 4.

Per quanto riguarda la determinazione della massa, questa viene effettuata, come detto, con due diverse metodologie sperimentali, al fine di meglio comprendere le procedure da utilizzare per la stima degli errori di misura e soprattutto al fine di poter apprezzare la problematica della propagazione degli errori.

La prima metodologia sperimentale consiste nella misura con una bilancia di precisione della massa del catodo PRIMA e DOPO l'elettrolisi. La differenza tra i due valori misurati dà il valore della massa di Cu depositata:

$$m_{\text{dep}} = P_2 - P_1 \quad (3)$$

Questo è un metodo sperimentale molto semplice, e l'errore associato a tale metodo è essenzialmente riconducibile alla precisione dello strumento utilizzato (bilancia).

La seconda metodologia consiste invece nella misura della concentrazione di Cu nella soluzione utilizzata nell'esperimento di elettrolisi PRIMA e DOPO l'elettrolisi stessa. Se infatti parte del Cu presente in soluzione va a depositarsi sul catodo, la concentrazione di Cu in soluzione diminuirà. Quindi conoscendo la variazione di concentrazione ( $C_1 - C_2$ ), il volume totale di soluzione  $V_{\text{sol}}$  utilizzata per l'elettrolisi, e ricordando inoltre la relazione tra concentrazione, massa di soluto e volume totale di soluzione, si trova che

$$m_{\text{dep}} = V_{\text{sol}} \cdot (C_1 - C_2) \quad (4)$$

In questo secondo caso, però, la misura della massa non è diretta. I valori di concentrazione della soluzione si ottengono per mezzo di misure di assorbanza. Queste misure si basano sul fatto che la colorazione di una soluzione di  $\text{CuSO}_4$  dipende dalla concentrazione di Cu disciolto (vedi appendice per una dettagliata spiegazione dei fenomeni alla base di questo principio).

Come si vede, in questo caso la determinazione della massa è il risultato di un processo molto complesso, che richiede più misure sperimentali (determinazione del volume usato, misure di assorbanza) e inoltre la conoscenza dei fattori di taratura che permettano di esprimere le misure di assorbanza in valori di concentrazione. Ci si aspetta quindi che la stima dell'incertezza da associare al valore di  $m_{\text{dep}}$  così determinato sia più

complessa.

D'altronde, i due valori di  $m_{\text{dep}}$  ricavati da (3) e (4) (e, di conseguenza i relativi valori di  $F$ ) dovrebbero coincidere, perchè determinati nell'ambito della stessa elettrolisi, sebbene con due procedure sperimentali diverse. Senza la valutazione dell'incertezza associata ad ognuno dei due valori, risulta però impossibile discutere sulla loro compatibilità. Il confronto tra due dati sperimentali è possibile infatti solo quando questi dati sono forniti ognuno col proprio errore sperimentale: solo a questo punto è possibile decidere se i dati coincidono o meno nei limiti degli errori.

Quindi, il fatto di andare a determinare una stessa grandezza ( $m_{\text{dep}}$ ) con due procedure sperimentali molto diverse tra loro vi permetterà non solo di vedere come, a seconda della procedura scelta, varia l'errore sperimentale associato alla misura, ma anche di fare un confronto statistico tra i valori misurati.

In pratica, questa esperienza di laboratorio vi insegnerà a:

- ✓ essere in grado di individuare e di quantificare le possibili fonti di errore insite in qualsiasi misura sperimentale (e, di conseguenza, essere in grado di scegliere la procedura sperimentale e/o la strumentazione che garantiscono la minor incertezza);
- ✓ essere in grado di confrontare e valutare statisticamente i risultati delle misure.

### 3. Descrizione delle misure da fare in laboratorio.

L'esperienza si articola su un totale di quattro giorni. Nei primi due giorni ci si occuperà della caratterizzazione della strumentazione usata e della taratura degli spettrofotometri utilizzati nelle misure di assorbanza. In questo modo, è possibile identificare e successivamente quantificare gli errori associati alla strumentazione usata. Nei successivi due giorni si effettueranno le misure vere e proprie di elettrolisi, andando a ricavarsi i valori di  $m_{\text{dep}}$  e di  $F$ , i relativi errori e andando a discutere la compatibilità di tali valori tra di loro e col valore noto di  $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Durante tutto l'arco dell'esperienza i risultati delle misure verranno inseriti a calcolatore per permettere la discussione e il confronto tra i risultati ottenuti dai vari gruppi. In questa guida, il simbolo  indica quando dovrete inserire dei dati nel calcolatore.

#### 3.1 Spettro di assorbimento

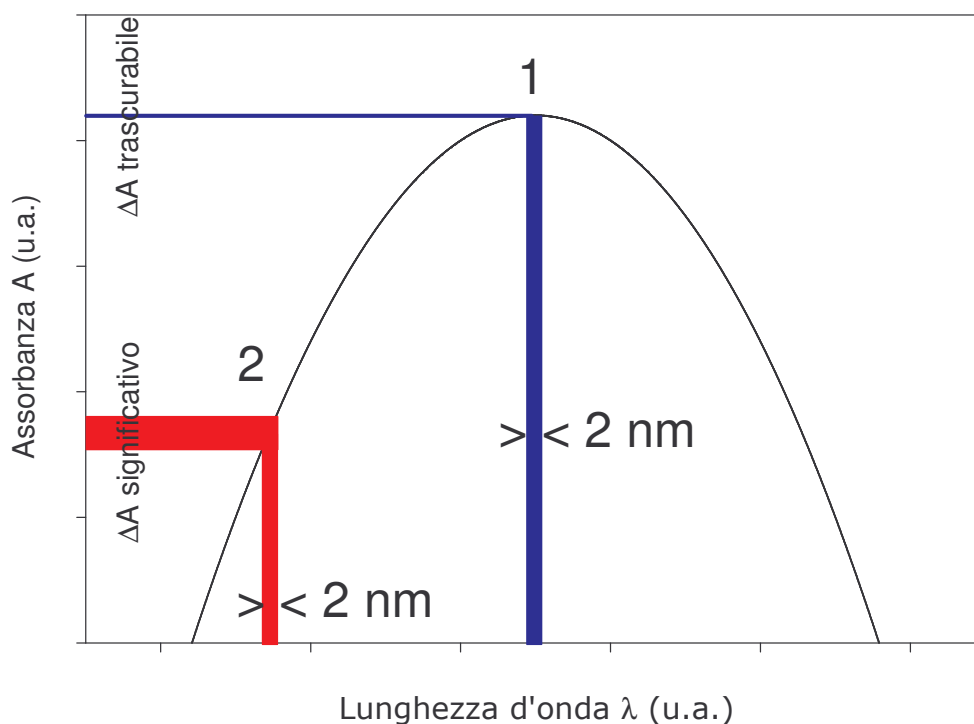
Come spiegato in dettaglio in appendice, la relazione che lega la concentrazione di una data sostanza  $C$  alla misura di assorbanza  $A$  è la seguente:

$$C = \alpha \cdot A \tag{5}$$

dove  $A$  la misura di assorbanza, già corretta per la misura del bianco, e  $\alpha$  è un coefficiente che dipende, tra l'altro, dallo spessore del campione attraversato e varia a seconda della lunghezza d'onda  $\lambda$  della luce

utilizzata (vedi appendice).

Andando a variare la lunghezza d'onda dello strumento usato per le misure di assorbanza (spettrofotometro), si trova un andamento come quello indicato nella figura seguente. La misura dello spettro ci permette quindi di determinare qual è la lunghezza d'onda per la quale si ha assorbanza massima (condizione ottimale di funzionamento dello strumento). Posizionarsi infatti in corrispondenza del massimo (1 nella figura), cioè in una zona dove la curva di assorbanza ha derivata nulla, conferisce maggior stabilità alle misure. Tenendo conto che lo strumento ha un'accuratezza nella definizione della lunghezza d'onda di  $\pm 2$  nm, quando siamo nella regione di massimo questa indeterminazione nel valore della lunghezza d'onda impostata comporta variazioni minime nel valore di assorbanza letto; molto diverso è il discorso se fossimo in corrispondenza della fase di salita o discesa della curva di assorbanza (2 nella figura), per cui la stessa indeterminazione nel valore della lunghezza d'onda impostata comporta una variazione non trascurabile nella misura di assorbanza.



La procedura da seguire è quindi la seguente:

prima di tutto preparare una soluzione (SOLUZIONE MADRE) di  $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$ , che è il sale che viene utilizzato in questa esperienza, pesando circa 1 g di sale (annotare con precisione sul quaderno il valore misurato alla bilancia) e sciogliendolo in un volume totale di 250 ml (determinato usando l'apposito matraccio). Nel volume totale di 250 ml

sono compresi anche 75 ml di ammoniaca, che vengono aggiunti alla soluzione per complessare gli ioni  $\text{Cu}^{++}$  che si formano (insieme agli ioni  $\text{SO}_4^{--}$ ) quando il sale viene disciolto. La complessazione tra  $\text{Cu}^{++}$  e  $\text{NH}_3$  dona alla soluzione un colore blu intenso, che facilita le misure con lo spettrofotometro. La soluzione senza ammoniaca sarebbe invece di un colore azzurro pallido, cosa che renderebbe problematica la misura dell'assorbanza.

Con questa soluzione viene riempita una cuvetta e vengono quindi fatte misure di assorbanza a differenti lunghezze d'onda. Per tener conto degli effetti di assorbimento e riflessione dovuti alle pareti ed alle dimensioni della cuvetta, che influenzano i risultati della misura, è necessario preparare una seconda cuvetta riempita esclusivamente di acqua distillata (campione bianco). Si seleziona quindi la lunghezza d'onda di partenza (es. 500 nm), si misura la cuvetta con acqua per

determinare il livello di zero, si misura la cuvetta con la soluzione, annotando il valore misurato, si seleziona una nuova lunghezza d'onda

(es. maggiore di quella di partenza) e si ripete la procedura. Se il valore di assorbanza aumenta, vuol dire che ci si sta muovendo nella giusta direzione (si sta andando verso il valore di lunghezza d'onda per cui si ha assorbanza massima), e quindi si prosegue in quella direzione; in caso contrario (se la lunghezza d'onda diminuisce), significa che ci si sta allontanando dal massimo, per cui conviene andare ad esplorare l'altra porzione dello spettro. Si consiglia di iniziare a fare una prima prova variando la lunghezza d'onda in maniera abbastanza significativa (differenze di  $\lambda$  dell'ordine dei 20-30 nanometri); una volta individuata la



**ATTENZIONE:**

*il volume di 75 ml di  $\text{NH}_3$  è indicativo della quantità necessaria a complessare tutto*

*il sale in soluzione, non è necessario determinarlo con precisione. Invece dovete essere molto precisi nella determinazione del volume **totale** della soluzione, perchè questo valore è importante per il calcolo della concentrazione della stessa. Fate in modo inoltre di mescolare bene la soluzione e di lasciarla riposare una decina di minuti prima di iniziare le misure. Ricordarsi infine di agitare bene il matraccio prima di ogni prelievo della soluzione.*



**ATTENZIONE:**

**RICORDARSI DI MISURARE SEMPRE, PER OGNI VALORE**

**DI LUNGHEZZA D'ONDA IMPOSTATA, IL CAMPIONE BIANCO. IL VALORE DI ZERO VARIA INFATTI CON LA LUNGHEZZA D'ONDA, E QUINDI AD OGNI MISURA VA SOTTRATTO IL VALORE DI ZERO RELATIVO ALLA LUNGHEZZA D'ONDA CORRISPONDENTE.**

zona dello spettro dove dovrebbe trovarsi il massimo, si effettuano delle nuove determinazioni più specifiche, diminuendo progressivamente la variazione di  $\lambda$  tra misure successive, in modo da restringere la zona di interesse attorno al valore del massimo. Si rammenta che lo strumento ha un'accuratezza intrinseca di  $\pm 2 \text{ nm}$ , quindi non ha senso effettuare misure variando la lunghezza d'onda, tra una misura e l'altra, di un valore inferiore ai 2 nm.



I dati da inserire a calcolatore al termine di questa prima serie di misure sono i valori di lunghezza d'onda impostati e i corrispondenti valori di assorbanza misurati. Per fare questo, dovrete selezionare dal menù a tendina, secondo le modalità spiegate in laboratorio, l'esperimento Spettro lambda max. Potrete così controllare sul grafico la forma della curva di assorbanza. Sarà inoltre possibile confrontare i risultati ottenuti da tutti i gruppi e determinare il valore di lunghezza d'onda medio che verrà utilizzato poi da tutti per il prosieguo dell'esperienza.

### 3.2 Determinazione della precisione dello strumento.

Vengono ora riempite, con la stessa soluzione, 10 cuvette, e la loro assorbanza misurata in corrispondenza della lunghezza d'onda precedentemente scelta. Ricordarsi sempre di determinare preventivamente il valore di azzeramento; in questo caso è necessario farlo solo una volta all'inizio, visto che non si varia il valore di  $\lambda$ , anche se è consigliabile controllarlo ogni tanto per precauzione. Queste dieci misure vi permettono di determinare il valore medio  $\bar{A}$ , la deviazione standard  $S_A$  (precisione dello strumento) e la deviazione standard sulla media  $S_{\bar{A}}$ .



Dopo aver calcolato le grandezze di cui sopra, potete inserire i dati nel calcolatore e controllare l'esattezza dei vostri conti (selezionare l'esperimento Precisione intrinseca). Sarà inoltre possibile confrontare e discutere i valori ottenuti da tutti i gruppi.

### 3.3 Determinazione dell'errore sul volume misurato con la pipetta.

Nel corso dell'esperienza, dovrete usare delle pipette graduate per prelevare con precisione delle aliquote di soluzione e/o di ammoniaca. E' quindi necessario determinare l'errore che viene commesso nella fase di pipettaggio. Per far questo, si fanno 10 diluizioni della soluzione madre di partenza mischiando, per ognuna di queste diluizioni, 10 ml di soluzione (prelevati usando la pipetta) e 10 ml di acqua demineralizzata (prelevati con una seconda pipetta, per evitare contaminazioni) in un beaker. Avrete 10 beakers contenenti ognuno 20 ml di una nuova soluzione, che teoricamente ha concentrazione dimezzata rispetto alla concentrazione di partenza. Per ognuno di questi beakers viene preparata una cuvetta, e si misurano i valori di assorbanza per le 10 nuove cuvette. Analogamente al caso precedente, si determinano i valori della assorbanza media  $\bar{A}_{dil}$ , della deviazione standard  $S_{Adil}$  e della deviazione standard della media  $S_{\bar{A}dil}$ .



Anche in questo caso è possibile inserire nel calcolatore i dati relativi alle 10 misure fatte (selezionare l'esperimento Errore diluizione), per controllare l'esattezza dei conti fatti e confrontare e discutere i valori ottenuti da tutti i gruppi.

Il valore dell'errore sperimentale associabile all'utilizzo della pipetta si ricava confrontando i dati di questa nuova misura con quelli della misura descritta nel paragrafo precedente, utilizzando la relazione:

$$\sigma_{\text{pip}} = \frac{\sqrt{2} \cdot V}{A} \sqrt{(4S_{\text{Adil}}^2 - S_A^2)} \quad (7)$$

ove  $V$  è la quantità di volume prelevato con la pipetta (10 ml), e le altre grandezze corrispondono alle misure descritte in questo e nel precedente paragrafo. La derivazione e la spiegazione dettagliata di questa formula è data nel seguente capitolo 4.

Il valore di  $\sigma_{\text{pip}}$  deve essere quindi sommato in quadratura a quello nominale indicato sulla pipetta stessa (che rappresenta l'incertezza sulla taratura della pipetta stessa). Se  $\sigma_{\text{pip}}$  risulta molto maggiore del valore nominale, questo significa che non avete prestato la dovuta attenzione all'utilizzo della pipetta, e che nel seguito dell'esperienza dovrete cercare di effettuare i prelievi con maggior cura.

### 3.4 Determinazione del fattore di taratura dello spettrofotometro.

A questo punto, l'ultimo tassello mancante prima di poter passare alla misura vera e propria di elettrolisi è la determinazione del fattore di taratura  $\alpha$  che permette, tramite la relazione (5), di risalire alla concentrazione  $C$ , avendo effettuato la misura di assorbanza  $A$ .

Nella misura descritta al punto 3.2 è stata misurata l'assorbanza della



#### **ATTENZIONE:**

*la quantità che voi avete pesato è riferita al solfato di rame pentaidrato, mentre la concentrazione che si vuole conoscere è quella del rame, che si ricava tenendo conto dei rapporti tra i pesi atomici e molecolari secondo la relazione:*

$$C = \frac{m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{V} \cdot \frac{\text{peso atomico Cu}}{\text{peso molecolare CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$$

i pesi atomici che interessano sono:

$$\text{Cu} = 63.55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{S} = 32.06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{O} = 15.99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{H} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 249.68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

soluzione preparata in precedenza, e la cui concentrazione è data dal rapporto tra la massa di Cu sciolta in soluzione e il volume totale di soluzione. E' quindi possibile ricavare il valore di  $\alpha$  facendo il rapporto tra la concentrazione  $C$  e la misura di assorbanza  $\bar{A}$ . Entrambe queste grandezze sono affette da errore, quindi l'errore su  $\alpha$  si ricava applicando la formula della propagazione degli errori, come spiegato nel capitolo 4.

Per verificare la relazione lineare tra concentrazione e assorbanza, verranno preparate altre 3 soluzioni, ognuna con concentrazione differente rispetto alla soluzione madre, se ne determina l'assorbanza e, di conseguenza, il valore di  $\alpha$ . In questo caso dovrete essere voi a determinare le masse di sale da pesare sulla base delle seguenti considerazioni:

- le soluzioni devono avere concentrazione compresa tra  $0.25 \text{ g}\cdot\text{Cu}\cdot\text{l}^{-1}$  (minimo valore per avere una lettura affidabile dello spettrofotometro) e il valore della concentrazione della soluzione madre
- i matracci che avete a disposizione per queste tre soluzioni hanno capacità di 100 ml
- la quantità di ammoniaca necessaria a complessare gli ioni  $\text{Cu}^{++}$  dipenderà dalla massa di Cu usata per la preparazione della soluzione.



### **SUGGERIMENTI PER LA PREPARAZIONE DELLE 3 NUOVE SOLUZIONI:**

*per una più corretta verifica della relazione di linearità tra C e A su tutto il range di concentrazione tra i due limiti indicati, evitate di scegliere valori di concentrazione troppo vicini tra loro, ma cercate di*

***coprire in maniera uniforme*** tutto tale range di concentrazioni.

*Una volta scelti i valori di concentrazione, dovete calcolare per ogni soluzione la **massa di Cu** necessaria ad ottenere quei valori, ricordando che si hanno ora a disposizione **matracci da 100 ml**.*

*Una volta determinata **la massa di Cu**, dovete calcolare quanto vale **la massa di sale  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$**  da pesare (ricordate la relazione tra i pesi molecolari).*

*Il valore così ricavato è **indicativo** della quantità di sale da pesare; la **concentrazione** della soluzione sarà determinata dalla **quantità di sale che effettivamente peserete**, e che dovrete annotare con cura sul quaderno.*

*Dovete infine determinare la **quantità di ammoniaca** da aggiungere nella soluzione, ricordando che per complessare il Cu presente in 1 g di  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  avete usato 75 ml di  $\text{NH}_3$ . Ricordate che non è necessario determinare con estrema precisione il volume di  $\text{NH}_3$ . Arrotondate quindi sempre **per eccesso** il valore calcolato, per evitare di mettere in soluzione troppo poca  $\text{NH}_3$  e quindi di non riuscire a complessare tutto il  $\text{Cu}^{++}$  in soluzione. E' invece molto importante determinare con precisione il volume totale di soluzione, perchè questo valore viene usato per calcolare la concentrazione.*

Una volta preparate le soluzioni, dopo averle agitate con cura e fatte riposare per una decina di minuti in modo da favorire un'omogenea distribuzione del soluto, si procede alla misura del valore di assorbanza.

Per ognuna di queste soluzioni si prepara un numero di cuvette sufficiente. A questo proposito, avendo determinato precedentemente (nella misura descritta al paragrafo 3.2) l'errore tipico dello spettrofotometro, sarà possibile valutare il numero di misure di assorbanza da fare per avere un errore sulla media adeguatamente piccolo.

Riassumendo abbiamo quindi 4 soluzioni (la soluzione madre più le 3 nuove) di concentrazione diversa. Per ognuna di queste soluzioni: è stata determinata la concentrazione a partire dalla massa di Cu sciolta in soluzione e dal volume totale di solvente; è stato determinato il valore di assorbanza, come media di un numero scelto di misure; è stato quindi possibile determinare il valore di alfa, con il suo errore.



**ATTENZIONE:**

*Nello svolgimento di questa parte dell'esperienza, dovrete rispondere, motivando le vostre risposte, alle seguenti domande:*

*i quattro di valori di alfa trovati con le quattro soluzioni sono tra loro compatibili?*

*per calcolare il valore medio di alfa è stata usata la formula delle medie pesate o quella della media aritmetica?*



Inserendo nel calcolatore i valori di assorbanza e i relativi valori di concentrazione delle soluzioni (esperimento Calibrazione spettrofotometro), è possibile verificare l'esistenza o meno della relazione lineare tra queste due grandezze. Il programma utilizza per il fit lineare la seguente formula:

$y = a \cdot x + b$ , essendo y il valore della concentrazione e x il valore dell'assorbanza media misurata.

Una volta inseriti i valori, cliccando sul tasto "Elabora dati" verranno mostrati i risultati del fit, ed in particolare i valori dei parametri a e b coi rispettivi errori, e il valore del termine di covarianza, da riportare tutti sulla scheda di laboratorio. Cliccando sui tasti "Plot" e "Configura", e scegliendo l'opzione "Regr. Lin", verrà mostrata a grafico la retta, e sarà possibile verificare anche visivamente l'esistenza o meno della relazione lineare. Sulla base di queste grandezze bisogna verificare se il valore del termine noto b sia compatibile o meno con il valore 0. Questo significa che la retta cercata passa per 0 (cioè che assorbanza 0 corrisponde a concentrazione nulla), e che quindi, ricordando la relazione (5), il termine a della retta dovrebbe coincidere con il valore medio di alfa trovato.

Sulla base del confronto tra i risultati ottenuti da tutti i gruppi, verrà definito un fattore di calibrazione comune  $\bar{\alpha}$  da usarsi per il resto dell'esperienza.

### 3.5 Esperimento di elettrolisi.

Per l'esperienza di elettrolisi bisogna prima di tutto preparare una nuova soluzione (soluzione per elettrolisi) con le stesse modalità con cui è stata preparata la soluzione madre **ma senza l'aggiunta di ammoniaca**. Se infatti aggiungessimo ammoniaca, questa complesserebbe gli ioni  $\text{Cu}^{++}$ , il che modificherebbe l'effetto del campo elettrico applicato, si perderebbe la linearità della relazione Q-m e non potremmo più determinare la costante di Faraday, come richiesto dall'esperimento. Il volume totale di solvente è quindi costituito di sola acqua.

Prima di procedere all'effettuazione delle elettrolisi vere e proprie, dobbiamo verificare che la concentrazione della soluzione sia effettivamente quella attesa. Sapete già come calcolare la concentrazione attesa ( $C_{\text{atte}}$ ) facendo il rapporto tra la massa di sale pesato ed il volume totale di solvente, tenendo in dovuta considerazione i pesi molecolari. Una verifica di tale concentrazione è possibile mediante misure allo spettrofotometro, ora che è stato determinato il fattore di calibrazione comune  $\bar{\alpha}$  (paragrafo 3.4). Le misure di assorbanza sono però possibili solo quando la soluzione risulta colorata (blu intenso), come avviene dopo l'aggiunta di una quantità di  $\text{NH}_3$  sufficiente a complessare tutto il Cu in soluzione. Quindi, per fare le misure di assorbanza e verificare il valore di concentrazione si procede nel seguente modo: si preleva un'aliquota della soluzione per elettrolisi ( $V_1$ ), si aggiunge una quantità di ammoniaca ( $V_2$ , calcolata in modo tale da complessare tutto il Cu in soluzione), si miscela bene tale composto, si versa il risultato di tale diluizione nelle cuvette e se ne misura la assorbanza  $A_1$ . La concentrazione  $C_1$  della soluzione per elettrolisi si ricava applicando il fattore di calibrazione medio  $\bar{\alpha}$  e tenendo in considerazione il fatto che la soluzione misurata è in realtà una diluizione della soluzione per elettrolisi.

$$C_1 = \bar{\alpha} \cdot A_1 \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1} \quad (8).$$



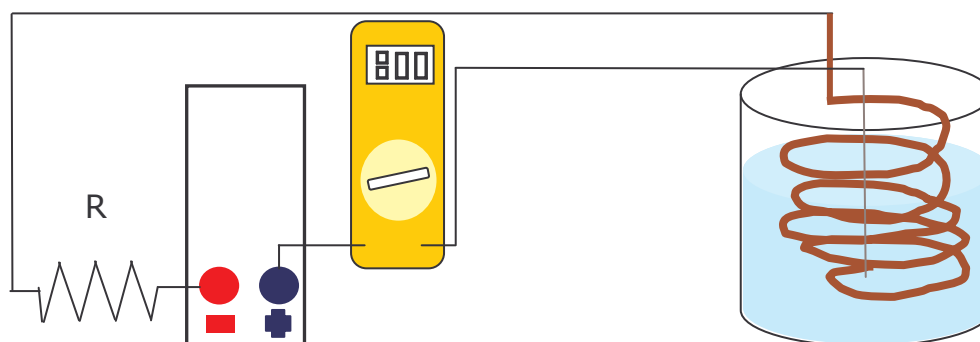
#### **ATTENZIONE:**

*La determinazione dei volumi  $V_1$  e  $V_2$  è molto critica, e va fatta con la dovuta attenzione. In primo luogo, la quantità di ammoniaca va calcolata in modo da complessare tutto il rame presente nel volume  $V_1$ . Come nei casi precedenti, si consiglia di arrotondare sempre per eccesso.*

*A differenza di prima, però, adesso anche la misura del volume  $V_2$  deve essere effettuata con la massima precisione possibile. Infatti, nella espressione della concentrazione (8) compare anche il termine  $V_2$ . Quindi, quando andrete a calcolare l'errore su  $C_1$ , dovrete tenere in considerazione anche l'incertezza nella determinazione di  $V_2$  (oltre che degli altri termini presenti in soluzione). Sarà quindi molto importante, ai fini della precisione della misura finale della costante di Faraday, la scelta dello strumento che utilizzerete per prelevare i volumi  $V_1$  di soluzione e  $V_2$  di ammoniaca. Dovrete scegliere quale è, tra quelli a disposizione (pipetta, matraccio, cilindro graduato), lo strumento più adatto.*

Verificato che  $C_1$  e  $C_{atte}$  sono compatibili entro gli errori sperimentali, si può quindi procedere agli esperimenti veri e propri di elettrolisi:

Si versa in un beaker una quantità nota (50 ml), e determinata con precisione, della soluzione per elettrolisi. Si prepara, con un apposito strumento, un catodo di Cu a forma di spirale, che viene collegato al polo negativo di un alimentatore elettrico. Al polo positivo viene collegato un filo di platino che funge da anodo e che viene inserito al centro della



spirale, in una configurazione il più possibile simmetrica. All'interno del circuito elettrico così creato si inserisce una resistenza  $R$  da  $1500\ \Omega$ , che serve a stabilizzare la corrente come spiegato nell'appendice. Inoltre viene collegato uno strumento (multimetro) che serve a leggere il valore di corrente che passa nel circuito. Lo schema del circuito elettrico è mostrato nella figura. La posizione della resistenza e del multimetro nel circuito sono assolutamente influenti ai fini del successo dell'esperienza. Dopo avere verificato la correttezza dei collegamenti e aver fatto tutte le determinazioni preliminari richieste, è possibile iniziare l'elettrolisi accendendo l'alimentatore.



### **ATTENZIONE:**

*Ricordarsi di pesare la spira PRIMA di inserirla nel beaker contenente la soluzione e comunque prima di far partire l'elettrolisi. Senza questo dato, non sarà possibile calcolare la massa depositata col metodo della pesata. Fate attenzione a collegare gli elettrodi alla polarità giusta, come indicato nella figura. Se i collegamenti sono corretti, si osserverà la formazione di bolle attorno al filamento di platino (sono gli ioni  $SO_4^{--}$  che reagiscono con l'anodo). Se i collegamenti sono sbagliati (spira collegata al polo positivo), gli ioni  $Cu^{++}$  si depositano sul filamento di platino, che assume una colorazione nerastra. In questo caso, si deve spegnere l'alimentatore, disfare il circuito, gettare la soluzione presente nella cella elettrolitica (beaker) e ripetere da capo tutte le fasi di preparazione.*

*Ricordate che la corrente che passa nel circuito deve essere il più possibile costante durante tutto l'esperimento; ricordate di monitorare costantemente tale valore e, se necessario, agite sul potenziometro dell'alimentatore, come vi verrà mostrato in laboratorio.*

*Una volta iniziato l'esperimento, non è più possibile fermarsi e riprendere da capo; bisogna ripetere tutta la procedura di preparazione.*

Trascorso il tempo prefissato per la durata dell'elettrolisi, si spegne l'alimentatore, si toglie quindi la spira, la si mette per un minuto circa in forno per asciugarla ed evitare che eventuali gocce di soluzione rimaste attaccate influenzino la pesata. La differenza tra la pesata dopo l'elettrolisi e quella prima dell'elettrolisi dà la massa depositata sul catodo, secondo l'equazione (3).

Analogamente a quanto fatto prima dell'elettrolisi, si determina la concentrazione della soluzione presente nel beaker utilizzato per l'esperimento. Anche in questo caso si prenderà un volume di soluzione (indicato con  $V_3$ ; preferibilmente uguale a  $V_1$ ), si aggiunge una quantità opportuna di ammoniaca  $V_4$  e si determina così la concentrazione della soluzione DOPO l'elettrolisi:

$$C_2 = \bar{\alpha} \cdot A_2 \cdot \frac{V_3 + V_4}{V_3} \quad (9)$$

Ovviamente il fattore di proporzionalità  $\bar{\alpha}$  è lo stesso di quello usato sopra, mentre  $A_2$  è il valore medio delle letture di assorbanza fatte dopo la elettrolisi. La massa depositata sul catodo si calcola quindi sulla base della variazione di concentrazione (Eq. (4)):

$$m_{\text{dep}} = V_{\text{sol}} \cdot (C_1 - C_2) = V_{\text{sol}} \cdot \bar{\alpha} \cdot \left( A_1 \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1} - A_2 \cdot \frac{V_3 + V_4}{V_4} \right) \quad (10)$$

dove  $V_{\text{sol}}$  è il volume totale di soluzione usato per l'elettrolisi.

I valori di  $m_{\text{dep}}$  calcolati coi due metodi si riferiscono allo stesso esperimento, e ci si aspetta che siano compatibili nei limiti degli errori sperimentali. Si chiede quindi di fare una verifica di tale compatibilità, dopo aver calcolato i rispettivi errori, come spiegato nel capitolo 4.

Noti i valori di  $m_{\text{dep}}$ , è possibile ricavare per ognuno dei due metodi utilizzati il valore della costante di Faraday dalla relazione:

$$F = \frac{Q \cdot M_{\text{Cu}}}{m_{\text{dep}} \cdot z} = \frac{i \cdot \Delta t \cdot M_{\text{Cu}}}{m_{\text{dep}} \cdot z} \quad (11)$$

Nel corso del laboratorio ogni gruppo effettua tre o quattro elettrolisi. Per ognuna delle elettrolisi è possibile verificare la compatibilità tra il valore di  $m_{\text{dep}}$  determinata col metodo della pesata e  $m_{\text{dep}}$  determinata col metodo della concentrazione. Inoltre, ogni gruppo avrà determinato almeno 3 valori di  $F$  con ognuno dei due metodi. Alla fine sarà quindi possibile trovare un valor medio di  $F$  relativo al metodo della pesata, un valor medio di  $F$  relativo al metodo della concentrazione, e per ognuno di questi due valori verificare o meno la compatibilità col valore atteso di  $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Nel caso si dovessero verificare delle non compatibilità, è necessaria un'analisi critica dei dati e della procedura sperimentale per individuarne le cause.



Per ognuna delle elettrolisi, è possibile inserire a calcolatore (selezionando Tabella Conti), i dati e i rispettivi errori relativi all'esperimento: masse pesate, volumi usati, misure di assorbanza... Cliccando su uno dei vari tasti della tabella, il

programma calcola automaticamente i valori di  $m_{\text{dep}}$ , di  $F$  e, nel caso del metodo della concentrazione, anche di  $\sigma_F$ .

Si consiglia di verificare, almeno per una delle elettrolisi, i risultati rifacendo i conti a mano. In questo modo potrete appurare di aver compreso il meccanismo di funzionamento della propagazione degli errori.

Dopo aver determinato i singoli valori di  $F$ , è possibile inserirli in una ulteriore tabella (selezionare dalla lista degli esperimenti "F – metodo della pesata" o "F – metodo della concentrazione") per effettuare poi un confronto tra tutti i valori ottenuti da tutti i gruppi.

---

## 4. Determinazione degli errori sulle quantità misurate o ricavate nel corso dell'esperienza.

### 4.1 Errore sulla concentrazione

La concentrazione di rame nella soluzione si esprime come rapporto tra la massa di rame disciolta e il volume totale di solvente. Quindi, ricordando la formula di propagazione per prodotti e rapporti, l'errore RELATIVO sulla concentrazione si trova come somma in quadratura degli errori RELATIVI su volume e massa. Per quanto riguarda l'errore sul volume, questo è indicato sul matraccio. Per quanto riguarda l'errore sulla massa, bisogna fare le seguenti considerazioni:

- 1) la pesata si effettua in due fasi, pesando prima un fogliettino di domopak di forma opportuna (tara) e poi il fogliettino comprensivo di sale; la massa di sale è quindi data dalla differenza tra le due pesate, e di conseguenza bisognerà applicare la rispettiva formula di propagazione per trovare l'errore sulla massa pesata;
- 2) il valore che serve per determinare la concentrazione è la massa di Cu, che è solo una frazione del sale pesato; l'errore relativo sulla massa di Cu va calcolato a partire dall'errore relativo sulla massa pesata.

### 4.2 Errore sulla pipettata

Per stimare il valore di  $\sigma_{\text{pip}}$  si deve innanzitutto considerare la precisione intrinseca della pipetta utilizzata (per una pipetta da 10 ml può essere 0.1 ml) e aggiungere poi l'errore compiuto dallo sperimentatore nel valutare la posizione del menisco e nel versare eventuali gocce aggiuntive.

Per valutare l'effetto combinato (l'effetto di imprecisione dovuto a tutte le sorgenti di errore - la precisione intrinseca della pipetta) è stata effettuata la serie di misure con lo spettrofotometro descritta nel paragrafo 3.3. Secondo lo schema lì descritto, si è ottenuta una diluizione 1:1 della soluzione madre. Conoscendo la relazione lineare tra concentrazione ed assorbanza, ci si aspetta che la assorbanza della soluzione diluita  $A_{\text{dil}}$  sia pari alla metà della assorbanza  $A$  misurata con la soluzione di partenza:

$$A_{\text{dil}} = \frac{1}{\alpha} \cdot C_{\text{dil}} = \frac{1}{\alpha} \cdot C_0 \cdot \frac{V_s}{V_s + V_a} = A \cdot \frac{V_s}{V_s + V_a} \quad (12)$$

avendo indicato con  $C_0$  la concentrazione della soluzione madre, con  $V_s$  il volume di soluzione prelevato e con  $V_a$  il volume di ammoniaca aggiunto. L'errore su  $A_{dil}$ , che è stato misurato, lo si può vedere anche come propagazione degli errori sulla relazione (12):

$$S_{A_{dil}} = \sqrt{\left(\frac{\partial A_{dil}}{\partial A} S_A\right)^2 + \left(\frac{\partial A_{dil}}{\partial V_s} \sigma_{V_s}\right)^2 + \left(\frac{\partial A_{dil}}{\partial V_a} \sigma_{V_a}\right)^2} \quad (13)$$

$$\sqrt{\left(\frac{V_s}{V_s + V_a} S_A\right)^2 + \left(A \frac{V_a}{(V_s + V_a)^2} \sigma_{V_s}\right)^2 + \left(-A \frac{V_s}{(V_s + V_a)^2} \sigma_{V_a}\right)^2}$$

Nel nostro caso,  $V_s = V_a = V = 10$  ml, quindi

$$\frac{V_s}{V_s + V_a} = \frac{V}{2V} = \frac{1}{2} \quad \frac{V_s}{(V_s + V_a)^2} = \frac{V_a}{(V_s + V_a)^2} = \frac{V}{4V^2} = \frac{1}{4V}$$

Gli errori sui volumi  $\sigma_{V_s} = \sigma_{V_a}$  corrispondono all'errore sulla pipettata  $\sigma_{pip}$ , cioè alla grandezza che vogliamo ricavare; sostituendo troviamo:

$$S_{A_{dil}} = \sqrt{\left(\frac{S_A}{2}\right)^2 + \left(\frac{A}{4V} \sigma_{pip}\right)^2 + \left(-\frac{A}{4V} \sigma_{pip}\right)^2} = \sqrt{\frac{S_A^2}{4} + \frac{A^2}{8V^2} \sigma_{pip}^2} \quad (14)$$

Andando ad elevare al quadrato la relazione (14) e a risolverla in funzione di  $\sigma_{pip}$ , si trova:

$$S_{A_{dil}}^2 = \frac{S_A^2}{4} + \frac{A^2}{8V^2} \sigma_{pip}^2 \Rightarrow \frac{A^2}{8V^2} \sigma_{pip}^2 = S_{A_{dil}}^2 - \frac{S_A^2}{4}$$

$$\sigma_{pip}^2 = \frac{S_{A_{dil}}^2 \cdot 8 \cdot V^2}{A^2} - \frac{2 \cdot V^2}{A^2} S_A^2 \quad (15)$$

$$\sigma_{pip} = \sqrt{\frac{S_{A_{dil}}^2 \cdot 8 \cdot V^2}{A^2} - \frac{2 \cdot V^2}{A^2} S_A^2} = \frac{\sqrt{2} \cdot V}{A} \cdot \sqrt{(4S_{A_{dil}}^2 - S_A^2)}$$

dove  $S_{A_{dil}}$  e  $S_A$  sono le precisioni delle misure di assorbanza per la soluzione diluita e per la soluzione madre, rispettivamente, determinate dalle misure sperimentali ai punti 3.2 e 3.3. Come miglior stima dell'assorbanza  $A$  si prende il valore  $\bar{A}$ , anch'esso determinato sperimentalmente nella prima serie di misure.

### 4.3 Errore sul coefficiente di taratura

Nell'esperienza descritta al paragrafo 3.4 è possibile determinare il coefficiente di taratura dello spettrofotometro  $\alpha$  per ognuna delle quattro soluzioni a disposizione (la soluzione madre più le 3 altre soluzioni meno concentrate). Il coefficiente  $\alpha$  si trova dal rapporto tra la concentrazione  $C$  della soluzione e il corrispondente valore di assorbanza misurato  $\bar{A}$  (vedi Eqz. (5)). Quindi, l'errore RELATIVO su  $\alpha$  si trova facendo la somma in quadratura degli errori RELATIVI sulla concentrazione e sulla misura di assorbanza. L'errore sulla concentrazione si calcola come descritto in 4.1; quello sulla misura di assorbanza è la deviazione standard della media delle misure effettuate.

#### 4.4 Errore sulla concentrazione ricavata mediante misure di assorbanza

Come descritto nel paragrafo 3.5, è possibile determinare la concentrazione della soluzione per elettrolisi andando a determinare l'assorbanza di un'aliquota di quella soluzione, opportunamente diluita con ammoniacca:

$$C_1 = \bar{\alpha} \cdot A_1 \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1} \quad (16)$$

Questa formula è una espressione non riconducibile a una semplice somma o a una semplice combinazione prodotto/rapporto, quindi per calcolare l'errore su  $C_1$  è necessario applicare la formula generale di propagazione degli errori:

$$\sigma_{C_1} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_1}{\partial \bar{\alpha}} \cdot \sigma_{\bar{\alpha}}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_1}{\partial A_1} \cdot \sigma_{A_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_1}{\partial V_1} \cdot \sigma_{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_1}{\partial V_2} \cdot \sigma_{V_2}\right)^2} \quad (17)$$

dove:

$$\frac{\partial C_1}{\partial \bar{\alpha}} = A_1 \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1} = \frac{C_1}{\bar{\alpha}} \quad (18)$$

l'errore su alfa medio è quello ricavato precedentemente avendo mediato i risultati di tutti i gruppi di laboratorio

$$\frac{\partial C_1}{\partial A_1} = \bar{\alpha} \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1} = \frac{C_1}{A_1} \quad (19)$$

l'errore su  $A_1$  è stato determinato sulla base delle misure di assorbanza effettuate (essendo  $A_1$  la media di una serie di misure)

$$\frac{\partial C_1}{\partial V_1} = -A_1 \cdot \bar{\alpha} \cdot \frac{V_2}{V_1^2} \quad (20)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial V_2} = A_1 \cdot \bar{\alpha} \cdot \frac{1}{V_1} \quad (21)$$

gli errori su  $V_1$  e su  $V_2$  sono quelli associati alla pipettata (somma in quadratura di  $\sigma_{pip}$  e dell'errore nominale della pipetta).

Per calcolare l'errore su  $C_1$  e' quindi sufficiente inserire, nella formula (17), i valori delle derivate e degli errori calcolati usando le formule sopra elencate.

#### 4.5 Errore sulla costante di Faraday; compilazione della tabella riassuntiva

A seguito delle misure della massa depositata sul catodo (misura diretta col metodo della pesata, e misura indiretta col metodo della concentrazione), è possibile determinare il valore della costante di Faraday:

$$F = \frac{Q \cdot M_{Cu}}{m_{dep} \cdot z} = \frac{i \cdot \Delta t \cdot M_{Cu}}{m_{dep} \cdot z} \quad (22)$$

L'errore RELATIVO su  $F$  si ricava propagando gli errori RELATIVI sulle 3 grandezze affette da errore presenti nella formula 22:  $i$ ,  $\Delta t$  e  $m_{dep}$ .

L'errore sulla corrente  $i$  è l'errore del multimetro utilizzato per questa

misura, e lo si deduce in laboratorio dalle specifiche dello strumento. L'errore sul tempo  $\Delta t$  è l'errore associato allo strumento utilizzato (cronometro; orologio; telefono cellulare).

L'errore sulla massa depositata va determinato sperimentalmente ed è diverso a seconda della procedura sperimentale utilizzata:

#### METODO DELLA PESATA.

La massa viene determinata come differenza di due pesate (Equazione 3). Quindi l'errore sulla massa si ricava andando ad applicare la formula di propagazione per somme/differenze, sapendo l'errore su ogni singola pesata.

#### METODO DELLA CONCENTRAZIONE.

In questo caso la massa depositata si ricava dalla seguente formula (Equazione 4):

$$m_{\text{dep}} = V_{\text{sol}} \cdot (C_1 - C_2) = \bar{\alpha} \cdot \left( A_1 \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1} - A_2 \cdot \frac{V_3 + V_4}{V_3} \right) \cdot V_{\text{sol}} \quad (23)$$

Analogamente al caso visto al paragrafo 4.4, è necessario applicare la formula generale della propagazione degli errori andando a calcolare le derivate di  $m_{\text{dep}}$  rispetto ad ognuno dei termini dell'equazione (23) che è affetto da errore, cioè:

- il coefficiente  $\alpha$
- le misure di assorbanza  $A_1$  e  $A_2$  (già corrette per il bianco)
- i volumi usati per le misure di assorbanza  $V_1, V_2, V_3, V_4$
- il volume di soluzione usato per l'elettrolisi  $V_{\text{sol}}$

Il calcolo delle derivate è riportato qui di seguito:

$$\frac{\partial m_{\text{dep}}}{\partial \bar{\alpha}} = \left( A_1 \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1} - A_2 \cdot \frac{V_3 + V_4}{V_3} \right) \cdot V_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{dep}}}{\bar{\alpha}} \quad (24a)$$

$$\frac{\partial m_{\text{dep}}}{\partial V_{\text{sol}}} = \bar{\alpha} \cdot \left( A_1 \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1} - A_2 \cdot \frac{V_3 + V_4}{V_3} \right) = \frac{m_{\text{dep}}}{V_{\text{sol}}} \quad (24b)$$

$$\frac{\partial m_{\text{dep}}}{\partial A_1} = \bar{\alpha} \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1} \cdot V_{\text{sol}} \quad (24c)$$

$$\frac{\partial m_{\text{dep}}}{\partial A_2} = -\bar{\alpha} \cdot \frac{V_3 + V_4}{V_3} \cdot V_{\text{sol}} \quad (24d)$$

$$\frac{\partial m_{\text{dep}}}{\partial V_1} = -\bar{\alpha} \cdot A_1 \cdot \frac{V_2}{V_1^2} \cdot V_{\text{sol}} \quad (24e)$$

$$\frac{\partial m_{\text{dep}}}{\partial V_2} = \bar{\alpha} \cdot A_1 \cdot \frac{V_{\text{sol}}}{V_1} \quad (24f)$$

$$\frac{\partial m_{\text{dep}}}{\partial V_3} = \bar{\alpha} \cdot A_2 \cdot \frac{V_4}{V_3^2} \cdot V_{\text{sol}} \quad (24g)$$

$$\frac{\partial m_{\text{dep}}}{\partial V_4} = -\bar{\alpha} \cdot A_2 \cdot \frac{V_{\text{sol}}}{V_3} \quad (24h)$$

In definitiva, l'errore su  $m_{\text{dep}}$  si trova applicando la seguente formula:

$$\sigma_{m_{\text{dep}}} = \sqrt{\left(\frac{\partial m_{\text{dep}}}{\partial \bar{\alpha}} \cdot \sigma_{\bar{\alpha}}\right)^2 + \left(\frac{\partial m_{\text{dep}}}{\partial A_1} \cdot \sigma_{A_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial m_{\text{dep}}}{\partial V_1} \cdot \sigma_{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial m_{\text{dep}}}{\partial V_2} \cdot \sigma_{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial m_{\text{dep}}}{\partial A_2} \cdot \sigma_{A_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial m_{\text{dep}}}{\partial V_3} \cdot \sigma_{V_3}\right)^2 + \left(\frac{\partial m_{\text{dep}}}{\partial V_4} \cdot \sigma_{V_4}\right)^2 + \left(\frac{\partial m_{\text{dep}}}{\partial V_{\text{sol}}} \cdot \sigma_{V_{\text{sol}}}\right)^2}$$

I vari errori che compaiono nella formula sono già stati discussi nel paragrafo precedente, (per  $A_2$ ,  $V_3$  e  $V_4$  valgono le stesse considerazioni fatte per  $A_1$ ,  $V_1$  e  $V_2$  rispettivamente). Per quanto riguarda  $V_{\text{sol}}$ , l'errore su questo valore dipende dal metodo utilizzato per determinarlo. Se è stato usato il matraccio, bisogna usare l'errore associato al matraccio; se è stato usato il cilindro graduato, bisogna usare l'errore associato al cilindro graduato; se è stato determinato con una serie di pipettate, bisogna usare l'errore associato alla pipettata, tenendo in considerazione che il volume totale è la somma di più pipettate e quindi l'errore va opportunamente propagato. La scelta della tecnica per la determinazione del volume va fatta, durante l'esperimento, sulla base di considerazioni relative agli errori associati ad ognuna di esse.

Per facilitare i conti associati alla determinazione degli errori su  $m_{\text{dep}}$  e, di conseguenza, su  $F$ , sono state preparate 2 tabelle dove potete inserire i valori dei singoli termini presenti nelle formule.

## Appendice. Elementi di elettromagnetismo ed ottica.

### A1. Elettrolisi

Una cella elettrolitica è essenzialmente costituita da:

- *Una soluzione elettrolitica* = la soluzione di un elettrolita cioè di una sostanza che disciolta in acqua si dissocia in ioni positivi e negativi
- *Due elettrodi* = due conduttori inseriti nella soluzione e mantenuti a potenziale diverso (ad esempio collegati ad un generatore di tensione), l'elettrodo a potenziale più elevato ( $V_a$ ) è detto elettrodo positivo (*anodo*), l'elettrodo a potenziale più basso ( $V_c$ ) è detto elettrodo negativo (*catodo*).

Nella regione di liquido posto tra gli elettrodi viene a stabilirsi un *campo elettrico* il quale esercita una forza sui portatori di carica (ioni) presenti in soluzione. Sotto l'azione di tale forza gli ioni positivi migrano verso il catodo, gli ioni negativi verso l'anodo. Nella soluzione elettrolitica si ha quindi il passaggio di una corrente elettrica: tale fenomeno è detto elettrolisi.

Poiché il passaggio di corrente avviene per lo spostamento degli ioni, sia positivi che negativi, esso risulta legato ad uno spostamento di materia dalla soluzione verso gli elettrodi, a differenza di quanto avviene comunemente in un conduttore percorso da corrente. Giungendo sul catodo (anodo) gli ioni positivi (negativi) cedono la loro carica; una volta rimasti neutri possono, a seconda dei casi, svilupparsi allo stato gassoso, reagire col liquido, depositarsi sugli elettrodi. La massa delle sostanze liberate agli elettrodi risulta proporzionale alla carica elettrica che ha attraversato la cella e, per ogni elemento, al rispettivo equivalente chimico (l'equivalente chimico di un elemento è il rapporto tra il suo peso atomico  $M$  e la valenza  $z$ :  $M/z$ ).

Consideriamo ad esempio ciò che avviene al catodo:

sia  $Q$  la carica che attraversa la cella, il numero  $n$  di ioni positivi, di valenza  $z$ , che migrano al catodo sarà dato da:

$$n = \frac{Q}{z \cdot e} \quad (e = \text{carica dell'elettrone} = 1.60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}) \quad (\text{A1})$$

la massa  $m_i$  di ciascuno ione è data da:

$$m_i = \frac{M}{N_{\text{Avo}}} \quad (N_{\text{Avo}} = \text{numero di Avogadro} = 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \quad (\text{A2})$$

La massa totale trasportata risulta

$$m = n \cdot m_i = \frac{Q}{z \cdot e} \cdot \frac{M}{N_{\text{Avo}}} = \frac{Q \cdot M}{F \cdot z} \quad (\text{A3})$$

dove:

$$F = e \cdot N_{\text{Avo}} = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

è detta costante di Faraday.

Affinchè l'elettrolisi si realizzi è necessario che la differenza di potenziale tra gli elettrodi superi un valore minimo detto potenziale di

decomposizione. Tale potenziale corrisponde alla differenza dei potenziali necessari affinché gli ioni negativi e positivi possano rispettivamente ossidarsi all'anodo e ridursi al catodo:

$$V_{\text{dec}} = V_{\text{rid}} - V_{\text{oss}} \quad (\text{A4})$$

Quando la differenza di potenziale tra gli elettrodi è superiore a  $V_{\text{dec}}$ , la corrente che circola nella cella risulta proporzionale alla differenza di tensione tra gli elettrodi:  $i \propto (V_a - V_c)$  secondo la legge di Ohm (fino a valori di correnti tali da non portare il liquido all'ebollizione). Il fattore di proporzionalità è la resistenza della cella elettrolitica  $R_c$ :

$$i = \frac{V - V_{\text{dec}}}{R_c} \quad (\text{A5})$$

Questa resistenza dipende dal numero di cariche presenti in soluzione, e siccome il numero di cariche cambia al procedere dell'elettrolisi,  $R_c$  varia anch'esso nel tempo e questo rende difficile stabilizzare la corrente durante l'esperimento. Per questo motivo, viene inserito nel circuito una resistenza esterna  $R_e$ , di 1500  $\Omega$ , molto maggiore di  $R_c$ . L'equazione A5 si può quindi riscrivere come

$$i = \frac{V - V_{\text{dec}}}{R_e + R_c} \quad (\text{A6})$$

e le variazioni su  $R_c$  possono essere ora ritenute trascurabili rispetto alla somma  $R_e + R_c$ .

## A2. Assorbimento

Un'onda luminosa che si propaga in un mezzo materiale viene assorbita quando la sua energia diminuisce perchè in parte trasferita al materiale attraversato. Le conseguenze di assorbimento di energia possono essere diverse: riscaldamento del mezzo, eccitazione o ionizzazione degli atomi o molecole del mezzo, reazioni fotochimiche, fotoluminescenza ecc. L'assorbimento dipende dalla lunghezza d'onda della luce, dalla natura chimica e dallo stato della sostanza attraversata e dalla lunghezza del percorso nel materiale. La quantità di luce assorbita da un mezzo isotropo può essere espressa facendo riferimento a due grandezze: la prima è la trasmittanza  $T$  definita come rapporto tra l'intensità di luce trasmessa ( $I$ ) e l'intensità di luce incidente ( $I_0$ ):

$$T \equiv \frac{I}{I_0} \quad (\text{A7})$$

La seconda è l'assorbanza  $A$  definita da:

$$A \equiv \log_{10} \frac{I_0}{I} = \log_{10} \frac{1}{T} \quad (\text{A8})$$

La legge di Lambert-Beer afferma che l'assorbanza di uno strato di materiale è proporzionale al suo spessore  $l$  e alla concentrazione dei "centri di assorbimento"  $C$ :

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l \quad (\text{A9})$$

dove la costante di proporzionalità  $\varepsilon$  è detta *coefficiente di estinzione* o *assorbanza specifica* ed è diversa per ogni lunghezza d'onda e per ogni sostanza. Abitualmente si considera il valore di  $\varepsilon$  corrispondente alle lunghezze d'onda maggiormente assorbite, cioè corrispondenti ai picchi dello spettro di assorbimento della sostanza.

La legge di Lambert-Beer si ricava facilmente considerando che la frazione di luce assorbita nell'attraversamento dello spessore  $d$  è proporzionale al numero  $dn$  di centri assorbitori incontrati e alla loro capacità di assorbimento  $p$  (legata alle proprietà fisiche e chimiche della sostanza):

$$\frac{dI}{I} = -p \cdot dn \quad (A10)$$

dove  $dn$  è dato dalla concentrazione  $C$  per la superficie  $s$  presentata dal centro assorbitore per lo spessore attraversato:

$$dn = C s d / \quad (A11)$$

quindi:

$$\frac{dI}{I} = -p \cdot C \cdot s \cdot dl = -\varepsilon' \cdot C \cdot dl \quad (A12)$$

avendo riunito in  $\varepsilon'$  le quantità dipendenti dalla specifica sostanza ( $\varepsilon' = p s$ ).

Integrando si ottiene:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\int_0^l \varepsilon' \cdot C \cdot dl$$

$$\log_e \frac{I}{I_0} = -\varepsilon' \cdot C \cdot l \quad (A13)$$

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon' \cdot C \cdot l}$$

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \log_{10} (e^{\varepsilon' \cdot C \cdot l}) = \varepsilon' \cdot C \cdot l \cdot [\log_{10}(e)] = 0.4343 \cdot \varepsilon' \cdot C \cdot l = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

con  $\varepsilon = \varepsilon' \cdot \log_{10}(e) = 0.4343 \varepsilon'$ .

L'assorbimento in un mezzo isotropo appena descritto non va confuso con la diminuzione di energia di un'onda che si propaga in un mezzo otticamente eterogeneo (un mezzo torbido, contenente piccole particelle aventi indice di rifrazione diverso da quello del mezzo) dovuto alla diffusione.

La diffusione è dovuta alle oscillazioni forzate degli elettroni negli atomi (molecole, ioni) del mezzo diffondente prodotte dalla luce incidente, con conseguente emissione di radiazione secondaria, ed è accompagnata dalla variazione della direzione di propagazione dell'onda luminosa.

Va ricordato infine che anche i fenomeni di rifrazione (passaggio tra due mezzi aventi indice di rifrazione diverso) e di riflessione corrispondono ad una diminuzione dell'intensità luminosa della luce incidente.

Pertanto quando si vuole utilizzare la legge di Lambert-Beer per ricavare informazioni sulla sostanza attraversata dalla misura dell'assorbanza  $A$ , è

necessario separare gli effetti dei vari fenomeni descritti.

### A3. Spettrofotometro

Viene detto spettro l'insieme delle diverse componenti monocromatiche (cioè di lunghezza d'onda diversa) di una radiazione elettromagnetica.

Lo strumento che permette la separazione e l'osservazione delle componenti monocromatiche di una radiazione è lo spettroscopio.

Ogni sostanza assorbe in maniera diversa le diverse lunghezze d'onda, sottraendo in modo più o meno marcato alcune delle componenti monocromatiche dallo spettro della luce che la attraversa. Uno strumento in grado di misurare la luce trasmessa o assorbita da un campione in funzione della lunghezza d'onda della luce incidente è detto spettrofotometro.

Le componenti essenziali di uno spettrofotometro sono:

- una *sorgente luminosa*: diversa a seconda della regione dello spettro di radiazione elettromagnetica che interessa utilizzare;
- un *monocromatore*: per selezionare la componente di radiazione della lunghezza d'onda voluta. Può essere costituito da un prisma o da un reticolo di diffrazione;
- uno *spazio destinato al campione di sostanza da esaminare*;
- un *rivelatore di intensità luminosa*: una fotocella o un fotodiodo che converte il segnale luminoso in un segnale elettrico che viene successivamente misurato e trasformato in informazione numerica.

Dal confronto tra lo spettro della luce con e senza campione è possibile risalire ad alcune proprietà microscopiche del campione.

Usando la legge di Lambert-Beer è possibile determinare la concentrazione di una soluzione in esame.

Consideriamo una cuvetta piena di soluzione posta in uno spettrofotometro. Per quanto si è detto nel paragrafo precedente, la luce che attraversa la cuvetta oltre ad essere assorbita dalla soluzione nel modo descritto dalla legge di Lambert-Beer, è anche riflessa ed assorbita dalle pareti della cuvetta. La relazione (A13) va quindi corretta, e la luce trasmessa dalla cuvetta contenente la soluzione è data in realtà da:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon \cdot C \cdot l} \cdot T(\lambda) \quad (A14)$$

dove  $T(\lambda)$  esprime la diminuzione di intensità luminosa dovuta all'assorbimento, riflessione, rifrazione ecc. da parte delle pareti della cuvetta. Abbiamo usato il simbolo  $T(\lambda)$  per ricordare la dipendenza di tali fenomeni dalla lunghezza d'onda della luce.

Per poter determinare con lo spettrofotometro la concentrazione di una soluzione è quindi necessario essere in grado di sottrarre questi altri effetti. Ciò è possibile tramite la cosiddetta "sottrazione del bianco", utilizzando cioè due cuvette identiche una contenente acqua demineralizzata ed una contenente la soluzione in esame. Per una cuvetta

contenente acqua demineralizzata, la luce trasmessa sarà data da ( $C=0$ ):

$$I_b = I_0 \cdot T(\lambda) \quad (A15)$$

Pertanto si può ricavare:

$$e^{-\varepsilon' \cdot C \cdot l} = \frac{I}{I_0 T(\lambda)} = \frac{I}{I_b} \quad (A16)$$

e passando ai logaritmi:

$$0.4343 \cdot \varepsilon' \cdot C \cdot l = \log_{10} \frac{I_b}{I} = \log_{10} \frac{I_0}{I} - \log_{10} \frac{I_0}{I_b} \quad (A17)$$

$$\varepsilon \cdot C \cdot l = A - A_b$$

La quantità proporzionale alla concentrazione della soluzione è quindi la differenza tra tale valore ed il valore che si ha per una cuvetta identica contenente acqua distillata. Di conseguenza, ogni misura di assorbanza si effettua allo spettrofotometro in due passi, prima misurando la cuvetta contenente acqua distillata (bianco) per definire il valore di zero e sulla base di questo azzerare lo strumento, e successivamente la cuvetta contenente la soluzione in esame. Nella guida, i valori di assorbanza si intendono già corretti per il bianco, quindi la (A17) si può riscrivere nella forma:

$$\varepsilon \cdot C \cdot l = A \quad \Rightarrow \quad C = \alpha \cdot A \quad (A18)$$

dove

$$\alpha = \frac{1}{\varepsilon \cdot l} \quad (A19)$$