

LABORATORI I. EXPERIMENTACIÓ QUÍMICA Manual de laboratori

M. Lluïsa Sagristá Grato vil
Margarita Mora Giménez
Joan Carles Domingo Pedrol

Departament de Bioquímica i Biomedicina Molecular

Segona edició



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

LABORATORI I. EXPERIMENTACIÓ QUÍMICA

Manual de laboratori

M. Lluïsa Sagristà Grato vil
Margarita Mora Giménez
Joan Carles Domingo Pedrol

Departament de Bioquímica
i Biomedicina Molecular

Sagristá Gratoivil, M. Lluïsa, autor

Laboratori I : experimentació química : manual
de laboratori. – (Textos docents ; 402)

ISBN: 978-84-9168-136-6

I. Mora Giménez, Margarita, autor II. Domingo i Pedrol,
Joan Carles, autor III. Col·lecció: Textos docents
(Universitat de Barcelona) ; 402
1. Bioquímica 2. Manuals de laboratori

© Publicacions i Edicions de la Universitat de Barcelona

Adolf Florensa, s/n

08028 Barcelona

Tel.: 934 035 430

Fax: 934 035 531

www.publicacions.ub.edu

comercial.edicions@ub.edu

ISBN

978-84-9168-136-6

DIPÒSIT LEGAL

B-20.031-2018

IMPRESSIÓ I REL·LIGAT

Gráficas Rey

És rigorosament prohibida la reproducció total o parcial
d'aquesta obra. Cap part d'aquesta publicació, inclòs el dis-
seny de la coberta, no pot ser reproduïda, emmagatzema-
da, transmesa o utilitzada per cap mitjà o sistema, sense
l'autorització prèvia per escrit de l'editor.

Índex

Preàmbul	9
INTRODUCCIÓ GENERAL	11
1. Normes generals	11
2. Símbols de perillositat	13
3. Normes de seguretat	15
4. Gestió dels residus	19
 INTRODUCCIÓ AL TREBALL DE LABORATORI	
 SESSIÓ TEÒRICA PRELIMINAR	25
1. Operacions bàsiques de laboratori	25
1.1. La pesada	25
1.1.1. Procediment	26
1.2. Les mesures volumètriques	26
2. Disseny experimental de la preparació de dissolucions	29
2.1. Dissolucions preparades a partir de soluts sòlids	29
2.2. Dissolucions preparades a partir de soluts líquids	30
2.3. Consideracions generals	30
2.2. Casos pràctics	31
 PROGRAMA DE PRÀCTIQUES	
 SESSIÓ I	33
1. Equilibris àcid-base	33
1.1. Fonament teòric	33
1.2. Indicadors àcid-base	33
1.3. Hidròlisi de les sals	34
1.4. Efecte de l'ió comú sobre l'equilibri iònic	34
2. Volumetria de neutralització	34
2.1. Fonament teòric i procediment	34
2.2. Estandardització d'una dissolució de NaOH amb una dissolució de HCl de concentració coneguda	36
2.3. Determinació del percentatge d'àcid acetilsalicílic en les aspirines comercials	38
2.3.1. Fonament teòric	38
2.3.2. Procediment	39

SESSIÓ II	43
1. Dissolucions amortidores	43
1.1. Fonament teòric	43
1.2. Corba de valoració de la glicina	43
1.2.1. Anàlisi de la corba i càlcul dels paràmetres característics	45
1.3. Preparació de dos tampons de glicina 0,1 M de pHs 8,8 i 9,8	47
1.4. Efecte del pH inicial del tampó en la capacitat amortidora	47
1.5. Efecte de la concentració del tampó en la capacitat amortidora	48
SESSIÓ III	49
1. Dissolucions d'electròlits i de no-electròlits	49
1.1. Fonament teòric	49
1.2. Preparació de dissolucions de concentració 0,1 M	50
1.3. Mesura de la conductivitat de les dissolucions d'electròlits i de no-electròlits	50
1.4. Variació de la conductivitat equivalent amb la dilució	51
2. Equilibris d'oxidació-reducció	51
2.1. Reaccions d'oxidació-reducció	51
2.1.1. Fonament teòric	51
2.2. Piles: processos i força electromotriu (fem)	52
2.2.1. Fonament teòric	52
2.2.2. Construcció i identificació dels processos d'oxidació-reducció en una pila	53
2.3. Identificació del poder oxidant i reductor de compostos inorgànics	54
2.3.1. Procediment experimental	54
2.4. Identificació de compostos orgànics	55
2.4.1. Fonament teòric	55
2.4.2. Determinació del poder reductor de monosacàrids i disacàrids	55
2.4.2.1. Fonament teòric	55
2.4.2.2. Procediment	56
SESSIÓ IV	57
1. Termodinàmica	57
1.1. Calors de reacció	57
1.1.1. Fonament teòric	57
1.1.2. Calor de neutralització	57
1.1.3. Calor de dilució	57
1.1.4. Calor de dissolució	58
1.1.5. Calor de cristallització	58
1.2. Determinació de l'entalpia molar de neutralització del NaOH sòlid: comprovació de la llei de Hess	58
1.2.1. Fonament teòric	58
1.2.2. Mesures experimentals i càlculs	59

2. Cinètica química	60
2.1. Factors que afecten la velocitat de reacció	61
2.1.1. Fonament teòric	61
2.1.2. Influència de la temperatura	61
2.1.3. Influència de la presència d'un catalitzador	62
2.1.4. Influència de la concentració	62
2.2. Determinació de la velocitat de reacció	62
2.2.1. Fonament teòric	62
2.2.2. Mesura de la velocitat de formació d'hidrogen en reaccionar el Zn amb HCl	63
 SESSIÓ V	 65
1. Solubilitat i formació de complexos	65
1.1. Fonament teòric	65
1.2. Equilibris que generen compostos poc solubles	66
1.3. Dissolució de precipitats per formació de complexos	67
1.4. Efecte de la concentració de reactius en la formació de complexos	67
 2. Biomolècules	 68
2.1. Precipitació de proteïnes per acció del pH: obtenció de caseïna de la llet	68
2.1.1. Fonament teòric	68
2.1.2. Procediment	68
2.2. Precipitació d'ADN per acció de solvents orgànics: obtenció d'ADN de salmó	69
2.2.1. Fonament teòric	69
2.2.2. Procediment	69

Preàmbul

Aquest text presenta la col·lecció de pràctiques de química que formen part de l'assignatura de Laboratori I del grau de Bioquímica i que es cursa al llarg del primer semestre dels nous ensenyaments de grau.

El manual inclou una introducció general amb quatre apartats que contenen totes les consideracions, precaucions i normatives que els estudiants que inicien els estudis universitaris en una facultat experimental han de tenir sempre presents en realitzar qualsevol tasca experimental en un laboratori de química.

El contingut de les pràctiques està relacionat amb el programa de teoria de les assignatures de química que es cursen al llarg del primer i segon semestre, per tal que els estudiants comproun experimentalment alguns dels fets que constitueixen la matèria d'estudi.

Així, el text està estructurat en blocs que es corresponen amb una sessió teòrica en aula i cinc sessions de laboratori que han de permetre treballar experimentalment sobre els continguts més rellevants desenvolupats en les classes teòriques dels programes de Química I i Química II del grau de Bioquímica. La selecció de les experiències que constitueixen el programa d'aquestes pràctiques s'ha realitzat de manera acurada per tal d'aconseguir una òptima relació entre teoria i pràctiques. Els estudiants han de desenvolupar els experiments proposats, n'han d'interpretar els resultats obtinguts i han de saber justificar-los sobre la base dels coneixements teòrics.

El plantejament d'aquestes pràctiques té dos objectius primordials. El primer, proporcionar les bases i normes de treball en un laboratori a estudiants que han optat per un ensenyament experimental i que, per tant, al llarg dels seus estudis i, més tard, durant tota la seva vida professional, han de saber estar i treballar correctament en un laboratori. El segon és l'aprenentatge d'una matèria que requereix experiències per tal que els estudiants puguin constatar i consolidar els coneixements introduïts en les classes teòriques corresponents a aquesta matèria.

Introducció general

1. NORMES GENERALS

1. Cada sessió consta de 5 hores de treball al laboratori.
2. Els estudiants han de llegir i estudiar, abans de cada sessió, la pràctica corresponent.
3. Els estudiants han d'anotar les observacions i els càlculs corresponents al treball de cada sessió de pràctiques en la llibreta de laboratori. Aquesta feina s'ha de fer al laboratori, no a casa.
4. Els estudiants han de portar per al seu ús personal:
 - Una llibreta de mida DIN A4 grapada
 - Unes ulleres de seguretat
 - Una bata blanca
 - Un drap de cuina normal
 - Una capsa de llumins
 - Una pinça de fusta llarga de laboratori (comprada a la Cooperativa)
 - Una espàtula prima (trobareu l'espàtula de les mides adequades a la Cooperativa)
 - Un nucli magnètic d'1,5-2 cm de grandària
 - Un retolador de vidre
5. No s'han d'emprar quantitats de productes més grans de les indicades en les normes de cada pràctica, ja que han estat fixades d'acord amb la capacitat dels tubs de reacció i la durada dels experiments. No fer-ho així és una despesa inútil i una pèrdua de temps, i pot ser perillós.
6. Els estudiants, en acabar cada dia el treball de laboratori, han de deixar:
 - El lloc de treball net i sec
 - Tot el material en condicions perquè pugui ser emprat immediatament
 - La col·lecció de reactius perfectament ordenada (les etiquetes de les ampolles porten dos nombres, un que indica el lloc de treball i l'altre l'ordre en la col·lecció de reactius)

2. SÍMBOLS DE PERILLOSITAT

Pictograma	Tipus de substància o efectes per a la salut	Pictograma	Tipus de substància o efectes per a la salut
	• Explosius • Substàncies i mescles que reaccionen espontàniament • Peròxids orgànics		• Toxicitat aguda (oral, cutània, per inhalació)
	• Gasos inflamables • Aerosols inflamables • Líquids inflamables • Sòlids inflamables • Substàncies i mescles que reaccionen espontàniament • Substàncies i mescles que experimenten escalfament espontani • Substàncies i mescles que en contacte amb l'aigua desprenen gasos inflamables • Peròxids orgànics		• Toxicitat aguda (oral, cutània, per inhalació) • Irritació cutània • Irritació ocular • Sensibilització cutània • Toxicitat específica en determinats òrgans (exposició única) • Irritació de les vies respiratòries • Efectes narcòtics
	• Gasos comburents • Líquids comburents • Sòlids comburents		• Sensibilització respiratòria • Mutagènesi en cèl·lules germinals • Carcinogènesi • Toxicitat per a la reproducció • Toxicitat específica en determinats òrgans (exposició única) • Toxicitat específica en determinats òrgans (exposicions repetides) • Perill per aspiració
	• Gasos a pressió • Gasos comprimits • Gasos líquats • Gasos líquats refrigerats • Gasos dissolts		• Perillós per al medi ambient aquàtic – Toxicitat aguda – Toxicitat crònica

3. NORMES DE SEGURETAT

Talls i laceracions

Els talls amb vidres són un dels accidents més freqüents al laboratori en treballar amb termòmetres, tubs de vidre, etc.

En cas de produir-se un tall amb un material de vidre, s'ha de rentar bé la zona amb força aigua corrent. Si deixa de sagnar, s'ha de tapar aviat amb un apòsit adequat. Si el tall és profund i no para de sagnar, s'ha d'acudir immediatament al servei mèdic de l'Oficina de Seguretat, Salut i Medi Ambient (OSSMA; tel.: 934 024 597).

Precaucions contra incendis

Per treballar amb dissolvents inflamables s'han d'observar les precaucions següents:

- Per escalfar, destil·lar i evaporar un dissolvent inflamable (èter etílic, benzè, èter de petroli, metanol, etc.) s'ha de fer servir un bany de vapor o una manta elèctrica, però mai el foc directe.
- Aquests productes s'han de conservar en armaris especials ben tapats. Durant el seu ús al laboratori s'han de mantenir lluny de qualsevol flama.
- Els líquids inflamables no s'han d'abocar al desguàs.

Extinció d'incendis

En cas d'incendi, els laboratoris disposen d'extintor, mantes de cotó, galledes de sorra, etc.

- Si es produeix un petit incendi, primerament s'han de tancar les aixetes del gas.
- Si l'incendi afecta la roba, cal allunyar la víctima del foc i embolicar-la amb una manta antifoc procurant que les zones incandescentes restin tapades.
- Si els recipients (matrassos, flascons, vasos, etc.) s'inflamen, cal tapar-los amb un drap mullat amb aigua.
- Si es vessen líquids inflamables damunt la taula i s'inflamen, s'han d'apagar amb sorra o amb extintors. Mai no s'ha de fer servir aigua si el líquid inflamable és insoluble en aquesta.

Cremades

Quan es produeixin cremades per contacte amb objectes calents o flames, s'ha de fer un tractament amb etanol, MAI AMB AIGUA, i després s'ha d'embenar la zona cremada. Si la cremada és important, cal portar l'accidentat al servei mèdic de l'OSSMA. No s'han d'utilitzar cremes ni pomades grasses en cremades greus.

Protecció dels ulls

Els estudiants han de portar posades les ulleres de seguretat durant tot el temps que estiguin treballant al laboratori.

A més a més, s'han de tenir en compte les recomanacions següents:

- Quan es produeixi una reacció en un matròs o en un tub d'assaig no s'ha de mirar mai per damunt de la boca del recipient.
- Si algun esquitx arriba accidentalment a l'ull, cal fer ràpidament (menys de 15 segons) el tractament que s'indica a continuació: rentar primer l'ull amb molta aigua en una banyereta d'ulls, i tot seguit, amb una dissolució de bicarbonat de sodi a l'1% quan l'esquitx hagi estat produït per àcids. En cas d'un esquitx amb un líquid alcalí, el segon rentat s'ha de fer amb aigua de brom o amb una dissolució d'àcid bòric. Tot seguit cal aplicar-hi un colliri i portar l'accidentat al servei mèdic de l'OSSMA.
- No s'han de dur mai lents de contacte en un laboratori, ja que en el cas d'un accident els productes químics esquitxats als ulls o els seus vapors poden passar darrere de les lents i provocar lesions als ulls abans de poder-les retirar.

Mescles explosives

La mescla d'agents reductors amb agents oxidants forts s'ha de fer en petites quantitats i amb unes precaucions extraordinàries.

Precaucions generals

S'han de seguir sempre amb molta cura les normes generals que s'indiquen tot seguit:

- En el cas d'haver de diluir àcid sulfúric, les precaucions han de ser màximes. La dilució es farà SEMPRE abocant l'àcid sobre l'aigua, lentament i agitant-ho.
- Si l'àcid sulfúric cau sobre la pell, s'ha de rentar la zona amb aigua, i després amb carbonat o bicarbonat de sodi. Finalment s'ha de cobrir la part afectada, si és possible, amb una lleugera capa de la pomada que hi ha a la farmaciola d'urgència del laboratori (liniment oleocalcari o un de semblant).
- Les ferides produïdes per altres àcids (níttric, clorhídric, etc.) s'han de rentar amb aigua i una dissolució diluïda de bicarbonat de sodi.
- En el cas d'àlcalis, la zona afectada s'ha de rentar amb força aigua corrent, i després amb una dissolució saturada d'àcid bòric o acètic a l'1%. Tot seguit, la zona afectada s'ha d'assecar i cobrir amb una pomada d'àcid tànnic.
- Les cremades de brom s'han de tractar amb benzè o gasolina.
- Les cremades provocades per substàncies orgàniques (del tipus del fenol, etc.) s'han de rentar amb alcohol, aigua i sabó.
- Quan s'hagi d'escalfar un tub d'assaig, s'ha de fer inclinant el tub i escalfant la part superior del líquid, mai el fons. S'ha de procurar no apuntar als companys ni a un mateix. Utilitzeu la pinça de fusta de laboratori per subjectar el tub.
- Els flascons o botelles que continguin gasos nocius s'han d'obrir sempre a la vitrina, mai a la taula de treball.

- Les aixetes (d'aigua, de gas, etc.) que no s'estiguin usant s'han de mantenir sempre tancades.
- Els materials inservibles com ara materials insolubles, papers de filtre, llumins apagats, etc., s'han de llençar als cubells, mai al desguàs.
- No s'ha de treballar sol al laboratori, ja que en cas d'accident no es podria rebre l'ajut necessari, cosa que podria tenir conseqüències molt greus.

Vitrines

Les reaccions en què hi hagi producció de qualsevol gas o vapor s'han de fer, sempre, a les vitrines, amb l'extractor funcionant i la guillotina tan baixa com es pugui. L'atmosfera del laboratori cal que estigui com més neta millor.

Important

- És prohibit fumar al laboratori.
- És prohibit menjar i beure al laboratori, ja que hi ha la possibilitat que els aliments o les begudes es contaminin. Després de fer un experiment i abans de sortir del laboratori cal rentar-se sempre les mans.

4. GESTIÓ DELS RESIDUS

Sabeu què heu de fer amb els vostres residus?

A les facultats de Ciències Experimentals estem treballant per a una correcta gestió mediam-
biental. Per això necessitem la vostra col·laboració.

Abans de llençar qualsevol producte que utilitzeu o sintetitzeu durant les pràctiques, llegiu
amb atenció les instruccions següents sobre com gestionar de manera adient els vostres residus.

Recordeu que la realització correcta d'una pràctica implica no només la síntesi d'un pro-
ducte determinat o la realització d'una anàlisi determinada, sinó també la gestió correcta dels
residus que es generen.

Seguint aquestes senzilles instruccions, a més de familiaritzar-vos amb les pràctiques de
bona gestió ambiental que es porten a terme actualment a qualsevol empresa química, contri-
buïreu a conservar allò que tant necessitem: el medi ambient.

Tipus de residus que podeu generar al laboratori on us trobeu

Residus perillosos o especials

Són els residus químics i el material contaminat amb productes químics, com ara guants, pa-
per, vidre, etc. Aquest tipus de residus necessiten un tractament específic, raó per la qual no es
poden llençar a les escombraries.

Cal llençar-los al contenidor de «sòlids contaminats».

Residus banals

Es tracta de material no contaminat amb productes químics. Alguns d'aquests residus es poden
reciclar. És el cas del paper, el vidre i els recipients lleugers (plàstic i llaunes), que es recolliran de
manera selectiva. La resta de residus banals es consideraran com la fracció de rebuig, i es llen-
çaran a les escombraries.

On són els contenidors de residus?

Al laboratori trobareu diferents contenidors per a la recollida correcta de residus:

- Contenidors per a residus químics en estat líquid de naturalesa diferent.
- Contenidors per a residus químics en estat sòlid de naturalesa diferent.
- Contenidors on poder dipositar paper contaminat amb productes químics i guants.
- Contenidors per a recipients lleugers (alumini i plàstic no contaminat amb productes quí-
mics).
- Contenidors per a vidre net (no contaminat amb productes químics).
- Contenidors per a vidre contaminat amb productes químics (que no sigui punxant).
- Contenidors per a material punxant contaminat amb productes químics (hi heu de dipo-
sitar el vidre contaminat que sigui punxant, com capil·lars de vidre, pipetes Pasteur, etc.).

- Distribuïts pel laboratori trobareu també contenidors per a paper no contaminat amb productes químics (com fulls de llibreta, etc.).
- El laboratori disposa també d'un contenidor de residus per a la fracció de rebuig.

Què heu de fer amb els residus químics que genereu?

Als laboratoris de les facultats de Ciències Experimentals es genera un volum petit de residus, comparat amb qualsevol indústria química, però la varietat d'aquests residus és molt gran. Això suposa un problema a l'hora de fer la recollida selectiva d'aquests residus, ja que, com sabeu, molts productes químics no es poden barrejar perquè poden reaccionar entre si.

Per aquesta raó, a les zones del laboratori destinades a la recollida selectiva de residus químics (líquids i sòlids) trobareu diversos contenidors, convenientment etiquetats amb el nom dels residus que s'hi poden abocar i la seva perillositat. Abans d'abocar qualsevol residu llegiu amb atenció l'etiqueta del contenidor.

Al laboratori només trobareu contenidors per als tipus de residus químics que genereu, que corresponen als grups següents:

Categories de residus	Color de l'etiqueta
Compostos halogenats	Taronja
Compostos no halogenats	Verd
Solucions orgàniques o d'alta DQO	Blau cel
Compostos inorgànics	Groc
Àcids inorgànics	Vermell
Bases inorgàniques	Blau

Com veureu durant les pràctiques, en alguns casos, les característiques dels residus químics que es generen permeten abocar-los directament al desguàs. En altres casos, haureu d'efectuar un senzill tractament dels residus per tal d'eliminar o reduir la seva perillositat. És el cas, per exemple, dels residus d'àcids o de bases, que es poden neutralitzar. Per fer-ho, haureu d'utilitzar les solucions que trobareu preparades al laboratori.

Molt important:

- Gestioneu els vostres residus immediatament després de generar-los. D'aquesta manera evitareu possibles confusions i accidents.
- Els residus sòlids i els líquids s'han de recollir sempre separatament, sense mesclar-los.
- Per evitar possibles reaccions no desitjades, els residus s'han de segregar únicament segons la classificació establerta: no feu mescles de residus que pertanyin a diferents categories.
- Per motius de seguretat, els contenidors de residus s'han de mantenir sempre tancats: quan acabeu d'abocar-hi un residu, tanqueu-lo immediatament.
- No ompliu mai els contenidors de residus més d'un 90% de la seva capacitat. D'aquesta manera evitareu possibles accidents per esquitxades, vessaments o sobrepressions. Si observeu que algun contenidor ja s'ha omplert fins al nivell de seguretat, comuniqueu-ho al professorat assignat a les pràctiques per tal que el reemplaci per un de nou.
- En el cas de vessament accidental d'un residu, si es tracta d'un sòlid l'haureu de recollir amb molta cura, evitant el contacte amb la pell. Si el vessament és de mercuri, al labora-

tori ha d'existir un absorbent específic per a mercuri. En el cas de vessament de líquids, al laboratori trobareu tres tipus d'absorbents: un per a àcids, un per a bases i un per a dissolvents orgànics. Consulteu el PNT sobre la utilització del *kit* de reactius per a vessaments al laboratori.

- En cas que observeu qualsevol deficiència, comuniqueu-la immediatament al professorat assignat a les pràctiques.

Recordeu que, al laboratori, compartiu equips, materials i espai amb la resta d'estudiants. Per tant, de tots els elements de seguretat, el més important és la vostra actitud personal.

Gestió dels residus generats en cada sessió de pràctiques

Sessió I

Residus	Tractament
Solucions aquoses neutres, àcides i bàsiques amb indicador	Aboqueu-les al contenidor de <i>solucions orgàniques o d'alta DQO</i> (<i>demanda química d'oxigen</i>)
Solucions de Na_2CO_3 , de NaHCO_3 i d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ amb indicador	Aboqueu-les al contenidor de <i>solucions orgàniques o d'alta DQO</i> (<i>demanda química d'oxigen</i>)
Solució bàsica de NH_3	Aboqueu-la al contenidor de <i>bases inorgàniques</i>
Solució bàsica amb MgCl_2	Aboqueu-la al contenidor de <i>bases inorgàniques</i>
Restes de NaOH de la valoració	Aboqueu-les al contenidor de <i>bases inorgàniques</i>
Solucions valorades d'aspirina amb NaOH i indicador	Aboqueu-les al contenidor de <i>solucions orgàniques o d'alta DQO</i> (<i>demanda química d'oxigen</i>)

Sessió II

Residus	Tractament
Tampó de glicina	Aboqueu-lo al contenidor de <i>compostos no halogenats</i> (<i>dissolucions de compostos orgànics</i>)
Solucions aquoses amb HCl	Aboqueu-les al contenidor de <i>àcids inorgànics</i>
Solucions aquoses amb NaOH	Aboqueu-les al contenidor de <i>bases inorgàniques</i>
Paper indicador de pH	Aboqueu-lo al contenidor de <i>sòlids contaminats</i>

Sessió III

Residus	Tractament
Solució glucosa 0,1 M	Aboqueu-les al desguàs amb excés d'aigua
Solució de NaCl 0,1 M	Aboqueu-la al desguàs amb excés d'aigua
Solució de HCl 0,1 M	Aboqueu-la al contenidor d' àcids inorgànics
Solució de H_3BO_3 0,1 M	Aboqueu-la al contenidor d' àcids inorgànics
Solució de NaOH 0,1 M	Aboqueu-la al contenidor de bases inorgàniques
Solucions de NH_4OH 0,1 M	Aboqueu-les al contenidor de bases inorgàniques
Solucions d'àcid acètic	Aboqueu-la al contenidor de compostos no halogenats
Clau de ferro recobert de coure	Aboqueu-lo al contenidor de compostos inorgànics
Solució de Cu^{2+}	Aboqueu-la al contenidor de compostos inorgànics
Solució àcida de Cu^{2+}	Aboqueu-la al contenidor d' àcids inorgànics
Solució de la pila	Aboqueu-la al contenidor de solucions orgàniques o d'alta DQO (demanda química d'oxigen)
Solucions amb test de Felhing positiu	Aboqueu-les al contenidor de compostos inorgànics
Solucions amb test de Felhing negatiu	Aboqueu-les al contenidor de compostos inorgànics

Sessió IV

Residus	Tractament
Barreges de HCl i de NaOH	Aboqueu-les al desguàs amb excés d'aigua
Solucions de H_2SO_4	Aboqueu-les al contenidor d' àcids inorgànics
Solucions de NH_4NO_3	Aboqueu-les al contenidor de bases inorgàniques
Restes del procés de cristallització	Aboqueu-les al contenidor de compostos inorgànics
Solucions del procés de neutralització	Aboqueu-les al desguàs amb excés d'aigua
Solucions amb KMnO_4	Aboqueu-les al contenidor de compostos inorgànics
Solucions d'àcid oxàlic i Mn^{2+}	Aboqueu-les al contenidor de compostos inorgànics
Plaques de Zn	Aboqueu-les al contenidor de compostos inorgànics
Solució àcida (HCl) amb Zn^{2+}	Aboqueu-la al contenidor de compostos inorgànics

Sessió V

Residus	Tractament
Dissolucions amb AgNO_3	Aboqueu-les al contenidor de compostos inorgànics
Dissolucions amb BaCl_2	Aboqueu-les al contenidor de compostos inorgànics
Dissolucions amb $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Aboqueu-les al contenidor de compostos inorgànics
Solució àcida amb caseïna precipitada	Aboqueu-la al contenidor d' àcids inorgànics
Solució bàsica amb caseïna precipitada	Aboqueu-la al contenidor de bases inorgàniques
Restes de solució d'ADN i etanol	Aboqueu-les al contenidor de solucions orgàniques o d'alta DQO (demanda química d'oxigen)
Restes de solució bàsica d'ADN i etanol	Aboqueu-les al contenidor de solucions orgàniques o d'alta DQO (demanda química d'oxigen)

SESSIÓ TEÒRICA PRELIMINAR

1. Operacions bàsiques de laboratori

1.1. La pesada

En general, en tots els laboratoris químics és necessari determinar la massa exacta (pesar) d'una substància (sòlida o líquida) en algun moment, i per això s'utilitza una balança analítica de precisió de 0,1 mg o semianalítica de precisió d'1 mg. En altres moments, però, no cal saber la massa d'una manera tan acurada, i aleshores es fan servir balances monoplats de laboratori més resistents i de menys precisió.



Balança analítica



Balança monoplata

Les balances es caracteritzen per la seva exactitud i per la seva sensibilitat. El terme **exactitud** es refereix a la propietat que té qualsevol instrument físic per subministrar el resultat d'una mesura amb el valor coincident amb el vertader, cosa que implica que l'error és el més reduït possible. La **sensibilitat** és la capacitat de determinar amb exactitud resultats de valors molt petits. La **precisió** és la desviació estàndard o el coeficient de variació d'un grup de mesures repetides (el procediment per al seu càlcul s'indica en la Sessió I).

Per pesar correctament cal tenir en compte les indicacions següents:

- No pesar les substàncies directament sobre el platet.
- Utilitzar un recipient net i sec: vidre de rellotge, vas de precipitats, cubetes antiestàtiques, pesafiltres per a compostos volàtils o higroscòpics. Els recipients per a la pesada cal que siguin tan petits com sigui possible.
- El recipient i la càrrega que s'han de pesar han d'estar a la mateixa temperatura de l'entorn.
- Col·locar el material que es vol pesar al centre del platet.
- Un cop acabat el procés de mesura, s'ha de retirar la càrrega del platet.

Quan s'utilitzen balances analítiques, l'exactitud o la fiabilitat dels resultats de pesada estan molt relacionades amb l'emplaçament. Per això s'han de col·locar en un lloc amb molt poques vibracions, sense corrents d'aire, amb temperatura ambient i humitat tan constants com sigui possible, i, per tant, no es poden traslladar d'un lloc a un altre.

1.1.1. Procediment

Quan es faci servir una balança analítica, abans de començar cal assegurar-se que la balança estigui ben anivellada (la majoria de les balances tenen una bombolla d'aire que permet comprovar-ne el nivell).

En qualsevol balança s'ha de verificar que assenyali exactament el zero quan no hi ha res al platet; en cas contrari, cal tornar-la a calibrar.

Primer es pesa el recipient adient que ha de contenir la mostra (aquest procés s'anomena *tara*). Es retira de la balança sense tocar-lo amb els dits, i un cop fora s'hi afegeix la substància que es vol pesar amb una espàtula, si és un sòlid, o s'addiciona amb una pipeta, si és un líquid. Sempre s'ha de retirar el recipient del platet per addicionar el producte, per evitar que ens en caigui una mica sobre el platet i es deteriori la balança. El recipient amb la mostra es torna a col·locar al centre del platet de la balança i es fa la lectura de pesada. Aquest procés es repeteix fins a aconseguir el pes desitjat o un pes molt proper a aquest. Cal anotar el pes exacte, indicant totes les xifres decimals que doni la balança utilitzada. La diferència entre aquest valor de pesada i la tara ens donarà el pes del producte.

Després de pesar s'ha de descarregar la balança, és a dir, posar-la a zero (a menys que les indicacions del fabricant aconsellin una altra cosa).

La cambra de pesada i el platet de la balança s'han de deixar perfectament nets. Entre dues pesades independents (de productes diferents) cal rentar l'espàtula o la pipeta amb el solvent adient, generalment aigua desionitzada, i assecar-les.

1.2. Les mesures volumètriques

Les mesures volumètriques consisteixen a determinar el volum de les mostres (substàncies pures, dissolucions, mesclures...) de manera precisa. Així, en un laboratori cal diferenciar el material volumètric (pipetes, buretes, matrassos aforats, provetes) del no volumètric (matrassos d'Erlenmeyer, vasos de precipitats), que tan sols permet mesurar volums aproximats.

El material habitual utilitzat per mesurar volums es classifica, també, en material graduat (pipetes, buretes, matrassos d'Erlenmeyer, vasos de precipitats) i aforat (pipetes, buretes, matrassos aforats), segons permeti mesurar diversos volums o un volum definit. Aquest material, a més, es pot classificar com a material dissenyat per descarregar líquids (pipetes, provetes, buretes) o material dissenyat per contenir líquids (matrassos d'Erlenmeyer, vasos de precipitats, matrassos aforats).

Els **vasos de precipitats** són uns vasos de vidre (o plàstic) que tenen un bec per tal de poder abocar líquids en altres recipients amb facilitat. Normalment s'utilitzen per fer-hi reaccions químiques en les quals es produeixen precipitats (per això el seu nom), ja que en tenir una gran superfície al seu fons, el precipitat es reparteix més uniformement. També es poden fer servir per escalfar i evaporar dissolucions, pesar soluts i dissoldre'ls en dissolvents... La majoria porten incorporada una escala perquè serveixi d'orientació en la mesura de volums molt aproximats. (Nota: el material de plàstic no es pot posar al foc i tampoc admet determinats dissolvents: àcids, solvents orgànics...)

Els **matrassos d'Erlenmeyer** són recipients de vidre (o plàstic) cònics de fons ample i coll més estret. Tenen moltes aplicacions. S'utilitzen per preparar dissolucions i tenir la possibilitat d'agitar la mescla per tal d'accelerar el procés de dissolució, mesclar dissolucions agitant per tal d'afavorir la mescla i accelerar la reacció, i en les volumetries per poder agitar tot evitant pèrdues a causa de les esquitxades. La forma que tenen disminueix el perill que se'n pugui vessar

el contingut. Normalment tenen una escala de volums en mL a títol orientatiu. Existeixen matrassos d'Erlenmeyer amb tap i sense tap.



Vas de precipitats



Matràs d'Erlenmeyer



Matràs aforat



Bureta



Proveta

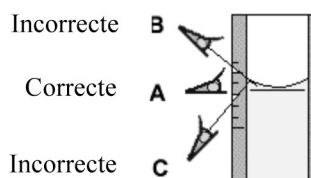
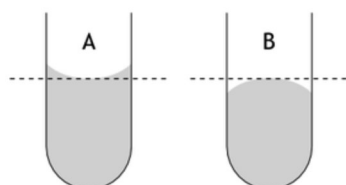


Pipeta aforada
i graduada



Pipetes automàtiques

Els **matrassos aforats** són recipients de fons pla i forma de pera que tenen un coll llarg en el qual hi ha una línia fina gravada al seu voltant que indica amb exactitud la capacitat de l'aforat. Són, per tant, utensilis per mesurar volums amb molta precisió. El coll és estret per tal que l'error que es pugui cometre sigui el més petit possible. A l'hora d'enrasar cal tenir en compte que els líquids solen formar meniscs, per la qual cosa, per a una mesura correcta, la part central del menisc (inferior si el menisc és còncav i superior si és convex) ha de ser la que marqui l'enrasament. A més, per tal que l'enrasament sigui correcte s'ha de situar la marca a l'altura dels ulls. En enrasar a una altura diferent, la marca i el menisc sembla que coincideixin, quan en realitat no és així.

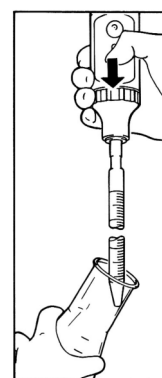


El vidre és un material que es dilata i es contrau en variar la temperatura, per la qual cosa, al mateix vidre del matràs aforat hi està indicat el rang de la temperatura de validesa. Els matrassos aforats s'utilitzen per preparar dissolucions de concentració perfectament coneguda. Si es tracta d'un sòlid, aquest es pesa i es transfereix a un vas de precipitats (o es pesa al mateix vas),

es dissol i es transvasa al matràs aforat. Si es tracta d'un líquid o d'una dissolució de concentració superior, el volum adequat s'addiciona al matràs aforat. (Compte, si les dissolucions de sòlids o líquids són endotèrmiques o exotèrmiques no es poden transferir al matràs aforat fins que no estiguin a temperatura ambient; vegeu punts 2.1. i 2.2.). A continuació s'afegeix el dissolvent fins que la dissolució arriba a la base del coll del matràs. S'agita per tal que la dissolució s'homogeneïtzi. L'ajust final fins a l'enrasament es fa afegint el dissolvent gota a gota. Al final es torna a agitar.

Les **buretes** són uns tubs de vidre estrets i graduats, amb una precisió de dècimes de mL, que tenen una clau al seu extrem inferior que permet controlar fàcilment el líquid abocat. Es fan servir per descarregar quantitats variables de líquid, freqüentment en les valoracions o titulacions. Abans d'utilitzar-les s'han d'omplir completament, tenint molta cura amb l'enrasament del menisc. La clau de la bureta permet abocar el líquid amb una caiguda contínua gota a gota. Després d'usar-les s'han de netejar a fons i deixar-les assecar agafades amb una pinça de bureta en posició invertida i amb la clau oberta.

Les **provetes** són recipients cilíndrics graduats, de vidre gruixut o de plàstic, amb boca ampla, oberta i amb bec. Els tubs solen ser estrets per tal que l'error que es pugui cometre en la mesura sigui petit. A l'hora de mesurar el volum, també s'ha de tenir en compte el menisc que puguin formar els líquids. Com que la superfície lliure del líquid és molt superior a la dels matrassos aforats d'igual volum, l'exactitud és molt inferior. Per això, tan sols són útils per a mesures aproximades.



Les **pipetes** són tubs graduats de vidre que serveixen per transvasar líquids en petites quantitats d'un recipient a un altre. N'hi ha de tres tipus: **aforades de doble enrasament** (tenen un enrasament inicial i un altre de final, entre els quals està contingut el volum indicat), **aforades d'enrasament senzill** (tan sols tenen un enrasament inicial i s'han de deixar buidar completament per abocar-hi el volum indicat) i **graduades** (tenen una escala graduada en mL per poder abocar-hi la quantitat de líquid desitjat). Per abocar el líquid correctament, la punta de la pipeta ha d'estar completament vertical i en contacte amb la paret del recipient al qual es transvasa el líquid, tal com es mostra en la figura. En utilitzar pipetes aforades d'enrasament senzill i pipetes graduades no s'ha de bufar mai per extreure l'última gota de líquid, ja que aquesta petita quantitat de líquid no està compresa en el volum assenyalat i s'introduiria un error. L'orifici d'una pipeta ha de ser d'una grandària tal que la sortida del líquid no sigui gaire ràpida, ja que s'introduirien errors a causa de petites diferències en el temps d'escoriment. Per succionar el líquid cal utilitzar aspiradors per a pipetes, i no s'ha de fer mai amb la boca.

Les **pipetes automàtiques** són aparells hermètics, als quals s'ajusta una punta de plàstic d'un sol ús, i tenen un botó que permet desplaçar un volum conegut i, generalment, ajustable d'aire de la punta de plàstic. El volum d'aire desplaçat es pot variar travant un micròmetre d'ajust, localitzat a la part frontal del dispositiu, o fent rodar una barra graduada fins a cada topall, segons el model de la pipeta.

Per fer servir correctament una pipeta automàtica cal seguir els passos següents:

- Ajustar el volum que es vol pipetejar en l'escala de la pipeta.
- Col·locar la punta de plàstic a la punta de la pipeta, fent una lleu pressió per tal que s'ajusti bé.
- Prémer el botó polsador amb el dit polze, fins al primer topall, i sense deixar-lo anar introduir verticalment la punta de la pipeta en el líquid que es vol aspirar, fins que la punta quedi submergida de 5 a 10 mm dins del líquid (mai s'ha de submergir totalment, ja que podria entrar líquid en el cos de la pipeta i espatllar-la).

- Alliberar, lentament, la pressió sobre el botó. Després de 2 o 3 segons s'ha de retirar, sempre verticalment, la pipeta del líquid fent lliscar la punta contra la paret del recipient.
- Recolzant la punta contra la paret del recipient al qual es vol abocar el líquid, s'ha de prémer lentament el botó polsador fins al primer topall. Després d'un segon, i sense deixar anar el botó polsador, cal acabar de buidar la pipeta prement lentament fins al segon topall.
- Retirar la pipeta fent lliscar la punta contra la paret del recipient.
- Expulsar la punta, sense tocar-la, tot prement una palanca situada en el cos de la pipeta.

Les pipetes automàtiques de volum fix són molt precises, més que no pas les de volum variable. Les pipetes automàtiques de volum variable són menys precises que les pipetes aforades. L'ordre de precisió de les pipetes és el següent: automàtiques volum fix >> aforades > automàtiques volum variable > graduades.

2. Disseny experimental de la preparació de dissolucions

Les dissolucions són mesclades homogènies formades per dues o més substàncies que no reaccionen entre si. En una dissolució anomenem solut al component minoritari i dissolvent al component majoritari. Les dissolucions es poden preparar a partir de reactius sòlids, líquids o gasos. Considerarem tan sols les dissolucions preparades a partir de reactius sòlids o líquids. Abans de preparar una dissolució és necessari que el material que utilitzem estigui ben net. A més, ens hem de fixar en les característiques del solut.

2.1. Dissolucions preparades a partir de soluts sòlids

Els soluts sòlids poden ser purs o hidratats. Tenint en consideració aquestes característiques podem calcular la quantitat de solut que hem de pesar per preparar el volum establert de la dissolució de concentració desitjada. A continuació es pesa la quantitat de solut calculada en una balança emprant un dels recipients indicats en l'apartat 1.1. L'operació de dissolució sempre es farà en un vas de precipitats. Si per a la pesada hem utilitzat un vidre de rellotge o una cubeta antiestàtica arrossegarem el solut sòlid fins a un vas de precipitats d'un volum adequat per poder portar a terme còmodament l'operació de dissolució. Ens ajudarem amb aigua destil·lada des d'un flascó rentador per arrossegar tot el sòlid del recipient utilitzat en la pesada. Hem de procurar rentar bé el recipient, i la quantitat d'aigua que addicionem no pot ser més gran que la meitat del volum total de dissolució que volem preparar. Si s'ha pesat directament el solut en el vas de precipitats s'ha d'afegir aigua fins, aproximadament, la meitat del volum total de dissolució que es vol preparar. Tot seguit, cal agitar la dissolució amb una vareta de vidre fins que el solut estigui completament dissolt. Si el procés de dissolució és exotèrmic o endotèrmic, abans d'introduir la dissolució en el matràs aforat s'ha d'esperar que la dissolució assoleixi la temperatura ambient. A vegades és difícil dissoldre el solut en fred. En aquests casos el procés de dissolució es pot afavorir escalfant, però abans de transferir la dissolució al matràs aforat s'haurà d'esperar que es refredi fins a la temperatura ambient.

Per transferir la dissolució al matràs aforat s'agafa un embut de canya llarga que sobrepassi l'enrasament, i amb l'ajuda de la vareta de vidre es dirigeix el flux del líquid del vas cap a l'embut. Es retira l'última gota de líquid que ha quedat en la vora del vas amb la vareta. Es renta tant la vareta com el vas amb aigua destil·lada i es transfereixen les aigües de rentat al matràs aforat. Aquest procés de rentat s'ha de repetir almenys dues vegades més. A continuació cal

omplir el matràs aforat fins a la meitat i agitar el contingut, addicionar més dissolvent i tornar a mesclar bé. Posteriorment, s'incorpora més dissolvent pràcticament fins a la marca de l'enrasament, s'espera aproximadament 1 minut i amb una pipeta Pasteur, un comptagotes o una pipeta s'acaba d'enrasar la dissolució posant la marca de l'enrasament a l'alçada dels ulls, tal com s'ha indicat en l'apartat 1.2., per no cometre cap error. Recordeu que el menisc ha de quedar tangent al senyal de l'enrasament. A continuació, per acabar d'homogeneïtzar s'ha de tancar el matràs aforat i donar-li la volta diverses vegades. El matràs s'ha d'agafar amb les dues mans i no pel coll.

2.2. Dissolucions preparades a partir de soluts líquids

En el cas d'un solut líquid es calcula el volum que cal agafar del compost comercial o d'una dissolució més concentrada, i es mesura el volum necessari amb una pipeta. No s'ha de pipetejar directament de l'ampolla de reactiu: es transvasa una mica de líquid a un vas de precipitats i es pipeteja del vas per evitar contaminar el reactiu de l'ampolla. Si la pipeta està mullada, abans cal passar una mica del líquid que es vol pipetejar per evitar dilucions. S'aspira un volum petit de líquid a pipetejar, es mulla bé tota la superfície interior fent girar la pipeta i es descarta el líquid. S'introdueix la punta de la pipeta en el vas de precipitats, mantenint-la per sota del nivell del líquid del recipient. Si no es fa així, en pipetejar entrarà aire. Es posa la pera o el pipetejador d'èmbol en la pipeta i s'aspira la dissolució fins per sobre del senyal superior de l'aforament. Es treu la pera o el pipetejador d'èmbol, es tapa la pipeta amb el dit índex i amb paper adsorbent s'asseca la pipeta per fora. Es disminueix la pressió del dit i s'enrasa col·locant la punta de la pipeta (completament vertical, tal com s'indica en la figura de la pàgina 28) sobre la paret del recipient. Per tal que l'enrasament sigui correcte i evitar errors, l'ull de la persona que fa la mesura ha d'estar a l'alçada del nivell del líquid i perpendicular a la pipeta (vegeu la figura inferior pàgina 27). Si el procés de dissolució presenta variacions de temperatura, és necessari dissoldre prèviament el volum de líquid pres amb la pipeta en un vas de precipitats tal com s'ha indicat, prèviament, en la preparació de dissolucions a partir de soluts sòlids. Si no es produeixen canvis en la temperatura durant el procés de dissolució es pot transferir el volum mesurat directament al matràs aforat, tenint en compte que la punta de la pipeta ha de tocar el matràs aforat. Si la pipeta estava ben neta no han de quedar gotes en buidar-la. Per enrasar el matràs aforat se segueix el mateix procediment que s'ha indicat en el cas de la utilització del solut sòlid.

2.3. Consideracions generals

- En el cas que la precisió de les balances o del material volumètric disponible no permeti mesurar les quantitats de mostra necessària per preparar les dissolucions de la concentració desitjada, caldrà preparar dissolucions més concentrades i a partir d'aquestes obtenir les dissolucions amb la concentració adequada per dilució.
- S'ha de tenir present que la dilució màxima que s'aconsella fer és 1:50. Si es fan dilucions més grans l'error experimental creix.
- Les dissolucions preparades no s'han de guardar mai en el matràs aforat. Sempre s'han de transferir a una ampolla adequada amb l'ajuda d'un embut.
- Els recipients utilitzats per emmagatzemar les dissolucions s'han d'etiquetar sempre, indicant la naturalesa i la concentració de la dissolució que contenen, així com la data de la seva preparació.

2.4. Casos pràctics

Cada curs acadèmic es proposaran casos pràctics diferents per dissenyar i discutir la preparació de dissolucions de concentració definida a partir de productes comercials o de dissolucions més concentrades.

SESSIÓ I

1. Equilibris àcid-base

1.1. Fonament teòric

D'acord amb la teoria de Brønsted i Lowry, un **àcid** és un donador de protons, una **base** o **àlcali**, un acceptor de protons, i una **reacció àcid-base**, una reacció d'intercanvi de protons. La **força d'un àcid** o **d'una base** es defineix de manera qualitativa com la major o menor tendència a transferir o acceptar un protó. La mesura quantitativa s'expressa en funció de la **constant d'equilibri** de la seva reacció amb aigua.

Els **indicadors àcid-base** són àcids o bases febles el color dels quals depèn del pH de la dissolució. Són, per tant, àcids o bases febles en els quals les formes àcida i bàsica conjugades tenen colors diferents. L'**interval de viratge** d'un indicador ve donat per $pK_m \pm 1$.

Els ions procedents de la ionització d'àcids o de bases forts són estables i no tenen caràcter àcid ni bàsic. Com a conseqüència, les dissolucions de les sals d'àcids forts i bases fortes són neutres. D'altra banda, els ions procedents de la ionització d'àcids o de bases febles reaccionen amb l'aigua i proporcionen, respectivament, caràcter bàsic o àcid a les seves dissolucions. Així, les dissolucions de les sals procedents d'àcid feble i de base forta són bàsiques, mentre que les dissolucions de les sals procedents d'àcid fort i de base feble són àcides. Aquest fenomen s'anomena hidròlisi de les sals. El caràcter àcid o bàsic de les dissolucions de les sals procedents d'àcid feble i de base feble depèn de la força relativa de l'àcid i base progenitors.

D'acord amb el principi de Le Châtelier, si a una dissolució d'un àcid feble o d'una base feble s'afegeix una sal que contingui l'anió de l'àcid o el catió de la base, l'equilibri s'ajustarà disminuint la concentració dels ions afegits i augmentant la concentració d'àcid o de base sense dissociar. La disminució de la concentració d'àcid feble o base feble dissociats com a conseqüència de l'addició d'una sal soluble que presenti un ió en comú amb l'àcid o la base s'anomena **efecte de l'ió comú**.

1.2. Indicadors àcid-base

Prepareu sis tubs d'assaig plens fins a una quarta part del seu volum amb aigua desionitzada. A tres d'aquests afegiu-hi 2 gotes de fenolftaleïna al 0,2%, i als altres tres, 2 gotes de roig de metil al 0,2%. Observeu el color de tots els tubs, anoteu-lo i justifiqueu-lo tenint en compte les dades corresponents al pKa de cada indicador i a l'interval de viratge que figuren en la taula adjunta.

Indicador	pK_a	Color forma protonada	Color forma desprotonada	Interval de viratge	Color interval de viratge
Fenolftaleïna	8,9	Incolor	Rosa/violeta	8,2-10,0	Rosa
Roig de metil	5,0	Vermell	Groc	4,2-6,0	Taronja

A dos dels tubs (un amb fenolftaleïna i l'altre amb roig de metil) afegiu-hi unes gotes de HCl 2 M. A una altra parella de tubs (un amb fenolftaleïna i l'altre amb roig de metil) afegiu-hi unes gotes de NaOH 2 M. Anoteu el color de les diferents mescles. Justifiqueu el color de la mescla de cada tub tenint en compte la naturalesa de l'indicador i el medi en què es troba.

Prepareu dos tubs més amb aigua de l'aixeta, afegiu a un d'aquests fenolftaleïna i a l'altre roig de metil. Compareu els colors amb els obtinguts amb l'aigua desionitzada. Comproveu el pH dels quatre tubs amb paper indicador i justifiqueu els colors observats.

1.3. Hidròlisi de les sals

Prepareu sis tubs d'assaig. A dos tubs, afegiu-hi amb l'espàtula una petita quantitat de Na_2CO_3 sòlid; a uns altres dos, afegiu-hi una quantitat semblant de NaHCO_3 sòlid; i finalment, als dos tubs restants, una quantitat aproximadament igual de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ sòlid.

Afegiu la mateixa quantitat d'aigua a tots els tubs (una quarta part de la seva capacitat) i agiteu-los per dissoldre els productes. Tingueu cura de no confondre cada parell de tubs (marqueu els tubs amb un retolador per a vidre). En un dels tubs de cada parell, afegiu-hi una gota de fenolftaleïna al 0,2%, i a l'altre, una gota de roig de metil al 0,2%. Observeu el color dels sis tubs, expliqueu el tipus d'hidròlisi que ha experimentat cadascuna de les sals emprades i escribiu les reaccions d'hidròlisi corresponents. És molt important que els tubs estiguin nets.

1.4. Efecte de l'ió comú sobre l'equilibri iònic

Agafeu tres tubs d'assaig i poseu-hi 5 mL d'aigua. A dos dels tubs afegiu-hi una gota de NH_4OH 2 M i una gota de fenolftaleïna al 0,2%. Anoteu el color de les mescles. Al tercer tub afegiu-hi 1 mL de dissolució de NH_4Cl 2 M, una gota de fenolftaleïna i anoteu el color de la mescla. Addicioneu 1 mL de dissolució de NH_4Cl 2 M a un dels tubs que conté aigua, NH_4OH i fenolftaleïna i observeu el canvi que es produeix. Mulleu amb els líquids una tira de paper de pH universal, anoteu el pH de les mescles i justifiqueu els seus valors. Per això es tallen trossets molt petits del paper de pH, es posen sobre el paper de filtre i es mullen amb una gota de la dissolució amb l'ajuda d'una vareta de vidre.

Poseu en tres tubs d'assaig, addicionals, 2 mL de MgCl_2 1 M i reserveu-ne un. En un dels dos tubs restants afegiu-hi 2 mL de dissolució de NH_4Cl 2 M, i a tots dos, 1 mL de NH_4OH 2 M. Observeu la transparència i la formació de precipitats i expliqueu els resultats obtinguts.

Escribiu totes les reaccions químiques que es produeixen.

2. Volumetria de neutralització

2.1. Fonament teòric i procediment

Una volumetria implica l'addició d'una dissolució, anomenada **dissolució valorada** o **estandarditzada**, a un recipient que conté una dissolució d'una mostra de concentració desconeguda, anomenada **analit**, fins a arribar al punt estequiomètric. Les volumetries reben noms diferents segons el procés químic que té lloc. Així, les volumetries s'anomenen de **neutralització**, d'**oxidació-reducció (redox)** o de **precipitació**, respectivament, en funció que es produeixi una reacció entre un àcid i una base, entre un oxidant i un reductor o bé que es tracti d'una reacció de solubilitat-precipitació.

Una **volumetria de neutralització** consisteix en la determinació de la concentració d'un àcid (base) en una dissolució per reacció de neutralització amb una dissolució d'una base (àcid) de concentració coneguda. La substància de la qual es vol determinar la concentració s'anomena **analit** i la dissolució de concentració coneguda, **valorant**. El nom **volumetria** fa referència a la mesura del **volum** de les dissolucions utilitzades, que permet calcular la concentració buscada. Per això caldrà mesurar el volum de dissolució necessari per arribar a quantitats estequiomètriques d'àcid i base. Exemple:



Generalment, en les reaccions aquoses entre àcids i bases es forma una sal i aigua. En realitat, però, es pot dir que la neutralització és la reacció entre protons i ions hidròxid per formar molècules d'aigua:



En una volumetria s'arriba al **punt d'equivalència (PE)** quan els reactius valorant i analit han reaccionat en quantitats estequiomètriques. El punt d'equivalència està determinat pel reactiu limitant (el reactiu que s'esgota). En arribar al punt d'equivalència s'aconsegueix la neutralització completa i es compleix:

Nombre d'equivalents d'àcid = Nombre d'equivalents de base

$$V_{\text{àcid}} \times N_{\text{àcid}} = V_{\text{base}} \times N_{\text{base}}$$

N = normalitat = equivalent/L = molaritat $\times$ nombre (H^+ o OH^-)/mol (àcid o base)

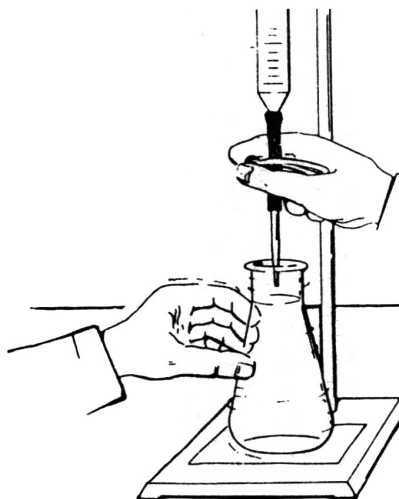
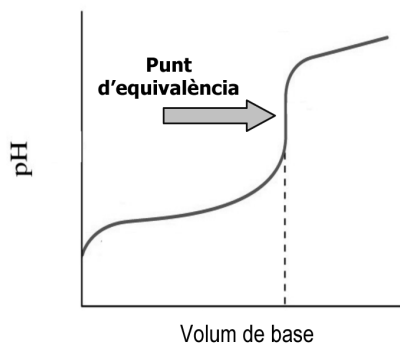
No obstant això, la dissolució assolida quan es deté la valoració es troba en el que s'anomena **punt final**. Aquest es determina per l'observació d'un canvi bruscat en alguna propietat de la mescla, com ara el canvi de pH mitjançant un pH-metre (corba de valoració) o de color d'un indicador (viratge). Quan s'arriba al punt final, en la mescla sempre hi ha un petit excés del reactiu valorant.

La **corba de valoració** s'obté en representar el pH en funció del volum de dissolució valorada afegit.

Els indicadors àcid-base són àcids o bases febles que presenten colors diferents per sota i per sobre del seu pK, de manera que el canvi de color es produeix just quan la reacció arriba al punt final. S'ha d'utilitzar la quantitat mínima d'indicador necessària per produir el canvi perceptible de coloració en les proximitats del punt d'equivalència. S'ha de procurar que l'interval de viratge de l'indicador coincideixi amb el salt de pH que es produeix quan s'arriba al punt d'equivalència.

Observeu la figura adjunta, on es mostra com s'utilitza el material volumètric per a la realització pràctica d'una volumetria.

Un volum exacte de la dissolució d'analit i una petita quantitat de l'indicador àcid-base escollit es col·loquen al



matràs d'Erlenmeyer i la dissolució valorant a la bureta. Per tal d'evitar errors cal utilitzar un indicador amb un interval de viratge que inclogui, si és possible, el pH del punt d'equivalència o bé, si això no és possible, que l'interval de viratge se situï al tram central de la corba de valoració.

La dissolució valorant s'ha d'abocar de manera lenta i continuada al matràs d'Erlenmeyer, tot agitant-ne el contingut. L'addició de dissolució valorant es para en el moment que s'observa el viratge de l'indicador. Cal utilitzar una bureta d'un volum adequat a la quantitat de dissolució valorant que es necessita per arribar al punt final de la valoració per evitar introduir errors. Així, per tal que la valoració sigui correcta, el volum de la dissolució valorant consumit ha de ser superior als 2/3 del volum de la bureta.

2.2. Estandardització d'una dissolució de NaOH amb una dissolució de HCl de concentració coneguda

Abans de ser utilitzades per determinar la concentració exacta d'una dissolució d'un àcid, les dissolucions de NaOH s'han de normalitzar o estandarditzar, ja que un cop preparades es carbonaten amb la dissolució del CO_2 present en l'aire i es van acidificant.

La comprovació de la concentració real de la dissolució de NaOH en el moment de fer una valoració àcid-base es realitza sobre la base de la reacció de neutralització. Per això, es pot utilitzar hidrogenoftalat de potassi, que fa la funció de patró primari, o bé una dissolució d'un àcid fort (com l'àcid clorhídric) prèviament estandarditzada. En aquesta pràctica farem servir una dissolució de HCl comercial estandarditzada (reactiu valorant) de concentració 0,1 M, amb la finalitat de simplificar el procediment experimental.

En el laboratori teniu preparada una dissolució de NaOH de concentració aproximadament igual a 2 M, que s'utilitzarà en la valoració de l'àcid acetilsalílic contingut en els comprimits d'aspirina comercial. Per determinar la concentració exacta d'aquesta dissolució d'aproximadament 2 M amb una dissolució de HCl 0,1 M caldrà fer una dilució de la dissolució de NaOH a valorar. Per això dilueu la dissolució de NaOH 20 vegades per obtenir una nova dissolució de concentració aproximadament igual a 0,1 M. Utilitzeu la pipeta de 10 mL i un matràs aforat de 100 mL. Agafeu 20 mL de la dissolució de concentració d'aproximadament 0,1 M, amb una pipeta de 10 mL, i poseu-los en un matràs d'Erlenmeyer de 250 mL completament sec. Afegiu-hi aigua desionitzada per obtenir un volum aproximat de 100 mL (el que importa és el volum de dissolució de NaOH de concentració d'aproximadament 0,1 M, no el volum final). Disposeu un paper blanc sota la base del matràs d'Erlenmeyer. Afegiu de 4 a 5 gotes de fenolftaleïna del 0,2 % a la dissolució i anoteu el color de la dissolució.

Netegeu la bureta de 25 mL de la manera habitual. Un cop netejada la bureta amb aigua, passeu-hi de 5 a 10 mL de la dissolució estandarditzada de HCl de concentració 0,1 M per tal d'eliminar-ne les restes d'aigua. Ompliu la bureta amb la dissolució de HCl 0,1 M i comproveu que no hi ha bombolles d'aire sota la clau ni en la columna i enraseu-la a zero.

Valoreu la dissolució de NaOH (analit) amb la dissolució valorant de HCl que heu posat a la bureta, fins que el color de la dissolució viri i indiqui el punt final de la valoració. Anoteu el nou color de la dissolució i el volum de dissolució de HCl 0,1 M consumit. Per fer un tractament estadístic cal repetir el procés diverses vegades. En el laboratori, per tal d'obtenir les dades estadístiques utilitzarem els valors de les valoracions obtinguts pels diferents grups de treball.

És convenient que la dissolució de HCl caigui directament al centre de la superfície del líquid contingut en el matràs d'Erlenmeyer i evitar els esquixos tant a les parets com al coll del matràs d'Erlenmeyer. És important que l'addició de HCl es faci lentament, sobretot els darrers mL.

Indiqueu la reacció que ha tingut lloc en el procés de neutralització realitzat i calculeu els mols de HCl continguts en el volum de dissolució valorant de HCl consumit, els mols de NaOH presents en cada alíquota d'analit valorada i el factor de correcció per la concentració de la dissolució de NaOH sobre la base de la relació establerta entre la concentració calculada experimentalment ([NaOH]cal) i la concentració teòrica ([NaOH]teor). Amb les dades obtingudes ompliu la taula adjunta.

Referència Grup 0,1 M	Volum HCl 0,1 M consumit (mL)	HCl consumit (mols)	NaOH valorat n_v (mols)	[NaOH] calculada (n_v / L)	Factor [NaOH]cal/ [NaOH]teor
Grup-1					
Grup-2					
Grup-n					

A continuació cal fer un tractament de les dades per tal d'avaluar-ne la fiabilitat, en termes d'**exactitud** i **precisió**. L'exactitud està determinada per la diferència numèrica entre la mitjana d'una sèrie de mesures repetides i el valor vertader. La precisió és la desviació estàndard o el coeficient de variació d'un grup de mesures repetides. Així, calculeu:

- La mitjana dels factors de correcció determinats experimentalment ($\bar{F}$):

$$\bar{F} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N F_i$$

- La desviació estàndard (σ):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (F_i - \bar{F})^2}{N - 1}}$$

- La variància (σ^2)
- El tant per cent del coeficient de variació (% CV), que és un paràmetre que avalua la precisió de les mesures:

$$\%CV = \frac{\sigma}{\bar{F}} \times 100$$

- L'amplitud de l'interval (w = factor màx. – factor mín.)
- El criteri imposat per avaluar els límits de confiabilitat de la mitjana és $\bar{F} \pm 2\sigma$ (aquests valors no s'han de sumar, la dada s'expressa posant la mitjana $\pm$ el doble de la desviació estàndard).

Amb els valors obtinguts s'ha d'omplir la taula següent:

Mitjana del factor $\bar{F}$	σ	σ^2	%CV	w	$\bar{F} \pm 2\sigma$

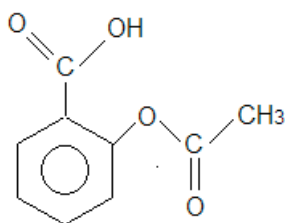
La desviació estàndard té la propietat que l'interval de la mitjana $\pm 1\sigma$ inclou una fracció central de la distribució igual al 0,67. Si es pren la mitjana $\pm 2\sigma$ inclou una fracció igual al 0,95 i si es pren la mitjana $\pm 3\sigma$ inclou una fracció igual al 0,997.

La desviació estàndard expressada com a nombre absolut és poc indicativa de la dispersió de la distribució i, per això, s'utilitza el tant per cent del coeficient de variació, que és el percentatge de la desviació estàndard sobre la mitjana. El coneixement de la precisió analítica és de gran ajuda per a la interpretació de les dades de laboratori. Així, per exemple, quan en un laboratori s'obté un valor de 200 per una mesura experimental i sabem que té un coeficient de variació del 3 % ($\sigma = 6$), vol dir que aquest resultat aïllat té una probabilitat del 67 % d'estar entre 200 ± 6 , és a dir, entre 194 i 206, una probabilitat del 95 % d'estar entre 188 i 212 i una probabilitat del 99,7 % d'estar entre 182 i 218. A partir d'aquestes consideracions analitzeu els resultats de l'última taula expressats en termes d'exactitud i precisió de l'experiència que acabeu de realitzar.

2.3. Determinació del percentatge d'àcid acetilsalicílic en les aspirines comercials

2.3.1. Fonament teòric

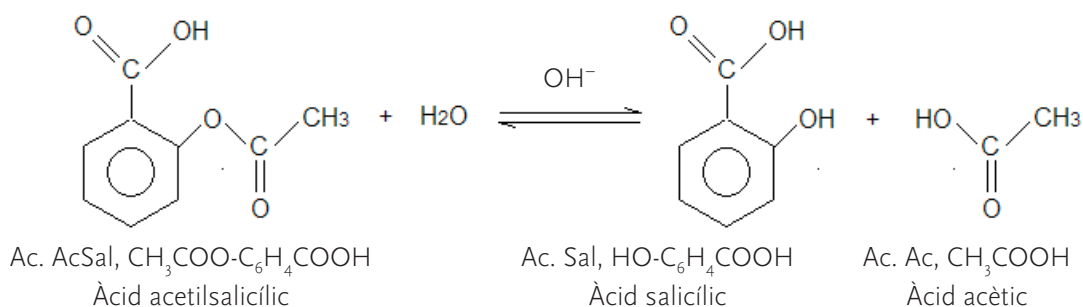
L'aspirina és un dels fàrmacs més conegut i més emprat arreu del món. Serveix com a calmant del dolor (analgèsic), com a antiinflamatori i per fer abaixar la febre (antipirètic). El nom genèric és àcid acetilsalicílic (Ac. AcSal, PM = 180,16) i la seva estructura es mostra tot seguit:



Estructura de l'aspirina (àcid acetilsalicílic,
Ac. AcSal, $\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$)

L'àcid AcSal és un àcid feble amb un valor de pKa al voltant de 4,3. La seva solubilitat en aigua a 20 °C és, aproximadament, 3 mg/mL, però és funció del pH. A un pH inferior al pK predomina l'espècie neutra que presenta la solubilitat inferior. A pH superior a 5,3 predomina la base conjugada amb càrrega negativa i, per tant, n'augmenta la solubilitat. En les condicions àcides que imperen a l'estómac, l'aspirina no reacciona, però en entrar en els intestins els «sucs» alcalins l'hidrolitzen a ions acetat i a ions salicilat. Són els ions salicilat els responsables dels efectes analgèsics i antipirètics. El nom Aspirina és conegut des de l'any 1899 quan l'empresa alemanya Bayer el va registrar com a marca comercial.

Podríem pensar que la quantitat d'àcid AcSal (analit) en un comprimit comercial es pot determinar mitjançant una valoració volumètrica utilitzant NaOH com a agent valorant, atès que l'àcid AcSal conté un grup funcional àcid carboxílic (-COOH). No obstant, aquesta anàlisi presenta certes dificultats, entre les quals la poca solubilitat de l'àcid AcSal en medi aquós. A més, en solubilitzar-se en medi aquós alcalí, l'àcid AcSal pot experimentar una reacció d'hidròlisi, de la mateixa manera que en els intestins, tal com mostra la figura.



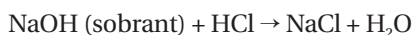
Degut al que s'acaba de comentar, es realitzarà una valoració per retrocés. Valorar per retrocés consisteix a fer reaccionar un excés d'hidròxid de sodi amb l'àcid AcSal i, després, valorar l'hidròxid de sodi que no ha reaccionat (sobrant) amb àcid clorhídric.

Les dues equacions de les reaccions químiques que tenen lloc són:

- a) Primer s'afegeix un excés de NaOH a la dissolució d'aspirina. Reacciona tot l'àcid acetilsalicílic d'acord amb la reacció que s'indica, i queda NaOH sobrant:



- b) A continuació l'NaOH sobrant que no ha reaccionat es valora amb la dissolució valorant d'àcid clorhídric de concentració coneguda (0,1 M), d'acord amb la reacció:



Aquestes reaccions posen de manifest que per la valoració d'un mol d'aspirina es necessiten dos equivalents de NaOH.

2.3.2. Procediment

a) Primera part: hidròlisi de l'àcid acetilsalicílic per reacció amb excés d'hidròxid de sodi

1. Peseu exactament dos comprimits d'aspirina en una cubeta antiestàtica. Utilitzeu la balança semianalítica amb una precisió d'1 mg. Transferiu els comprimits a un morter i polvoritzeu-los (feu el procediment amb molta cura per tal de no perdre mostra). La massa d'una pastilla ha de ser d'aproximadament 0,6 g.
2. Transferiu **quantitativament** el sòlid a un vas de precipitats de 100 mL ben net amb l'ajuda d'una espàtula.
3. Mesureu **10 mL de la dissolució de NaOH 2,0 M** amb una pipeta de 10 mL i afegiu-ho al morter per recuperar les restes de sòlid que quedin. Tot seguit, transferiu-los al vas de precipitats que conté l'aspirina polvoritzada i agiteu-ho per dissoldre el sòlid.
4. Mesureu **10 mL d'aigua desionitzada** amb una altra pipeta de 10 mL neta i afegiu-ho al morter per acabar de recuperar les restes de sòlid que quedin. Tot seguit, transferiu-los al vas de precipitats que conté l'aspirina polvoritzada i el NaOH. Feu aquesta operació dues vegades.
5. Poseu el vas de precipitats en un bany d'aigua a 90°C i agiteu amb suavitat la mescla durant 10 minuts per hidrolitzar l'àcid acetilsalicílic.

- Deixeu refredar la mescla i passeu-la a un matràs aforat de 100 mL. Esbaldui diverses vegades el vas de precipitats amb aigua destil·lada i buideu aquesta aigua en el matràs aforat. Acabeu-lo d'omplir fins a enrasar-lo amb aigua destil·lada.

b) Segona part: valoració de l'excés de NaOH que no ha reaccionat

- Ompliu la bureta de 25 mL amb la dissolució de HCl 0,1 M, comproveu que no hi hagin bombolles d'aire sota la clau ni a la columna i enraseu-la a zero.
- Passeu la dissolució diluïda en el matràs aforat de 100 mL (apartat a), punt 6) a un vas de precipitats de 100 mL. Feu servir una pipeta de 10 mL neta per agafar 20 mL d'aquesta dissolució i poseu-los en un matràs Erlenmeyer de 250 mL net. A continuació afegiu-hi un volum aproximat de 25-30 mL d'aigua desionitzada. Afegiu-hi de 4 a 5 gotes de dissolució de l'indicador fenolftaleïna del 0,2%. La dissolució agafarà un color rosat a causa del medi bàsic.
- Valoreu la dissolució del matràs Erlenmeyer que conté hidròxid de sodi amb la dissolució de HCl 0,1 M que hi ha a la bureta fins que desaparegui el color de la dissolució problema. La desaparició del color rosat indica que s'ha arribat al punt final.
- A partir del volum de la dissolució de HCl consumit i de la seva concentració, feu càlculs i amb les dades obtingudes ompliu una fila de la taula adjunta. Per omplir les altres files utilitzeu les dades dels altres grups de treball.

Referència Grup	Volum HCl consumit (mL)	HCl consumit (mols)	NaOH valorada nV (mols)	NaOH inicial ^b n _o (mols)
Grup-1				
Grup-2				
Grup-n				

^a Quantitat total de NaOH que ha quedat sense reaccionar (sobrant) amb les dues aspirines

^b Quantitat total de NaOH afegida a la mostra de dues aspirines

Utilitzant la concentració real de la dissolució de NaOH 2 M determinada mitjançant la valoració amb HCl 0,1 M estandarditzat, feu càlculs i amb les dades obtingudes emplenau una fila de la nova taula adjunta. Per emplenar la resta de files utilitzeu les dades dels altres grups de treball.

Referència Grup	Pes mostra aspirina (g)	NaOH reaccionat ^a n _o – n _v (mols)	Àcid AcSal ^b n _{Ac} (mols)	Àcid AcSal ^c (mg)	Àcid AcSal (mg/comprimit)
Grup-1					
Grup-2					
Grup-n					

^a Quantitat de NaOH que ha reaccionat amb l'àcid acetilsalílic (Àc. AcSal) contingut en dues aspirines

^b Quantitat d'Àc. AcSal en les dues aspirines (estequiometria de la reacció és de 2 mols NaOH : 1 mol Àc. AcSal)

^c Massa AcSal en la mostra de dues aspirines (massa molecular de l'AcSal: 180,16 g/mol)

Tot seguit, un cop determinada la massa d'àcid AcSal continguda en un comprimit, cal fer el tractament estadístic de les dades per tal d'avaluar-ne la fiabilitat. Per això, a partir de les da-

des de la l'última columna de la taula anterior, calculeu els paràmetres estadístics que s'indiquen en la taula següent (si algun dels valors és molt discrepant, no es té en compte a l'hora de fer la mitjana):

Àcid AcSal mitjana ([Ac. AcSal] mg/comprimit)	σ	σ^2	%CV	w	$\overline{[\text{Ac. AcSal}]} \pm 2\sigma$
--	----------	------------	-----	---	---

Analitzeu la fiabilitat de la valoració efectuada a partir de les dades que figuren en la taula y determineu si la massa d'àcid AcSal per comprimit trobada coincideix amb el valor que apareix en el prospecte de l'aspirina comercial en un 95% de confiança.

Calculeu, també, el percentatge pes/pes d'àcid AcSal en cada comprimit (% w/w) i els corresponents valors estadístics per al conjunt de dades del % w/w.

% w/w Àcid AcSal mitjana (% w/w Àc. AcSal)	σ	σ^2	%CV	w	$\overline{(\% \text{ w/w Àc. AcSal})} \pm 2\sigma$
---	----------	------------	-----	---	---

Qüestionari

1. Preneu nota de la massa d'àcid salicílic indicat a l'envàs per cada comprimit. Comproveu si el percentatge en àcid d'un comprimit coincideix amb el que heu trobat.
2. Si hi ha diferències grans, indiqueu els passos del procediment que poden ser les fonts d'error més importants.
3. En la hidròlisi de l'àcid acetilsalicílic es fa servir dissolució d'hidròxid de sodi força concentrada. Per què?

1. Dissolucions amortidores

1.1. Fonament teòric

Les **dissolucions amortidores** són dissolucions que mantenen el pH estable davant possibles addicions d'àcids i de bases. Són dissolucions formades per àcids febles i les seves sals amb bases fortes o per bases febles i les seves sals amb àcids forts. És a dir, una dissolució amortidora és una mescla d'un parell àcid-base conjugat que estableix el pH de la dissolució en ser tant una font de protons com constituir un conducte per eliminar-los.

Per preparar una dissolució amortidora s'han de tenir en compte les dades següents:

- Triar un àcid feble amb un pK_a pròxim al valor de pH desitjat o una base feble amb un pK_b pròxim a $14 - \text{pH}$.
- Les molaritats de l'àcid i de la sal han de ser molt més grans que la K_a i que la K_b (o K_h). O bé, les molaritats de la base i de la sal han de ser molt més grans que la K_b i que la K_a (o K_h).
- La relació entre la molaritat de la sal i de l'àcid (o de la sal i la base) ha d'estar compresa entre 0,1 i 10.

La **capacitat amortidora d'una dissolució amortidora** està determinada per la seva concentració i pH. Una dissolució amortidora més concentrada pot reaccionar amb més àcid o base afegits que una de menys concentrada: una dissolució amortidora és, en general, més efectiva en el rang de pH igual al $pK_a \pm 1$ (o $14 - pK_b \pm 1$).

1.2. Corba de valoració de la glicina

Els conceptes teòrics en relació amb les volumetries de neutralització s'han introduït en la Sessió I. Tal com s'ha indicat, la **corba de valoració** corresponent a una volumetria de neutralització s'obté en representar la variació del pH en funció del volum de dissolució valorant afegit. El pH es determina experimentalment mitjançant la utilització d'un aparell anomenat **potenciòmetre** o **pH-metre**.

Quan la reacció es produeix entre un àcid fort i una base forta, el pH de neutralització completa (pH del punt d'equivalència, PE) és 7. Si l'àcid a valorar és feble, el pH del PE és lleugerament més gran de 7 (hidròlisi de l'anió de l'àcid). Si la base a valorar és feble, el pH del PE és lleugerament inferior a 7 (hidròlisi del catió de la base). En el curs de la valoració d'un àcid feble o d'una base feble quan el pH es troba en els rangs $pK_a \pm 1$ o $(14 - pK_b) \pm 1$, respectivament, s'obté una dissolució amortidora.

Els aminoàcids, en tenir almenys un grup àcid i un grup amino, es poden considerar amfòlits, és a dir, substàncies que es poden comportar com a àcids o com a bases. Tots els aminoà-

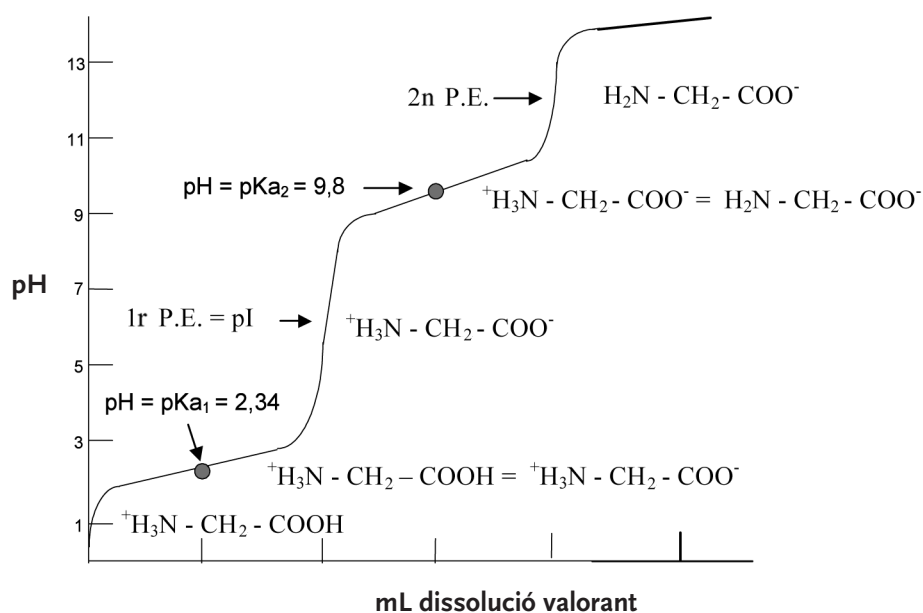


pH-metre

cids a un valor donat de pH es comporten com una sal neutra. A aquest pH, la càrrega neta de l'aminoàcid és nul·la, ja que es compensen les càrregues de signe contrari (ió híbrid o zwitterió). Aquest pH rep el nom de **pH isoelectric** o **punt isoelectric**. El grup R de l'aminoàcid glicina és un àtom d'hidrogen i, per tant, és un àcid feble dipròtic i en dissolucions aquoses aquest aminoàcid pot existir en tres formes diferents:

- Forma totalment protonada: $^+\text{H}_3\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ (GlyH_2^+)
- Ió híbrid o zwitterió: $^+\text{H}_3\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$ (GlyH)
- Anió glicinat: $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$ (Gly^-)

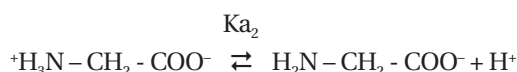
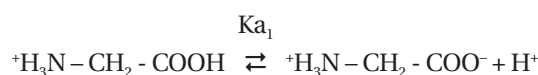
La concentració relativa d'aquestes espècies depèn del pH de la dissolució. La valoració potenciomètrica de la glicina protonada amb hidròxid de sodi dona lloc, en representar el pH (eix d'ordenades) enfront del volum de dissolució valorada (eix d'abscisses), a una corba de valoració característica d'un àcid dipròtic amb dos punts d'inflexió corresponents als dos punts d'equivalència. A partir d'aquesta corba es poden calcular la concentració de glicina i els valors de les constants d'equilibri (K_{a1} i K_{a2}).



Corba potenciomètrica de la glicina amb NaOH en condicions atmosfèriques ideals

Els dos punts d'inflexió corresponen als dos punts d'equivalència. En el moment inicial, la dissolució conté glicina protonada (GlyH_2^+), i el valor de pH per l'addició de dissolució valorant varia poc, fins que es produeix un salt brusc en el valor de pH i s'assoleix el primer punt d'inflexió (1r PE) que correspon a la valoració del 1r protó de la glicina, amb la qual cosa la glicina adopta la forma d'ió híbrid (GlyH). La valoració continua amb una lleugera modificació del pH fins a un altre salt menys brusc, però apreciable, en assolir-se el 2n punt d'inflexió (2n PE) que correspon a la valoració del segon protó de la glicina, i la glicina adopta la forma aniònica (Gly^-).

Considerem els dos equilibris de dissociació àcida de la glicina:



La constant d'equilibri d'aquestes dues reaccions es relaciona amb el pH mitjançant l'equació de Henderson-Hasselbach.

$$K_{a_1} = \frac{[\text{GlyH}][\text{H}^+]}{[\text{GlyH}_2^+]} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{a_1} + \log \frac{[\text{GlyH}]}{[\text{GlyH}_2^+]}$$

$$K_{a_2} = \frac{[\text{Gly}^-][\text{H}^+]}{[\text{GlyH}]} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{a_2} + \log \frac{[\text{Gly}^-]}{[\text{GlyH}]}$$

Quan les espècies GlyH_2^+ i GlyH es troben a la mateixa concentració (primer punt de semi-equivalència), el seu quocient és la unitat, el logaritme és zero, i el pH de la dissolució coincideix en valor numèric amb el $\text{p}K_{a_1}$ de l'aminoàcid. Anàlogament, quan coincideix la concentració de les espècies GlyH i Gly^- (segon punt de semiequivalència), el pH de la dissolució coincideix numèricament amb el $\text{p}K_{a_2}$ de l'aminoàcid. Així, podem determinar gràficament els $\text{p}K_a$ de l'aminoàcid, mitjançant la lectura del punt de tall amb l'eix d'ordenades. A més, el pH corresponent al primer punt d'equivalència coincideix amb el pI.

1.2.1. Anàlisi de la corba i càlcul dels paràmetres característics

Considereu que heu determinat experimentalment la corba de valoració de la glicina a partir d'una dissolució d'hidroclorur de glicina de concentració aproximadament 0,1 M (dissolució problema). Per això, heu abocat en un vas de precipitats, de 100 mL de capacitat, 100 mL de la dissolució problema. Heu posat un nucli magnètic dins el vas de precipitats, 2-3 gotes de fenolftaleïna i l'heu col·locat sobre un agitador magnètic situat al costat d'un pH-metre. Heu introduït l'elèctrode del pH-metre, calibrat, net i sec, en la dissolució problema, heu connectat l'agitador magnètic i el pH-metre i heu anotat el valor de pH, un cop estabilitzada la lectura. Mantenint el pH-metre connectat a mode de lectura contínua heu procedit a la valoració mitjançant descàrregues d'1 mL de dissolució estandarditzada de NaOH de concentració 1 M des de la bureta, i heu fet la lectura del pH resultant un cop homogeneïtzada la dissolució per agitació. També heu observat el color de la dissolució, que conté fenolftaleïna, després de cada addició.

Les dades recollides us han permès omplir la taula que s'adjunta:

Volum dissolució NaOH afegit (mL)	pH	Color dissolució
0	1,41	Incolor
1	2,10	Incolor
2	2,15	Incolor
3	2,20	Incolor
4	2,25	Incolor
5	2,30	Incolor
6	2,34	Incolor
7	2,51	Incolor
8	2,69	Incolor
9	2,94	Incolor
10	3,24	Incolor
11	4,5	Incolor
12	8,51	Rosa molt clar
13	9,01	Rosa molt clar
14	9,31	Rosa clar
15	9,50	Rosa clar
16	9,62	Rosa clar
17	9,75	Rosa clar
18	9,85	Rosa clar
19	9,95	Rosa fosc
20	10,15	Rosa fosc
21	10,35	Rosa fosc
22	11,01	Rosa fosc
23	11,95	Rosa fosc
24	12,59	Rosa fosc
25	12,85	Rosa fosc
26	13,02	Rosa fosc
27	13,15	Rosa fosc
28	13,20	Rosa fosc
29	13,24	Rosa fosc
30	13,29	Rosa fosc

Representeu gràficament (en un full de paper mil·limetrat) el pH enfront del volum de dissolució estandarditzada afegit. A partir de la gràfica obtinguda:

- Calculeu la concentració real de la dissolució de glicina preparada.
- Determineu els valors de pK_{a1} i pK_{a2} de la glicina i calculeu les dues constants de dissociació de l'aminoàcid.
- Indiqueu en quins rangs de pH es pot utilitzar l'aminoàcid glicina per preparar dissolucions amortidores. Quines espècies de l'aminoàcid predominaran en cada cas? Quina càrrega tenen?
- Determineu el pH del primer i del segon punt d'equivalència.
- Indiqueu el valor del pH isoelèctric de la glicina.
- Indiqueu quines formes de l'aminoàcid estan presents en cada rang de pH.
- Discutiu la utilitat de l'indicador fenolftaleïna en aquesta valoració.
- Serien diferents els valors de pK_{a1} , pK_{a2} , i pI trobats si la concentració de la dissolució estandarditzada de NaOH utilitzada hagués estat 0,5 M? i el pH del primer i del segon punt d'equivalència?

- Quins haurien estat els volums de neutralització si s'hagués emprat la dissolució estandaritzada de NaOH 0,5 M?

1.3. Preparació de dos tampons de glicina 0,1 M de pHs 8,8 i 9,8

Prepareu 250 mL de la dissolució amortidora de glicina (àcid 2-amino-etanoic) de concentració 0,1 M i pH 8,8 i 250 mL de la dissolució amortidora de glicina (àcid 2-amino-etanoic) de concentració 0,1 M i pH 9,8 a partir de glicina isoelectrica sòlida i d'una dissolució de NaOH 0,25 M (utilitzeu la dissolució 2 M estandaritzada en la sessió I, diluïda 8 vegades). Per a això, calculeu en primer lloc, emprant l'equació de Henderson-Hasselbach indicada en l'apartat 1.2, els grams de glicina isoelectrica sòlida que cal pesar i el volum de la dissolució de NaOH 0,25 M que s'ha d'afegir a la mescla per tal d'obtenir les dues dissolucions amortidores de les característiques que s'indiquen. Els valors de pK_{a1} i pK_{a2} de la glicina són, respectivament, 2,34 i 9,80.

En cada cas peseu els grams de glicina necessaris i poseu-los en un vas de precipitats de 250 mL, afegiu-hi uns 200 mL d'aigua desionitzada i agiteu-ho fins que la dissolució de l'amino-àcid sigui total. Mesureu el pH inicial i justifiqueu el seu valor. Afegiu, a continuació, la quantitat calculada de dissolució de NaOH 0,25 M, controlant el pH de manera contínua en un pH-metre, prèviament calibrat, fins a obtenir el pH desitjat. Un cop aconseguit, aboqueu les dues dissolucions de pHs 8,8 i 9,8 en dos matrassos aforats de 250 mL, afegiu-hi aigua desionitzada fins a completar el volum i agiteu-ho.

El volum de NaOH 0,25 M utilitzat per aconseguir el pH desitjat pot variar lleugerament del calculat a causa dels errors experimentals de pesada i d'ajust de volum en preparar dissolucions.

Amb això disposareu de les dissolucions amortidores següents:

- 250 mL de dissolució amortidora de glicina de concentració 0,1 M i pH 8,8
- 250 mL de dissolució amortidora de glicina de concentració 0,1 M i pH 9,8

Justifiqueu les quantitats de glicina isoelectrica sòlida que cal pesar per a la preparació de cadascuna de les dissolucions amortidores en base al volum de dissolució a preparar, a la concentració del tampó i al seu pH.

1.4. Efecte del pH inicial del tampó en la capacitat amortidora

Agafeu quatre vasos de precipitats de 100 mL de capacitat. En dos dels vasos afegiu-hi 80 mL de la dissolució amortidora de glicina 0,1 M de pH 8,8 preparada tal com s'ha indicat en l'apartat anterior. En els altres dos vasos afegiu-hi 80 mL de la dissolució amortidora de glicina 0,1 M de pH 9,8 també preparada d'acord amb les indicacions de l'apartat anterior. Mesureu els volums emprant una proveta de 100 mL.

Separeu els quatre vasos de precipitats que contenen les dissolucions amortidores en dos grups de dos constituïts per tampó de glicina 0,1 M de pH 8,8 i tampó de glicina 0,1 M de pH 9,8. A cadascun dels vasos corresponents a un dels grups afegiu-hi 5 mL de dissolució de HCl 0,1 M i agiteu. Feu el mateix amb els vasos de precipitats del segon grup, però afegint-hi 5 mL de dissolució de NaOH 0,1 M.

Mesureu el pH de les quatre dissolucions, anoteu-lo i comenteu el resultat obtingut. Indiqueu com es modifica el pH de les dues dissolucions amortidores en afegir protons o anions hidròxid. Justifiqueu, en cada cas, el canvi de pH determinat experimentalment després de l'ad-

dició de protons i d'anions hidròxid amb el deduït a partir dels càlculs numèrics utilitzant l'equació de Henderson-Hasselbach. Comenteu el resultat obtingut tot relacionant la capacitat amortidora de les dues dissolucions tampó de la mateixa concentració i diferent pH.

Indiqueu, raonant les respostes:

- Com influeix el valor inicial de pH en la capacitat amortidora de les dues dissolucions tampó de la mateixa concentració.
- Si es podria preparar una dissolució tampó de glicina de la mateixa concentració i de pH 7,8.
- Com variaria el pH si a 80 mL de la dissolució de glicina 0,1 M de pH 7,8 s'addicionessin 5 mL de dissolució de HCl 0,1 M o 5 mL de dissolució de NaOH 0,1 M.

1.5. Efecte de la concentració del tampó en la capacitat amortidora

Prepareu una dissolució amortidora més diluïda a partir de la dissolució amortidora de glicina 0,1 M de pH 9,8 obtinguda seguint les indicacions de l'apartat anterior. Per a això, agafeu un matràs aforat de 250 mL i poseu-hi 50 mL de la dissolució amortidora 0,1 M de pH 9,8. Afegiu-hi a continuació aigua desionitzada fins a completar el volum de 250 mL i agiteu-ho.

Agafeu nou vasos de precipitats de 100 mL de capacitat. En dos dels vasos afegiu-hi 80 mL de la dissolució amortidora de glicina 0,1 M de pH 8,8 preparada inicialment i en un tercer vas els 40 mL restants (en aquesta mostra no s'addicionarà res). En tres vasos més, afegiu-hi 80 mL de la dissolució amortidora de glicina de concentració 0,02 M, obtinguda en fer la dilució, i en els tres últims, 80 mL d'aigua desionitzada. Mesureu els volums emprant una proveta de 100 mL.

Separeu els nou vasos de precipitats que contenen les dissolucions amortidores i l'aigua en tres grups de tres constituïts per tampó concentrat (poseu el vas amb 40 mL en l'últim grup), tampó diluït i aigua. A cadascun dels vasos corresponents a un dels grups afegiu-hi 5 mL de dissolució de HCl 0,1 M i agiteu. Feu el mateix amb els vasos de precipitats del segon grup, però afegint-hi 5 mL de dissolució de NaOH 0,1 M. Deixeu els vasos del tercer grup sense fer-hi cap addició.

Mesureu el pH de les nou dissolucions, anoteu-lo i comenteu el resultat obtingut. Indiqueu com es modifica el pH de la dissolució amortidora amb la dilució i justifiqueu-ho amb els càlculs numèrics realitzats emprant l'equació de Henderson-Hasselbach. Indiqueu com es modifica el pH en afegir protons o anions hidròxid. Comenteu el resultat obtingut tot relacionant la capacitat amortidora de les dues dissolucions tampó i la seva concentració. Observeu el canvi brusc de pH que es produeix en addicionar l'àcid i la base a l'aigua desionitzada. Justifiqueu, en cada cas, el canvi de pH determinat experimentalment després de l'addició de protons i d'anions hidròxid amb el deduït a partir dels càlculs numèrics pertinents (utilitzeu l'equació de Henderson-Hasselbach per a les addicions fetes a les dissolucions amortidores).

Nota: el pH de l'aigua desionitzada no es pot mesurar bé amb el pH-neutre ja que pràcticament no conté ions ($[\text{OH}^-] \approx [\text{H}^+] \approx 10^{-7}\text{M}$). Determineu el seu pH amb l'indicador universal de pH.

1. Dissolucions d'electròlits i de no-electròlits

1.1. Fonament teòric

Les dissolucions són mescles homogènies de dues o més substàncies. Qualsevol part de la dissolució té la mateixa composició i les mateixes propietats. Les substàncies que formen una dissolució s'anomenen solut i dissolvent. Un solut es pot presentar en dissolució en forma d'ions o de molècules. El tipus de partícules d'un solut es pot identificar comprovant si la dissolució condueix el corrent elèctric. Atès que un corrent elèctric és un flux de càrrega elèctrica, tan sols les dissolucions que contenen ions condueixen l'electricitat.

Una substància que quan es dissol dóna lloc a una dissolució que condueix l'electricitat s'anomena **electròlit**. Les dissolucions electrolítiques són, així, dissolucions de compostos iònics i de compostos moleculars com els àcids. En el cas dels compostos iònics, els ions ja existeixen com a ions separats en el mateix sòlid però queden lliures per moure's en presència d'aigua. Per contra, els àcids són compostos moleculars que formen ions quan es dissolen.

Un **no-electròlit** és una substància que es dissol per formar una dissolució que no condueix l'electricitat. Les dissolucions no electrolítiques no contenen ions. En aquestes dissolucions, la substància dissolta està present com a molècules intactes que es troben dispersades entre les molècules de dissolvent.

En una dissolució aquosa d'un **electròlit fort**, la substància dissolta està quasi completament en forma d'ions que es mouen lliurement pel solvent. La majoria dels compostos iònics solubles són electròlits forts, mentre que el nombre de compostos moleculars que es comporten com a electròlits forts és molt limitat. En una dissolució aquosa d'un **electròlit feble** tan sols una petita fracció de les molècules de solut està present en forma d'ions i, per tant, la majoria de les molècules queden intactes. En la pràctica, per distingir els electròlits forts dels febles és útil mesurar la capacitat que tenen les seves dissolucions per conduir l'electricitat. A igualtat de concentració molar de solut, un electròlit fort és millor conductor que un electròlit feble.

En general, el flux d'electricitat a través d'un conductor és degut a un transport d'electrons. Segons la forma com es porta a terme aquest transport, els conductors elèctrics poden ser de dos tipus: conductors metàl·lics i conductors electrolítics. La **conductivitat elèctrica** d'una dissolució es pot definir com la seva aptitud per transmetre el corrent elèctric, i depèn del voltatge aplicat, del tipus, el nombre, la càrrega i la mobilitat dels ions presents i de la viscositat del medi en el qual aquests ions s'han de moure.

La **conductivitat equivalent** d'una dissolució d'electròlits es defineix com la conductivitat generada per cada meq/l que existeix en una dissolució d'una espècie donada. La conductivitat d'una dissolució és igual a la suma de les conductivitats de cada tipus d'ió present. Per tant, per a barreges la conductivitat equivalent hauria de ser igual a la suma de totes les conductivitats equivalents de cations i anions, però la conductivitat equivalent disminueix amb l'augment de la concentració. Aquest fenomen està directament relacionat amb les forces interiòniques presents en la dissolució. Un catió sempre es troba envoltat de més anions dels que li correspondrien per distribució de probabilitats; aquesta atmosfera iònica tendeix a frenar la mobilitat de l'ió. A més, el descens de la conductivitat equivalent amb la concentració és molt més acusat

quan la càrrega dels ions és superior. Per a dissolucions més diluïdes, l'atmosfera iònica comença a afeblir-se, i a dilució infinita les forces interiòniques no influeixen en la mobilitat dels ions, assolint la conductivitat equivalent el seu màxim valor, la **conductivitat equivalent a dilució infinita**.

1.2. Preparació de dissolucions de concentració 0,1 M

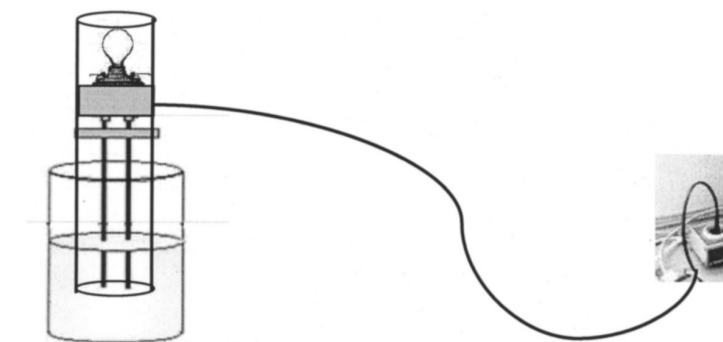
Prepareu 50 mL de les dissolucions següents: NaCl 0,1 M; HCl 0,1 M; NaOH 0,1 M; NH_4OH 0,1 M; H_3BO_3 0,1 M, i $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glucosa) 0,1 M, a partir de NaCl i glucosa comercials en estat sòlid, de dissolucions comercials de HCl i de NH_4OH la concentració i densitat de les quals s'especifica en l'envàs, i de dissolucions de NaOH i H_3BO_3 de concentració 10 M i 0,5 M, respectivament. Utilitzeu l'utillatge de laboratori adequat en cada cas i justifiqueu l'opció escollida. Cal que cada parella faci els càlculs per a la preparació de totes les dissolucions de concentració 0,1 M que s'indiquen. No obstant això, cada tres parelles prepararan les sis dissolucions i, per tant, cada parella prepararà tan sols dues de les dissolucions indicades.

Nota: per manipular les dissolucions comercials de HCl i NH_4OH i la dissolució de H_3BO_3 0,5 M cal utilitzar guants. A més, les dissolucions 0,1 M corresponents cal preparar-les en la vitrina.

1.3. Mesura de la conductivitat de les dissolucions d'electròlits i de no-electròlits

Establiu un circuit elèctric amb corrent altern intercalant una bombeta d'incandescència i dissolucions aquoses d'electròlits i no-electròlits, tal com s'indica en la figura. Utilitzeu les dissolucions següents: NaCl 0,1 M; HCl 0,1 M; NaOH 0,1 M; NH_4OH 0,1 M; H_3BO_3 0,1 M, i $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 0,1 M, preparades d'acord amb les indicacions del punt 1.2. Utilitzeu també una mostra d'aigua destil·lada i una altra d'aigua de l'aixeta. Observeu la intensitat d'il·luminació de la bombeta en cada cas i doneu-ne una interpretació. (Nota: no poseu els dits en l'interior de les dissolucions quan estigui connectat el circuit.)

Bombeta connectada
amb els elèctrodes



Dissolució aquosa d'electròlits
i no-electròlits

Font de corrent
altern

1.4. Variació de la conductivitat equivalent amb la dilució

Aquest experiment el portaran a terme els professors.

Es col·locaran 50 mL d'àcid acètic glacial en un vas de precipitats de 100 mL de capacitat, net i sec, i s'establirà un circuit elèctric de la mateixa manera que en utilitzar les dissolucions 0,1 M de l'apartat anterior. Observeu què passa amb la bombeta d'incandescència. Tornarem a guardar l'àcid acètic en l'ampolla (no s'ha de llençar).

En el laboratori disposeu de dissolucions d'àcid acètic de concentració 10, 5, 1, 0,5, 0,1, 0,01 i 0,001 M. La dissolució 10 M es prepararà a partir de l'àcid acètic comercial. Per preparar les altres dissolucions, es farà per dilució a partir de la dissolució amb la concentració immediatament superior. Feu càlculs i indiqueu com prepararíeu 100 mL de cadascuna de les dissolucions de les concentracions indicades. En fer les mesures de conductivitat, en tots els vasos ha d'haver-hi el mateix volum (50 mL), com a conseqüència del muntatge. Observeu com la il·luminació de la bombeta primer creix amb la dilució i a partir d'una concentració la conductivitat comença a disminuir un altre cop.

Expliqueu a què és degut aquest fenomen. Si la conductivitat equivalent és màxima a dilució infinita, interpreteu la disminució de la lluminositat de la bombeta a partir d'una certa concentració.

El professor farà el mateix experiment amb HCl per tal de comprovar que el comportament és totalment diferent.

2. Equilibris d'oxidació-reducció

Nota: es recomana muntar en primer lloc la pila, tal com es descriu a l'apartat 3.2.2., i a continuació fer les reaccions de l'apartat 3.1.2.

2.1. Reaccions d'oxidació-reducció

2.1.1. Fonament teòric

Un procés d'**oxidació** consisteix en una pèrdua d'electrons, mentre que en un procés de **reducció** es produeix un guany d'electrons. D'aquesta definició es dedueix que no hi pot haver processos d'oxidació i de reducció separats: si una espècie química perd electrons, una altra ha de guanyar-los. Tot procés d'oxidació està, necessàriament, unit a un altre de reducció: s'ha de parlar, doncs, de **reaccions d'oxidació-reducció** (reaccions redox). La forma oxidada i reduïda d'un reactiu constitueix un **parell redox**, de manera que en una reacció redox intervenen, com a mínim, dos parells redox diferents.

Quan entre dos reactius es produeix una transferència d'electrons és perquè existeix una diferència de potencial entre els parells redox que es poden generar, de manera que la transferència sempre té lloc des dels parells de major als de menor potencial. Per conveni es defineixen els **potencials estàndard de reducció** (E°) dels diferents parells redox quan les concentracions són 1 M, les pressions parcials 1 atm i la temperatura 25 °C. Per conèixer aquests potencials s'han de determinar en condicions estàndard enfront d'un parell redox de referència. Aquest parell redox de referència és l'**elèctrode estàndard** o **normal d'hidrogen** ($2\text{H}^+/\text{H}_2$). Està constituït per un elèctrode inert de platí submergit en una dissolució que conté protons a concentració 1 M i entorn del qual es bombolleja hidrogen gas a la pressió d'una atmosfera, $\text{Pt}|\text{H}_2(1 \text{ atm})|\text{H}^+(1 \text{ M})$. Al potencial d'aquest elèctrode se li va assignar per conveni el valor de 0,00 V.

Així, els potencials de tots els altres elèctrodes es determinen en relació amb l'**elèctrode estàndard d'hidrogen**.

Per conveni, els potencials d'elèctrode estan tabulats com a potencials de reducció. Així, com més positiu sigui l' E^0 , més gran serà la tendència de la forma oxidada a reduir-se, és a dir, més oxidant serà. Un procés redox serà espontani quan $\Delta E^0 > 0$ i, per tant, quan:

$$\Delta E^0 = E^0 \left[\begin{array}{c} \text{potencial estàndard de reducció} \\ \text{parell redox en sentit de reducció} \end{array} \right] - E^0 \left[\begin{array}{c} \text{potencial estàndard de reducció} \\ \text{parell redox en sentit d'oxidació} \end{array} \right] > 0$$

De manera que a partir dels valors dels potencials estàndard tabulats podem predir la reacció redox que es produirà en enfrontar dos parells redox determinats.

2.2. Piles: processos i força electromotriu (fem)

2.2.1. Fonament teòric

Quan posem en contacte un conductor electrònic (en el nostre cas un metall) amb un conductor iònic (en aquest cas una dissolució d'un electròlit) tenim un **elèctrode**. El sistema format per la combinació de dos elèctrodes, de manera que es posin en contacte els dos conductors iònics, és una **pila**. Aquest contacte pot ser directe o a través d'un pont salí.

En una pila, la reacció química només té lloc quan s'estableix el contacte elèctric entre els dos metalls de cada elèctrode. En aquestes condicions, s'estableix una diferència de potencial. En cada elèctrode té lloc un procés de transferència d'electrons. Així, per conveni, en una pila, en l'elèctrode anomenat **ànode** hi ha una oxidació: $aA \rightarrow bB + ne^-$ (**pol negatiu**), i en el **càtode** una reducció: $cC + ne^- \rightarrow dD$ (**pol positiu**). Quan els dos elèctrodes de la pila estan connectats s'aconsegueix que la reacció progressi i **hi ha** pas de corrent pel circuit extern. En aquestes condicions, el potencial anirà variant d'acord amb el progrés de la reacció. Durant aquest procés té lloc la conversió d'energia química en energia elèctrica, essent la reacció global:



La pila es representa amb la notació següent:



ja que, per conveni, l'ànode se situa a l'esquerra i el càtode a la dreta. Les barres separen fases diferents i la doble barra indica que les dues dissolucions estan separades per un pont salí. Si per connectar els dos elèctrodes no s'escau pont salí, la doble barra (||) se substitueix per una de senzilla (|). Si la semireacció inclou més d'una espècie a la mateixa fase, aquestes se separen per comes ($X_1, X_2, \dots$), i separat per una barra s'indica el metall inert que fa les funcions de conductor metàl·lic. Aquest metall inert (M) acostuma a ser grafit o un metall noble, com el platí. Llavors l'esquema de la semipila tindria la forma: $M | X_1, X_2, \dots$

La força electromotriu d'una pila (fem) és la diferència de potencial que hi ha entre els seus elèctrodes quan *no hi ha* pas de corrent, és a dir, quan no té lloc cap reacció química. En aquestes condicions, el potencial de la pila es manté constant indefinidament. La fem es mesura amb un potenciòmetre o amb un voltímetre d'alta impedància, que fan que el corrent que circula per la pila sigui menyspreable. Les mesures de fem permeten d'obtenir magnituds termodinàmiques (com constants d'equilibri, variacions d'entropia, etc.).

El valor de la fem és la contribució dels dos elèctrodes i té la forma:

$$E = E_+ - E_-$$

quan els potencials de cada elèctrode s'expressen amb criteri de reducció, és a dir, quan els valors de E_+ i E_- són els potencials de reducció de cada elèctrode.

Amb aquest criteri de reducció, l'expressió per al potencial és:

$$E = E_{Ox/Red}^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]^a}{[Ox]^b}$$

de manera que per a cadascun dels elèctrodes considerats en el nostre exemple la semireacció i l'expressió del potencial és, respectivament:

$$a) \quad cC + ne^- \rightarrow dD: \quad E_{CD} = E_{CD}^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[D]^d}{[C]^c}$$

$$b) \quad bB + ne^- \rightarrow aA \quad E_{BA} = E_{BA}^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a}{[B]^b}$$

i, per tant, l'expressió de la força electromotriu serà

$$E = E_+ - E_- = \left[E_{CD}^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[D]^d}{[C]^c} \right] - \left[E_{BA}^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a}{[B]^b} \right] = [E_{CD}^o - E_{BA}^o] - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[B]^b [D]^d}{[A]^a [C]^c}$$

2.2.2. Construcció i identificació dels processos d'oxidació-reducció en una pila

1. En una placa de Petri (amb la tapa foradada), col·locada sobre un paper de filtre blanc, addicioneu la quantitat mínima de solució concentrada de KCl, ja preparada al laboratori, per cobrir la base.
2. Marqueu en el paper de filtre la posició dels dos forats de la tapa de la placa de Petri.
3. Addicioneu una mica de KCl sòlid al voltant de cada marca del paper de filtre per tal d'augmentar la densitat.
4. Sense moure la placa de lloc i amb molta cura, tireu una gota de fenolftaleïna al voltant de la zona on es col·locarà la barreta de grafit i una gota de ferricianur de potassi ($K_3[Fe(CN)_6]$), de concentració 0,2 M, al voltant de la zona on es col·locarà el cilindre de ferro. Tapeu la placa fent coincidir els forats de la tapa amb les marques sobre el paper de filtre.
5. Disposeu el cilindre de ferro i la barreta de grafit en els forats de la tapa fins a arribar a la base de la placa.
Nota: el cilindre de ferro s'ha de netejar prèviament amb paper de vidre per treure l'òxid abans de començar la pràctica.
6. Amb l'ajut d'un parell de fils conductors, connecteu el ferro i el grafit entre si. Observeu els possibles canvis de color.

A partir dels fenòmens observats després de connectar els dos elèctrodes de la pila:

- a) Indiqueu justificadament quina espècie s'ha format al voltant de l'elèctrode de ferro i quina al voltant de l'elèctrode de grafit. Expliqueu els canvis de color que tenen lloc a la

placa de Petri sabent que l'hexacianoferrat (III) reacciona amb el Fe(II) formant un complex anomenat blau de Prússia.

- b) Escriviu les reaccions que hi han tingut lloc. Indiqueu si es tracta d'una oxidació o d'una reducció.
- c) Justifiqueu que es tracta d'una pila. Escriviu la reacció i l'esquema de la pila.
- d) Escriviu l'expressió del potencial en funció de les concentracions de les espècies.

Dades útils: $E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0,44$ volts
 $E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0) = +0,036$ volts
 $E^0 (\text{O}_2/\text{OH}^-) = +0,40$ volts
 $E^0 (\text{H}^+/\text{H}_2) = +0,00$ volts

2.3. Identificació del poder oxidant i reductor de compostos inorgànics

2.3.1. Procediment experimental

A partir dels valors dels potencials estàndard de reducció que s'indiquen a continuació:

$E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77$ volts	$E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = +0,34$ volts
$E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0,44$ volts	$E^0 (\text{NO}_3^-/\text{NO}) = +0,96$ volts
$E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0) = +0,036$ volts	$E^0 (\text{H}^+/\text{H}_2) = +0,00$ volts
$E^0 (\text{Cu}^+/\text{Cu}^0) = +0,54$ volts	

i dels colors de les dissolucions que contenen diferents ions metàl·lics i dels diferents gasos que es poden formar:

Fe^{2+} : dissolucions grogues	H_2 : gas incolor
Fe^{3+} : dissolucions vermell-marronoses	NO : gas incolor
Cu^+ : dissolucions blau clar	NO_2 : gas marró
Cu^{2+} : dissolucions blau turquesa	

deduïu les reaccions d'oxidació-reducció que tindran lloc en cadascuna de les situacions que s'indiquen.

- Afegiu uns 2 mL de dissolució de CuSO_4 0,25 M a un tub d'assaig que contingui un clau de ferro net. Deixeu-ho reaccionar una estona, decanteu el líquid a un altre tub i observeu l'aspecte del clau.
- Col·loqueu en un tub d'assaig una moneda d'un cèntim d'euro i 2 mL de dissolució de HNO_3 2 M. Observeu el color de la dissolució i el del gas format en l'atac.
- Col·loqueu en un tub d'assaig una moneda d'un cèntim d'euro i 2 mL de dissolució de HCl 2 M. Observeu el comportament del coure en presència d'àcid clorhídric diluït.

Nota: els claus de ferro s'han de llimar amb paper de vidre abans d'utilitzar-los. Les monedes d'un cèntim d'euro estan recobertes de coure o aram, per la qual cosa estudiem la reacció d'aquest element (Cu).

Observeu què passa sense escalfar i escalfant els tubs en un bany a 80-90 °C.

Indiqueu les transformacions químiques que hi tenen lloc i formuleu totes les equacions corresponents. Justifiqueu els resultats experimentals observats.

Raoneu quina reacció hauria tingut lloc si en un altre tub d'assaig haguéssim afegit un clau de ferro i 2 mL de dissolució de HCl 2 M.

2.4. Identificació de compostos orgànics

2.4.1. Fonament teòric

Els aldehids i les cetones són compostos que contenen un grup carbonil. En els aldehids, el grup carbonil està situat en un extrem de la cadena hidrocarbonada i s'oxida fàcilment a àcid carboxílic en condicions suaus, per la qual cosa els aldehids presenten caràcter reductor. En les cetones, el grup carbonil està unit a dos radicals hidrocarbonats, de manera que constitueix el màxim grau d'oxidació i no es poden oxidar.

Per tal de posar de manifest el poder reductor dels aldehids, es pot utilitzar el reactiu de Fehling. Aquest reactiu es prepara mesclant volums iguals de solució de Fehling A (CuSO_4 0,25 M) i de solució de Fehling B (dissolució alcalina de tartrat de sodi i potassi). Per portar a terme la reacció, cal escalfar 2 mL de la dissolució obtinguda del reactiu de Fehling, de color blau fosc, en un bany d'aigua a 90-100 °C, i abocar-la amb precaució (utilitzeu les pinces de fusta) sobre 2 mL de la dissolució del compost amb caràcter reductor, que també s'ha escalfat en el bany. El poder reductor es posa de manifest mitjançant la separació inicial d'un precipitat groc (CuOH) que passarà a vermell (Cu_2O) si l'ebullició continua.

2.4.2. Determinació del poder reductor de monosacàrids i disacàrids

2.4.2.1. Fonament teòric

Els glícids o hidrats de carboni més senzills, anomenats monosacàrids, en la seva estructura lineal són polialcohols que contenen grups carbonil –aldehid o cetona–. Alguns monosacàrids típics són la glucosa, la fructosa i la galactosa. La combinació de dos monosacàrids dóna lloc a dímers anomenats disacàrids, entre els quals destaquen la sacarosa (sucre de cuina), procedent de la combinació d'una glucosa i una fructosa, i la lactosa (sucre de la llet), resultant de la combinació d'una glucosa i una galactosa. Els polisacàrids són polímers formats per moltes unitats de monosacàrids. Exemples típics de polisacàrids són el midó i la cel·lulosa, ambdós formats per moltes unitats de glucosa.

La presència d'un grup carbonil, en forma de grup aldehid, en les molècules dels monosacàrids, anomenats aldoses, els confereix poder reductor, que es pot posar de manifest davant d'oxidants febles com ara el catió Cu^{2+} present en el reactiu de Fehling d'acord amb el que s'ha indicat en el punt 2.4.1. Els glícids amb un grup carbonil en forma d'un grup cetona, anomenats cetoses, també reaccionen amb el reactiu de Fehling, contràriament al que s'ha indicat en el punt 2.4.1, ja que es tracta d'unes cetones especials en contenir grups hidroxil en α en relació amb el grup carbonil i poder tautomeritzar a aldehids. La unió de dos monosacàrids per tal de formar un disacàrid suposa l'eliminació, com a mínim, d'un dels grups carbonil, de tal manera que es perd poder reductor.

2.4.2.2. Procediment

L'assaig consisteix a determinar, per una banda, el poder reductor dels tres monosacàrids glucosa, fructosa i galactosa i, per una altra el dels disacàrids sacarosa (α -D-glucopiranosil-(α 1 $\rightarrow$ β 2)-fructofuranosa, constituït per glucosa i fructosa) i lactosa (α -D-galactopiranosil-(β 1 $\rightarrow$ 4)-glucopiranososa, constituït per galactosa i glucosa). A més, es compararà el poder reductor dels disacàrids naturals i dels productes obtinguts a partir de la seva hidròlisi.

Agafeu set tubs d'assaig nets. Afegiu 2 mL de les dissolucions 0,05 M de glucosa, fructosa i galactosa, que trobareu preparades en el laboratori, a tres tubs d'assaig. A dos altres tubs afegiu-hi 2 mL de la dissolució 0,05 M de sacarosa i als dos últims tubs 2 mL de la dissolució 0,05 M de lactosa.

Utilitzeu un dels tubs que conté sacarosa i un dels que conté lactosa per portar a terme la hidròlisi dels dos disacàrids (gardeu els altres dos tubs amb sacarosa i lactosa, per determinar el poder reductor dels dos disacàrids sense hidrolitzar). Per això, escalfeu en un bany d'aigua a 90-100 °C els 2 mL de les dissolucions 0,05 M de sacarosa i de lactosa amb 5 gotes de HCl 10 M. Un cop escalfades les dissolucions de sacarosa i de lactosa amb el HCl cal addicionar 5 gotes de NaOH 10 M a cadascuna de les dissolucions per tal de neutralitzar-les. Recordeu que la reacció amb el reactiu de Fehling tan sols es produeix en medi bàsic.

A continuació feu la prova amb el reactiu de Fehling, procedint de la manera indicada en l'apartat 2.4.1. Per fer més àgil el procediment, tenint en compte que partim de set dissolucions (tres dels monosacàrids individuals, dos dels disacàrids sense hidrolitzar i dos dels disacàrids hidrolitzats) i que, per tant, necessitem 14 mL del reactiu de Fehling, posareu en un vas de precipitats (de 100 mL) 16 mL del reactiu de Fehling (8 mL de solució de Fehling A i 8 mL de solució de Fehling B). Poseu en el bany d'aigua a 90-100 °C els set tubs d'assaig i els 16 mL de reactiu de Fehling de color blau intens. Espereu 3 min per tal que les dissolucions assoleixin la temperatura del bany i addicioneu 2 mL de reactiu de Fehling calent a cadascun dels tubs que contenen les dissolucions aquoses calentes dels tres monosacàrids i dels dos disacàrids (sense hidrolitzar i hidrolitzats). Manteniu els tubs en al bany per veure la reacció. Anoteu els canvis que es van produint amb el temps des del moment de la mescla.

Escriviu les fórmules lineals i cíclics dels tres monosacàrids i dels dos disacàrids emprats en aquesta experiència i indiqueu les reaccions que tenen lloc amb el reactiu de Fehling, justificant els canvis de color. Justifiqueu el resultat obtingut en funció de l'estructura dels monosacàrids emprats. Justifiqueu també el comportament diferent dels dos disacàrids emprats amb el reactiu de Fehling.

1. Termodinàmica

1.1. Calors de reacció

1.1.1. Fonament teòric

La termodinàmica estudia els canvis energètics que tenen lloc en les transformacions dels sistemes, així com les relacions entre totes les formes d'energia intercanviades i els canvis que provoquen en les propietats macroscòpiques de la matèria. L'estudi dels canvis de calor en les reaccions químiques s'anomena termoquímica.

La **variació d'energia interna**, ΔU , és la calor absorbida o cedida per un sistema que realitza un procés a volum constant, mentre que la **variació d'entalpia**, ΔH , és la calor absorbida o cedida per un sistema que realitza un procés a pressió constant.

La **calor de neutralització**, $\Delta H_{\text{neutralització}}$, és la calor intercanviada en la reacció entre un àcid i una base a una temperatura i pressió fixades, per formar un mol d'aigua. En tractar-se d'una $\Delta H_{\text{reacció}}$, el seu valor depèn de la naturalesa química de l'àcid i de la base utilitzats, de les seves concentracions i de la temperatura.

La calor de dilució, $\Delta H_{\text{dilució}}$, és la calor transferida des de l'entorn quan s'agrega solvent addicional a una dissolució, a pressió i temperatura constant.

La **calor de dissolució** és la variació d'entalpia, $\Delta H_{\text{dissolució}}$, relacionada amb l'addició d'una determinada quantitat de solut a una quantitat determinada de dissolvent a temperatura i pressió constants.

L'**operació de cristallització** consisteix a separar un component d'una dissolució líquida transferint-lo a la fase sòlida en forma de cristalls que precipiten. És una operació necessària per a qualsevol producte químic que es presenta en forma de cristalls. Qualsevol sal o compost químic dissolt en algun dissolvent en fase líquida es pot precipitar per cristallització a unes certes condicions de concentració i temperatura que depenen de les característiques i propietats de la dissolució, principalment la solubilitat o concentració de saturació i la viscositat de la dissolució. Per tal de poder cristallitzar, un solut qualsevol ha d'eliminar la seva calor latent o entalpia de fusió, $\Delta H_{\text{fusió}}$, ja que l'estat cristal·lí, a més de ser el més pur, és el de menor nivell energètic.

1.1.2. Calor de neutralització

Interpreteu els fenòmens que es produeixen en mesclar 2 mL de dissolució de HCl 10 M i 2 mL de dissolució de NaOH 10 M. Comproveu el canvi de temperatura tocant el tub amb les mans i amb el termòmetre.

1.1.3. Calor de dilució

Aboqueu de manera gradual en un tub d'assaig que conté 3 mL d'aigua desionitzada un volum igual d'àcid sulfúric 10 M. Observeu l'elevació de la temperatura tocant el tub amb les mans i amb el termòmetre.

IMPORTANT: la dilució d'un àcid concentrat s'ha de fer sempre abocant l'àcid sobre l'aigua.

1.1.4. Calor de dissolució

Peseu en un tub d'assaig 1g de NH_4NO_3 , afegiu-hi 5 mL d'aigua desionitzada i agiteu per dissoldre el sòlid. La dissolució de NH_4NO_3 en aigua provoca una disminució de temperatura que podeu notar en tocar amb les mans les parets del tub, on s'ha afegit l'aigua i el solut, o, eventualment, per la condensació d'unes gotes d'aigua en entrar en contacte el vapor d'aigua amb les parets del tub d'assaig. Comproveu també el canvi de temperatura amb el termòmetre.

1.1.5. Calor de cristallització

Peseu en un tub d'assaig 5 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, afegiu-hi unes 5 gotes d'aigua desionitzada i escalfeu suaument el tub fins a la fusió total. Per tal de dur a terme l'escalfament, col·loqueu el tub en un bany d'aigua a 60 °C. Un cop aconseguida la dissolució completa, manteniu la dissolució calenta durant un minut, tapeu el tub amb un manyoc de paper de cel·lulosa i deixeu-la refredar a temperatura ambient. En el cas que se separin cristalls, torneu-la a escalfar i refredar. Si al cap de mitja hora no s'han format cristalls, destapeu-la acuradament i afegiu-hi un petit cristall de la sal per tal d'afavorir la cristallització de tota la massa. Observeu la calor que es desprèn en cristallitzar el tiosulfat de sodi. Utilitzeu, de nou, les mans i el termòmetre per comprovar el canvi de temperatura.

1.2. Determinació de l'entalpia molar de neutralització del NaOH sòlid: comprovació de la llei de Hess

1.2.1. Fonament teòric

L'observació de la realitat ens mostra que els processos de dissolució d'un solut en un solvent succeeixen de manera espontània. Així, quan s'addiciona aigua sobre uns cristalls d'un compost iònic, aquest passa de l'estat sòlid a la dissolució, espontàniament, formant ions solvatats amb molècules d'aigua i tendint a assolir l'anomenada concentració de saturació. En termodinàmica, els processos que tenen lloc de manera espontània es caracteritzen per presentar una variació d'energia lliure de Gibbs negativa, $\Delta G < 0$, i si tenim en compte que la variació de l'energia lliure de Gibbs per als processos de solubilització dels sòlids iònics, ΔG_{sol} , compleix l'equació:

$$\Delta G_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{sol}} - T\Delta S_{\text{sol}}$$

es complirà que:

$$\Delta G_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{sol}} - T\Delta S_{\text{sol}} < 0$$

Ara bé, atès que en la dissolució d'un sòlid iònic en aigua, ΔS_{sol} sempre té un valor positiu, ΔH_{sol} podrà ser positiu o negatiu. Això és degut al fet que en el decurs del procés de dissolució augmenta el grau de desordre del sistema, ja que els ions abandonen les seves posicions en el cristall iònic i passen a moure's, envoltats de molècules d'aigua, lliurement per la solució. D'aquesta manera, el terme entròpic de l'equació anterior, $-T\Delta S_{\text{sol}}$, pel fet de ser sempre nega-

tiu, està a favor de l'espontaneïtat del procés de dissolució dels sòlids iònics i justifica, a més, que una gran part d'aquests compostos es dissolguin millor i siguin més solubles a mesura que s'augmenta la temperatura. Pel que fa al terme entàlpic, ΔH_{sol} , aquest presentarà un valor negatiu o positiu segons que la dissolució sigui exotèrmica o endotèrmica, respectivament, si bé en qualsevol dels casos sempre s'haurà de complir la condició següent:

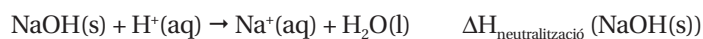
$$\Delta H_{\text{sol}} < T\Delta S_{\text{sol}}$$

La dissolució d'un solut en un solvent sempre va acompanyada d'un bescanvi de calor que provoca un escalfament o un refredament de la dissolució que es prepara. Aquesta calor, que depèn de l'energia dels enllaços entre les partícules que constitueixen el solut i de les interaccions que s'estableixen entre els constituents de la solució, generalment és molt petita i per aquesta raó no notem un canvi de temperatura. En alguns casos, però, es fa evident l'escalfament o el refredament de la dissolució.

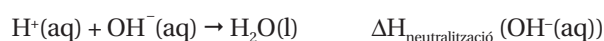
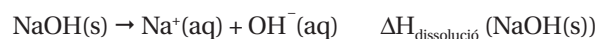
La llei de Hess estableix que la calor involucrada en una reacció química, en condicions de pressió o volum constants, té un valor que és independent del nombre d'etapes realitzades per portar a terme la reacció desitjada. La llei de Hess, que de fet no és més que l'aplicació de la llei de conservació de l'energia en el camp de la termoquímica, indica que les variacions d'entalpia (calor a pressió constant) o d'energia interna (calor a volum constant) de les reaccions químiques tan sols depenen de l'estat inicial (reactius) i de l'estat final (productes) del sistema que experimenta la transformació, i mai del camí o de les etapes realitzades per dur a terme la reacció. Atès que les magnituds termodinàmiques, la variació de les quals per a un procés és independent del camí seguit per realitzar-lo, s'anomenen magnituds o funcions d'estat, l'entalpia i l'energia interna són magnituds o funcions d'estat.

1.2.2. Mesures experimentals i càlculs

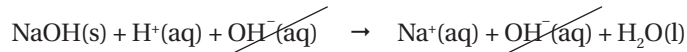
La pràctica consisteix a comprovar el compliment de la llei de Hess en el procés de neutralització del NaOH sòlid amb una dissolució de HCl:



reacció que es pot considerar que succeeix en dues etapes, la de dissolució en aigua de l'hidroxid de sodi sòlid i la de neutralització dels anions hidroxid presents en una solució aquosa amb protons que també es troben en solució aquosa:



ja que si sumem aquestes dues reaccions s'obté la reacció de neutralització del NaOH sòlid:



de manera que si es té en compte la llei de Hess, s'haurà de complir que:

$$\Delta H_{\text{neutralització}}(\text{NaOH(s)}) = \Delta H_{\text{dissolució}}(\text{NaOH(s)}) + \Delta H_{\text{neutralització}}(\text{OH}^-(\text{aq}))$$

Considereu que a temperatura ambient (~25 °C) la variació d'entalpia molar de dissolució del NaOH sòlid val $-44.510 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, i que la variació de l'entalpia molar de neutralització del OH⁻ aquós val $-55.912 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. Determineu ara experimentalment la variació de l'entalpia molar de neutralització del NaOH sòlid, $\Delta H_{\text{neutralització}}(\text{NaOH(s)})$, i comproveu que coincideix amb la suma de les dues magnituds anteriors obtingudes a partir de taules de constants termodinàmiques.

Per a això, determineu la massa d'un vas de precipitats de 100 mL, net i sec, i anoteu-la. Amb l'ajuda d'una proveta mesureu 50 mL d'una dissolució de HCl 2 M i aboqueu-los en el vas de precipitats de 100 mL. Amb un termòmetre, determineu la temperatura de la dissolució i anoteu-la. En una cubeta antiestàtica neta i seca peseu 4 g de NaOH i addicioneu-los al vas de precipitats que conté la dissolució de HCl. Amb l'ajut d'una vareta de vidre agiteu suaument el contingut del vas fins a assolir la dissolució del sòlid. A continuació, introduïu el termòmetre en la solució i determineu la temperatura cinc vegades consecutives (feu les cinc determinacions en intervals d'aproximadament un minut). Anoteu les temperatures obtingudes i considereu a efectes de càlculs la que difereixi més del valor de la dissolució de HCl.

Considereu que: 1) totes les solucions utilitzades tenen una capacitat calorífica específica (c) igual a la de l'aigua, és a dir, $4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 2) que el vidre del vas de precipitats té una capacitat calorífica específica (c') de $0,836 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, i 3) que la densitat de l'aigua (d) és $1,00 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. La densitat de la dissolució de HCl 2 M cal buscar-la en un manual de química física (densitat HCl 2 M = $1,0315 \text{ g/mL}$).

A partir de les dades indicades i dels resultats obtinguts experimentalment, calculeu l'entalpia molar de neutralització del NaOH(s). Expressen els resultats dels càlculs en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, emprant tres xifres significatives. Per fer els càlculs considereu que la calor alliberada en la reacció de neutralització s'utilitzarà per escalfar la solució i el vas de precipitats i que, per tant, es complirà que:

$$\Delta H_{\text{neutralització}}(\text{NaOH(s)}) + \Delta H_{\text{solució}} + \Delta H_{\text{vas}} = 0$$

on la calor absorbida per la solució aquosa ($\Delta H_{\text{solució}}$) i pel vas de precipitats (ΔH_{vas}) es poden calcular a partir de les expressions:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{solució}} &= m_{\text{solució}} \cdot c \cdot \Delta T \\ \Delta H_{\text{vas}} &= m_{\text{vas}} \cdot c' \cdot \Delta T\end{aligned}$$

A més, noteu que el valor de $\Delta H_{\text{solució}}$ obtingut correspon a la calor alliberada en la neutralització de 4 g de NaOH(s). Per tant, cal dividir aquest valor pel nombre de mols de NaOH que s'han dissolt per tal d'obtenir l'entalpia associada a la neutralització d'un mol de NaOH(s) d'acord amb la reacció plantejada.

Comproveu si es compleix la llei de Hess i determineu el percentatge de desviació. Considerant la magnitud de l'error, raoneu si es pot considerar que la llei de Hess es compleix. Indiqueu a què creieu que pot ser degut aquest error.

2. Cinètica química

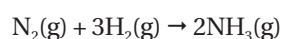
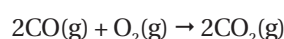
Nota: es recomana posar en marxa, en primer lloc, el dispositiu per mesurar la velocitat de reacció, tal com es descriu en l'apartat 2.2.2. Mentre evoluciona la reacció s'estudiaran els factors que afecten la velocitat de reacció d'acord amb el que s'indica en els apartats 2.1.2, 2.1.3. i 2.1.4.

2.1. Factors que afecten la velocitat de reacció

2.1.1. Fonament teòric

La **cinètica química** és la part de la química que estudia el camí que segueixen els reactius quan es transformen en els productes de la reacció, la velocitat a la qual té lloc la transformació i, també, els factors que poden modificar aquesta velocitat de reacció. La velocitat de les reaccions químiques és molt variable. Existeixen reaccions molt ràpides que es produeixen en fraccions de segon i n'hi ha de molt lentes que requereixen molt de temps per tal que els reactius es transformin en productes.

La velocitat mitjana d'una reacció es defineix a partir de la relació que s'estableix entre la diferència de concentracions d'un producte (variació positiva, ja que la seva concentració creix) i d'un reactiu (variació negativa, ja que la seva concentració disminueix) al llarg d'un interval de temps i el valor d'aquest interval de temps. Així, si considerem les reaccions següents:



la velocitat mitjana de cadascuna de les reaccions es pot representar, respectivament, com:

$$v = 1/2 \Delta[\text{CO}_2]/\Delta t = -1/2 \Delta[\text{CO}]/\Delta t = -\Delta[\text{O}_2]/\Delta t$$

$$v = 1/2 \Delta[\text{NH}_3]/\Delta t = -\Delta[\text{N}_2]/\Delta t = -1/3 \Delta[\text{H}_2]/\Delta t$$

Aquesta s'acostuma a expressar en les unitats següents: $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

En un medi homogeni, com és el cas d'una dissolució, la velocitat de les reaccions depèn de la concentració dels reactius, de la temperatura a la qual té lloc la reacció i de la presència d'unes substàncies especials que acceleren les reaccions, anomenades catalitzadors. És obvi que, com més gran sigui la concentració de reactius, més gran serà també la velocitat d'una reacció. Per tant, en una reacció irreversible, la velocitat variarà a mesura que els reactius es van transformant en productes. A l'inici, quan la concentració de reactius és gran, la velocitat assolirà el seu valor màxim, mentre que a mesura que avança la reacció, la concentració de reactius va disminuint i la velocitat també, i quan els reactius han desaparegut perquè s'han transformat íntegrament en els productes, la velocitat esdevé zero i s'atura la reacció.

Existeixen també reaccions que succeeixen en medis heterogenis on els reactius es troben en fases diferents. La velocitat de les reaccions heterogènies depèn, a més de les variables esmentades en el cas de les reaccions homogènies, de l'estat físic en què es troben els sòlids, és a dir, del seu grau de disgregació. Així, els sòlids en pols o amb una gran superfície específica (superfície per unitat de massa) reaccionen molt més ràpidament que si es troben en forma d'un bloc compacte.

2.1.2. Influència de la temperatura

Agafeu dos tubs d'assaig. A cadascun aboqueu-hi 2 mL d'una dissolució d'àcid oxàlic 0,05 M que conté també àcid sulfúric i afegiu-hi 3 gotes de dissolució de KMnO_4 0,02 M. Escalfeu un dels tubs en un bany d'aigua a 60 °C. Observeu que la dissolució es decolora, mentre que el tub deixat a temperatura ambient no ho fa de manera ràpida, però si es deixa el tub a la gradeta al final també es decolora. Expliqueu aquest comportament diferent.

Dades: $E^{\circ}(\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -0,49$ volts
 $E^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51$ volts

2.1.3. Influència de la presència d'un catalitzador

A 2 mL de la dissolució d'àcid oxàlic 0,05 M que conté també àcid sulfúric, afegiu-hi 1 mL de dissolució de MnSO_4 0,05 M i 3 gotes de KMnO_4 0,02 M. Observeu els canvis de color de la dissolució i l'augment de la velocitat de reacció produït per la presència del catió Mn^{2+} (catalitzador).

2.1.4. Influència de la concentració

Col·loqueu dues plaques de zinc de dimensions semblants en dos tubs d'assaig. En un dels tubs poseu-hi 5 mL de HCl 2 M, i a l'altre, 5 mL de HCl 10 M. Observeu que l'atac al metall té lloc amb una velocitat diferent i que es formen bombolles. Doneu-ne una explicació. No flaireu el tub ni l'acosteu a les flames.

2.2. Determinació de la velocitat de reacció

2.2.1. Fonament teòric

En la majoria de les reaccions químiques, la velocitat de la reacció obeeix a una equació del tipus:

$$v = k [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b \cdot \dots$$

que rep el nom d'**equació de velocitat** de la reacció. En aquesta equació, $[\text{A}]$, $[\text{B}]$, etc., són les concentracions molars dels reactius; a , b , etc., són uns coeficients, anomenats **ordres parcials de reacció**, que ponderen l'efecte de les concentracions en la velocitat de reacció i que no tenen per què coincidir amb els coeficients estequiomètrics; i k és una constant que tan sols depèn de la temperatura i rep el nom de **constant de velocitat** de la reacció. Les unitats de k varien segons els ordres parcials de reacció.

L'equació de velocitat d'una reacció no es pot deduir teòricament, i tan sols es pot conèixer estudiant experimentalment la reacció. Un cop establerta aquesta equació, és possible proposar un mecanisme que permeti explicar el comportament cinètic de la reacció.

La relació que s'estableix entre la constant de velocitat d'una reacció i la temperatura segueix l'equació:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

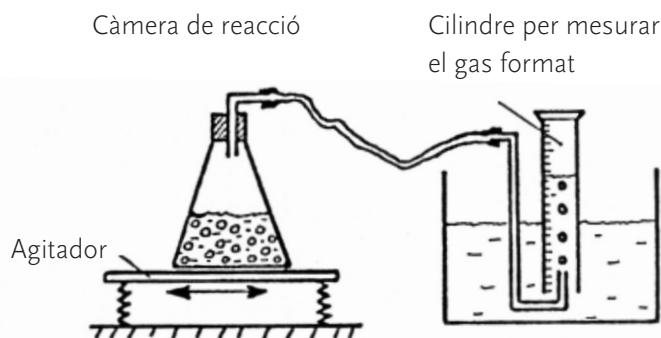
que en la seva forma logarítmica és:

$$\ln k = \ln A - E_a / RT$$

En aquesta equació, que es coneix amb el nom d'equació d'Arrhenius, apareix el terme E_a , que s'anomena *energia d'activació* i que s'associa amb la magnitud energètica de la barrera que han de superar els reactius per convertir-se en productes de la reacció.

2.2.2. Mesura de la velocitat de formació d'hidrogen en reaccionar el Zn amb HCl

Disposeu d'un matràs d'Erlenmeyer amb boca esmerilada amb un tap que presenta una sortida a la qual s'ha adaptat un tub de goma, un vas de precipitats de 3 L i una proveta de 250 mL, que utilitzareu per construir el sistema de reacció que es mostra en la figura adjunta.



Per a això, ompliu una tercera part del vas de precipitats amb aigua. A continuació ompliu la proveta completament amb aigua i disposeu-la invertida dins del vas de precipitats. La proveta no ha d'arribar al fons per tal de no pressionar el tub de goma i obstaculitzar la sortida de gas, i per tant la subjectareu amb una pinça. A continuació, introduïu el tub de goma, unit al tap, per la part inferior de la proveta.

Prepareu 50 mL de dissolució de HCl de concentració 3,0 M, 2,5 M, 2,0 M, 1,5 M o 1,0 M (els professors de pràctiques indicaran a cada grup d'alumnes la concentració de la dissolució que han de preparar) a partir d'un producte comercial en estat líquid de l'àcid clorhídric concentrat. Un cop preparat tot el sistema, introduïu els 50 mL de la dissolució de HCl preparada en el matràs d'Erlenmeyer. Peseu entre 1,0 i 1,2 g de Zn, anoteu el pes exacte, introduïu el Zn pesat en el matràs d'Erlenmeyer i tapeu-ho ràpidament. A partir d'aquest moment (temps 0), mesureu el volum d'aigua desplaçat en la proveta pel gas format en la reacció entre el HCl i el Zn cada 2 minuts (si s'utilitzen concentracions de HCl 3,0 o 2,5 M) o cada 5 minuts (si s'utilitzen concentracions de HCl 2,0, 1,5 o 1,0 M), durant 45-50 minuts (o fins que s'esgoti el líquid de la proveta). En acabar traslladeu el matràs junt amb la proveta a la campana o vitrina per filtrar les plaques de Zn (compte amb l'hidrogen!). La comparació dels resultats obtinguts per a cada grup posarà de manifest la influència de la concentració dels reactius en la velocitat de reacció.

Construiu una taula amb les parelles de valors obtinguts:

Temps (minuts)	[gas] (mols formats / L dis. HCl)
0	0
2 o 5	?
4 o 10	?
etc.	?

Sabent que $E^0(2n^{2+}/2n^0) = -0,76$ volts, $E^0(H^+/H_2) = +0,00$ volts i $E^0(Cl_2/Cl^-) = +1,36$ volts, indiqueu la reacció que hi té lloc i el gas que s'hi forma, raonant la resposta.

Fent servir un paper mil·limetrat, representeu la concentració de gas enfront del temps de reacció. Per fer el càlcul, considereu que el volum de gas format coincideix amb el volum d'aigua desplaçat, que la temperatura és de 25 °C i que la pressió del gas coincideix amb la pressió

atmosfèrica. A partir de la representació obtinguda, raoneu si la velocitat de formació del gas ($\Delta[\text{gas}]/\Delta t$, mM/min) es manté constant durant la reacció.

És lògic que la velocitat de formació del gas es modifiqui en augmentar el temps de reacció? Justifiqueu el resultat obtingut.

Calculeu la velocitat mitjana de formació del gas en l'interval de 0 a 15 min i en l'interval de 15 a 30 min. Observeu que hi ha un període de temps a l'inici del procés en què no es desprèn gas, per la qual cosa heu de comptar el temps 0 a partir del moment en què comenci a sortir el gas. En quines unitats estarà expressada aquesta velocitat?

Calculeu la concentració de HCl i de Zn transformat després de 20 minuts de reacció.

1. Solubilitat i formació de complexos

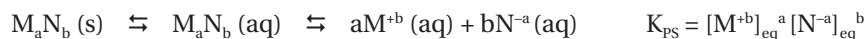
1.1. Fonament teòric

La **solubilitat (s)** d'un solut en un cert dissolvent es defineix com la quantitat de solut necessària per formar una dissolució saturada en una quantitat determinada de dissolvent. Alternativament, la **solubilitat (s)** es pot definir com la màxima quantitat de solut que es pot dissoldre en una quantitat fixa de dissolvent.

Les reaccions de precipitació/solubilització són reaccions d'equilibri dinàmic i heterogeni sòlid-líquid. La fase sòlida conté una substància poc soluble (normalment una sal), mentre que la fase líquida conté els ions produïts en la dissociació de la substància sòlida.

En considerar la reacció directa o de dissolució es parla d'**equilibris de solubilitat**, mentre que per a la reacció inversa o de precipitació es parla d'**equilibris de precipitació**.

La constant d'equilibri del procés s'anomena **constant del producte de solubilitat** (K_{ps}), correspon a la reacció directa i es defineix com el producte de les concentracions dels ions dissolts, elevats als seus coeficients estequiomètrics:



La solubilitat d'un compost iònic poc soluble depèn de factors com la temperatura, el pH, la força iònica, la presència d'ions comuns o la formació d'ions complexos solubles, entre d'altres. La solubilitat d'un compost iònic poc soluble disminueix en presència d'un segon solut que proporcioni un ió comú. La formació d'ions complexos, en canvi, provoca un augment de la solubilitat i fa possible la solubilització de precipitats poc solubles.

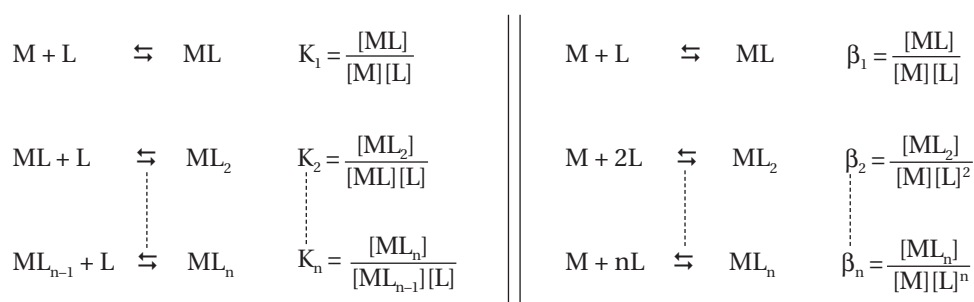
D'acord amb el principi de Le Châtelier, si a una dissolució d'una sal poc soluble s'afegeix un compost que contingui un dels ions de la sal, l'equilibri s'ajustarà disminuint la concentració dels ions afegits. La solubilitat de sal original disminueix i precipita. La disminució de la solubilitat d'una sal poc soluble mitjançant l'addició d'un compost que presenti un ió en comú amb la sal poc soluble s'anomena **efecte de l'ió comú**.

Els cations dels metalls de transició poden exercir intenses accions atractives sobre els grups negatius o sobre els extrems negatius de molècules neutres polars, i donar lloc a la formació de combinacions d'ordre superior ML_n que s'anomenen **complexos**. A l'ió metàl·lic (M) se l'anomena **ió central** del complex, i els grups L, anomenats **ligands**, s'uneixen a l'ió central mitjançant un enllaç covalent coordinat datiu. Així, un **complex** consisteix en l'associació d'un àtom central (metall) amb un o més **ligands**.

En medi aquós, els cations dels metalls de transició es troben solvatats formant autèntics aquocomplexos com ara $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, etc., i les reaccions de formació de complexos en medi aquós es poden considerar reduïdes, la majoria de les vegades, a un simple desplaçament dels ligands aquo per altres ligands pels quals l'àtom central presenta major afinitat.

Per definir els equilibris de formació de complexos es defineixen les **constants d'equilibri successives** ($K_1 \dots K_n$), que consideren l'addició de cada molècula de lligand al metall d'una en

una, i les **constants globals de formació** ($\beta_1 \dots \beta_n$), que descriuen el procés d'unió del metall amb el nombre total de molècules de lligand que conté el complex:



de manera que:

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$$

1.2. Equilibris que generen compostos poc solubles

Prepareu i retoleu dues sèries de tres tubs d'assaig (A-B-C, D-E-F) i poseu aigua desionitzada en un altre tub (AD) que servirà de control. Ompliu els tubs A-B-C, respectivament, amb 5 mL de les dissolucions d'àcid clorhídric 0,1 M, oxalat d'amoni 0,1 M i àcid nítric 0,1 M. Ompliu els tubs D-E-F, respectivament, amb 2 mL de les mateixes dissolucions, tal com s'indica en la taula:

Tub	Dissolució	Volum
A	àcid clorhídric 0,1 M	5 mL
B	oxalat d'amoni 0,1 M	5 mL
C	àcid nítric 0,1 M	5 mL
D	àcid clorhídric 0,1 M	2 mL
E	oxalat d'amoni 0,1 M	2 mL
F	àcid nítric 0,1 M	2 mL
AD	aigua desionitzada	5 mL

Afegiu als tubs de la primera sèrie (A-B-C) tres gotes d'una dissolució de nitrat de plata 0,01 M i observeu si les dissolucions es tornen tèrboles (compareu els tres tubs). Repetiu el procediment afegint-hi tres gotes més i torneu a observar què passa. Aneu-ho repetint fins que porteu 15 gotes acumulades en cada tub. Interpreteu-ne els resultats tenint en compte que el producte de solubilitat de les sals de plata que es formen als tubs en l'ordre establert (de A a C) és: $1,80 \times 10^{-10}$, $5,40 \times 10^{-12}$, >1 .

Afegiu als tubs de la segona sèrie (D-E-F) cinc gotes d'una dissolució de clorur de bari 0,01 M i observeu si apareixen cristalls a les dissolucions o si les dissolucions es tornen tèrboles (compareu els tres tubs). Repetiu el procediment afegint-hi cinc gotes més i torneu a observar què passa. Aneu-ho repetint fins que porteu 25 gotes acumulades en cada tub. Interpreteu-ne els resultats tenint en compte que el producte de solubilitat de les sals de plata que es formen als tubs en l'ordre establert (de D a E) és: >1 , $2,0 \times 10^{-8}$, $4,64 \times 10^{-3}$.

Raoneu com afecta el valor de Kps i l'estequiometria de la sal en el procés de precipitació.

1.3. Dissolució de precipitats per formació de complexos

Agafeu i retoleu dos tubs d'assaig (A-B) i poseu-hi 2 mL d'una dissolució de clorur de sodi 0,1 M al tub A i 2 mL d'una dissolució de bromur de sodi 0,1 M al tub B, tal com s'indica en la taula:

Tub	Dissolució	Volum
A	clorur de sodi 0,1 M	2 mL
B	bromur de sodi 0,1 M	2 mL

Afegiu a cada tub 3 gotes d'àcid nítric 2 M i, a continuació, 3 gotes de dissolució de nitrat de plata 0,1 M (fixeu-vos que la concentració del nitrat de plata és més alta en aquesta prova). Observeu la terbolesa de les solucions, el color que agafen i si hi apareix precipitat. Escalfeu els tubs durant 5 minuts a 60 °C. Observeu els precipitats formats i deixeu refredar els tubs a temperatura ambient durant 15 a 20 minuts sense remoure'ls perquè sedimenti el precipitat. (Mentre reposa, feu el punt 1.4).

Tot seguit traieu el líquid sobrenedant succionant amb compte amb l'ajut d'una pipeta Pasteur. Podeu fer servir la mateixa pipeta per als 2 tubs (llenceu-la al contenidor de plàstic al final de l'experiència.) Afegiu sobre cada precipitat 1 mL de dissolució d'hidròxid amònic 0,5 M, agiteu-ho vigorosament i observeu-ne els canvis. A continuació, afegiu a cada tub 1 mL de dissolució d'hidròxid amònic 5 M, agiteu-ho vigorosament i observeu-ne els canvis. Empleneu la taula següent:

Tub	Fórmula precipitat	K_{ps} precipitat amb AgNO_3	Color precipitat	Solubilitat NH_4OH 0,5 M	Solubilitat NH_4OH concentrat
A		$1,80 \times 10^{-10}$			
B		$4,90 \times 10^{-13}$			

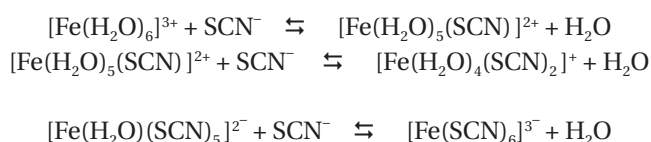
Escriviu i ajusteu les reaccions químiques corresponents als processos que tenen lloc als tres tubs. Justifiqueu els resultats tenint en compte els valors de K_{ps} . Què passa quan s'afegeix l'hidròxid amònic?

Raoneu com afecta el valor del K_{ps} de la sal i la formació del complex amoniacal de la plata en la solubilitat de cada sal.

1.4. Efecte de la concentració de reactius en la formació de complexos

Els ions dels metalls de transició formen complexos, en els quals l'ió metàl·lic, àcid de Lewis, s'envolta d'un nombre determinat de lligands, bases de Lewis. L'enllaç entre el metall i el lligand és de tipus covalent coordinat datiu.

L'ió Fe^{3+} en aigua està coordinat amb 6 molècules d'aigua en formar l'ió complex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Si a una dissolució aquosa d'aquest ió s'hi afegeix tiocianat de potassi es forma un ió complex entre el Fe^{3+} i el SCN^- . La formació d'aquest ió complex es pot escriure de la manera següent:



ja que en afegir tiocianat a una dissolució de Fe^{3+} es produeix la substitució progressiva de molècules d'aigua per molècules de tiocianat. A concentracions de tiocianat baixes el complex més estable és el monosubstituit, de color vermell.

Per tal de veure l'efecte que té sobre l'equilibri l'addició de diversos reactius retoleu 5 tubs d'assaig (A-B-C-D-E) i poseu en cadascun dels tubs 3 mL d'aigua desionitzada. Afegiu a cada tub 3 gotes de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M, agiteu-ho i observeu el color de la dissolució. Reserveu el tub A, que servirà de control. Tot seguit afegiu als tubs B-C-D-E 1 gota de KSCN 0,1 M, torneu-ho a agitar i observeu el canvi de color. Reserveu el tub B. Indiqueu quin efecte té l'addició dels dos compostos esmentats. Escriviu les reaccions que es produeixen i justifiqueu-les.

Afegiu, tot seguit, 2 gotes més de KSCN 0,1 M al tub C, 10 gotes més de KSCN 0,1 M al tub D i 15 gotes de NaOH 1 M al tub E. Afegiu-hi les gotes a poc a poc, agiteu cada tub i observeu els canvis de coloració que es van produint. Observeu els canvis que es produeixen i anoteu-los. Indiqueu quin efecte té l'addició de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ i de KSCN. Són comparables els efectes? Quin efecte té l'addició de NaOH? Escriviu les reaccions que tenen lloc.

2. Biomolècules

2.1. Precipitació de proteïnes per acció del pH: obtenció de caseïna de la llet

2.1.1. Fonament teòric

La llet conté vitamines, minerals, proteïnes, carbohidrats i lípids. Els únics components importants que manquen a la llet són el ferro i la vitamina C.

A la llet hi ha tres classes de proteïnes, que aporten tots els aminoàcids essencials, la caseïna, les lactoalbúmines i les lactoglobulines. La caseïna és una proteïna de la llet del grup de les fosfoproteïnes, que són un tipus de proteïnes que estan unides químicament a una substància que conté àcid fosfòric; per tant, la seva molècula conté fòsfor. La caseïna representa entre el 77 i el 82% de les proteïnes presents en la llet i el 2,7% en la composició de la llet líquida.

La caseïna, proteïna principal de la llet, s'obté per la precipitació de la proteïna present a la llet mitjançant l'addició lenta d'una dissolució d'àcid clorhídric 0,1 M fins a assolir el seu punt isoelèctric ($\text{pH} = 4,8$). El punt isoelèctric d'una proteïna és aquell pH en el qual la càrrega neta de la proteïna és zero; és a dir, aquell pH en què la proteïna presenta el mateix nombre de càrregues positives que de negatives. La solubilitat de les proteïnes és mínima en el seu punt isoelèctric.

La caseïna és un sòlid blanc groguenc, sense sabor ni olor, insoluble en l'aigua. No obstant això, es dispersa bé en un medi alcalí, com una dissolució aquosa d'hidròxid de sodi, formant caseïnats de sodi. També es dispersa en un medi àcid, com una dissolució aquosa d'àcid clorhídric, formant clorhidrats de caseïna.

2.1.2. Procediment

Es disposa de llet desnatada comercial. Agafeu 5 mL de la llet desnatada i poseu-los en un vas de precipitats de 100 mL. Diluïu la llet fins a 50 mL amb aigua desionitzada (afegiu l'aigua desionitzada fins a la marca de 50 mL del vas, ja que per a aquesta prova no cal una gran precisió en els volums). Amb una vareta de vidre homogeneïtzeu la mescla evitant la formació d'escuma. Afegiu a la dissolució obtinguda HCl 0,1 M, gota a gota, fins que s'observi una ràpida sedimentació del precipitat proteic (podeu afegir les primeres 20 gotes de manera més ràpida i continuar afegint

les següents a poc a poc i agitant amb la vareta de vidre, fins que observeu la coagulació de les proteïnes de la llet). Amb paper de pH universal i una vareta de vidre comproveu el pH en el moment de la precipitació. Heu d'evitar addicionar un excés d'àcid, ja que aquest provocaria la redissolució de la caseïna precipitada. La caseïna precipitada també es pot redissoldre afegint-hi base.

Per tal de comprovar la redissolució de la caseïna a pHs inferiors i superiors al pI, agiteu bé el contingut del vas de precipitats que conté la caseïna precipitada i repartiu la mescla en dos vasos de precipitats (els dos vasos han de contenir aproximadament les mateixes quantitats de precipitat i de líquid sobrenedant). En un dels vasos afegiu-hi 2 gotes HCl 2 M i, en l'altre, 2 gotes de NaOH 2 M. Agiteu bé el contingut dels vasos de precipitats (utilitzeu varetes diferents). Observeu els canvis i comproveu el pH amb un tros de paper indicador. Traieu conclusions sobre la solubilitat de la caseïna de la llet en funció del pH. Expliqueu la reversibilitat del procés.

2.2. Precipitació d'ADN per acció de solvents orgànics: obtenció d'ADN de salmó

2.2.1. Fonament teòric

Els àcids nucleics són macromolècules d'elevat pes molecular construïdes a partir de cinc monòmers diferents, els nucleòtids que s'uneixen covalentment mitjançant enllaços fosfodièster. Existeixen dos tipus d'àcids nucleics: l'àcid ribonucleic o ARN i l'àcid desoxiribonucleic o ADN. La molècula d'ADN està constituïda per dues cadenes helicoidals de polinucleòtids, enrotllades al voltant del mateix eix tot formant una doble hèlix, estabilitzada a causa de la formació d'enllaços per pont d'hidrogen entre les bases nitrogenades de les dues cadenes adjacents i també d'interaccions hidrofòbiques. L'ADN és soluble en dissolucions aquoses salines, però insoluble en etanol.

A temperatura ambient, les dissolucions d'ADN són viscoses. Quan l'ADN s'escalfa per sobre dels 80 °C o se sotmet a pH àcid o alcalí, es produeix una pèrdua contínua de la viscositat, acompanyada d'un augment de l'absorbància a 260 nm, efecte que s'anomena *desnaturalització* o *fusió*. Es defineix la temperatura de fusió (T_m) com la temperatura a la qual el valor d' A_{260} és la meitat del màxim que es pot assolir. La desnaturalització es produeix a causa de la ruptura dels enllaços d'hidrogen que mantenen aparellades les bases nitrogenades i a l'alteració de les interaccions hidrofòbiques entre les bases apilades en l'interior de l'hèlix, la qual cosa condueix a una separació, total o parcial, de les dues cadenes polinucleotídiques. D'altra banda, els reactius que incrementen la solubilitat de les bases nitrogenades, com l'etanol, disminueixen la T_m , ja que redueixen les interaccions hidrofòbiques que mantenen unides aquestes bases nitrogenades. A més, l'ADN no és soluble en etanol i precipita. L'etanol és menys polar que l'aigua, presenta una constant dielèctrica més baixa i provoca la precipitació de l'ADN. La solubilitat de l'ADN en etanol disminueix en disminuir la temperatura.

2.2.2. Procediment

Per a la precipitació de l'ADN es parteix de 5 mL d'una dissolució d'ADN comercial, procedent de testicles de salmó, que conté 40 mg d'ADN en 100 mL d'una dissolució de NaCl al 10% (p/v). També es necessita etanol absolut molt fred, ja que com més fred està més insoluble és l'ADN i millor funciona la precipitació. Per això es pot partir d'etanol guardat a -20 °C al congelador o guardat a la nevera a 4 °C i introduir-lo en neu carbònica una estona abans de la seva utilització.

Poseu en un tub d'assaig 5 mL de la dissolució salina d'ADN freda (treta de la nevera just abans d'utilitzar-la), i afegiu al tub 5 mL d'etanol absolut fred fent-lo lliscar a poc a poc per les parets del vas per evitar que es mescli amb la dissolució aquosa d'ADN. L'etanol fred es mantindrà a la nevera amb neu carbònica o bé al congelador fins al moment que s'hagi de fer servir. Espereu un minut, sense moure el tub, i observeu que passa a les dues fases, la inferior aquosa i la superior etanòlica. Observeu també la interfase, és a dir, la zona de contacte entre la dissolució salina i la de l'etanol on veureu que es formen fils d'ADN. Aquests apareixen com a filaments nuvolosos que s'estiren cap a la capa superior d'etanol. L'ADN no és soluble en etanol, per la qual cosa quan l'etanol entra en contacte amb la solució salina d'ADN comença a precipitar en forma de sal. En la interfase es pot observar l'aparició d'una filera de bombolles molt petites unides per un filet gairebé imperceptible, esponjós i blanquinós, que és l'ADN.

Per tal d'atrapar l'ADN, cal introduir una pipeta Pasteur llarga a la part central del tub i girar-la lentament en la mateixa direcció, movent-la de dalt a baix. Sobre la vareta s'aniran adherint unes fibres blanques amb aspecte gelatinós, visibles a ull nu, que són el resultat de l'agrupació de moltes fibres d'ADN. Un cop recollit l'ADN es pot traslladar a un vas amb etanol per tal de veure'l millor i mantenir-lo.

Amb la finalitat de determinar l'estabilitat de l'ADN present en la dissolució comercial en medi alcalí, repeteu el procediment anterior partint d'una mostra sotmesa a l'efecte de l'hidroxid de sodi. Per això, agafeu un tub d'assaig i poseu-hi 4,5 mL de la dissolució salina d'ADN comercial utilitzada abans. Afegiu-hi 0,5 mL de dissolució de NaOH 10 M. Agiteu el tub i afegiu-hi 5 mL d'etanol absolut fred, tal com s'indica en el segon paràgraf d'aquest apartat. A partir d'aquí seguiu el mateix procediment que heu utilitzat ja per a la dissolució d'ADN comercial sense tractar.

Indiqueu el resultat obtingut i expliqueu, raonant la resposta, com es produeix la desnaturalització de l'ADN en medi bàsic. Traieu conclusions sobre la solubilitat de l'ADN nadiu i desnaturalitzat. Què hauria passat si s'haguessin afegit 0,5 mL de dissolució de HCl 10 M en comptes dels 0,5 mL de dissolució de NaOH 10 M?