

Risposte a test, domande e problemi

Capitolo 2 - Potenzimetria

Domande a scelta multipla

1. D 2. C 3. C 4. B 5. B 6. B 7. C 8. B 9. D

Che cosa fareste?

Ipotesi 3

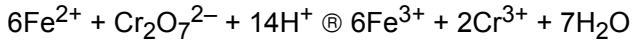
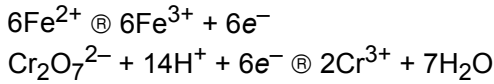
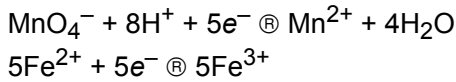
Spunti di riflessione

1. Il platino metallico agisce da sorgente oppure da accettore degli elettroni necessari per lo scambio $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ e realizza così il contatto elettrico della soluzione con il circuito esterno.
2. Il fatto che non sono noti i coefficienti di attività degli ioni.
3. v. paragrafo 2.2
4. Sì, perché all'equilibrio tutte le coppie redox devono avere lo stesso potenziale.
5. Lo zinco passa in soluzione come Zn^{2+} , prevalentemente a causa dell'ossidazione a causa dello ione nitrato.
6. Non accade niente.
7. Si crea una pila, perché l'umidità del terreno chiude il circuito; lo zinco funziona da anodo (ossidandosi). (Questo esempio illustra il principio dell'anodo sacrificale, usato come sistema anticorrosione del ferro.)
8. Si crea una pila, ma in questo caso si ossida il ferro perché il rame ha un potenziale più alto (ovvero, è più nobile del ferro).
9. No.
10. (a) Si basano sul fatto che il potenziale varia in modo brusco attorno al punto di equivalenza. (b) Perché il potenziale dipende dall'attività ionica secondo una funzione logaritmica (legge di Nernst).
11. No.
12. Perché lo scambio ionico a livello di membrana dipende dall'attività degli ioni.
13. Perché aumenta la forza ionica, e di conseguenza l'attività diminuisce.
14. Basta aggiungere la quantità d'acqua sufficiente a bagnare gli elettrodi.
15. Sì.
16. Dipende dalla forza relativa di acidi e basi e dalle concentrazioni.
17. Perché manca uno dei due termini della coppia redox.
18. v. paragrafo 2.9.1
19. No.

Problemi numerici

1. (-) $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} \parallel \text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}^{2+}$, Pt (+)
(-) $\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{H}^+ \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$ (+)
(-) $\text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+} \parallel \text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$ (+)
2. $2\text{Ag}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}$
 $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$





3. Per Mn: 1,412 V (pH 1); 1,033 V (pH 5).
Per Cr: 1,09 V (pH 1); 0,54 V (pH 5).
4. 0,340 V
5. [piruvato]/[lattato] = 1
6. $E = RT/F \log (10^{-4} / 10^{-7})$
7. pH 6,93
8. Sì (assumendo che lo ione solfuro sia "assente" quando la sua concentrazione è $10^{-6} M$ o minore).
9. (a) 0,315 V; (b) 0,190 V; (c) 0,789 V.
10. $2\text{Fe}^{2+} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{Fe}^{3+}$
 $E = 0,194 \text{ V}$ (0,232 V con i valori tabulati nell'Appendice 1).
11. 0,646 V (0,655 V con i valori tabulati nell'Appendice 1).
12. 0,852 V
13. 0,173 M
14. 0,182 V (KCl saturo); 0,194 (KCl 3 M).
Le differenze sono dovute al fatto che attività e concentrazione non coincidono.
15. $E = 1,276 \text{ V}$
16. Per 50 mL di campione, assumendo un volume equivalente di 15 mL, si calcola una concentrazione del titolante di 0,01 mol/L.
17. La coppia I_2/I^- è ossidante rispetto alle coppie Cu^{2+}/Cu e $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Tuttavia, una riduzione anche minima di Cu(II) a Cu(I) da parte dello ioduro porta alla formazione di CuI, il cui prodotto di solubilità è così basso ($K_{ps} = 2,6 \cdot 10^{-12}$) da spostare il potenziale della coppia $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ a un valore più alto ($E^\circ = 0,860 \text{ V}$) rispetto a quello dello ioduro. Di conseguenza, lo ione ioduro può ridurre completamente il rame e consentirne così la titolazione.

Capitolo 3 - Introduzione ai metodi elettrochimici

Spunti di riflessione

1. In potenziometria l'elettrodo è passivo, in quanto deve assumere il potenziale della soluzione, mentre nelle tecniche elettrolitiche svolge un ruolo attivo, in quanto cede o acquista elettroni "forzando" determinate reazioni chimiche in soluzione.
2. "Catodo" nella cella galvanica e "anodo" in quella elettrolitica.
3. Differiscono per la carica elettrica, ma entrambi sono sede di ossidazioni.
4. Perché in effetti bisogna tenere conto delle eventuali sovratensioni (oltre che delle concentrazioni).
6. La convezione.
7. Perché la diffusione dipende dal gradiente di concentrazione e si assume che a livello di elettrodo la concentrazione della specie che si scarica sia nulla.
8. È importante osservare, in particolare, l'importanza del potenziale di scarica di H^+ ,

dell'acqua e dello ione OH^- .

9. Perché spesso si verifica anche l'ossidazione, sia pure in misura inferiore e dipendente dalla reversibilità del sistema.

10. Sì.

Le sostanze che impediscono il processo ossidativo o riduttivo, perché precedono una della due specie nella scarica, oppure gli agenti complessanti, che ostacolano la scarica spostando il potenziale di ossidazione o di riduzione.

Capitolo 4 - Elettrogravimetria e coulombometria

Domande a scelta multipla

1. C 2. B 3. D 4. A 5. C 6. B 7. A

Che cosa fareste?

Ipotesi 3

Spunti di riflessione

1. Il catodo è sempre sede prevalente di processi riduttivi, mentre l'anodo di ossidazioni.
2. "Anodo" in una cella galvanica e "catodo" in una cella elettrolitica.
3. v. paragrafo 4.1.1
4. Pt; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (ambiente acido); $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (ambiente neutro); Ag; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (ambiente basico); Cu; Pb; Fe; Zn; Al.
5. Il rame è più ossidante dell'acqua, mentre lo zinco viene ossidato dall'acqua, sia pure lentamente.
Pt, Au, Ag, Pd e teoricamente tutti i metalli con potenziale di riduzione positivo, anche se molti non potrebbero esistere in ambiente troppo acido (come del resto anche il rame), perché verrebbero ossidati da parte dell'ossigeno disciolto nell'acqua.
6. Lo zinco è più riducente del ferro, e quindi lo precede nell'ossidazione, mentre nichel e rame sono più nobili del ferro, e quindi è quest'ultimo a corrodersi in loro presenza (se esposto all'aria).
7. Perché l'alluminio è molto più riducente dell'acqua.
8. Perché la densità di corrente incide sulla sovratensione e pertanto anche sui consumi di energia elettrica.
9. Una specie può precedere un'altra più nobile, se quest'ultima presenta una sufficiente sovratensione sull'elettrodo.
10. Perché richiede un maggiore consumo di corrente elettrica.
11. Inserendo agenti complessanti selettivi in soluzione oppure agendo sulla sovratensione (cioè variando la natura degli elettrodi).
12. L'idrogeno ha una sovratensione molto elevata sul mercurio, ma non sul platino, per cui con quest'ultimo tipo di elettrodo, in ambiente acido, H^+ precede lo zinco nella scarica.
13. Al catodo si riduce: (a) O_2 ; (b) O_2 ; (c) O_2 .
All'anodo si ossida: (a) H_2O ; (b) I^- ; (c) Fe^{2+} .
14. Lo zinco tende a ossidarsi (ma può formare uno strato compatto di ossido, che lo protegge), mentre il rame tende a rimanere allo stato ridotto (ma può essere ossidato, dall'ossigeno dell'aria in presenza di CO_2 , a carbonato basico). Contemporaneamente, il ferro del cemento, esposto all'aria, tende a corrodersi. Inoltre possono formarsi pile ferro/zinco (in cui lo zinco si ossida) o ferro/rame (in cui si ossida il rame).
15. Perché fa uso della bilancia, uno strumento di grande accuratezza e precisione.
Proprio per questo, però, non può essere utilizzata per l'analisi di tracce.
16. Basta misurare il numero di faraday, ossia la quantità di carica elettrica necessaria per depositare una mole dello ione e considerare che 1 faraday deposita 1 mol di cariche elettriche.
17. Nella elettrogravimetria la sostanza deve depositarsi all'elettrodo (in modo da poterne

determinare la massa per via gravimetrica), mentre in coulombometria è sufficiente che la scarica avvenga secondo una stechiometria definita, perché la tecnica permette di misurare le cariche trasferite all'elettrodo, indipendentemente dallo stato fisico della specie interessata.

Problemi numerici

1. 0,177 V
2. 0,05916 V
3. 2,14 g
4. 18,25 g
5. 224 s (ovvero, 3 minuti e 44 secondi)
6. 14%
7. (a) 1365 C; (b) 0,79 g
8. $4,23 \cdot 10^{-3}$ g/L

Capitolo 5 - Voltammetria e polarografia

Domande a scelta multipla

1. B 2. C 3. C 4. C 5. A 6. B 7. A 8. D

Che cosa fareste?

Ipotesi 2, per prima, seguita subito dalla ipotesi 1 (l'azoto della bombola non era adatto).
L'ipotesi 3 è assolutamente da scartare, perché il solfito può inquinare (e di fatto non viene più usato).

Spunti di riflessione

1. Perché gli altri tipi di corrente sono proporzionali alla concentrazione.
2. Perché si scaricano le specie nelle immediate vicinanze dell'elettrodo, e queste vengono solo parzialmente rimpiazzate da altre mediante il processo di diffusione.
3. (1) Presenza di bolle d'aria entrate nel sistema di erogazione non perfettamente isolato; (2) impurezze del mercurio che intasano il capillare; (3) incrostazioni formate dalla soluzione risalita parzialmente nel capillare.
4. v. paragrafi 5.4, 5.7.1 e 3.6.4
5. v. figura 5.32
6. Per minimizzare le variazioni del coefficiente di diffusione.
7. Perché queste tecniche risentono notevolmente dell'effetto matrice.
8. È molto più facile misurare con precisione l'altezza (o l'area) di un picco che non l'altezza di un'onda.
9. v. paragrafo 5.2.2
10. Misurare la corrente solo negli ultimi istanti di vita della goccia e raccogliere il segnale nei diversi modi previsti (tecniche polarografiche) oppure far variare il potenziale in un modo prestabilito e prelevare il segnale (tecniche voltammetriche).
11. v. BOX 3.1, paragrafo 5.5.1 e figura 5.15
12. La voltammetria ciclica.
13. La voltammetria diretta consente di analizzare quasi tutte le specie ossidabili o riducibili (con le sole limitazioni dovute alle caratteristiche dell'elettrodo), mentre quella di stripping consente di analizzare solo i metalli che formino amalgami con il mercurio o le poche specie anioniche che reagiscano con esso. In compenso, la voltammetria di stripping è molto adatta all'analisi di tracce.
14. Quantitativa.
15. Perché nella potenziometria di ridissoluzione l'elettrodo non è attivo nel corso della misura.
16. Il primo può essere meno preciso.
17. Limiti di rivelabilità più bassi.
18. Rapidità e facile automazione (vantaggi); solo poche specie sono sufficientemente reversibili (svantaggi).

19. La determinazione biamperometrica prevede che entrambe le specie si scarichino applicando differenze di potenziale molto piccole agli elettrodi, ma solo le coppie rapide (reversibili) obbediscono a tale condizione.

Problemi numerici

- 1,161 V (pH 1); 0,806 V (pH 7); 0,391 V (pH 14).
- Se si trascura la variazione di volume, il valore atteso è 124,4 nA; se invece non si trascura la variazione di volume, il valore atteso è 124,3 nA. E' evidente, da questi valori, che la piccola variazione di volume può essere trascurata.
- (a) $3,6 \cdot 10^{-4}$ C; (b) $3,39 \cdot 10^{-4}$ g/C; (c) 36 g; (d) 0,122 g; (e) 0,34%.
Evidentemente, si possono effettuare numerose scansioni senza che si verifichino variazioni significative del segnale perché ognuna di esse comporta una diminuzione molto bassa della concentrazione dell'analita.
- 2,4 mg/L.
Il metodo della retta di taratura è in genere sconsigliato (si preferisce quello dell'aggiunta); in questo caso, però, l'accuratezza non deve essere molto alta e quindi, poiché il metodo consente di effettuare un numero molto minore di misure nella giornata, risulta preferibile a quello dell'aggiunta.
- 9,9 mg/L
- 38 g/L
- 196,2 g/L (Cd); 234,3 g/L (Pb); 164,7 g/L (Bi); 501,7 g/L (Cu).
- Nel caso a, ovvero in assenza dell'agente complessante, che ostacola la scarica, come si desume dal fatto che i punti di massimo dei due picchi si distanziano in modo notevole. In generale, la differenza (in mV) fra i picchi può essere adottata come criterio semiquantitativo del grado di reversibilità/irreversibilità di un sistema. Ricordiamo infatti che per un sistema reversibile $E @ 58/n$ (mV).
- Circa 16 m.
- 7,2 g/L
- 0,08789 N

Capitolo 6 - Conduttimetria

Domande a scelta multipla

1. B 2. A 3. D 4. C 5. A 6. A 7. C 8. D 9. D

Che cosa fareste?

Ipotesi 2

Spunti di riflessione

- Perché lo ione sodio ha una sfera di idratazione più piccola.
- v. paragrafo 6.1.2
- Sul fatto che la conducibilità di una soluzione varia in seguito alla sostituzione di alcuni ioni con altri che abbiano una conducibilità sufficientemente diversa.
- In generale, gli ioni (tranne H^+ e OH^-) hanno mobilità abbastanza simili fra loro, per cui spesso la variazione di conducibilità della soluzione durante una titolazione redox non è sufficientemente ampia da consentire di localizzare con precisione il punto di equivalenza.
- Per evitare che le reazioni agli elettrodi modifichino la composizione della soluzione in modo significativo. In alternativa, e ciò accade soprattutto in ambito di ricerca, si può lavorare in corrente continua, purché sia molto bassa.
- La tecnica potenziometrica fornisce un grafico in cui il punto di flesso è difficile da valutare con errori accettabili, a causa della variazione non sufficientemente brusca del pH; se le soluzioni non sono troppo diluite, però, il tracciato conduttimetrico consente una maggiore precisione.

7. Perché non viene rivelato l'inquinamento organico, ovvero quello provocato da non elettroliti.
8. Perché l'efficienza di una colonna dipende proprio dalla sua capacità di eliminare la carica ionica, abbassando la conduttività dell'acqua.
9. Per eliminare l'interferenza di CO_2 , che in acqua libera protoni in quantità non trascurabile.
10. Perché il contenitore rilascia inevitabilmente degli ioni in soluzione.
11. È opportuno che gli elettrodi siano messi in verticale. Il titolante deve essere più concentrato di H_2SO_4 , per evitare l'errore dovuto alla diluizione; per esempio, può essere 0,5 M.
12. v. paragrafo 6.1.4
13. v. Capitoli 2 e 6 e anche qualche testo di chimica analitica di base.

	Potenzimetriche	Conduttimetriche	Visuali
Costi	medio-bassi	medio-bassi	molto bassi
Tempi di lavoro	medi*	medio-bassi	bassi
Applicazioni	numerose	limitate	numerose

* Bassi se si usa il metodo di Gran o si effettua una titolazione al punto finale.

Problemi numerici

1. $K = 0,47 \text{ cm}$
2. No. L'andamento delle linee di forza del campo elettrico e le inevitabili imperfezioni nella costruzione della cella rendono impossibile la previsione esatta del valore di K .
3. $c = 1,31 \text{ mS/cm}$
4. $L_e = 30,53 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{eq}$; $133,6 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{eq}$ (valore teorico). La soluzione è tutt'altro che diluita.
 $c = 5,49 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$;
 $L_e = c \cdot 1000/N = c \cdot 1000/10^{-7} = 5,49 \cdot 10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{eq}$;
 $I^\circ(\text{H}^+) + I^\circ(\text{OH}^-) = 350 + 198,6 = 548,6 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{eq}$ (valore teorico).
 L'acqua ultrapura può dunque essere considerata come una soluzione a diluizione infinita (dell'acqua, che è un elettrolita).
5. $I^\circ (\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{eq}) = u (\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}) \cdot F (\text{C/eq}) = u (\text{cm}^2 \cdot \text{S/A} \cdot \text{s}) \cdot F (\text{C/eq}) = u (\text{cm}^2 \cdot \text{S}/(\text{C/s}) \cdot \text{s}) \cdot F (\text{C/eq}) = u \cdot F (\text{cm}^2 \cdot \text{S/eq})$

Metodi ottici

volume B

Capitolo 7 - Introduzione ai metodi ottici

Domande a scelta multipla

1. C 2. C 3. A 4. A 5. B 6. A 7. B 8. B 9. C 10. D 11. D

Spunti di riflessione

1. Una transizione non prevista dalle regole di selezione.
2. La superficie del CD si comporta come un vero e proprio reticolo di diffrazione.
3. raggi X, UV, IR
4. Una radiazione a 320 nm.
5. La riflessione.
6. Le facilita.
7. v. paragrafo 7.5.1 e 7.5.2
8. v. paragrafo 7.5.1 e 7.5.2
9. v. paragrafo 7.5.2
10. Perché in fase vapore non ci sono interazioni con il solvente e inoltre le molecole sono libere di ruotare.

11. Perché l'ossigeno è un costituente dell'atmosfera terrestre.
12. La spettroscopia di assorbimento molecolare.
13. Il magnetron sfrutta la rotazione delle molecole d'acqua, che trasmette calore alle altre molecole del cibo; il cibo deve dunque contenere acqua per potersi scaldare. Le radiazioni IR hanno un effetto termico maggiore delle microonde e quindi provocano la parziale decomposizione del cibo in superficie (che perciò appare "dorato").
14. Il tempo di estinzione del fenomeno.
15. Per il fenomeno della triboluminescenza.
16. (1) Ricevendo una radiazione da una sorgente che emette a 580 nm (giallo); oppure (2) ricevendo contemporaneamente radiazioni da 660 nm (rosso) e da 530 nm (verde), la cui combinazione dà il giallo; oppure ancora, (3) ricevendo luce da un oggetto illuminato da luce bianca che sia in grado di assorbirne la componente blu (per cui appare giallo).
17. Nera.
18. Perché le loro emissioni, sovrapponendosi, danno luce bianca.
19. L'assorbimento nell'IR provoca la vibrazione dei legami, mentre gli elettroni esterni, per quanto delocalizzati, possono essere eccitati solo da radiazioni UV, in quanto la differenza di energia fra gli orbitali non è sufficientemente bassa da comportare un assorbimento nel visibile

Problemi numerici

1. 3,04 m
2. $n_m = 5,17 \cdot 10^{-14} \text{ s}^{-1}$; $n = 1,72 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$
3. $E = hn = 2,84 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
4. $n = 1,4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$; $l = 2140 \text{ nm}$
5. 56,0 kJ = 13,4 kcal; questa energia non è sufficiente per rompere un legame C–C.
6. $n = 1,14 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$
7. $n = 3,28 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$; $l = 91,4 \text{ nm}$
8. (a) $n = 3,77 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$; (b) $l = 7,95 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 795 \text{ nm}$; (c) $2,34 \cdot 10^8 \text{ m/s}$; (d) come al punto b.
9. 724,2 nm (a 4000 K); 579,4 nm (a 5000 K); 482,8 nm (a 6000 K).
10. A circa 9,6 milioni di kelvin. Queste condizioni potrebbero realizzarsi, per esempio, sul Sole.

Capitolo 8 - Spettrofotometria UV/visibile

Domande a scelta multipla

1. C 2. C 3. C 4. B 5. B 6. D 7. C 8. C 9. D

Che cosa fareste?

Ipotesi 3

Spunti di riflessione

1. Perché gli spettri non sono abbastanza dettagliati.
2. Perché assorbono in una zona caratteristica dello spettro.
3. Perché amplifica anche le piccole differenze fra le curve di assorbimento.
4. Perché bisognerebbe lavorare sotto vuoto, per evitare l'assorbimento dell'ossigeno dell'aria. Perché intorno a 300 nm il carbonile assorbe abbastanza intensamente.
5. Per esempio, l'acetaldeide (CH_3CHO) assorbe a circa 293 nm in *n*-esano, mentre l'aldeide crotonica ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$) assorbe a circa 329 nm (entrambe le transizioni sono del tipo $n \rightarrow \pi^*$).
6. Deve avere sistemi di doppi legami coniugati tra loro ed eventualmente coniugati anche con

- sistemi aromatici.
7. v. paragrafo 8.9.1
 8. Perché l'eliminazione del protone, che avviene in ambiente basico, consente una maggiore delocalizzazione elettronica e quindi lo spostamento nel visibile dell'assorbimento per la molecola indissociata della fenoltaleina.
 9. Perché l'abbassamento del pH può bloccare la delocalizzazione delle cariche negative della forma anionica della molecola che ha dato origine alla macchia.
 10. La sintesi di un pigmento blu, che, per assorbire radiazioni a lunghezza d'onda maggiore rispetto a quello giallo, deve disporre di sistemi altamente delocalizzati ed eventualmente aromatici.
 11. Perché hanno maggiore energia.
 12. A causa della sua configurazione elettronica, che comporta l'assorbimento di radiazioni proprio nella regione dell'UV-C.
 13. Con gli spettrofotometri monoraggio non si possono registrare automaticamente gli spettri.
 14. Gli spettrofotometri a serie di diodi consentono di registrare spettri in tempi brevissimi, mentre quelli tradizionali a dispersione richiedono una scansione delle lunghezze d'onda.
 15. v. paragrafi 8.7.2, 8.9 e 8.10.1
 16. Sì, perché quando si lavora con radiazioni di bassa intensità diventa rilevabile la distribuzione energetica non perfettamente omogenea dei fotoni in arrivo al rivelatore.
 17. Perché il valore di ϵ è diverso per ogni strumento, in misura tale da non consentire analisi quantitative sufficientemente precise quando si passa da uno all'altro.
 18. A causa della luce diffusa, che il rivelatore "interpreta" erroneamente come luce assorbita.
 19. v. paragrafi 8.7.2, 8.7.5 e 8.10.1
 20. Il cammino ottico dipende dalla soluzione; se questa è torbida, però, deve essere il più corto possibile. Per quanto riguarda il materiale, nella regione dell'UV si deve usare necessariamente il quarzo.
 21. Quando lo spettro presenta una spalla particolarmente significativa (che viene evidenziata dalla derivata seconda o quarta) oppure quando la soluzione è un po' torbida.
 22. Perché ha un valore di ϵ troppo basso, che non consente di rivelarlo quanto è in tracce.
 23. Perché non sono attraversati dalla radiazione e quindi ne assorbono una quantità minima.
 24. Dipende dalla matrice.
 25. L'eventuale torbidità o disomogeneità.
 26. Sì, perché l'errore che si commette nella misura dell'assorbanza intorno al punto di massimo è piccolo anche usando bande passanti larghe.
 27. L'assorbanza diminuisce.
 28. v. paragrafo 8.7.2

Problemi numerici

1. L'analisi nell'UV.
2. $\epsilon = 3,7 \cdot 10^4$; probabilmente si tratta di un composto di coordinazione.
3. $7,88 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Un metodo per una determinazione più accurata dell'ormone, è quello di registrare una retta di taratura sullo strumento prescelto (in questo modo si determina anche il valore di ϵ per lo strumento).
4. $\epsilon = 1,117 \cdot 10^4$ L/mol · cm (riferito al ferro).
5. No, perché si dovrebbe misurare una assorbanza di 10^{-5} (con cella da 1 cm).
6. La soluzione appare gialla. Se si raddoppia la concentrazione, l'assorbanza diventa 0,860 ($T\% = 13,8$).
7. (a) 1,98 mg/L, se la retta viene fatta passare per lo zero; 1,75 mg/L, se la retta non viene fatta passare per lo zero. [Ricordiamo, a questo proposito, che la scelta dell'uno o dell'altro valore dipende dal fatto che l'intervallo di confidenza dell'intercetta comprenda o meno lo zero.]
(b) 0,69% (0,61% nel secondo caso)
8. 4 nm
9. (a) 0,699; (b) 0,666; (c) 4,7%.
10. Usare una cella con il più breve cammino ottico possibile oppure, se possibile, scegliere una lunghezza d'onda con ϵ minore.
11. Si pesano accuratamente circa 3,8199 g di cloruro d'ammonio e si sciolgono in 1 L di acqua; poi, si prelevano 10 mL di questa soluzione e si diluiscono a 100 mL in un altro

matraccio.

12. Si pesano accuratamente circa 0,5657 g di dicromato e si sciolgono in 1 L di acqua.
13. Concentrazione di X: 100 g/L (trascurando la variazione di volume) oppure: 99,9 g/L (non trascurandola). Errore percentuale commesso nel primo caso: 0,1%.
14. (a) 45,84 L/g · cm; (b) fra 4,37 e 17,5 mg/L (in pratica, si deve preparare una soluzione a 10 mg/L); (c) si deve pesare 1,0000 g di complesso vitaminico e portarlo in 1 L, poi in un altro matraccio si diluiscono 10 mL di tale soluzione a 1 L.
15. 450 nm
16. Si prelevano 10 mL di standard concentrato e si diluiscono a 100 mL in un matraccio; si ottiene così una soluzione standard diluita di 90 mg/L. Poi, con una buretta da 25 mL (div. 1/20) si prelevano 1-3-5-7 e 10 mL di standard diluito, diluendoli a 100 mL in 5 matracci tarati. Si ottengono così cinque soluzioni con concentrazione, rispettivamente, di 0,9-2,7-4,5-6,3 e 9 mg/L.
17. *Preparazione delle soluzioni standard:* ad ognuno dei 5 matracci, prima di portare a volume con acqua deionizzata, si devono aggiungere 5 mL di tampone acetato (per esempio 0,1 M a pH 4) e 5 mL della soluzione di concentrazione opportuna (per esempio 0,1 M) del reagente B. Si effettuano poi le letture nel punto di massimo, che si trova intorno a 570 nm. *Preparazione del campione:* si trasferiscono 10 mL in un matraccio da 1 L, si aggiungono 50 mL di tampone e 50 mL del reagente B e poi si porta a volume con acqua deionizzata. La soluzione così preparata conterrà circa 5 mg/L di analita e la sua assorbanza dovrebbe rientrare all'interno della retta di taratura.
18. Si diluiscono 20 mL di standard concentrato a 1 L e si ottiene così una soluzione standard diluita a 20 mg/L. Da questa si prelevano: 2,5-8-15-25 e 50 mL di soluzione, diluendoli a 100 mL in cinque matracci tarati. Si ottengono così 5 soluzioni standard contenenti, rispettivamente: 0,5-1,6-3-6 e 10 mg/L di analita.
19. Si preparano 5 soluzioni standard per la retta di taratura aggiungendo ai matracci i volumi previsti dal problema precedente e poi, in sequenza, 5 mL di tampone ammoniacale (per esempio 0,1 M a pH 9) e 5 mL di soluzione del reagente C a concentrazione opportuna (per esempio 0,1 M). Si porta a volume rispettando una certa scadenza dei tempi, in modo tale che dopo 15 minuti esatti dalla preparazione di ogni standard se ne possa effettuare la lettura al punto di massimo di assorbimento, che si trova intorno a 580 nm. *Preparazione del bianco reagenti:* si trasferiscono 5 mL di tampone e 5 mL di soluzione del reagente C in un matraccio da 100 mL e si porta a volume.
20. La percentuale in peso e la densità della soluzione non sono note con sufficiente precisione, inoltre si dovrebbe prelevare un piccolo volume (2,86 mL), difficile da prelevare con sufficiente precisione (perlomeno con una comune buretta con div. 1/20).
21. 4,62 mg/L

Capitolo 9 - Spettrofotometria IR

Domande a scelta multipla

1. B 2. B 3. C 4. D 5. B 6. C 7. C 8. A

Che cosa fareste?

Ipotesi 1

Spunti di riflessione

1. Sì.
2. Se l'oscillazione comporta variazione del momento dipolare e il sistema viene investito da una radiazione di frequenza opportuna, coincidente con quella naturale di vibrazione del legame.
3. Perché sono via via più "forti" (la costante di forza complessiva aumenta) e quindi oscillano a frequenze più alte.
4. Spesso, tenendo conto dei gradi di libertà, la valutazione è molto approssimativa e risulta

valida solo per le molecole semplici.

5. Perché il doppio legame aromatico non è un vero e proprio doppio legame, a causa della delocalizzazione del sistema aromatico.
6. Lo ione carbossilato è un sistema delocalizzato, in cui non si ha un vero e proprio doppio legame (come nell'acido carbossilico).
7. Perché i fotoni di questa regione spettrale hanno energia troppo bassa.
8. Il primo è caratterizzato dagli intensi assorbimenti carbonio-alogeno, il secondo dal carbonile e dall'aromatico.
9. v. paragrafo 9.1
10. In questa regione spettrale, l'intensità delle radiazioni che raggiungono il rivelatore è troppo bassa e quindi la misura molto imprecisa.
11. (a) Cristalli in ZnSe (v. paragrafo 9.5). (b) No, a causa delle inevitabili distorsioni in fase di compensazione dei segnali.
12. L'ATR o, meglio, l'analisi in riflettanza diffusa.
13. • Emulsione in nujol: metodo pratico e veloce; suscettibile di interferenze; costi irrisori.
 - Pastiglia di KBr: metodo laborioso e difficile da realizzare ad arte; discreto costo iniziale (della pressa).
 - Analisi in riflettanza diffusa: richiede uno strumento di buon livello, meglio se dotato di un buon *software*; costi iniziali medi (dell'accessorio).
[Il dispositivo per ATR appare ormai preferibile, per via della sua praticità e degli eccellenti risultati, almeno per lavori non eccessivamente accurati.]
14. Perché gli oggetti caldi rilasciano calore anche per via radiante, emettendo appunto radiazioni IR.
15. Perché questi sistemi sono di per sé simmetrici e quindi, perché il segnale sia significativo, devono avere sostituenti molto diversi tra loro (in modo che il momento dipolare sia diverso da zero).
16. Perché l'assorbimento di CO₂ viene compensato in modo insufficiente.
17. La banda può appartenere a un doppio legame, ma può essere attribuita anche al *bending* del legame N–H o all'acqua presente come umidità o al carbonile ammidico.
Un altro esempio può essere la banda dell'O–H al di sopra di 3200 cm⁻¹, che può coprire quella di *stretching* del legame N–H.
18. Perché la molecola ha due conformazioni stabili e quindi due diversi modi di vibrazione.
19. Perché trattandosi di materia rarefatta, la concentrazione è necessariamente molto bassa.
20. Perché non tutte le vibrazioni comportano una variazione del momento dipolare.

Problemi numerici

1. Massa ridotta, $m = 9,96 \cdot 10^{-27} \text{ kg}^{-1}$; $n = 6,18 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$; $= 2057 \text{ cm}^{-1}$.
2. v. tabelle nell'Appendice 3
3. L'esercizio ha lo scopo di fare in modo che, attraverso lo schizzo, l'allievo rinforzi anche l'informazione relativa alla forma e all'intensità, oltre che alla posizione, delle bande caratteristiche dei diversi gruppi funzionali.
4. La banda è inattesa perché l'etilenglicol monobutiletere non ha gruppi funzionali che assorbono in questa zona spettrale. L'inquinante potrebbe essere acetato di etile.
5. Si devono ricercare bande intorno a 3400, 3200, 2200 e 1630 cm⁻¹.
6. Perché a 960-970 cm⁻¹ è presente una banda debole, ma caratteristica, che può essere attribuita al *bending* =C–H di un doppio legame *trans*-sostituito.
7. Molti detergenti alcalini contengono carbonato di sodio, ma bisogna anche tenere presente che la permanenza in stufa per un tempo abbastanza lungo di una sostanza nettamente alcalina (che può contenere NaOH) può portare facilmente alla formazione del carbonato di sodio. Per confermare l'ipotesi, non resta che far ricorso al classico metodo della goccia di HCl, sia sul secco che sul prodotto tal quale, per osservare le eventuali bollicine di CO₂. Ovviamente, anche l'intensità del picco rappresenta un forte indizio riguardo alle ipotesi formulate.
8. Numero di insaturazioni: $6 - 12/2 + 1 = 1$. È molto evidente la banda del carbonile a 1710 cm⁻¹ (+ il relativo *overtone* a 3400 cm⁻¹). La banda intensa a 1360 cm⁻¹ fa pensare all'oscillazione "a ombrello" di parecchi gruppi metilici, anche se, nel caso di un *t*-butile ci si aspetterebbe uno sdoppiamento (il fatto che non si osservi potrebbe dipendere da problemi strumentali). Si tratta del metil-*t*-butilchetone.

9. Numero di insaturazioni: $7 - 8/2 + 1 = 4$. Il grande numero di insaturazioni fa subito pensare a un anello aromatico, di cui in effetti sono presenti sia le bande al di sopra dei 3000 cm^{-1} sia quelle a 1500 e 1600 cm^{-1} , oltre alla intensa coppia di bande attorno a 700 cm^{-1} , che indica una monosostituzione. È presente anche il sistema di *overtone* fra 2000 e 1700 cm^{-1} . Si tratta del toluene.
10. Numero di insaturazioni: $9 - 10/2 + 1 = 5$. È probabile che vi sia un anello aromatico insieme a un doppio legame o a un altro anello (ma questa seconda ipotesi è improbabile, perché gli atomi di carbonio sono troppo pochi). L'aromatico è confermato dalle bande deboli ma chiare al di sopra di 3000 cm^{-1} . Le intense bande del carbonile a 1720 cm^{-1} e dell'estere a circa 1270 cm^{-1} fanno pensare al benzoato di etile o al propionato di fenile. Tuttavia l'assorbimento del carbonile dell'estere è a numeri d'onda abbastanza bassi e quindi è probabile che vi sia una coniugazione. E in effetti si tratta del benzoato di etile.
11. Numero di insaturazioni: $10 - 16/2 + 1 = 3$. Non vi possono essere anelli aromatici (le insaturazioni sono solo 3). È evidente una intensa banda a circa 1670 cm^{-1} del carbonile, che deve essere coniugato con almeno un doppio legame, a cui si può attribuire la banda a 1600 cm^{-1} (non c'è alcun indizio di assorbimento dovuto a un triplo legame). Le deboli ma chiare bande a circa 2800 cm^{-1} fanno pensare senz'altro ad un gruppo aldeidico, che probabilmente dà anche le bande intorno a 830 cm^{-1} . Su queste basi, non è affatto semplice ipotizzare di quale composto si tratti; non resta che ipotizzare la presenza di un altro doppio legame (il cui assorbimento dovrebbe collocarsi attorno a 1630 cm^{-1}), mentre non si osservano le bande di altri gruppi funzionali. Si tratta in effetti del citrale: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCHO}$.
12. Numero di insaturazioni: $7 - 8/2 + 1 = 4$. Il sistema aromatico (probabile per via delle 4 insaturazioni) è ampiamente confermato dagli assorbimenti a $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ e a 1500 cm^{-1} . Si osserva anche qualche banda di *overtone* fra 1800 e 2000 cm^{-1} . D'altra parte, le intense bande intorno a 3300 cm^{-1} e a 1000 cm^{-1} indicano inequivocabilmente la presenza dell'ossidrile. Si tratta dell'alcol benzilico.
13. Numero di insaturazioni: $6 - 10/2 + 1 = 2$. Le due insaturazioni possono far pensare a doppi legami oppure ad anelli. Esplorando lo spettro da sinistra a destra, si notano la banda del carbonile (a 1720 cm^{-1}) e il suo *overtone* (a 3400 cm^{-1}). Si tratta dunque di un chetone o di un'aldeide, probabilmente non coniugati perché in tal caso l'assorbimento si collocherebbe a numeri d'onda leggermente più bassi. Dell'aldeide tuttavia non si possono osservare altre bande fortemente indicative né, d'altra parte, si osservano assorbimenti significativi attribuibili al doppio legame $\text{C}=\text{C}$. La coppia di bande abbastanza deboli tra 1040 e 1080 cm^{-1} fa pensare invece all'oscillazione dello scheletro dei cicloalcani. Si tratta in effetti del ciclosanone. (Da notare che, in questo caso, la coppia di bande centrata a 1350 cm^{-1} non può essere considerata un doppietto tipico dei gruppi metilici che si trovano nelle molecole ramificate.)

Capitolo 10 - Spettrofotometria di assorbimento atomico

Domande a scelta multipla

1. B 2. B (ma a volte anche D) 3. D 4. D 5. D 6. B 7. B 8. A

Che cosa fareste?

Ipotesi 2

Spunti di riflessione

1. Sì (v. paragrafo 10.1.3).
2. v. paragrafo 10.1.2
3. Perché si lavora con elementi allo stato atomico non eccitato.

4. Nel confronto tra i due sistemi, tenere presenti i limiti di rivelabilità oltre ai costi e alla praticità d'uso.
5. No, danno spettri a banda larga.
6. Perché funziona confrontando i due segnali e quindi non risente della variazione di intensità della sorgente, che si verifica nei primi minuti.
7. Sì. Si prepara una serie di soluzioni, tutte contenenti la stessa concentrazione di ioni calcio, e vi si aggiungono concentrazioni via via crescenti di fosfato. Si costruisce quindi un grafico di taratura misurando il segnale relativo al calcio.
8. Quello della retta di taratura, perché se la matrice non è molto complessa, non incide in modo significativo sul segnale.
9. Perché sono pochissimi gli elementi volatili e pochi quelli che danno idruri volatili.
10. v. figura 11.5
11. Perché dà un ossido refrattario.
12. Quello dell'aggiunta, perché è prevedibile che la matrice interferisca pesantemente nell'analisi.
13. v. paragrafo 10.8.3
14. Una specie chimica in grado di abbattere la ionizzazione di certi elementi, in quanto libera elettroni che li riducono tutti allo stato atomico.

Problemi numerici

1. $8,253 \cdot 10^{-19}$ J; 5,151 eV.
2. 2,933 eV; $\lambda = 422,7$ nm.
3. 10,4%
4. Se la retta non viene fatta passare per lo zero, le concentrazioni sono: 0,41 mg/L (dolcetto), 0,71 mg/L (barbera) e 0,46 mg/L (bianco). Se invece la retta passa (o viene fatta passare) per lo zero, le concentrazioni sono: 0,35-0,67 e 0,41 mg/L. Le soluzioni standard si possono preparare usando una soluzione idroalcolica al 10%.
Il metodo dell'aggiunta è forse il più indicato, a causa della matrice abbastanza complessa.
5. 1,28 mg/L (trascurando la variazione dei volumi) o 1,20 mg/L (considerando la variazione dei volumi). Lo scarto è abbastanza accettabile, poiché si tratta di piccole quantità assolute di analita.

Capitolo 11 - Spettroscopia di emissione atomica

Domande a scelta multipla

1. C 2. B 3. B 4. A

Spunti di riflessione

1. Perché l'elettrone ha due possibili stati di spin e quindi il processo di rilassamento può avvenire con conservazione oppure inversione dello spin.
2. Perché il raggio atomico è via via più grande.
3. L'ICP è senz'altro da preferire perché consente di effettuare molte analisi simultaneamente e anche per l'analisi qualitativa. D'altra parte, i limiti di rivelabilità non scendono spesso sotto le ppm, a meno di usare l'accoppiamento ICP-MS.
4. Non necessariamente, perché non si devono mai trascurare le eventuali interferenze da parte di specie che assorbono nell'immediato intorno della riga considerata.
5. No, perché le temperature sono molto più alte.
6. Perché si forma il fosfato di lantanio, che è molto stabile alle temperature di lavoro in EA di fiamma e quindi non crea interferenze.
7. Il metodo dell'aggiunta, per ovviare all'effetto matrice.
8. Per i metalli alcalini, che possono essere eccitati in misura significativa anche alle temperature relativamente basse dell'AA.
9. Lo spettrometro di massa.

Problemi numerici

1. 322,0 nm
2. L'energia di un fotone è $7,089 \cdot 10^{-19}$ J e l'energia emessa da 1 mol di atomi è $4,269 \cdot 10^5$ J.
3. 1,65 mg/L

Metodi cromatografici

volume C

Capitolo 12 - Introduzione alle tecniche cromatografiche

Domande a scelta multipla

1. C 2. B 3. C 4. C 5. D 6. C 7. B 8. A 9. D

Spunti di riflessione

1. v. paragrafo 12.3.4
2. Per collocarsi all'inizio dell'isoterma di equilibrio (in modo da favorire la simmetria dei picchi) e per non superare la capacità del sistema.
3. La temperatura agisce sulla costante di distribuzione e quindi anche su a .
4. Il trasferimento di massa da una fase all'altra.
5. v. paragrafo 12.3.7
6. Per non indurre asimmetria dei picchi; una cattiva separazione.
7. N tiene conto anche del tempo di ritenzione, mentre la definizione di efficienza si limita alla larghezza dei picchi e perciò trascura il fatto che in generale essi si allargano man mano che il tempo di ritenzione aumenta.
8. La colonna da 2 m, perché i tempi di ritenzione (e quindi di lavoro) sono minori.
9. Perché il campione si distribuisce in un tratto troppo esteso della fase stazionaria, compromettendo l'efficienza del sistema.

Problemi numerici

1. Si collocano uguali volumi dei due liquidi in un imbuto separatore e si introduce una quantità opportuna di fenolo. Si agita per ottenere il raggiungimento dell'equilibrio e quindi si legge l'assorbanza delle due soluzioni in corrispondenza del punto di massimo assorbimento del fenolo. Si può risalire alla concentrazione con il metodo dell'aggiunta.
2. (a) 5,2 min (*n*-esano); 5,8 min (cicloesano); 6,05 min (*n*-eptano).
(b) n -esano/cicloesano = 1,12; cicloesano/*n*-eptano = 1,04.
(c) $k_{n\text{-esano}} = 17,3$; $k_{\text{cicloesano}} = 19,7$; $k_{n\text{-eptano}} = 20,2$.
(d) $N(n\text{-esano}) = 14938$; $N(\text{cicloesano}) = 14884$; $N(n\text{-eptano}) = 5267$.
(e) $H(n\text{-esano}) = 4,02$ mm; $H(\text{cicloesano}) = 4,03$ mm; $H(n\text{-eptano}) = 11,39$ mm.
(f) $R_s(n\text{-esano}/\text{cicloesano}) = 3,16$; $R_s(\text{cicloesano}/n\text{-eptano}) = 0,91$. La risoluzione tra i picchi è dunque insoddisfacente.
3. $N = 7231$; $H = 0,0138$ mm.
4. 0,48 min
5. $u_{\text{ott}} = 23,6$ mm/s; $H_{\text{min}} = 2,17$ mm.
6. $A_s = 1,89$
7. (a) $N(A) = 1046$; $N(B) = 1044$.
(b) 0,81
(c) $N(A) = 1482$; $N(B) = 1460$; 3 m.

Capitolo 13 - Cromatografia su strato sottile

Domande a scelta multipla

1. B 2. D 3. D 4. A 5. A 6. D 7. A

Che cosa fareste?

Ipotesi 1

Spunti di riflessione

1. In entrambi i casi si tratta di collocarsi nel primo tratto dell'isoterma di equilibrio, in modo da favorire la simmetria delle macchie e dei picchi.
2. Per la riproducibilità.
3. v. box 12.3; è più fine una granulometria da 120 mesh.
4. v. paragrafo 13.3.2
5. v. paragrafo 13.3.3
6. v. paragrafo 13.3.2
7. Condizionare lo strato nella camera di eluizione prima di immergerlo nell'eluente.
8. v. figura 13.4
9. Perché si migliora l'efficienza.
10. Sì, anche nei confronti dell'HPLC.
11. v. paragrafo 13.4.5
12. v. paragrafo 13.3.4
13. I componenti del sistema possono venire in certa misura separati dalla fase stazionaria stessa durante la corsa.
14. v. paragrafo 13.4.4
15. Intervengono adsorbimento e ripartizione e anche, in certa misura, lo scambio ionico. Il pH influisce sul grado di dissociazione degli amminoacidi e quindi determina in modo decisivo la loro maggiore o minore affinità verso le due fasi.

Problemi numerici

1. (a) $R_F(A) = 0,68$; $R_F(B) = 0,55$; $R_F(C) = 0,34$; $R_F(D) = 0,31$; $R_F(E) = 0,21$.
(c) $R_S(A/B) = 3,5$; $R_S(B/C) = 7,1$; $R_S(C/D) = 1,0$; $R_S(D/E) = 4,3$.
(d) $Q_D(A) = 0,5$; $Q_D(B) = 0,43$; $Q_D(C) = 0,33$; $Q_D(D) = 0,33$; $Q_D(E) = 0,25$.
2. L'andamento lineare del grafico R_F/MM in acetato di etile (un eluente relativamente poco polare) concorda con la polarità via via decrescente di ciascuna sostanza, che quindi risulta via via più affine all'eluente (rispetto alla fase stazionaria, che è nettamente polare). Quando l'eluente è il metanolo, invece, si osserva una deviazione dalla linearità per gli acidi a maggiore massa molare. Infatti, con i termini più bassi della serie (C_2 , C_3 , C_4) prevale la differenza di polarità tra il metanolo e la fase stazionaria. Nel caso di C_5 , C_6 e C_7 , che sono via via meno polari, gli R_F sono invece minori di quelli che potrebbero essere attesi (sulla base di un andamento lineare del grafico), perché il metanolo (che è comunque un solvente polare) risulta progressivamente meno affine ad essi.

Capitolo 14 - Cromatografia su colonna a bassa pressione

Domande a scelta multipla

1. D 2. C 3. A 4. D 5. C 6. C 7. B

Che cosa fareste?

Ipotesi 2

(L'Ipotesi 1 è laboriosa, ma più sicura, mentre l'Ipotesi 3 è possibile, ma si corre comunque il rischio di un allargamento delle bande.)

Spunti di riflessione

1. v. paragrafo 14.2.5
2. Usando un eluente apolare come il *n*-esano, usciranno prima i composti meno polari, ossia nell'ordine: *n*-ottano, cloruro di isobutile, butanolo, acido propionico.
3. Usando come eluente il metanolo, saranno trattenute di meno le sostanze polari e quelle polarizzabili. Quindi, il probabile ordine di eluizione sarà: fenolo, pentanolo, toluene, *n*-decano. Tra i primi due potrebbe tuttavia verificarsi un'inversione, perché, oltre alla ripartizione, intervengono anche altri fattori secondari (come per esempio quello sterico).
4. Perché in SEC accade proprio il contrario; infatti, sono le particelle più grosse a essere escluse dal gel e quindi a uscire per prime dalla colonna.
5. Perché il meccanismo di separazione in SEC dipende essenzialmente dall'interazione delle particelle con i pori del gel, per cui l'eluente fa semplicemente da agente di trasporto.
6. Perché intervengono altri fenomeni, come per esempio l'adsorbimento, a trattenere le molecole nel gel.
7. Perché i meccanismi di scambio hanno modo di svolgersi in condizioni più vicine alla reversibilità termodinamica, ossia alle condizioni ottimali di lavoro.
8. Dipende soprattutto dal rapporto carica/raggio (considerando anche la possibilità della maggiore o minore solvatazione).
9. Lo ione litio, per le sue piccole dimensioni, esercita una forte attrazione verso le molecole d'acqua che lo circondano, per cui la sfera di solvatazione è piuttosto grande; ciò lo rende relativamente poco mobile e ne ostacola anche l'avvicinamento ai siti attivi della resina.
10. Assumendo come criterio le dimensioni, che rendono più o meno facile l'avvicinamento e quindi l'interazione ione-resina, il probabile ordine di uscita sarà: F^- , HSO_3^- , HSO_4^- .
11. In questo caso occorre tenere conto del rapporto carica/raggio; perciò, il probabile ordine di uscita dalla colonna sarà: Na^+ , Be^{2+} , Pb^{2+} .
12. Al diminuire del pH, l'equilibrio della resina debole si sposta verso la forma indissociata e quindi diminuisce la forza di attrazione dei siti attivi nei confronti degli ioni da separare.
13. Si sfrutta il punto isoelettrico, che definisce il valore di pH in cui l'amminoacido non ha carica netta: al di sopra o al di sotto di esso (cioè a pH maggiori o minori), l'amminoacido avrà una carica (con segno, rispettivamente, negativo o positivo) e questo fa variare in modo notevole la sua affinità verso una resina a scambio ionico.
14. Perché il rigonfiamento che si verifica in fase di idratazione può essere notevole e sviluppa comunque forze grandissime per unità di superficie, con il rischio che l'eventuale colonna in vetro esploda.
15. Sì, perché le resine cationiche agiscono sulla diversa affinità, che dipende dal rapporto carica/raggio, mentre le resine anioniche possono selezionare facilmente i due ioni perché se si introducono in soluzione ioni cloruro, il cobalto forma il complesso, che ha carica negativa, mentre il nichel no.

Problemi numerici

1. Per una molecola che permea tutti i pori del gel (ovvero, che percorre tutto il volume interno), K_0 deve valere necessariamente 1. In base alla definizione di questo parametro, risulta dunque: $V_i = V_R - V_0 = 107 - 18 = 89$ mL. (Si può giungere alla medesima conclusione considerando che per una molecola al limite di permeazione risulta: $V_R = V_t$ e quindi la relazione $V_t = V_0 - V_i$ diventa: $V_i = V_t - V_0$, identica alla precedente.)
La costante di distribuzione della macromolecola vale: $K_0 = (85 - 18)/89 = 0,75$.
2. $V_i = 8,5 - 2 = 6,5$ mL. Di conseguenza, $K_0 = (4 - 2)/6,5 = 0,31$.

$$3. K_g = \frac{\frac{\text{gZn nella resina}}{\text{mL}_{\text{resina idratata}}}}{\frac{\text{gZn nella soluzione}}{\text{mL}_{\text{soluzione}}}} = 64,6$$

Capitolo 15 - Gascromatografia

Domande a scelta multipla

1. A 2. B 3. C 4. D 5. D 6. B 7. A 8. B 9. A 10. B

Che cosa fareste?

Ipotesi 2.

Ovviamente, anche l'ipotesi 1 è praticabile, ma meno immediata.

Spunti di riflessione

- S'intende il blocco dei siti attivi.
- Perché il gas è compressibile.
- (a) Picco simmetrico; (b) *fronting*; (c) *tailing*.
- Per esempio, si possono separare idrocarburi con ampia gamma di punti di ebollizione.
- Allargamento della banda per difficoltà nel trasferimento di massa (con conseguente aumento del termine *C* della Van Deemter), anche se diminuisce in certa misura la diffusione molecolare longitudinale (con diminuzione del termine *B*).
- Le colonne capillari sono molto più versatili, perché, essendo molto più lunghe di quelle impaccate, hanno una maggiore efficienza. Tuttavia, possono creare problemi per la quantità di sostanza da iniettare, che è in genere molto piccola (anche se le *wide bore* accettano quantità di campione di poco inferiori alle normali colonne impaccate).
- Nella equazione di Golay manca il termine *A*.
- (a) È probabile che peggiori la simmetria del picco e che i tempi di ritenzione crescano o diminuiscano (secondo la posizione rispetto al punto di minimo della curva *H/u*);
(b) picchi più stretti e diminuzione dei tempi di ritenzione;
(c) allargamento dei picchi;
(d) saturazione del segnale con comparsa di picchi "tagliati" in cima;
(e) forte asimmetria del picco.
[v. anche S.J. Hawkes, *J. Chem. Ed.*, 12 (dicembre 1994)]
- (a) È probabile che la risoluzione migliori (perché migliora l'efficienza);
(b) tempi di ritenzione maggiori o minori, secondo la posizione rispetto al punto di minimo della funzione *H/u*.
- v. paragrafo 15.3.1
- Si deve ripetere l'analisi con una fase stazionaria di polarità molto diversa e, ovviamente, usare come rivelatore uno spettrometro di massa con un buona banca dati.
- Estrazione con solventi o metodo dello spazio di testa.

13.

	GC	UV/vis	AA di fiamma	Voltammetria
Tempi	alti	medi	bassi	medio-bassi
Costi	alti	bassi	alti	bassi

- Effettuare una estrazione con solvente (per esempio, *n*-esano e/o etere oppure cloruro di metilene) del campione macinato in piccolo *vial*; per esempio, 0,5 g di campione con 2 mL di solvente. Effettuare poi l'analisi in GC capillare, usando il FID come rivelatore.

In alternativa: effettuare una analisi dello spazio di testa.

Con il FID non è opportuno usare le aree senza il fattore di correzione perché le molecole degli aromi hanno gruppi funzionali simili (doppi legami, carbonili, carbossili, ossidril) ma abbastanza variabili e combinati in modo diverso.

- Lavorare con programmazione della temperatura.

16. Metanolo, butilammina, toluene, *n*-eptano

- A causa di un errato collegamento della colonna al lato iniettore con formazione di condensa nel *liner*

Problemi numerici

- $H_{\min} = 1,029 \text{ mm}$; $u_{\text{ott}} = 88 \text{ cm/s}$.
- 0,42 min
- $R_s = 1,69$
- $R_s = 0,82$; a stento.
- $N = 6000$; capillare.
- $t_R = 4460 \text{ s}$
- 50,7; 69,3; no, perché mancano i fattori di risposta.
- $f_A = 1,24$; $f_B = 1,15$.
- $k(A) = 7,2$; $k(B) = 13,7$; $k(C) = 19,3$.
- $H(A) = 1,34 \text{ mm}$; $H(B) = 1,37 \text{ mm}$; $H(C) = 1,27 \text{ mm}$.
- $N(C_{12}) = 2433$; $N(C_{14}) = 2307$; $N(C_{16}) = 2384$.
 $H(C_{12}) = 0,82 \text{ mm}$; $H(C_{14}) = 0,87 \text{ mm}$; $H(C_{16}) = 0,84 \text{ mm}$.
- $I_A = 744$; $I_B = 787$.
- $DI_{\text{benzene}} = 932 - 650 = 282$; $DI_{1\text{-butanolo}} = 1106 - 587 = 519$.
[v. anche S.R. Erskine, J.C. Lennox, D.R. Bobbit, *J. Chem. Ed.*, 12 (dicembre 1986)]
- 0,72% (salicilato)
- 7,8% (isopropanolo)

Capitolo 16 - Cromatografia in fase liquida a elevate prestazioni

Domande a scelta multipla

1. C 2. B 3. D 4. A 5. B 6. B 7. B 8. A 9. A 10. A 11. B

Che cosa fareste?

Ipotesi 2. Si è notato che inserendo come precolonna di "protezione" il medesimo tipo di colonna (ovviamente, esausta) si risparmia sui costi e si turba meno il sistema.

Spunti di riflessione

- Per rispondere alla domanda, considerare gli effetti sia sull'efficienza sia sulla selettività.
- n*-ottano, *o*-xilene, fenolo, acido benzoico.
- acetato (è poco ionizzato); solfato (è più grande); cloruro.
- RP: acido acetilsalicilico, fenolo, cicloesano. NP: cicloesano, fenolo, acido acetilsalicilico.
- Perché uscendo con il solvente non interagisce in alcun modo con la fase stazionaria e quindi il tempo di ritenzione va di pari passo con l'ampiezza della base (w_b), che dipende solo dal processo di diffusione nell'eluente. [Tenere presente che: $H = L/N$ e che: $N = 16 (t_R/w_b)^2$.]
- Possono precipitare i sali, perché la polarità dell'eluente diminuisce.
- Effettuando una eluizione in gradiente di polarità.
- Soluzioni tampone a pH tale da discriminare i composti in base al loro diverso punto isoelettrico.
-

	GC impaccata	GC capillare	HPLC
Applicazioni e prestazioni	+	++	+++
Facilità d'uso	+++	+	++
Tempi di lavoro globali	medi	medi	medio-alti
Costi di mantenimento	basso	medio	medio alto
Costi di manutenzione	medio	medio-alto	medio-alto

10. In linea generale, solo uno dei due enantiomeri è farmacologicamente attivo, mentre l'altro può dare anche disturbi di vario genere o, addirittura, essere tossico.
11. Con cromatografia ionica si possono determinare numerose specie in un solo cromatogramma e del resto l'AA non è certo molto adatta per l'analisi di anioni (se non in qualche caso per via indiretta). La voltammetria, invece, per certi aspetti può essere ritenuta competitiva, ma senz'altro più lenta e comunque meno versatile per gli anioni. Non vanno comunque dimenticati i costi di acquisto e di esercizio che, nel caso dell'IC-HPLC richiedono l'esecuzione di numerose determinazioni per poter essere ammortizzato in tempi brevi, oltre al superiore costo per analisi.
12. Benzene e toluene sono composti aromatici e pertanto facilmente polarizzabili in presenza di campi elettrici. D'altra parte, il gruppo metile del toluene esercita un effetto elettronepulsore che dovrebbe conferire una certa polarità alla molecola, al contrario del benzene, che è invece perfettamente simmetrico. Il toluene, per questa sua leggera polarità, dovrebbe risultare meno affine alla fase stazionaria C_{18} e pertanto uscire per primo dalla colonna, trascinato dall'eluente metanolo/acqua (60+40), che è piuttosto polare. Dato che accade esattamente il contrario, c'è da pensare che la perfetta simmetria del benzene lo renda molto meglio polarizzabile del toluene e in definitiva più sensibile ai campi elettrici, per cui risulta più affine alla fase mobile. A conferma di queste conclusioni, si può osservare che nella serie eluotropa di Snyder, che fa riferimento al comportamento nei confronti dell'allumina (v. Capitolo 13, tabella 13.6), il benzene precede il toluene e ha perciò una forza eluente maggiore.
13. Una iniezione molto rapida assicura l'ingresso in colonna del campione sotto forma di banda molto stretta, favorendo quindi l'efficienza della separazione. D'altra parte, il sistema di rivelazione risente delle rapide variazioni di pressione o di flusso indotte all'atto dell'iniezione, per cui si possono facilmente registrare disturbi e picchi fantasma all'inizio del cromatogramma. Una iniezione relativamente lenta minimizza i disturbi di cui sopra, ma può incidere negativamente sull'efficienza. Al solito, si tratta di raggiungere un ragionevole compromesso, eventualmente studiando le condizioni migliori attraverso una serie di iniezioni del solo eluente.

Problemi numerici

1. k : 3,81; 4,14; 2,78; 3,06.
 a : 1,09; 1,10.
2. (a) $t_R'(B) = 6,79$; $t_R'(C) = 7,42$.
 (b) $a = 1,09$.
 (c) $k(B) = 7,90$; $k(C) = 8,63$.
3. (a) $N(B) = 3\ 095$; $N(C) = 3047$.
 (b) $N_{\text{eff}}(B) = 2439$; $N_{\text{eff}}(C) = 2447$.
 (c) $H(B) = 0,081$ mm; $H(C) = 0,082$ mm.
 (d) $R_s = 1,10$.
4. 0,41
- 5.

	N	R_s
saccarosio	2955	
<hr/>		1,80
glucosio	2957	
<hr/>		1,12
fruttosio	3466	

6.

	N	H	k	a
acetofenone	3277	0,046	1,49	
<hr/>				1,96
benzene	6390	0,023	2,92	
<hr/>				1 71

toluene 8427 0,018 5,00

Capitolo 17 - Metodi di analisi quantitativa strumentale

Domande a scelta multipla

1. B 2. D 3. C 4. D 5. B 6. C 7. A 8. D (ma può essere accettabile anche B, se l'intervallo di linearità lo consente)

Che cosa fareste?

Ipotesi 3

Spunti di riflessione

1. S'intende l'influenza sull'entità del segnale raccolto da parte di tutto ciò che si trova nel campione insieme all'analita.
2. Sono adatte: l'AA, la DPV, la DPASV, la spettrofotometria visibile o anche l'IC-HPLC. Tutte queste tecniche non richiedono particolari trattamenti del campione né diluizioni estreme. Si può scegliere sia il metodo dell'aggiunta sia quello della retta di taratura perché l'effetto matrice non dovrebbe essere particolarmente rilevante (e quindi non si prevedono particolari interferenze).
3. Si deve diluire il campione 500-1000 volte (così da ottenere una soluzione contenente circa 50 mg/L di cloruri). Data l'elevata concentrazione, si può ricorrere anche alla titolazione argentometrica classica, oppure alla tecnica potenziometrica o alla conduttimetria. Altre tecniche (come per esempio l'IC o la DPCSV) richiedono un'eccessiva diluizione del campione.
4. GC, HPLC, voltammetria, IR.
5. No, perché i cloruri sono già presenti nelle acque.
6. Il metodo del confronto. Nel caso si adotti una tolleranza più bassa, si deve scegliere il metodo dello standard interno, anche perché l'eventuale volatilità del solvente potrebbe compromettere l'accuratezza dell'iniezione.
7. La tecnica più adatta è la titolazione volumetrica redox con iodio. Procedura: si estrae con acqua degasata e si effettuano diluizioni opportune. [Si può fare ricorso all'HPLC o alla voltammetria, ma occorre tenere presente la grande diluizione cui bisogna sottoporre il campione in tali casi.]
8. *Bianco reagenti*: si effettua la medesima sequenza su un'aliquota di acqua deionizzata, da portare infine a 50 mL.
Bianco campione: si preleva la stessa quantità di campione destinata all'analisi e si diluisce a 50 mL.
9. La HPLC. Procedura: si estrae in metanolo e si effettua l'analisi in RP-HPLC.
10. Sì. Si effettua una titolazione classica per determinare il pH del punto di equivalenza, che viene assunto come punto finale. Poi, si predispongono l'apparecchiatura automatica per sospendere l'aggiunta del titolante nel momento in cui viene raggiunto il pH prescelto.
11. Perché il vetro è uno scambiatore ionico.
12. Spettro IR: no, perché occorre sottrarre il fondo, individuando l'assorbanza netta.
Spettro UV: sì, ma occorre assicurarsi che non vi siano altri assorbimenti significativi alla stessa lunghezza d'onda.
13. Le aree in entrambi i casi.
14. Il metodo della normalizzazione interna con fattore di risposta; infatti, gli altri metodi richiedono procedure in cui l'elevata volatilità dei composti può pregiudicare severamente il risultato del lavoro (v. anche problema 6).
15. Sì. Si può usare l'IC-HPLC.
16. (1) La sequenza dei punti evidenzia un andamento non certamente rettilineo della curva di lavoro (come potrebbe suggerire la retta tracciata). Invece di ricorrere a *software* più o meno sofisticati per tracciare tale curva, è meglio individuare i due probabili intervalli di linearità e operare all'interno di essi.

iniettata e operata all'interno di essi.

(2) Che cosa significa il punto centrato sull'origine delle ascisse? È stata effettuata un'indagine statistica per stabilire se la curva "deve" passare per l'origine?

(3) È ben difficile che in AA l'intervallo di linearità si estenda fino a 20 mg/L.

17. La DPASV, la PSA o la GFAAS, tutte con il metodo dell'aggiunta.

18. (1) Titolazione con permanganato o dicromato (in ambiente acido) dello ione ferroso ottenuto sciogliendo il sale in acqua acidificata con acido solforico. La titolazione può essere seguita per via visuale (per esempio usando o-fenantrolina come indicatore) oppure per via potenziometrica, coulombometrica, biampometrica o anche conduttimetrica.

(2) Determinazione per AA, preparando una soluzione che abbia la più alta concentrazione possibile (ovvero al limite dell'intervallo di linearità) per non dover sottoporre il campione a eccessiva diluizione e commettere così un errore inaccettabile. Metodo dell'aggiunta.

(3) Determinazione in DPV, preparando una soluzione a circa 50 mg/L di ferro.

Metodo dell'aggiunta.

(4) Spettrofotometria di assorbimento nel visibile (agente cromogeno: o-fenantrolina) oppure IC, ma l'eccessiva diluizione potrebbe anche in tal caso compromettere l'analisi.

Problemi numerici

1. Si devono pesare accuratamente circa 3,8189 g di cloruro di ammonio e scioglierlo in 1 L di acqua. Prelevare poi 50 mL e diluire a 500 mL in matraccio tarato.
2. Si devono pesare accuratamente circa 565,8 mg di sale e scioglierlo in 1 L di acqua deionizzata.
3. Diluire a 100 mL, rispettivamente: (a) 2,83 mL; (b) 10,2 mL; (c) 3,3 mL. [Attenzione: la soluzione al 96% ha densità 1,84 g/mL, mentre la soluzione con densità 1,78 g/mL è all'85,16%.]
4. Concentrazione: 0,55 mg/L. Il problema non fornisce l'assorbanza del bianco reagenti o del bianco campione e neppure informazioni sulle necessarie operazioni di controllo del bianco reagenti.
5. 0,79 mg/L (v. formula che precede l'equazione 17.29). Si ricordi che: le altezze dei picchi del bianco vanno calcolate considerando le diluizioni del bianco in seguito alle aggiunte. Inoltre, per quanto riguarda il campione, si devono calcolare le altezze "nette", esenti dai contributi del bianco.
6. Concentrazione: 24,6 mg/L. È meglio il metodo dell'aggiunta, per via della matrice prevedibilmente molto complessa. Il metodo della retta di taratura (specie se applicato in DPV) risente dell'effetto matrice in misura troppo accentuata per dare risultati attendibili nel caso di un campione dalla matrice così complessa come un'acqua inquinata.
7. Concentrazione: 23,2 mg/L. Per ottenere un risultato più affidabile, bisognerebbe diluire il campione, anche perché il suo segnale è troppo vicino a quello dello standard più concentrato, che non giace sulla retta di regressione. Ad ogni modo, il metodo della retta di taratura (specie se applicato in DPV) soffre troppo dell'effetto matrice per dare risultati attendibili nel caso di un campione dalla matrice così complessa come un'acqua inquinata.
8. Concentrazione: 10 mg/L (coincidente con il valore atteso). Per procedere in maniera statisticamente più corretta, bisognerebbe effettuare diverse misure di tutte le altezze e calcolare l'intervallo di fiducia del risultato, applicando il modello della regressione.
9. Prevedendo di preparare un campione contenente circa 4 mg/L di nichel, e considerando che l'acciaio ne contiene circa il 2%, bisognerebbe sciogliere $(4,100/2 =)$ 200 mg di acciaio in 1 L; ma questa quantità è troppo piccola per non incorrere in qualche inaccettabile errore di pesata. Si possono allora pesarne accuratamente circa 500 mg e scioglierli con miscela solfonitrica. Si trasferisce il tutto in un matraccio da 100 mL e si porta a volume, in modo da ottenere una soluzione concentrata di circa 500 mg di acciaio su 100 mL di soluzione (ossia 5 g/L di acciaio), corrispondenti a circa 100 mg/L di nichel. Per ottenere la soluzione a circa 4 mg/L, occorre diluire 25 volte; a questo scopo si prelevano 10 mL della soluzione e si diluiscono a 250 mL in un altro matraccio tarato.
10. 9,4 mg/kg
11. 3,8% (v. paragrafo 17.3.1 ed equazione 17.12).

Si suggerisce di predisporre la tabella $y (S_{IS-OH}/S_{IS})$ in funzione di $x (mL_{IS-OH}/mL_{IS})$, che permette di ricavare la retta di regressione ($y = -0,035 + 1,150 \cdot x$). In questa equazione, il coefficiente 1,150 corrisponde al coefficiente K' dell'equazione che precede la (17.12), in cui il termine noto non compare perché si è considerato il caso più semplice, in cui la retta

passa per l'origine. Calcolando il rapporto $\Delta_{\text{IS-OH}}/\Delta_{\text{IS}}$ nel campione (che risulta pari a 0,40),

si può risalire al rapporto $m_{\text{IS-OH}}/m_{\text{IS}}$ (che risulta pari a 0,38). Quindi, dato che nel campione è stato introdotto 1 mL di IS, i mL di IS-OH sono proprio 0,38 su 10 mL di campione.

Capitolo 18 - Trattamento statistico dei dati analitici

Domande a scelta multipla

1. D 2. B 3. A 4. A 5. D 6. A 7. B

Spunti di riflessione

- v. paragrafo 18.1.2. Danno una misura della dispersione dei dati (ovvero della precisione).
- Rispettivamente: 1, 4, 4 e 4.
- v. paragrafi 18.1.1 e 18.1.2
- Significa effettuare una pesata nell'intorno del valore indicato, ma con l'accuratezza consentita dalla bilancia analitica ($\pm 0,1$ mg) e usare la misura ottenuta per il calcolo della concentrazione.
- v. paragrafo 18.5
- (a) Perché il campione deve fornire valori che cadano all'interno di tale intervallo, in quanto non sono consentite estrapolazioni.
(b) Perché bisogna essere certi che tutti i valori utilizzati cadano all'interno dell'intervallo di linearità.
- Sì e in genere anche molto esteso, in quanto dipende dalla risposta del rivelatore, che spesso ha un'ampia dinamica lineare.
- A rigore si tratta di un campione, ma siccome il numero dei dati è maggiore di 30, si può assumere che si tratti di una popolazione, per cui il valore medio può essere assunto come valore vero.
- In termini statistici, il campione indica i soggetti che rappresentano adeguatamente una intera popolazione da sottoporre a misura. In termini chimico-analitici, indica la porzione del materiale da sottoporre all'analisi che sia adeguatamente rappresentativa del totale.
- v. BOX 18.1
- (a) Effettuare una serie di misure (almeno 5);
(b) effettuare un analogo numero di volte l'intera procedura analitica.
- v. paragrafo 18.1
- v. paragrafo 18.5
- Sì, perché il cammino ottico raddoppia e con esso l'assorbanza (e quindi la pendenza della retta).
- I due risultati non sono confrontabili; in genere, l'intervallo di fiducia ottenuto con il modello della regressione risulta molto più grande di quello ottenuto nel caso (a).
- Propone un test a due code; v. paragrafi 18.3.4 e 18.3.5.

Problemi numerici

- $0,1077 \pm 0,0006$ (v. paragrafo 18.2.2)
- v. paragrafo 18.4.2

L'equazione di tutte le rette è: $y = 0,05 + 0,05 \cdot x$. Le rette non passano per lo zero.

	1	2	3
R^2	1	0,9999	0,9885
$CL(b_0)$	0	$\pm 3,048 \cdot 10^{-3}$	$\pm 3,026 \cdot 10^2$
$CL(b_1)$	0	$\pm 7,822 \cdot 10^{-4}$	$\pm 7,771 \cdot 10^3$
Conc. (mg/L)	2,56	2,56	2,57
$CL(\text{conc.}) n = 1$	0	$\pm 7,199 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,692$

CL(conc.) $n = 5$	0	$\pm 4,213 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,404$
-------------------	---	---------------------------	-------------

Come si può notare, l'intervallo di fiducia del risultato si riduce di circa il 40% passando da una sola replica a cinque. Infine, la retta passa, con grande evidenza, così lontano dall'origine da rendere scorretta l'eventuale "forzatura" proposta.

- (a) L'analista C. (b) Per valutare se i risultati di B e C sono statisticamente equivalenti, bisogna applica il test F (v. paragrafo 18.3.6). La precisione è statisticamente diversa per gli analisti B e C (e per $p = 0,95$).
- (a) Concentrazione di Cr(VI): 8 mg/L (e non 7,6, perché la concentrazione dello standard, 7 mg/L, ha una sola cifra significativa).
(b) Trattandosi di un test a due code, $p = 0,95$ corrisponde ad $\alpha = 0,025$ e l'intervallo di fiducia diventa 1. [Attenzione: se la concentrazione dello standard fosse stata 7,0 g/L, il risultato sarebbe stato $7,6 \pm 0,5$ mg/L.]
(c) Per ridurre l'intervallo di fiducia della misura, si devono aumentare il numero delle misure e il cammino ottico.
- 3 ± 1

6.

$C_{agg}(x)$	d	h_1	$h_1 \cdot d$	h_2	$h_2 \cdot d$	h_3	$h_3 \cdot d$
0	11	20	220	19,9	218,9	19	209
1	12	40	480	40,1	481,2	41	492
2	13	60	780	59,9	778,7	59	767
3	14	80	1120	80,1	1121,4	81	1134

R^2	0,99645	0,99665	0,9951
Conc. (mg/L)	0,67	0,67	0,70
CL(conc.)	$\pm 0,60$	$\pm 0,58$	$\pm 0,70$

7.

$C_{agg}(x)$	d	h_1	$h_1 \cdot d$
0	1,11	0,351	0,3896
0,1	1,12	0,933	1,045
0,2	1,13	1,498	1,693
0,3	1,14	2,105	2,400

R^2	0,9960
Conc. (mg/L)	0,57
CL(conc.)	$\pm 1,97 \cdot 10^{-2}$

$$8. \text{ Conc. Cu} = \frac{10 \text{ (mL)} \cdot 0,057 \text{ (mg / L)} + V_a \text{ (mL)} \cdot 10 \text{ (mg / L)}}{10 + V_a \text{ (mL)}}$$

La retta di regressione (considerando la concentrazione di rame nel volume totale di soluzione al momento dell'aggiunta) è: $y = -3,403 \cdot 10^{-4} + 6,618 \cdot x$.

Conc. (mg/mL)	0,052	0,141	0,229	0,316
h	0,351	0,933	1,498	2,105

$$h = 6,618 \cdot C - 3,403 \cdot 10^{-4}$$

$$R^2 = 0,9996$$

$$\bar{x} = 0,7790$$

$$CL(b_0) = \pm 8,54 \cdot 10^{-2}$$

$$CL(b_1) = \pm 0,408$$

Il procedimento può essere ritenuto corretto se si analizzano vini della stessa zona, con matrice analoga e con rapporti di diluizione simili (10 +1).

9. **1° gruppo:** si scartano i valori 0,756 e 0,806;

2° gruppo: non si scarta alcun valore.

	1° gruppo	2° gruppo
x_m	0,8655	0,8187
s	0,09869	0,02216

La precisione dei due metodi è diversa (il 1° gruppo è assai meno preciso del 2°) e le due medie sono significativamente diverse.