INTRODUZIONE ALLA CHIMICA ANALITICA

In generale si possono riscontrare 2 tipi di approcci al mondo della chimica, quello dell' ANALISI, che analizza le sostanze muovendosi dal GRANDE → PICCOLO e quello della SINTESI, che invece effettua il meccanismo contrario.

In particolare l'approccio adoperato dalla CHIMICA ANALITICA è quello dell' ANALISI, che può essere:

Analisi qualitativa: consiste nell'analizzare un composto separandone tutte le componenti, al fine di rivelare l'identità degli elementi e dei composti in un campione.

Analisi quantitativa consiste nell'analizzare un campione con lo scopo di specificare le quantità di ciascuna sostanza contenuta in esso

In generale esistono 2 metodi di analisi quantitativa:

- **Manuale:** analisi effettuata con metodi di base. Può essere:
  - GRAVIMETRIA → "pesare"
  - VOLUMETRIA → ovvero processi titolativi
- **Strumentale** può essere:
  - spettroscopie
  - elettrochimica
  - cromatografie
  - microscopie

(determinano la quantità di ANALITA in termini numerici.)

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

→ FONDAMENTI dell' analisi quantitativa

L'analisi quantitativa prevede la presenza sostanziale di 2 MISURE: → (devono essere entrambe MISURE PRECISE)

- del campione di partenza → si misura 1) massa o 2) volume
- dell'analita (così definite le componenti di un campione che devono essere determinate)

In particolare sulla base della natura di quest'ultimo è possibile classificare i metodi analitici, ovvero:

→ METODI GRAVIMETRICI → determinano la massa dell'analita o di qualche composto chimicamente correlato con esso.

→ METODI VOLUMETRICI → viene misurato il volume di una soluzione contenente una quantità di reagente necessario a reagire completamente con l'analita.

→ METODI ELETTROANALITICI → implicano la misura di proprietà elettriche (potenziale, resistenza, corrente, carica elettrica)

→ METODI SPETTROSCOPICI → si basano sulla misura dell'interazione tra
- radiazione elettromagnetica
- atomi o molecole dell'analita

➜ PROCESSO

1- Scelta del metodo → Il metodo che viene scelto è di solito un compromesso tra l'accuratezza richiesta e il tempo e il denaro a disposizione.

In generale possono essere:
- Red-ox
- acido base
- di formazione di complessi
- di precipitazione

← In particolare se si adopera una reazione chimica è necessario che esso sia: • QUANTITATIVA
• VELOCE → come il rischio che contributi esterni alterino la reazione.

2- campionamento → è il processo di raccolta di una piccola massa del materiale la cui composizione rappresenti accuratamente la massa della sostanza o lo campione. → È necessario che il campione risulti stabile ai fini dell'accuratezza dell'analisi.

In particolare sono definiti:
- sorgente = processo che permette la determinazione della quantità di materiale di un dato campione.
- materiale eterogeneo = materiale le cui costituenti sono distinguibili a occhio nudo o con l'utilizzo di un microscopio.

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

3- Misura quantità campione

4- Trattamento del campione → è necessario trattare il campione con diverse modalità a seconda della sua natura; infatti

➜ CAMPIONE da laboratorio:
- SOLIDO → 1- macinato per ridurne le dimensioni delle particelle
2- mescolato per garantire l'omogeneità
3- conservato → da allontanare dall'umidità dell'ambiente → nel caso va essiccato
- LIQUIDO → se l'analita è un gas disciolto in un liquido, il contenitore del campione deve essere posto all'interno di un altro contenitore sigillato, per prevenire l'inquinamento da gas atmosferici.

➜ campioni replicati = sono porzioni di un materiale che possiedono approssimativamente la stessa grandezza e che sono sottoposti contemporaneamente all'analisi analitica.
In sostanza sono i campioni su cui vengono effettuati i SAGGI IN PARALLELO ←

➜ Preparazione soluzioni = Idealmente il solvente dovrebbe dissolvere in modo rapido e completo il campione, e di conseguenza anche l'analita. → se non è così, è necessario intervenire con mezzi chimici per rendere la situazione ideale.

Inoltre è necessario allontanare TOTALMENTE le interferenze; è definito INTERFERENTE una sostanza che in un'analisi determina un errore aumentando o attenuando la quantità da misurare.

5- MISURA dell'ANALITA:

Grandezza fisica	Metodo
massa	gravimetrie
volume	volumetrie
luce	spettroscopie
proprietà elettrica	elettroanalisi

In questo step è fondamentale la CALIBRAZIONE, ovvero il processo con cui si determina la costante di proporzionalità della relazione

$C_A = kx$, in cui
- C_A = concentrazione analita
- x = proprietà misurata dell'analita

CALCOLO RISULTATO e ERRORE:

→ RISULTATO → si trova sulla base dei
- dati analitici grezzi raccolti durante l'esperimento
- sulle caratteristiche degli strumenti di misura
- stechiometria della reazione chimica

→ ERRORE
- accuratezza = vicinanza con il vero valore → si utilizza uno standard → $E_{ass.} = X_{ottenuto} - X_{vero}$
- precisione = riproducibilità → $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - m)^2}{n-1}}$, in cui

m = media aritmetica delle n misure ripetute effettuate

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

ACIDO-BASE

→ Il prodotto ionico dell'H_2O è ricavato dall'equilibrio di autoprotolisi dell'H_2O, ovvero

$$H_2O_{(l)} \rightleftarrows H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \Rightarrow K = \frac{[H^+]\cdot[OH^-]}{[H_2O]}$$

; Dato che H_2O è allo stato liquido, nell'equilibrio dovremo attribuire un valore unitario

Allora $K\cdot[H_2O]$ è costante, e prende il nome di $K_w = [H^+]\cdot[OH^-]$

← sperimentalmente si ricava che $K_W = 10^{-14}$

TUTTAVIA possiamo applicare questo procedimento esclusivamente a SOLUZIONI molto diluite.

Infatti quando le soluzioni sono molto concentrate le specie presenti in soluzione tendono a interagire elettrostaticamente le une con le altre, venendo pertanto la loro concentrazione molare

↓

Allora è necessario introdurre il concetto di ATTIVITÀ, definita come la misura effettiva della concentrazione di una specie e che è determinata da
- proprietà colligative
- conducibilità elettrica
- effetto dell'azione della massa.

EQUIVALE A:

$a_i = [X]\cdot f_i$, in cui
- $[X]$ è la concentrazione molare
- f_i è il coefficiente di attività.

Allora dovremo avere:

$K_W = a_{H^+}\cdot a_{OH^-} = [H^+]\cdot f_{H^+}\cdot[OH^-]\cdot f_{[OH]}$

→ allora possiamo affermare che in soluz. diluite ATTIVITÀ = CONCENTR.

Esso varia al variare delle concentrazioni, e dunque dipende dalla FORZA IONICA → è la grandezza che indica il contenuto salino di una soluzione.

EQUIVALE A:

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

- c_i = concentrazione molare
- z_i = carica ionica

⇒ esempio

dissociazione 1:1

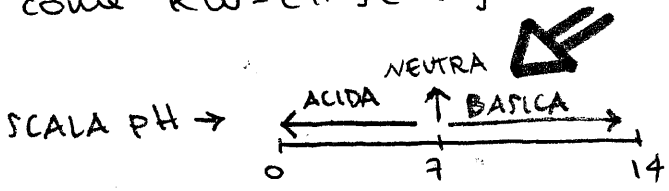
	$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$		
i)	0,1 M	0	0
eq)	0	0,1 M	0,1 M

$\Rightarrow I = \frac{1}{2}(0{,}1(1)^2 + 0{,}1(-1)^2) = 0{,}1\ M \rightarrow I = C$

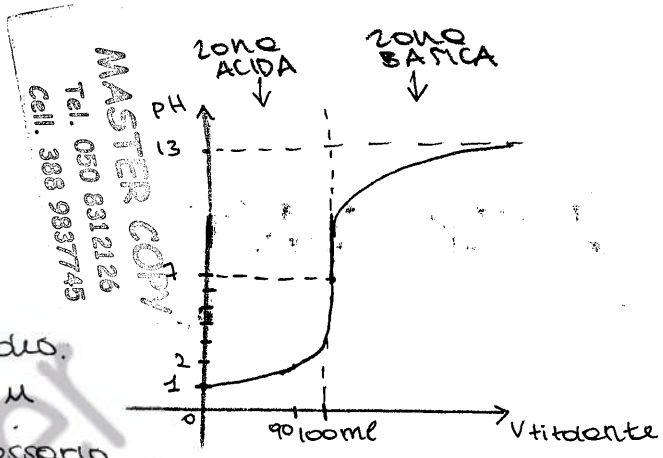
→ Legge limite di DEBYE-HÜCKEL: $-\log f_i = A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}$; A = 0,509 a T = 25°C
• $I < 10^{-2}$

Ci interessa il prodotto ionico dell'H_2O sempre

come $K_W = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow$ $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$



MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745



TITOLAZIONI

→ ACIDO FORTE —(titolato con)→ BASE FORTE

Ne è un classico esempio la titolazione dell'acido cloridrico con l'idrossido di sodio.

↓ Supponiamo che $[HCl] = [NaOH] = 0,1\ M$ e che $V_{HCl} = 100\ ml$.

In questa tipologia di titolazione è necessario studiare 3 stadi: 1- Inizio
2- punto equivalente
3- post-equivalenza

1- In quanto acido forte, in soluzione acquosa HCl è totalmente dissociato; Allora, dato $[HCl] = C_A$, avremo che:

INIZIO → $[H^+] = C_A \Rightarrow pH = -\log_{10} C_A$; nel nostro caso, $pH_i = 1$

2- Al punto equivalente vale la relazione → $V_A N_A = V_B N_B$ (nel nostro caso normalità = molarità)

PUNTO EQUIVALENTE → $[H^+] = [OH^-] \Rightarrow pH = 7 \wedge V_B = \frac{V_A N_A}{N_B} \Rightarrow V_{NaOH} = \frac{10^{-2} \cdot 0,1}{0,1} =$

$= 10^{-2}\ ml$

3- Nel post-equivalenza si ha un eccesso di base ⇒

POST-EQUIVALENZA → $[OH^-] = C_B \Rightarrow pH = 14 - \log_{10} C_B$ → è un valore a cui la curva di titolazione tende

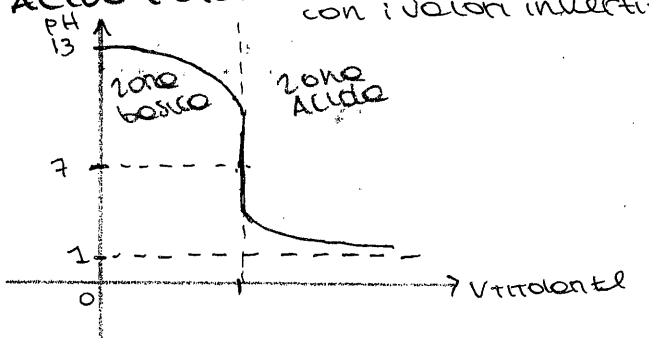
$pH = 14 - 1 = 13$

Inoltre è fondamentale studiare l'effetto della DILUIZIONE, per verificare come la curva di titolazione si avvicini al punto equivalente;

Supponiamo di essere al 90% del processo ⇒ In soluzione sono presenti il 10% degli H^+ iniziali, ovvero

$[H^+] = \frac{10}{100} \cdot 0,1 = 10^{-2}\ M \Rightarrow pH = 2 \wedge V = 90\ ml$ ⇒ la curva di titolazione raggiunge il punto equivalente
- molto lentamente
- con l'aggiunta di pochissimi ml di titolante.

→ BASE FORTE —(titolato con)→ ACIDO FORTE: stesso procedimento, ma avviene con i valori invertiti



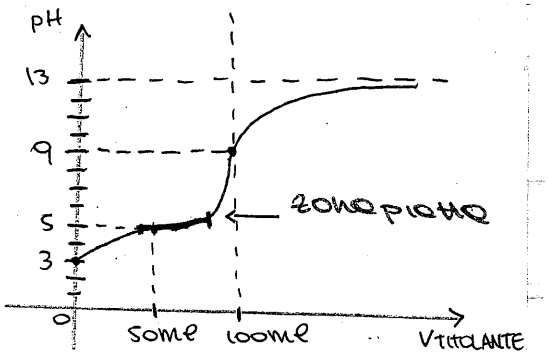
ACIDO DEBOLE titolato con → BASE FORTE

Ne è un classico esempio la titolazione dell'acido acetico con l'idrossido di sodio.

Supponiamo che $[CH_3COOH] = [NaOH] = 0{,}1\ M$, $V_{CH_3COOH} = 100\ ml$, e $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow K_a \sim 10^{-5}$

In più è necessario considerare:

- $CH_3COOH \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} CH_3COO^- + H^+$
- $NaOH \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} Na^+ + OH^-$



Per questa tipologia di titolazione è necessario studiare 4 STADI:

1 - INIZIO → la soluzione contiene solo l'acido debole. Allora, con le opportune approssimazioni, sarà

$$pH = \sqrt{K_a \cdot C_a}$$ → nel nostro caso, pH = 3

2 - SEMINEUTRALIZZAZIONE → punto in cui è stato aggiunto $\frac{V}{2}$ di titolante. Si ricava che in questo momento: $pH = pK_a$

↓

Nel nostro caso $pH = 5$, $V_{NaOH} = 50\ ml$.

3 - PUNTO EQUIVALENTE → avviene necessariamente a pH > 7; si ottiene che:

$$pH = 14 + \log_{10}\sqrt{\frac{C_a \cdot K_w}{K_a}}$$ → nel nostro caso, pH ~ 9

4 - POST-EQUIVALENZA → $pH = 14 + \log_{10} C_B$, in cui C_B = C iniziale TITOLANTE

Tuttavia in questi stadi è necessario effettuare molteplici approssimazioni (→ che necessitano di opportune verifiche); queste sono basate su 4 equazioni:

A) costante di equilibrio → K_a o K_i a seconda dello stadio
B) principio di conservazione della massa → La C_A (concentrazione analitica) si conserva nel corso della titolazione
C) equazione di elettroneutralità → le cariche positive devono compensare quelle negative
D) prodotto ionico → $K_w = [H^+][OH^-]$

⇓

1 - Avremo che: A → $K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$

B → $C_A = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$

C → $[CH_3COO^-] + [OH^-] = [H^+]$ → la 1ª approssimazione che compiamo è che sia $[CH_3COO^-] \gg [OH^-]$ dato che siamo all'inizio della titolazione.

dalla C ← $[CH_3COO^-] = [H^+]$

dalla B ← $[CH_3COOH] = C_A - [CH_3COO^-] = C_A - [H^+]$

⇓

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_A - [H^+]}$$ → la 2ª approssimazione prevede che sia $C_A \gg H^+$, dato che stiamo trattando un acido debole, ovvero un acido che in soluzione acquosa è minimamente dissociato

← ottenendo così $[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$

→ VERIFICA APPROSSIMAZIONI

1 - $[CH_3COO^-] \sim 10^{-3}$; $[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-11}$ ⇒ OK

2 - $C_A = 10^{-1}\ M$; $[H^+] = 10^{-3}$ ⇒ OK; N.B → l'approssimazione è accettabile fino a che i 2 valori differiscono di un fattore 10.

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745