← CHIMICA →

ANALISI
Prevede di andare dal grande al chimico
Da sistemi complessi vedere da quali parti è composto

SINTESI
Prevede il passaggio dal piccolo al grande di creare una nuova molecola più grande

QUALITATIVA
Interessa solo la qualità del composto (da cosa è composto) e non dalla quantità
ANALITA = specie di oggetto dell'analisi (es Fe ricercato in una miniera)

QUANTITATIVA
Prevede di quantificare quanto di ogni componente è presente nel campione

↓

Possono esserci 2 tipi di metodologia

MANUALE
Prevedono l'impiego di strumenti semplici
- analisi gravimetriche (basta fare una pesata)
- volumetriche (effettuare una titolazione)
  - Due specie: titolante da aggiungo al beker contenente
  - l'analita da titolare
  - Misuro quindi il VOLUME del titolante ⇒ Ricavo la quantità di analita

STRUMENTALE
Richiedono strumentazioni più complesse (analisi cromatografiche, spettrometriche di massa ecc...)

Quando faccio un'analisi quantitativa devo basarmi su una reazione ⇒ è importante che le reazioni siano veloci e quantitative (es durante una titolazione)
Un tempo lungo rende possibile che in un momento dell'esperienza ci sia un errore notevole
Inoltre la reazione deve essere QUANTITATIVA = deve essere spostata verso DX (verso i prodotti) → Tutto il reagente in grado di reagire deve farlo.

Di queste reazioni ce ne sono di 3 tipi:
- Titolazioni acido base → Reazioni fra un acido e base (neutralizzazione)
- Titolazioni complessometriche → Si forma un complesso metallico
  Uno ione metallico interagisce con una molecola (o uno ione) che si dispone nella sua sfera di coordinazione
  - Sono casi particolari anche le precipitazioni
    $Fe^{3+} + Cl^- \rightarrow FeCl^{2+}$
    $FeCl^{2+} + Cl^- \rightarrow FeCl_2^+$
    $FeCl_2^+ + Cl^- \rightarrow FeCl_3$ → non si scioglie in H_2O e precipita
- Titolazioni di ossido-riduzione → Variazione del numero di ossidazione (scambio di elettroni)

Importante in chimica analitica è anche la RIPARTIZIONE DI FASE

TITOLAZIONI ACIDO - BASE

$NaOH + HCl \rightarrow H_2O + NaCl$ ACIDO FORTE + BASE FORTE

$NaOH + \frac{1}{2} H_2SO_4 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} Na_2SO_4$

Siamo in presenza di elettroliti forti → in H_2O sono completamente dissociati
Quindi in realtà la reazione è la seguente: → Quelli cancellati sono ioni che non partecipano alla reazione → Ioni spettatori

$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \rightarrow H_2O + Na^+ + Cl^-$

$Na^+ + OH^- + H^+ + \frac{1}{2} SO_4^{2-} \rightarrow H_2O + Na^+ + \frac{1}{2} SO_4^{2-}$

} È per questo che l'entalpia sviluppata dalla reazione (in calorimetro) molto simile

Ma realtà è l'equilibrio si scrive in questo modo

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ Dissociazione dell'acqua

$K_c = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \Rightarrow K_w = K_c [H_2O] = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$

Di molecole di H_2O ce ne sono una quantità costante: $[H_2O] = \frac{1000\ g}{18\ g/mol} = 55,5\ M$ → È una quantità così grande che rimane costante e viene incorporata all'interno di K_c

Quindi $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ ha una $K = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$ → Reazione quantitativa

NB! Scrivere costanti di equilibrio di reazioni come quoziente di concentrazioni è lecito → Le leggi dell'equilibrio valgono in condizioni ideali in cui gli ioni sono considerati come cariche puntiformi ⇒ Non interagiscono fra di loro quando ho soluzioni diluite e con basse cariche

Se aumento la concentrazione una ione carico + è circondato da un numero elevato di cariche − (nuvola ionica) ⇒ La particella + quindi nel muoversi è rallentata

Quando mi allontano dalla situazione ideale non posso utilizzare le concentrazioni [c] nella K_{eq}.
Con concentrazioni elevate devo utilizzare l'ATTIVITÀ (indica quanto uno ione è attivo in soluzione):

$a_i = [i]\,(f_i)$ f_i → coefficiente correttivo
$f_i \rightarrow 1$ in soluzioni molto diluite
Normalmente è minore (Tranne per alcuni soli molto particolari)

Quindi si dovrebbe scrivere:

$\underline{K_w} = a_{H^+}\, a_{OH^-} = [H^+][OH^-]\, f_{H^+}\, f_{OH^-}$
↓
Costante a T(°C) costante

K_w = ion concentrazione Varia con solvente

Varia come f(solvente)

Poiché il prodotto deve dare una costante

I coefficienti di attività risentono del solvente (ion in soluzione)
È importante definire una grandezza ⇒ FORZA IONICA di una soluzione
↳ Quantità di specie cariche nell'ambiente di reazione (I o μ)

$$I = \frac{1}{2} \sum_i [i]\, z_i^2$$

(è espressa in mol/L)
z_i = carica della specie i

Es. Soluzione $[NaCl] = 0,1\ M$ $\quad I = ?$

$$NaCl \xrightarrow{H_2O} Na^+ + Cl^-$$
$$0,1\ M \quad 0,1\ M$$

$$I = \frac{1}{2}\left([Na^+] \cdot z_{Na^+}^2 + [Cl^-] \cdot z_{Cl^-}^2 \right) = \frac{1}{2}\left(0,1 \cdot (+1)^2 + 0,1 \cdot (-1)^2 \right) = 0,1\ M$$

Es. $[Na_2SO_4] \quad 0,1\ M$

$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$$
$$0,2\ M \quad 0,1\ M$$

$$I = \frac{1}{2}\left([Na^+] z_{Na^+}^2 + [SO_4^{2-}] z_{SO_4^{2-}}^2 \right) = \frac{1}{2}\left(0,1 (+1)^2 + 0,1 \cdot (-2)^2 \right) = \frac{1}{2}(0,2 + 0,4) =$$
$$= \frac{1}{2}(0,6) = 0,3\ M$$

NB) Sono tutte grandezze ADDITIVE (posso sommare le forze ioniche in una soluzione)

Esistono molte leggi che permettono di valutare il coefficiente di attività in funzione della forza ionica $\Rightarrow$ variano più o meno allontanandosi dal caso ideale
Noi utilizziamo la legge più semplice: LEGGE LIMITE DI DEBYE - HÜCKEL
($I < 10^{-2}\ M$, cariche $\neq 1$):

$$-\log f_i = A \left(z_i^2\right) \sqrt{I}$$

A = dipende dalla permettività (del mezzo (del solvente) e dalla temperatura (quanto è polare il solvente)

la carica è al quadrato (non c'è alcuna dipendenza dal segno della carica) $\rightarrow$ questo non vale per le leggi più complesse

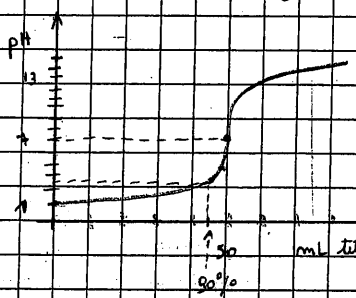
$A = 0,509$ in H_2O a $25°C$

Con la legge limite di Debye - Hückel:

$$K_w' = a_{H^+} a_{OH^-} = [H^+][OH^-] f_{H^+} f_{OH^-} = K_w (f_\pm)^2$$

all'interno della legge limite sono uguali

- Titolazione acido forte - base forte



Si parte da pH basso e si va verso l'alto (non si possono avere alcalinità)

$0,1\ M\ HCl$ 100 mL + $NaOH$ $0,1\ M$

1) Inizio tit (aggiunta 0)

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$
$$0,1\ M$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 0,1 = 1$$

$$-\log\{[H^+][OH^-]\} = -\log\{10^{-14}\} \rightarrow pH + pOH = 14$$

50 mL HCl $0,1\ M$ titolato con $NaOH$

NB Durante la titolazione l'acido viene diluito (aumento del solvente)

pH iniziale: $[H^+] = 0,1\ M \quad pH = -\log [H^+] = 1$

mL $NaOH$ al PUNTO EQUIVALENTE: moli x = moli y

Momento in cui si aggiunge lo stesso numero di moli di base rispetto all'acido (abbiamo neutralizzato tutto l'acido)

mol A = mol B (acido, base)

mol i = mol f (inizio, fine (prima della diluizione, dopo diluizione))

$M = \frac{mol}{V(l)} \rightarrow mol = M \cdot V \quad : \quad 0,1 \cdot \frac{50}{1000} = 0,1 \cdot \frac{x}{1000} \rightarrow$ 50 mL NaOH al P.EQ

50% titolazione → Rimane quindi il 50% dell'acido

$mol_i = mol_f \qquad 0,01\,M \cdot \frac{50}{50+(0,5 \cdot 50)} = 0,01\,M \cdot \frac{50}{75} \simeq$

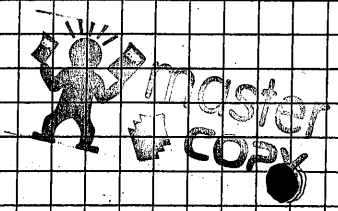
$M_i V_i = M_f V_f \rightarrow M_f = \left(\frac{V_i}{V_f}\right) M_i \simeq 0,01\,N \cdot \frac{50}{100} = \frac{0,01\,N}{2} = 5 \cdot 10^{-3}\,M$

$pH = -\log[H^+] = -\log\left(5 \cdot 10^{-3}\right) =$ compreso fra 2 e 3

NB, il pH non è dimezzato rispetto a quello iniziale → si dice che l'acido forte si tampona da se poiché è completamente dissociato.

99% titolazione → Rimane 1% di HCl

$1 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{V_i}{V_f} \simeq 1 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{2} = 5 \cdot 10^{-4}\,M$



$pH = -\log\left(5 \cdot 10^{-4}\right)$ compreso fra 3 e 4.

Il primo tratto della curva è quasi piatto → in corrispondenza del punto di equivalenza c'è un salto poiché il pH = 7 (il salto è quasi perpendicolare all'asse x). → In seguito se aggiungo nuovamente NaOH la curva si appiattisce.

Il pH di un aggiunto infinito è: $[OH^-] = 0,1\,M$

$pOH = 1 \rightarrow pH = 14 - pOH = 14 - 1 = 13$

NB, Il punto di equivalenza non dipende dalle concentrazioni ma di HCl ne di NaOH. Con le concentrazioni variano l'ampiezza dei plateau (iniziale e finale)

OSS, molte specie di acidi forti sono acidi inorganici (HCl, HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4) → H_2SO_4 è forte solamente in prima dissociazione (solo per il primo protone)

Sono presenti delle scale di forza degli acidi → Per costruire queste tabelle sono stati utilizzati solventi differenti - In H_2O tuttavia sono tutti completamente dissociati. (hanno la stessa forza).

- In genere gli acidi deboli presentano strutture più complesse (es. acidi organici)

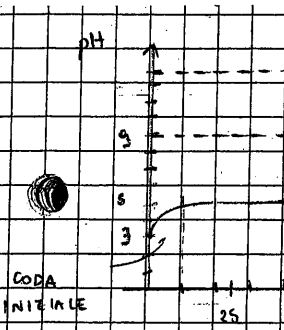
TITOLAZIONE ACIDO DEBOLE / BASE FORTE

50 mL CH_3COOH 0,1 M titolato con NaOH 0,1 M

$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ CH_3COOH si dissocia parzialmente → Esiste una costante di equilibrio (per convenzione si scrivono nel verso della dissociazione).

$K_A = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \simeq 1,8 \cdot 10^{-5}\,M$ a 25° C

$\cong 1 \cdot 10^{-5}\,M$



Per costruire la curva servono 3 punti:
1) Punto iniziale
2) Semineutralizzazione
3) Punto equivalente
[4) Oppure do di tutto in +] => È una tendenza.

1) Punto iniziale:

$$\begin{cases} K_a = \dfrac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \\ C_a = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] \\ [H^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-] \\ K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \end{cases}$$

Conservazione della concentrazione

Elettroneutralità: Se ho una carica formale $\neq$ da ± 1 la concentrazione deve essere moltiplicata per un coefficiente

Ottengo un sistema di 4 equazioni in 4 incognite

È possibile ridurre questo sistema → È possibile fare delle approssimazioni che tuttavia devono essere verificate in senso di validità

1° approx: $[CH_3COO^-] >> [OH^-]$

$[OH^-] < 10^{-7}$ $\quad H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

Se aggiungo un acido (H^+) per il principio di Le Chatelier l'equilibrio si sposta verso sx → la conc. di $[OH^-]$ diminuisce

Quindi $[H^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-]$

$$K_A = \frac{[H^+]^2}{C_A - [CH_3COO^-]} = \frac{[H^+]^2}{C_A - [H^+]}$$

$$[H^+] + K_A[H^+] - K_A C_A = 0$$

L'equazione presenta 2 soluzioni. Una deve essere esclusa:
1) Non può essere negativa.
2) Non può essere maggiore di M_a

2° approx: $C_A >>> [H^+]$ (acido debole)

$$K_A = \frac{[H^+]^2}{C_A - [H^+]} \rightarrow [H^+]^2 = K_A C_A \rightarrow [H^+] = \sqrt{K_A \cdot C_A} = \sqrt{10^{-5} \cdot 10^{-1}} = \sqrt{10^{-6}} = 10^{-3}\ M$$

$$pH = -\log [H^+] = 3$$

Devo verificare il risultato (si procede a ritroso):
- $0,1\ M >>> 10^{-3}$ È accettabile
- $[CH_3COO^-] = [H^+] = 10^{-3}\ M$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{10^{-3}} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}\ M$$

=> $[CH_3COO^-] >>> [OH^-]$ Verificata.

2) Semi-neutralizzazione:

mL alla semi-neutraliz. → mL $\frac{P.Eq.}{2}$ → mL P.Eq.

mL P.Eq.: mol A = mol B → $\frac{50 \cdot 0,1}{1000} = \frac{x \cdot 0,1}{1000}$ → $x = 50$ mL NaOH di P.Eq.