Fondamenti di chimica Analitica

La chimica si compone di due branche, una induttiva e quella della sintesi che dalla singola esperienza trae informazioni riguardo un modello generale. La seconda, deduttiva, è quella dell'analisi che da teorie accettate produce giudizi sui singoli esperimenti.
La chimica analitica può a sua volta trattare le quantità o le qualità di un composto in esame.

L'analisi qualitativa di un campione ne valuta il contenuto esaminando caratteristiche di composti che potrebbero trovarsi nel campione, l'analisi quantitativa esamina la composizione di un campione in rapporto con tutti i suoi componenti. Per questo diverse queste valutazioni sono spesso eseguite in ordine successivo entrambe, infatti quasi sempre i metodi di analisi quantitativa necessitano di misure diverse per diversi composti.

I metodi di analisi sono fondamentalmente divisi in due categorie, ovvero quelli manuali (come gravimetrie, volumetrie (titolazioni)) e quelli strumentali (quali spettroscopie e cromatografie)

Reazioni utilizzate in chimica Analitica
Le reazioni utili allo scopo di analisi di un campione devono possedere due necessarie caratteristiche: avere la velocità (tempi lunghi potrebbero ad un deterioramento del campione) e la quantitatività (questa è necessaria per non perdere informazioni quantitative e per non contaminare il campione) Le reazioni utilizzate sono dunque le seguenti:

① Reazioni Acido-Base (H^+, OH^-) ndac e sempre quantitative

② Reazioni di Complessazione (Ione metallico + Legante) } Vanno dette Quantitative
(&) Precipitazioni

③ Ossido riduzioni (non saranno trattate nei Fondamenti)

1 Reazioni di Neutralizzazione (Acido - Base)

Non interessano

I $NaOH + HCl \longrightarrow H_2O + NaCl \longrightarrow Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \longrightarrow H_2O + Na^+ + Cl^-$

II $NaOH + \frac{1}{2}H_2SO_4 \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2}Na_2SO_4 \longrightarrow Na^+ + OH^- + H^+ + \frac{1}{2}SO_4^{2-} \longrightarrow H_2O + Na^+ + \frac{1}{2}SO_4^{2-}$

} Stessa Neutralizzazione

Se si osservano gli ioni che effettivamente reagiscono I e II sono la stessa identica reazione

Attività e costanti di equilibrio
Un tipico equilibrio in chimica è quello dell'acqua con i suoi ioni:

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\quad K_c = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$

La concentrazione molare dell'acqua si considera costante, il suo valore sarà

$M = \frac{moli}{L} = \frac{1000/18}{1} \frac{g_{H_2O}}{L_{TOT}} \frac{\rho_{H_2O}}{} = 55{,}5 \frac{moli}{L} = [H_2O]$

Si esprime dunque una seconda funzione

$K_w = K_c \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ Sola a 25°

Per generalizzare l'espressione precedente si utilizza il concetto di attività (a)

$K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$ $\quad a_i = [i]\, f_i$ (coefficiente di attività) / concentrazione

Per soluzioni sufficientemente diluite $f \to 1$ ma in generale la sua espressione è

$-\log f = A z_i^2 \sqrt{I}$ Legge di Debye-Hückel $\quad f = 8^{-|A z_i^2 \sqrt{I}|}$

- A è una costante funzione di temperatura e solvente, in H_2O a 25°C vale 0,509

MASTER COPY
Tel. 050 831 21 26
Cell. 388 9837745

- z_i è la carica della specie ionica in esame (H^+, OH^- ecc.)
- I è la forza ionica del mezzo espressa come $\left[I = \frac{1}{2}\sum_j [j] z_j^2\right]$ dove l'indice j si riferisce a tutte le cariche presenti. Esprime l'intensità del campo elettrico generato dalle cariche in soluzione

Esempio
Valutare la I di una soluzione NaCl 0.1 M

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$
$$0.1\,M \quad 0.1\,M$$

$$I = \frac{1}{2}\{(0,1)\cdot 1 + (0,1)\cdot 1\} = 0,1\ C \text{ Uguale a } M$$

$$I = \frac{1}{2}\{[Na^+](z_{Na^+})^2 + [Cl^-](z_{Cl^-})^2 \ldots\ldots\}$$

La sommatoria su tutte le cariche imporrebbe un termine per H^+ e uno per OH^- ma le loro molarità nell'ordine di 10^{-7} sono trascurabili

Soluzione Na_2SO_4 0.1 M

$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$$
$$0.2\,M \quad 0.1\,M$$

$$I = \frac{1}{2}\{(0,2)(1) + (0,1)(4)\} = 0,3\ C \text{ tripla rispetto a } M$$

La forza ionica tiene conto unicamente di carica e concentrazione, dunque elettroliti che si dissociano in modo identico hanno identica I

In luce di quanto affermato precedentemente

$$K_w = a_{H^+}\cdot a_{OH^-} = [H^+][OH^-]\,f(H^+)\,f(OH^-)$$

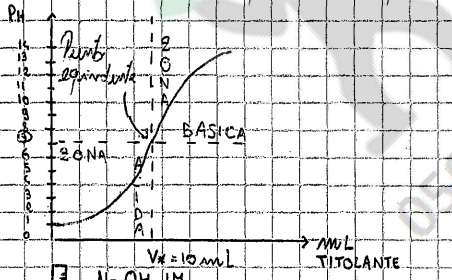
Dal punto di vista fisico questi risultati sono più precisi ma in laboratorio e ai fini del corso si seguiterà a trattare sistemi in cui $f \rightarrow 1$ che concedono l'agevolazione all'espressione

Soluzione diluita

$$K_w = [OH^-][H^+] = 10^{-14} \qquad [H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

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

Titolazione Acido forte / Base forte

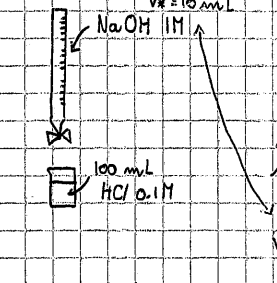


100 mL HCl 0.1 M titolanda
NaOH 1 M titolante

Si aggiunge tramite una buretta, una goccia alla volta la soluzione titolante in una soluzione acida di HCl.

Il pH iniziale sarà

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^- \qquad pH = -\log[H^+] = 1$$
$$0.1M \quad 0.1M \quad 0.1M$$



Al raggiungimento del punto equivalente le quantità di H^+ e OH^- saranno identiche

$$M = \frac{mol}{V} \rightarrow mol = MV \qquad mol\,H^+ = mol\,OH^- = 0.1\cdot\frac{100}{1000} = 1\cdot\frac{V_{eq}}{1000}$$

(V_{eq} ← Volume NaOH aggiunto al punto eq.)

$$V_{eq} = 10\ mL$$

Se si volesse continuare ad aggiungere NaOH si raggiungerebbe un pOH

$$pOH = -\log 1 = 0 \Rightarrow pH_{finale} = 14$$

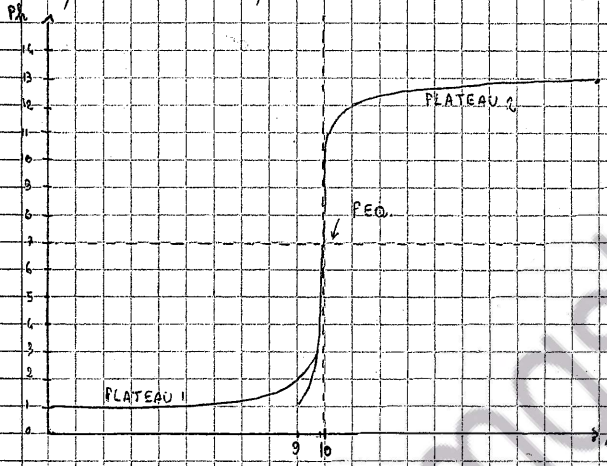
Un data eccessiva dovuta al fatto che una concentrazione di NaOH 1 M non è più

MASTER COPY
Tel. 050 8812 26
Cell. 328 8877 45

Sufficientemente diluita da poter ammettere $f \to 1$

Si osserva come quando la titolazione ha raggiunto il 90% $[H^+] = \frac{10}{100} \cdot 0.1 = 10^{-2}M$ (pH_2) e, quando ha raggiunto il 99% $[H^+] = \frac{1}{100} \cdot 0.1 = 10^{-3}M$ (pH_3) dunque il pH cresce molto rapidamente in prossimità della titolazione, questa tipo di curva, con due plateau è tipica delle titolazioni tra acidi e basi forti.
È inoltre importante ricordare che la concentrazione molare del titolando muta per diluizione (diminuisce) maggiormente con la maggiore aggiunta di soluzione titolante

Le posizioni dei due plateau sono determinate dal PH iniziale e da quello limite finale



Per disegnare la curva di titolazione di un acido forte tramite una base forte sono sufficienti tre punti:
- Ph iniziale
- Punto equivalente
- Ph finale

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Titolazione acido debole base forte

100 mL CH_3COOH 0.1 M
$NaOH$ 0.1 M

Per costruire la curva di titolazione di un acido debole con base forte si possono impiegare 4 punti diversi:
- Ph iniziale
- Semititolazione (punto in cui $[H^+] = 2[OH^-]$)
- Punto equivalente
- Aggiunta di un eccesso di titolante (Ph finale)

È nota la dissociazione del CH_3COOH ed è nota per via precedente la costante acida

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \qquad K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \cdot 10^{-5} \ (25°C)$$ Costante acida

Non è però nota a priori la quantità di acido dissociato, dunque è necessario individuare delle conservazioni che permettono di determinare le tre incognite ($[CH_3COO^-][H^+][CH_3COOH]$)

È evidente che lo ione CH_3COO^- possa formarsi solo e unicamente da una molecola di CH_3COOH la somma delle due concentrazioni darà necessariamente essere costante

$$C_a = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$$ Conservazione della concentrazione molare

È importante ricordare che $C_a = 0.1$ solo prima dell'inizio della titolazione, per tutto il resto dell'esperimento la concentrazione C_a sarà una funzione del titolante aggiunto

Una seconda importante quantità conservata è la neutralità elettrica della soluzione, si avrà dunque che

$$[CH_3COO^-] + [OH^-] = [H_3O^+] = [H^+]$$ Elettroneutralità

La terza equazione aggiunge una incognita $[OH^-]$ che è eliminabile con una ulteriore dipendenza

$$K_W = [OH^-][H^+] = 10^{-14}$$ Costante di autoprotolisi dell'acqua

Queste quattro equazioni in quattro incognite determinano un sistema semplicemente risolvibile

1 $\begin{cases} K_a = \dfrac{[A^-][H^+]}{[AH]} & \text{Costante acida} \\ C_a = [AH] + [A^-] & \text{Conservazione concentrazione molare} \\ [A^-] + [OH^-] = [H^+] & \text{Elettroneutralità} \\ K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} & \text{Costante di autoprotolisi dell'acqua} \end{cases}$

In alcuni casi particolari è possibile semplificare il sistema 1 tramite opportune approssimazioni come accade per il nostro esempio; tutte le approssimazioni verranno valutate a posteriori

① - INIZIO TITOLAZIONE

Sistema completo

$$\begin{cases} K_a = \dfrac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \cdot 10^{-5} \\ C_a = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] \\ [CH_3COO^-] + [OH^-] = [H^+] \\ K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \end{cases}$$

1ª Approssimazione
Assumiamo che $[OH^-]$ dovuta unicamente all'autoprotolisi dell'acqua sia di entità trascurabile.
In sostanza a questa tesi contribuisce il fatto che per il principio di Le Chatelier la reazione di eq

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ + H$$

in ambiente acido sia spostata verso il reagente

1ª Approx.

$$\begin{cases} [CH_3COO^-] = [H^+] \\ [CH_3COOH] = C_a - [CH_3COO^-] \\ K_a = \dfrac{[H^+]^2}{C_a - [H^+]} \rightsquigarrow [H^+]^2 + K_a[H^+] - K_aC_a = 0 \end{cases}$$

$$[H^+] = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_aC_a}}{2} \quad \begin{cases} \text{Dal punto di vista fisico} \\ \text{sono accettabili unicamente} \\ 0 < [H^+] < C_a \end{cases}$$

2ª Approssimazione
Una ulteriore approssimazione che sarebbe utile adottare è che, a causa della dissociazione dell'acido la concentrazione di $[H^+]$ sia minima rispetto a quella totale

$$C_a - [H^+] \sim C_a$$

1ª e 2ª Approx.

$$\begin{cases} C_a - [H^+] \simeq C_a \\ K_a = \dfrac{[H^+]^2}{C_a - [H^+]} \rightsquigarrow [H^+] = \sqrt{C_aK_a} = \sqrt{10^{-1} \cdot 10^{-5}} = 10^{-3} \end{cases}$$

Concentrazione iniziale

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Valutazione della legittimità delle approssimazioni

1ª Approx. Stiamo assumendo che

$$[CH_3COO^-] \sim [H^+] \gg [OH^-]$$

Assumendo ciò vero $[H^+] = 10^{-3} \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}$

$10^{-3} \gg 10^{-11}$ la disuguaglianza è vera a posteriori

2ª Approx. Si sta assumendo che

$$C_a = C_0 = 0.1 \gg [H^+]$$

Ovvero a posteriori che $0.1 \gg 10^{-3}$

Per quanto riguarda questa cosa consideriamo sufficiente a verificare $\gg$ una differenza di almeno un ordine di grandezza dunque la disuguaglianza è vera

In definitiva le due approssimazioni sono legittime e si avrà

$$\boxed{[H^+] = \sqrt{C_aK_a} = 10^{-3}} \quad \text{ph (nel punto di ascissa 0)} = 3$$

② Punto di semititolazione

Cominciando ad aggiungere il titolante NaOH dovremo mutare l'espressione dell'elettroneutralità e tenere conto del fatto che Ca non sia più la molarità iniziale dell'acido ma minore

$$\begin{cases} K_a = \dfrac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = 1.8\cdot10^{-5} & \text{costante acida} \\ C_a = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH] & \text{conservazione conc. molare} \\ [CH_3COO^-] + [OH^-] = [H^+] + [Na^+] & \text{Elettroneutralità} \\ K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} & K_w \end{cases}$$

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

1ª Approssimazione
La reazione sta procedendo verso il punto equivalente ma è ancora in zona acida. È ragionevole utile assumere
$[OH^-] \ll [CH_3COO^-]$
ovvero trascurabile

$$\begin{cases} [CH_3COO^-] = [H^+] + [Na^+] \\ [CH_3COOH] = C_a - [CH_3COO^-] \\ K_a = \dfrac{\{[H^+] + [Na^+]\}[H^+]}{C_a - \{[H^+] + [Na^+]\}} \end{cases}$$ 1ª Approssimazione

2ª Approssimazione
Assumiamo, sempre per debolezza dell'acido, che il numero di $[H^+]$ non sia comparabile a quello di $[Na^+]$

$[Na^+] \gg [H^+] < 10^{-3}$

La soluzione è diluita rispetto al punto ①

$$\begin{cases} [Na^+] + [H^+] \sim [Na^+] \\ K_a = \dfrac{[Na^+][H^+]}{C_a - [Na^+]} \end{cases}$$

Poiché ci troviamo in punto di semititolazione per definizione

$$\frac{C_a}{2} = [Na^+] \Rightarrow \frac{\frac{C_a}{2}[H^+]}{C_a - \frac{C_a}{2}} = [H^+] = P_{Ka}$$

da cui $pH = pKa = 5$

Valutazione della legittimità delle approssimazioni

Assumo che la metà dell'acido sia dissociato e che C_a sia di poco minore della molarità iniziale

1ª Aff $[OH^-] \ll [CH_3COO^-]$ Assumendo ciò a vero $\dfrac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} \ll \dfrac{C_a}{2} \leq 0{,}05$ ✓

2ª Aff $[Na^+] \gg [H^+]$ Dai dati precedenti: $\dfrac{C_a}{2} < 0{,}05 \gg [H^+] = 10^{-5}$ ✓

Dunque è legittima affermare

$$\boxed{[H^+] = K_a = 10^{-5}}$$

Calcolo della diluizione effettiva
Fino ad ora si è considerata la concentrazione C_a come sufficientemente simile alla molarità iniziale, valutiamo quanto sia effettivamente mutata al punto di semititolazione, saranno stati aggiunti esattamente la metà del titolante aggiunto al punto eq.

Al punto eq $n_{CH_3COOH} = n_{NaOH}$ $\overset{0.1}{M}\overset{i}{V}_{CH_3COOH} = \overset{\frac{100}{1000}}{M}\overset{0.1}{V}^*_{NaOH}$ $V^*_{NaOH} = 100\,mL$

Dunque alla semireazione saranno stati aggiunti $100/2 = 50\,mL$

È evidente che il numero di moli di CH_3COOH si manterrà, dunque

$M_i V_i = M_S (V_i + V_{aggiunti})$ $M_S = \dfrac{0.1\cdot100}{(100+50)} = \boxed{0{,}07}$