

Chimica Analitica

Docente: prof. Giovanna Iucci

ricevimento: prenotarsi via mail (giovanna.iucci@uniroma3.it)

Testi consigliati:

-D.S. Hage, J.D. Carr "Chimica Analitica e Analisi Quantitativa"
Piccin Editore

F. J. Holler, S.R. Crouch "Fondamenti di Chimica Analitica di
Skoog & West" EdiSES

Dispense delle esercitazioni di laboratorio

Lezioni teoriche

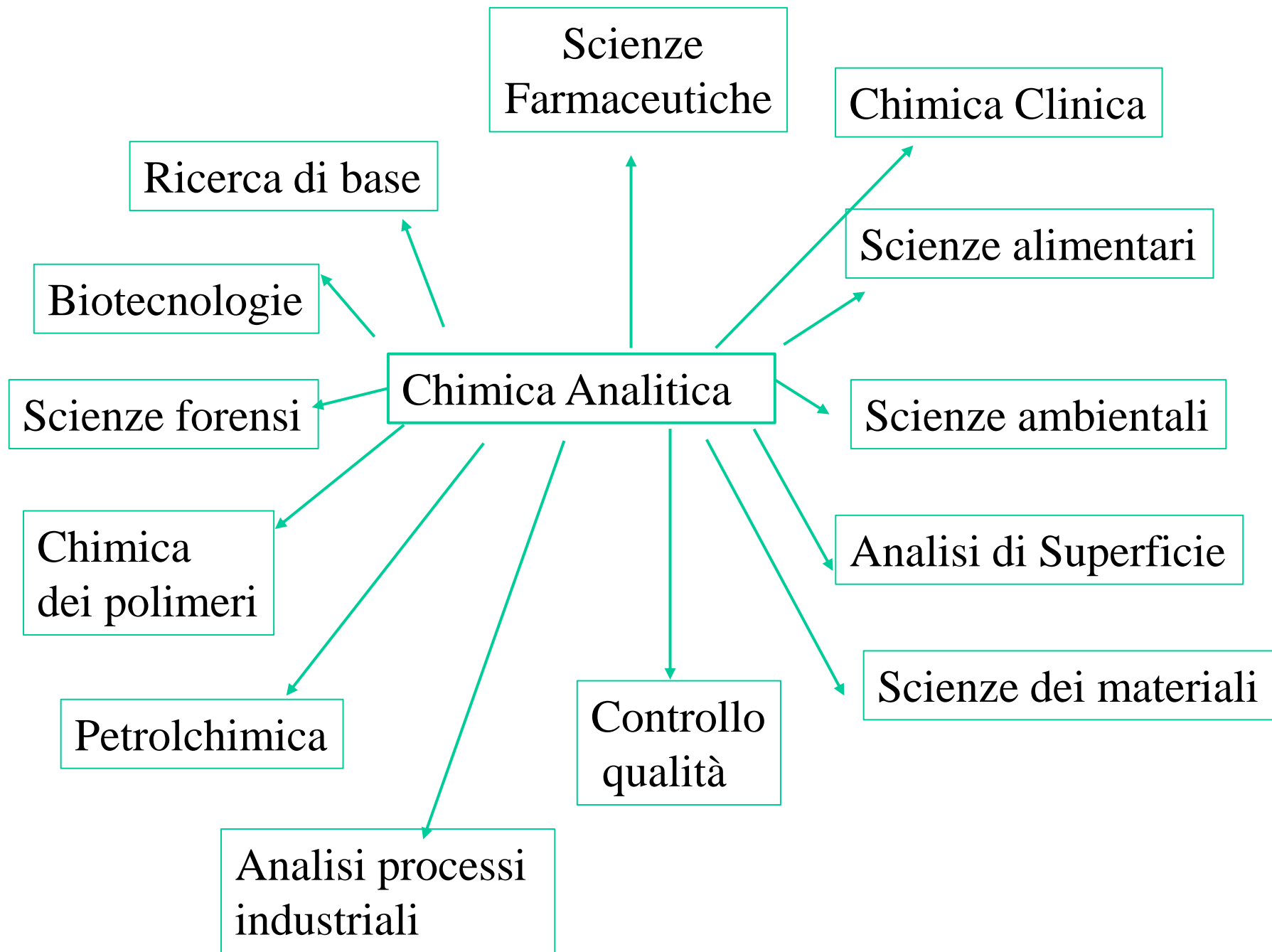
Esercitazioni pratiche (CeDiC)

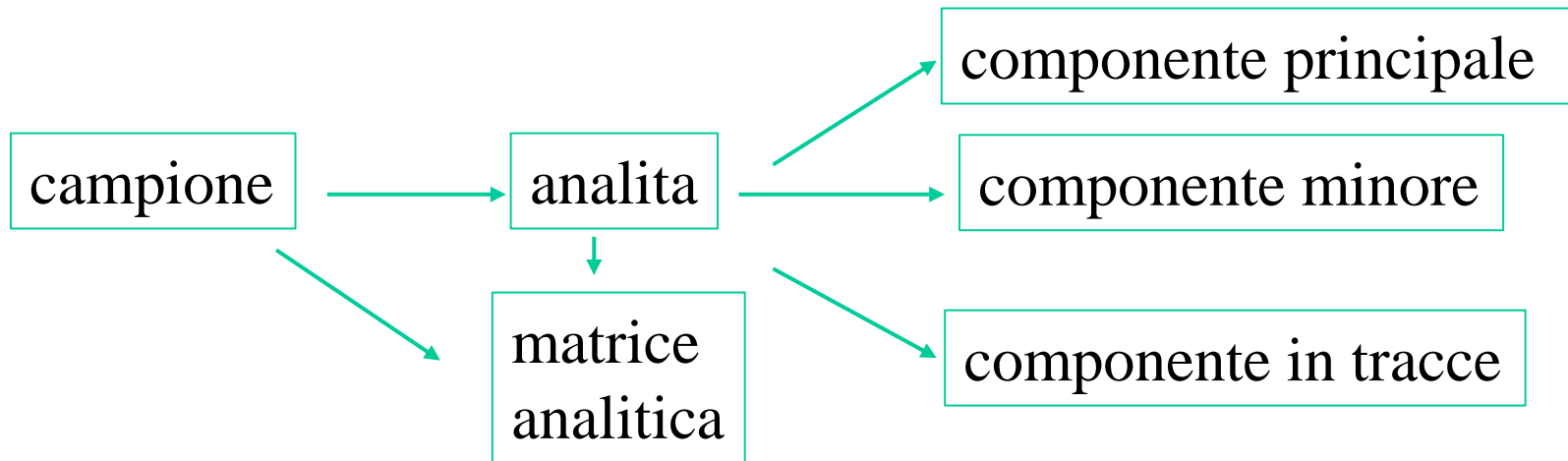
Martedì 9-13 dal 12 Novembre al 10 Dicembre

Frequenza obbligatoria; portare il camice

Sulle esperienze: relazioni

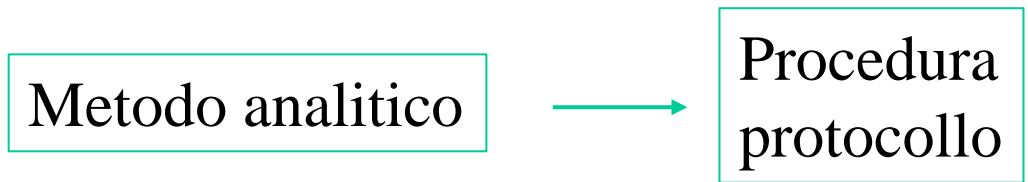
Esame orale





Analisi Chimica

- Qualitativa → cosa c'è
- Quantitativa → quanto ce n'è
- Strutturale → com'è fatto



Analisi Chimica

```
graph TD; A[Analisi Chimica] --> B[con metodi classici]; A --> C[con metodi strumentali]; B --> D[Analisi gravimetrica]; B --> E[Analisi volumetrica]; E --> F["Titolazioni: acido base, redox, complessometriche, di precipitazione"]; C --> G["Elettrochimici  
Potenziometria"]; C --> H["Cromatografici  
(ripartizione tra fasi)  
Gas cromatografia  
Cromatografia liquida"]; C --> I["Spettrofotometrici  
Spettroscopia atomica  
Spettroscopia molecolare  
UV-VIS, IR"];
```

con metodi classici

Analisi
gravimetrica

Analisi
volumetrica

Titolazioni:
acido base,
redox,
complessometriche,
di precipitazione

con metodi strumentali

Elettrochimici
Potenziometria

Cromatografici
(ripartizione tra fasi)
Gas cromatografia
Cromatografia liquida

Spettrofotometrici
Spettroscopia atomica
Spettroscopia
molecolare
UV-VIS, IR

Il laboratorio Chimico



Arredi fissi: banchi chimici, armadi di sicurezza, cappe chimiche

Arredi mobili: stufe, frigoriferi, strumentazione

Vetreteria (oggetti in vetro, ceramica, metallo)

Vetreteria: comune o di precisione (tarata o graduata)

Pirex (resistente alle temperature)

Vetreria comune

Imbuti



Spruzzette



sapatole



becher



beute

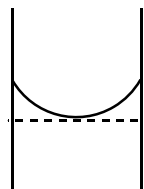


Vetreteria di precisione

cilindri

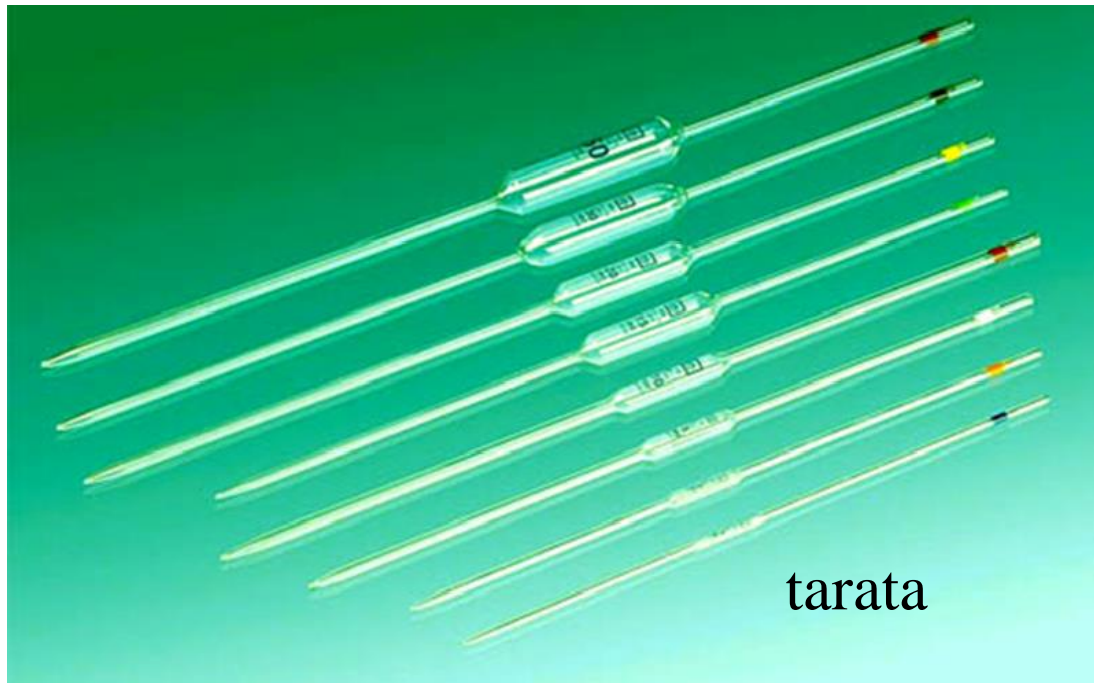
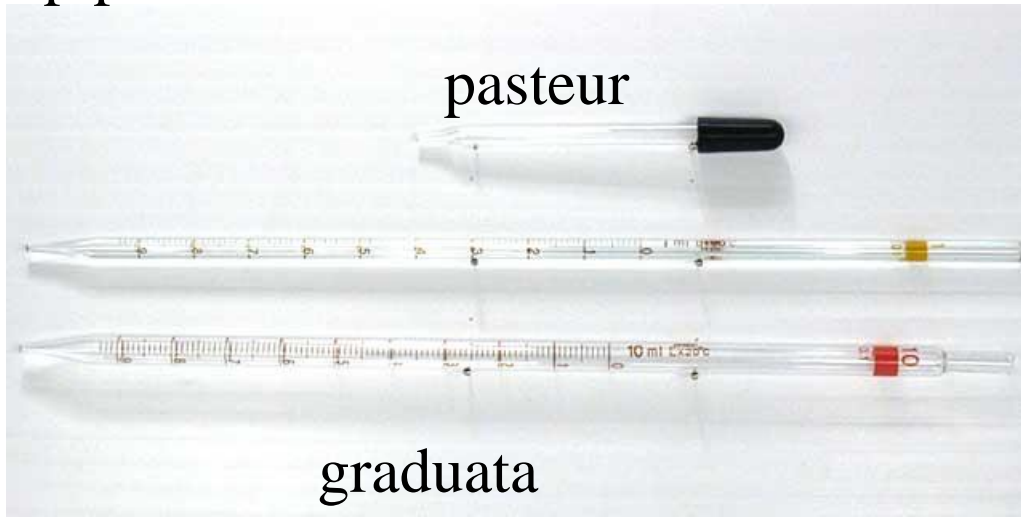


matraci



menisco

pipette



propipette



Burette (titolazioni)



Pesata: Bilance

Meccaniche o
Elettroniche

Portata

Sensibilità

Analitiche (1-0,1 mg)

Tecniche (0,1-0,01 g)



Sicurezza

Il laboratorio chimico è un luogo potenzialmente pericoloso.

Incidenti più gravi: incendi, esplosioni

Infortunati comuni: ustioni, tagli, danni da sostanze pericolose

Nel laboratorio:

- Porte che aprono verso l'esterno (antipánico)
- Uscite di sicurezza
- Zone pericolose segnalate
- Estintori
- Doccia di emergenza
- Cassetta pronto soccorso
- Cappe aspiranti
- Sistema di aerazione

Norme elementari

Indossare camice e scarpe chiuse

Se necessario proteggere gli occhi (occhiali)

Usare guanti per sostanze corrosive, nocive o irritanti

Operare sotto cappa per gas, vapori, fumi irritanti o pericolosi

Tenere i banchi puliti e ordinati

Non mangiare o bere nel laboratorio e non bere dai recipienti di uso

Non fumare

Non fare esperienze non autorizzate

Non operare mai da soli in laboratorio

Attenzione alle sostanze infiammabili, esplosive, tossiche o corrosive

Evitare ustioni da piastra o da vetreria

Non versare nei lavandini reagenti e solventi ma usare gli appositi contenitori

Lavarsi le mani a fine turno

Potenziali fonti di rischio in laboratorio

Vetreteria (tagli, ustioni, esplosioni)

- Maneggiare la vetreria delicatamente
- Se necessario proteggersi le mani
- Non fare il vuoto in apparecchi di vetro incrinati
- Non compiere prelievi di liquidi o pipette aspirando con la bocca
- Manipolare la vetreria riscaldata con pinze o guanti

-Calore: Piastre e mantelli riscaldanti; stufe (ustioni)

Attenzione alle fonti di calore ed in particolare alle fiamme libere

-Elettricità

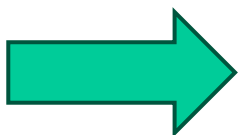
Non toccare apparecchi elettrici con le mani bagnate

-Sostanze Chimiche

Volatili e non volatili

Pittogrammi

Rischi per la sicurezza



ESPLOSIVO



INFIAMMABILE

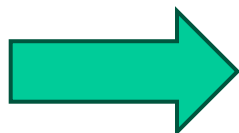


COMBURENTE



GAS COMPRESSI

Rischi per la salute



CORROSIVO



TOSSICO

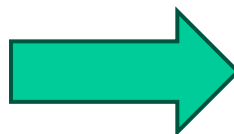


TOSSICO A
LUNGO TERMINE



IRRITANTE
NOCIVO

Rischi per l'ambiente



PERICOLOSO
PER L'AMBIENTE



TOSSICO

Rischi per la salute

Può comportare rischi gravi, acuti o cronici, o anche la morte, per inalazione, ingestione o penetrazione cutanea.

Interagiscono con il sangue il sistema nervoso o altri sistemi vitali

Particolarmente pericolose le sostanze gassose:

Cl_2 , HCN, CO, HF, H_2S , SO_2 , etc..

Lavorare sotto cappa

Per le più rischiose: Maschere

In caso di incidente:

Uscire all'aria aperta

Respirazione artificiale

Somministrare O_2

Medico



TOSSICO A
LUNGO TERMINE



C Corrosivo: può esercitare un' azione distruttiva a contatto con i tessuti vivi.

Interagiscono con i tessuti organici per:

- Contatto cutaneo
- Ingestione
- Inalazione
- Acidi: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , HF etc....
- Basi: NaOH , KOH , CaO etc....
- Anidride acetica, H_2O_2 , Br_2 etc....

Cosa fare: proteggere le mani (guanti) e gli occhi (occhiali)

Se volatili: lavorare sotto cappa

In caso di incidente: lavaggio energico con acqua e sostanze neutralizzanti



Nocivo: può comportare rischi di gravità limitata per inalazione, ingestione o penetrazione cutanea.

Irritante: può produrre una reazione infiammatoria a contatto con la pelle e le mucose



INFIAMMABILE

Rischi per la sicurezza

Sostanze che a T elevata a contatto con O₂ tendono a bruciare con sviluppo di fiamme

Gas: H₂, CH₄, C₂H₂ etc...

Solventi volatili: MeOH, EtOH, acetone, esano, etere etilico, etere di petrolio, etc..

Maneggiare in piccole quantità

Tenere lontano da fiamme e scintille

Se ustionati usare la pomata a.u.



COMBURENTE

Comburente: a contatto con sostanze infiammabili provoca una forte reazione esotermica



ESPLOSIVO

Esplosivo: può esplodere per effetto della fiamma o è sensibile agli urti.

Sostanze che danno luogo a reazioni estremamente veloci, accompagnate da emissione di energia e sviluppo di gas:

Cloriti, clorati, perclorati, perossidi organici, idrazina, acetiluri, nitrati organici e inorganici etc.

Evitare riscaldamenti, compressioni, urti sfregamenti



▶ Prestate attenzione alle etichette apposte sui prodotti e alle schede di sicurezza allegate.



▶ Conservate i prodotti chimici nell'imballaggio originale – non effettuate travasi in bottiglie non conformi (ad es. per bevande).



▶ Aerate adeguatamente i locali di lavoro.



▶ Proteggetevi nel modo corretto (indossate occhiali di protezione, guanti e maschere di protezione per le vie respiratorie).

Sui prodotti pericolosi debbono essere sempre riportate le frasi di rischio, R ed i consigli di prudenza, S.

R 1 Esplosivo allo stato secco

R2 Rischio di esplosione per urto, sfregamento, fuoco o altre sorgenti di ignizione.

.....

ATTENZIONE AI PRODOTTI ETICHETTATI R45, R49.

R45: Può provocare il cancro.

R49: Può provocare il cancro per inalazione.

S1 Conservare sotto chiave

S2 Conservare fuori della portata dei bambini.

S3 Conservare in luogo fresco.

.....

<http://host.uniroma3.it/centri/cisdic/index.htm>

<http://webusers.fis.uniroma3.it/iucci/Giovi.htm>

<http://host.uniroma3.it/dipartimenti/biologia/>

I dati sperimentali

Unità di misura del Sistema Internazionale

Grandezza	Unità di misura	
	Nome	Simbolo
Lunghezza	Metro	m
Massa	chilogrammo	kg
Tempo	secondo	s
Intensità di corrente elettrica	ampere	A
Temperatura	kelvin	K
Quantità di materia	mole	mol
Intensità luminosa	candela	cd

$$1 \text{ kg} = 1000 \text{ g} = 10^3 \text{ g}$$

$$1 \text{ g} = 0,001 \text{ kg} = 10^{-3} \text{ kg}$$

$$1 \text{ g} = 1000 \text{ mg} = 10^3 \text{ mg}$$

$$1 \text{ mg} = 0,001 \text{ g} = 10^{-3} \text{ g}$$

$$1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3 \quad 1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ l} = 1000 \text{ l}$$

$$1 \text{ l} = 1000 \text{ ml} = 10^3 \text{ ml}$$

$$1 \text{ ml} = 1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ cc} = 0,001 \text{ l} = 10^{-3} \text{ l}$$

Notazione scientifica

$$35,24 \text{ g} = 3,524 \times 10 \text{ g} = 3,524 \times 10^{-2} \text{ Kg} = 0,03254 \text{ Kg}$$

Numero di cifre significative

$$35,24 \pm 0,01 \text{ g} \rightarrow \text{incertezza sull'ultima cifra}$$

Calcolare il n. di moli contenuto in 35,24 g di Na_2SO_4

$$PM_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 142,05 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{g_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{PM_{\text{Na}_2\text{SO}_4}} = \frac{35,24}{142,05} = 0,2480816614 = 0,2481 \pm 0,0001 \text{ mol}$$

Soluzione 0,10 M = soluzione $0,10 \pm 0,01 \text{ M}$

Soluzione 0,1000 M = soluzione $0,1000 \pm 0,0001 \text{ M}$

Sensibilità: quantità minima misurabile

Accuratezza: vicinanza al valore vero

Precisione: riproducibilità

Errori di misura

- Sistematici (strumentazione, operatore)
sempre positivi o sempre negativi
- Casuali: dovuti a più fattori; non eliminabili

Per ridurre gli errori casuali ripetere più volte la misura della grandezza e calcoliar il valor medio.

Misuriamo n volte la grandezza x →

$$x_1, x_2, \dots, x_n \quad \text{valor medio } \bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n}$$

$$\text{Es. } V_1 = 15,6 \text{ ml} \quad V_2 = 15,4 \text{ ml} \quad V_3 = 15,5 \text{ ml}$$

$$\bar{V} = \frac{15,6+15,4+15,5}{3} = 15,5 \text{ ml}$$

Campo di variazione $R_X = x_{\max} - x_{\min}$

$$\text{Es. } R_V = 15,6 - 15,4 \text{ ml} = 0,2 \text{ ml}$$

$$\text{deviazione } d_i = x_i - \bar{x} \quad \text{Es. } d_1 = V_1 - \bar{V} = 15,6 - 15,5 \text{ ml} = 0,1 \text{ ml}$$

$$\text{Deviazione standard } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{(n-1)}}$$

$$\text{Es. } d_1 = 0,1 \text{ ml}; d_2 = -0,1 \text{ ml}; d_3 = 0 \text{ ml}$$

$$s = \sqrt{\frac{0,1^2 + (-0,1)^2}{(3-1)}} = 0,1 \text{ ml}$$

Propagazione dell'errore

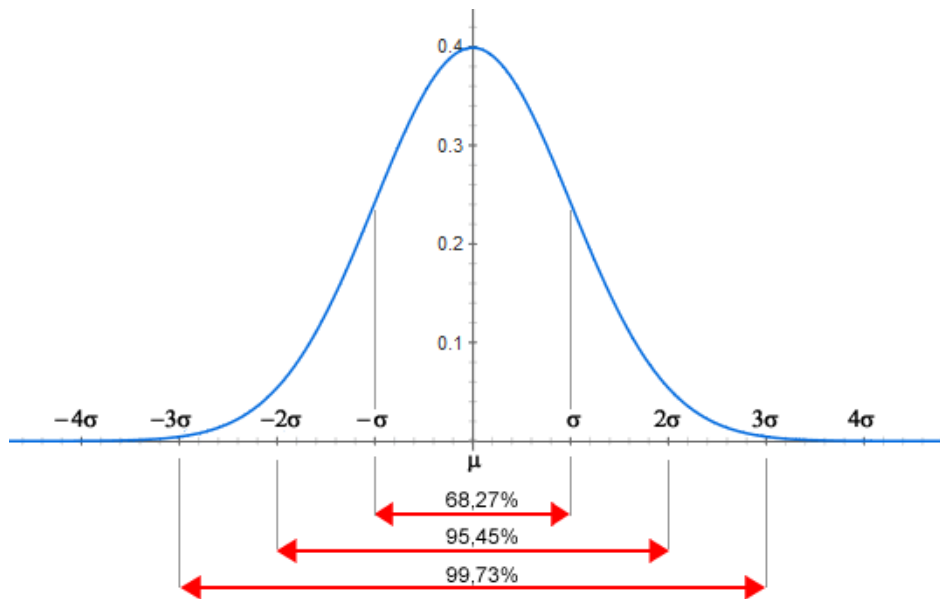
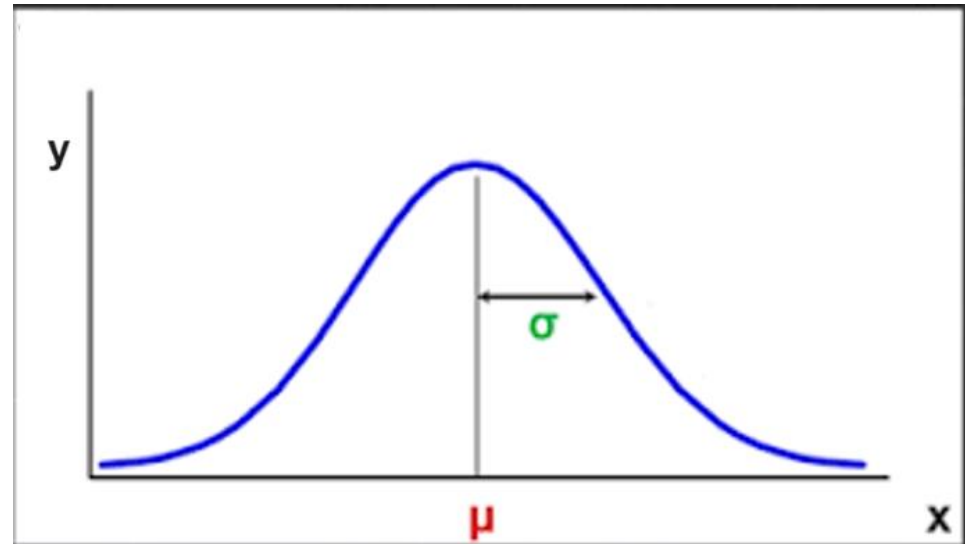
Addizione e sottrazione	$y=a+b-c$	$s_y=\sqrt{(s_a)^2 + (s_b)^2 + (s_c)^2}$
Moltiplicazione e divisione	$y=a\cdot b/c$	$s_y/y=\sqrt{(s_a/a)^2 + (s_b/b)^2 + (s_c/c)^2}$
Logartimi	$y=\log(a)$	$s_y/y= 0,434 \cdot s_a/a$
	$y=\ln(a)$	$s_y/y= s_a/a$
Antilogaritmi	$y=10^a$	$s_y/y= 0,2303 \cdot s_a$
	$y=e^a$	$s_y/y= s_a$
Potenza	$y=a^x$	$s_y/y= x(s_a/a)$

Distribuzione gaussiana

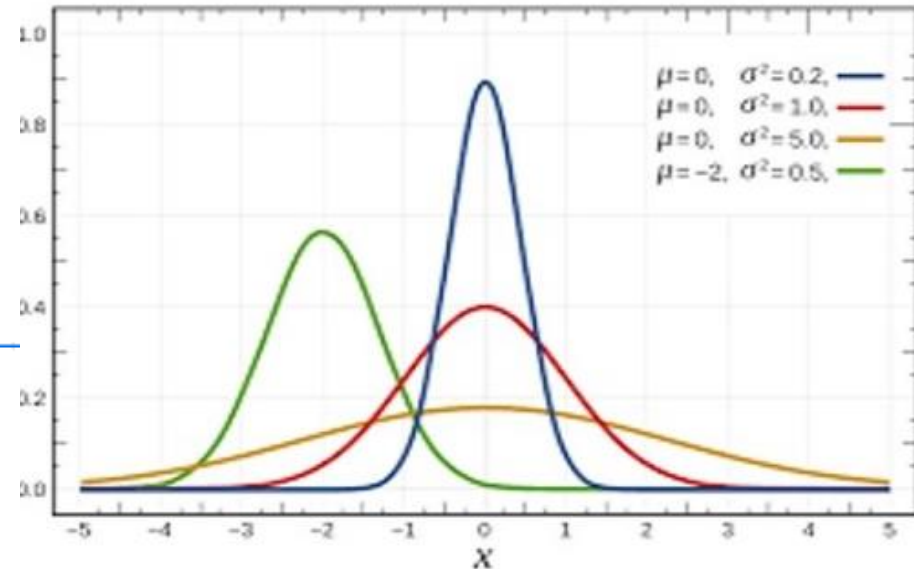
$$P = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2}}$$

μ =valor medio

σ =deviazione standard



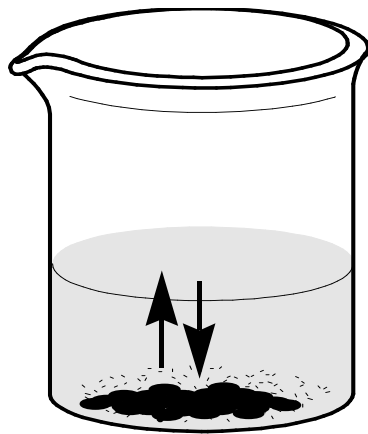
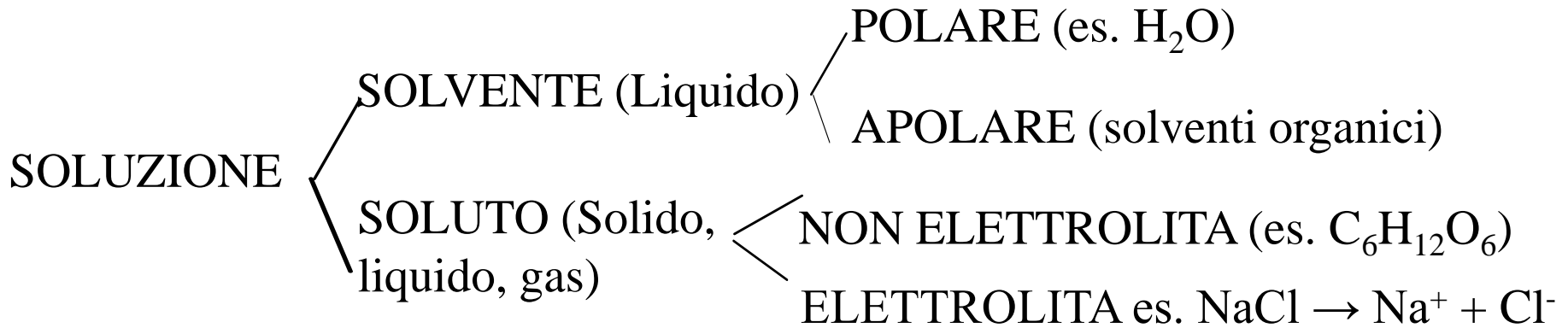
WWW.OKPEDIA.IT



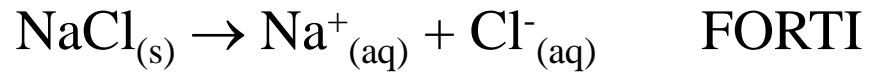
SOLUZIONI

MISCELE OMOGENEE

{ SOLIDE (leghe), LIQUIDE,
GASSOSE (aria)



soluzione →



Corpo di fondo ↑

Concentrazione ⇔ quantità di soluto disciolto in soluzione

Solubilità ⇔ concentrazione di una soluzione satura

CONCENTRAZIONE

% in peso $\%_i = \frac{m_i}{m_{\text{tot}}} \times 100 = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \times 100$

Massa su volume $\text{g/l} = \frac{m_i}{V_{\text{tot}}} = \frac{m_i}{V}$

Frazione molare $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$

MOLI SOLUTO/MASSA SOLVENTE

MOLALITA' $m = \frac{n_{\text{soluto}}}{\text{kg}_{\text{solvente}}}$

MOLI SOLUTO/VOLUME

MOLARITA' $M = \frac{n_{\text{soluto}}}{V_{\text{soluzione}}}$

NORMALITA' $N = \frac{n_{eq}}{V}$ ← n. equivalenti di soluto
 ← volume di soluzione

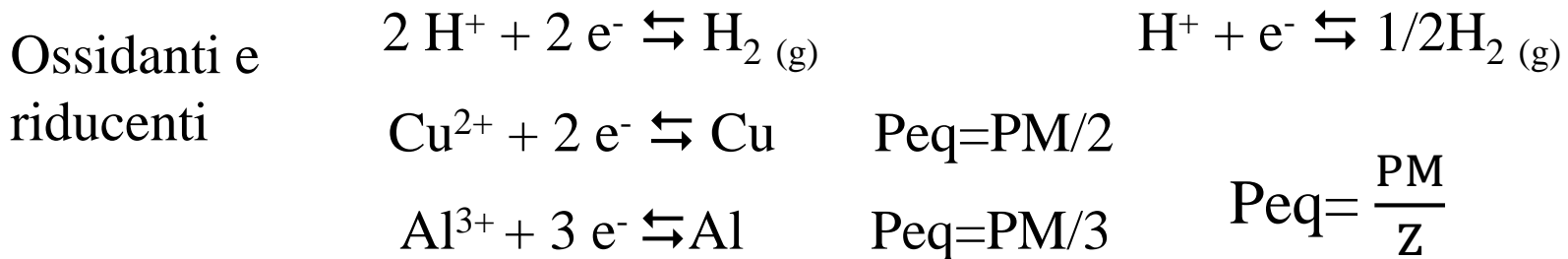
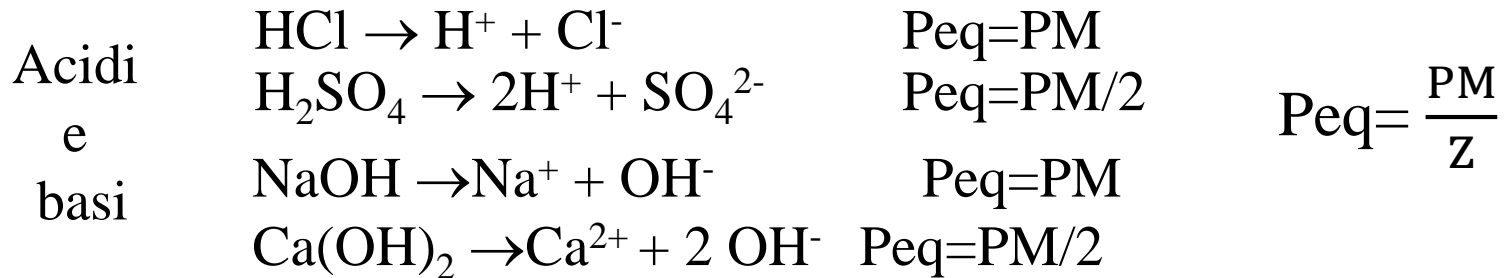
$$n_{eq} = \frac{g}{P_{eq}}$$

$$\text{HCl} \quad P_{eq_{Cl}} = P_{A_{Cl}}$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad P_{eq_{O}} = \frac{P_{A_{O}}}{2}$$

$$\text{NH}_3 \quad P_{eq_{N}} = \frac{P_{A_{N}}}{3}$$

$$P_{eq} = \frac{P_A}{Z}$$



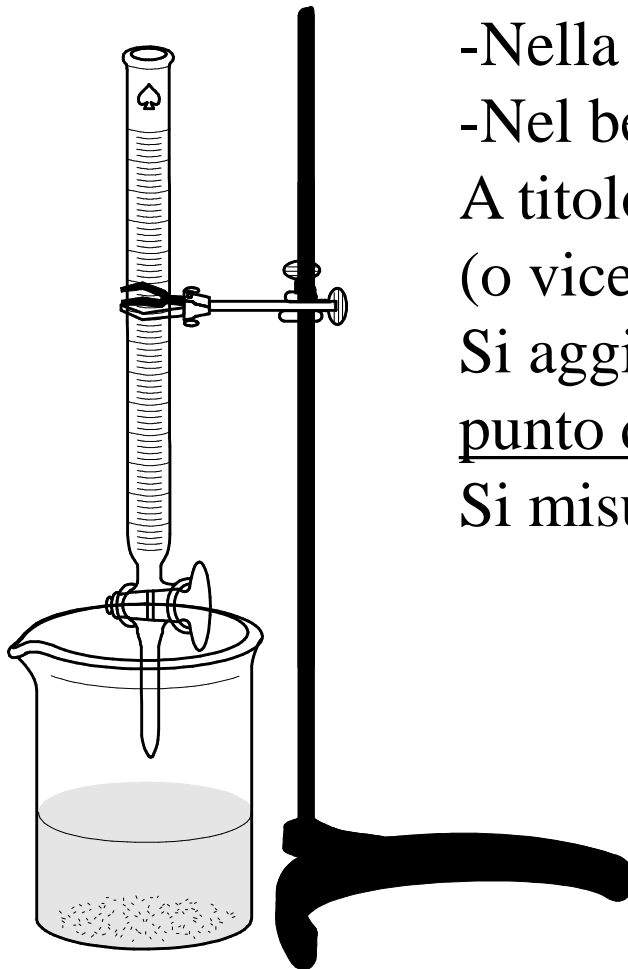
$$M = \frac{n}{V} = \frac{g}{PM \times V} \quad P_{eq} = \frac{PM}{Z}$$

$$N = \frac{n_{eq}}{V} = \frac{g}{P_{eq} \times V} = \frac{g \times Z}{PM \times V} = MZ \quad M = \frac{N}{Z} \quad N = MZ$$

TITOLAZIONI

ANALISI VOLUMETRICA

Determinazione della concentrazione di una soluzione a titolo incognito mediante reazione con una soluzione a titolo noto.



-Nella buretta: soluzione da titolare (B)

-Nel becher: volume noto (V_A) di soluz.

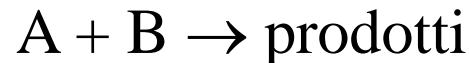
A titolo noto (N_A)

(o viceversa)

Si aggiunge sol. B a sol. A fino al

punto di equivalenza

Si misura V_B all'equivalenza



$$n_{\text{eqA}} = n_{\text{eqB}}$$
$$N_A V_A = N_B V_B$$

Titolazione

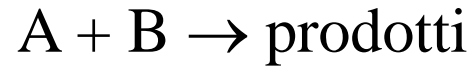
REAZIONI:

- ACIDO-BASE
- REDOX
- COMPLESSOMETRICHE
- PRECIPITAZIONE

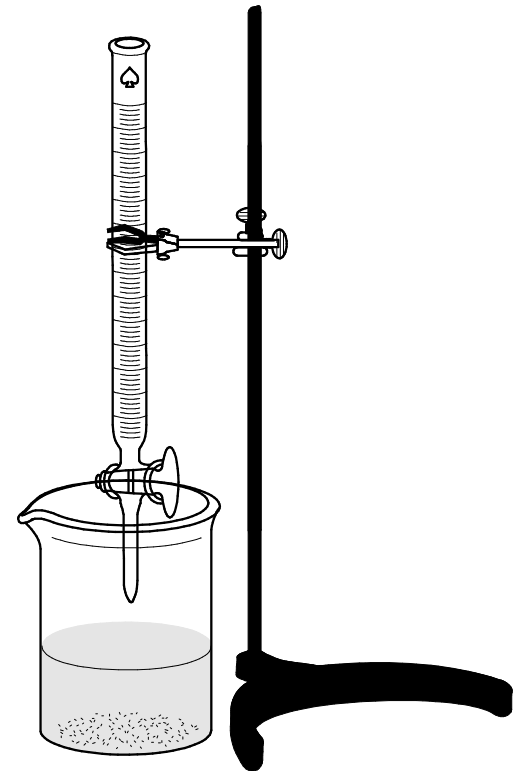
$$n_{\text{eqA}} = n_{\text{eqB}}$$
$$N_A V_A = N_B V_B$$

Determinazione punto di equivalenza:

- Mediante indicatori;
- Strumentalmente, mediante misure potenziometriche, spettrofotometriche.



Reazione: deve essere quantitativa, veloce, a stechiometria definita



Preparazione di soluzioni a titolo noto

Sostanza madre (standard primario)

$$M = n/V \quad g = n \cdot PM = M \cdot V \cdot PM$$

$$N = \text{neq}/V \quad g = \text{neq} \cdot P_{\text{eq}} = N \cdot V \cdot P_{\text{eq}}$$

Pesata: bilancia analitica

Portare a volume in matraccio tarato

- Elevata purezza
- Stabilità: (non deve assorbire umidità o CO_2 ; non deve alterarsi o decomporsi)
- Costo basso
- Elevato peso equivalente (ridurre errori pesata)

