

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI SIENA  
DIPARTIMENTO DI BIOTECNOLOGIE  
CHIMICA E FARMACIA

CORSI DI LAUREA MAGISTRALE IN

**CHIMICA E TECNOLOGIA  
FARMACEUTICHE**

**FARMACIA**

Insegnamento mutuato di  
**CHIMICA ANALITICA**

I anno II semestre

Questo materiale ha solo lo scopo di facilitare la partecipazione alle lezioni e non è sufficiente alla preparazione dell'esame che deve essere effettuata con l'ausilio di un testo specifico.

## Richiami di Matematica

### Potenze di dieci

Metodo compatto per esprimere numeri molto grandi o molto piccoli. Se l'esponente è positivo si tratta di numeri grandi mentre quello negativo è usato per numeri piccoli.

$$\begin{cases} 10^0 = & 1 \\ 10^1 = & 10 \\ 10^2 = 10 \times 10 = & 100 \\ 10^5 = 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 = & 100\,000 \end{cases} \quad (1)$$

$$\begin{cases} 10^{-1} = \frac{1}{10} = & 0.1 \\ 10^{-2} = \frac{1}{10 \times 10} = & 0.01 \\ 10^{-4} = \frac{1}{10 \times 10 \times 10 \times 10} = & 0.0001 \end{cases} \quad (2)$$

Le regole delle operazioni con le potenze di dieci sono:

$$\begin{cases} 10^n \times 10^m = 10^{(n+m)} \\ (10^n)^m = 10^{(n \times m)} \\ \frac{10^n}{10^m} = 10^{(n-m)} \end{cases} \quad (3)$$

Per indicare le potenze di dieci si preferisce usare dei prefissi come illustrato più sotto:

Prefisso	Simbolo	Potenza	
giga	G	$10^9$	
mega	M	$10^6$	
chilo	k	$10^3$	
centi	c	$10^{-2}$	(4)
milli	m	$10^{-3}$	
micro	$\mu$	$10^{-6}$	
nano	n	$10^{-9}$	

### Esempi

1.  $10^2 \times 10^3 = 10^{(2+3)} = 10^5 = 100\,000$

2.  $(10^2)^3 = 10^{(2 \times 3)} = 10^6 = 1\,000\,000$

## 1. DEFINIZIONE DI LOGARITMO

Si consideri l'equazione esponenziale elementare:

$$a^x = b \quad \text{con } a \in \mathbb{R}^+ \text{ e } a \neq 1, b \in \mathbb{R}^+$$

Il numero  $x$  soluzione dell'equazione esponenziale si dice *logaritmo in base  $a$  del numero  $b$*  e si denota con la scrittura  $\log_a b$ . Si può pertanto scrivere:

$$a^x = b \Leftrightarrow x = \log_a b \quad \text{con } a \in \mathbb{R}^+ \text{ e } a \neq 1, b \in \mathbb{R}^+$$

Si ha pertanto la seguente definizione:

*il logaritmo di un numero positivo  $b$  in una data base  $a$ , positiva e diversa da 1, è l'esponente che bisogna dare alla base per ottenere il numero dato*

### Conseguenze immediate della definizione di logaritmo

Dalla definizione di logaritmo derivano immediatamente le seguenti proprietà:

- i.  $\log_a 1 = 0$       poiché       $a^0 = 1$
- ii.  $\log_a a = 1$       poiché       $a^1 = a$
- iii.  $\log_a a^b = b$       poiché       $a^m = a^m$
- iv.  $a^{\log_a b} = b$       poiché       $\log_a b = \log_a b$

## 2. PROPRIETÀ DEI LOGARITMI

Per i logaritmi valgono le seguenti proprietà note anche come 'Teoremi sui logaritmi':

**P1.**  $\log_a (m \cdot n) = \log_a m + \log_a n$       con  $a \in \mathbb{R}^+ \text{ e } a \neq 1, m \in \mathbb{R}^+, n \in \mathbb{R}^+$

**P2.**  $\log_a \frac{m}{n} = \log_a m - \log_a n$       con  $a \in \mathbb{R}^+ \text{ e } a \neq 1, m \in \mathbb{R}^+, n \in \mathbb{R}^+$

**P3.**  $\log_a b^m = m \cdot \log_a b$       con  $a \in \mathbb{R}^+ \text{ e } a \neq 1, b \in \mathbb{R}^+, m \in \mathbb{R}$

**P4.**  $\log_a b = \log_a c \cdot \log_c b$       con  $a \in \mathbb{R}^+ \text{ e } a \neq 1, c \in \mathbb{R}^+ \text{ e } c \neq 1, b \in \mathbb{R}^+$

che più nota nella forma

$$\log_c b = \frac{\log_a b}{\log_a c}$$

è detta *formula del cambiamento di base*.

$$\ln b = \ln 10 \cdot \log b$$

$\downarrow$   
 $2.303$

## 3. LOGARITMI DECIMALI E LOGARITMI NATURALI

I sistemi di logaritmi di uso comune sono due, entrambi di base maggiore di 1.

- i **logaritmi naturali o neperiani**, la cui base è un *numero irrazionale*, indicata con 'e' il cui valore approssimato è 2,71828.....:

- i **logaritmi volgari o decimali o di Briggs**, dal nome di colui che per primo ne suggerì l'uso, che hanno la base 10 e che sono quelli che si adoperano nelle applicazioni pratiche.

### Notazioni

Solitamente si scrive:

$\log c$  per indicare  $\log_{10} c$

e

$\ln c$  per indicare  $\log_e c$

3.  $\frac{10^2}{10^3} = 10^{(2-3)} = 10^{-1} = 0.1$
4. 1 chilometro = 1 km =  $1 \times 10^3$  m
5. 1 centimetro = 1 cm =  $1 \times 10^{-2}$  m
6. 1 microsecondo = 1  $\mu$ s =  $1 \times 10^{-6}$  s
7. 12 megaHertz = 12 MHz =  $12 \times 10^6$  Hz
8. 0.5 nanosecondi = 0.5 ns =  $0.5 \times 10^{-9}$  s

**Esercizi:** Effettuare le seguenti operazioni utilizzando le regole delle potenze di dieci.

1.  $10^7 = 10\,000\,000$
2.  $100\,000\,000 = 10^8$
3.  $(10^2) \times (10^7) = 10^9 = 1\,000\,000\,000$
4.  $(1000)^3 = (10^3)^3 = 10^9 = 1\,000\,000\,000$
5.  $\frac{1}{10\,000} = 10^{-4} = 0.0001$
6.  $10\,000 \times 0.01 = 10^4 \times 10^{-2} = 10^{(4-2)} = 10^2 = 100$
7.  $0.000001 = 10^{-6}$
8.  $\frac{0.01}{10^6} = \frac{10^{-2}}{10^6} = 10^{(-2-6)} = 10^{-8}$
9.  $86\,400 = 8.64 \times 10^4$
10.  $0.0000000398 = 3.98 \times 10^{-8}$
11.  $(4 \times 10^8) \times (9 \times 10^9) = (4 \times 9) \times 10^{(8+9)} = 36 \times 10^{17} = 3.6 \times 10^{18}$
12.  $(3 \times 10^7) \times (6 \times 10^{-12}) = (3 \times 6) \times 10^{(7-12)} = 18 \times 10^{-5} = 1.8 \times 10^{-4}$
13.  $\frac{75 \times 10^{-11}}{5 \times 10^{-3}} = \frac{75}{5} \times 10^{[-11-(-3)]} = 15 \times 10^{-8} = 1.5 \times 10^{-7}$
14.  $\frac{(3 \times 10^6)(8 \times 10^{-2})}{(2 \times 10^{17})(6 \times 10^5)} = \frac{24}{12} \times \frac{10^4}{10^{22}} = 2 \times 10^{-18}$
15.  $\frac{42\,000\,000}{3\,000} = \frac{4.2 \times 10^7}{3 \times 10^3} = \frac{4.2}{3} \times \frac{10^7}{10^3} = 1.4 \times 10^4$
16.  $0.0012 \times 0.000\,003 = (1.2 \times 10^{-3}) \times (3 \times 10^{-6}) = 3.6 \times 10^{-9}$

### Prefissi del Sistema Internazionale

$10^n$	Prefisso	Simbolo	Nome	Equivalente <u>decimale</u>
$10^{24}$	<u>yotta</u>	Y	<u>Quadrilione</u>	1 000 000 000 000 000 000 000 000
$10^{21}$	<u>zetta</u>	Z	<u>Triliardo</u>	1 000 000 000 000 000 000 000
$10^{18}$	<u>exa</u>	E	<u>Trilione</u>	1 000 000 000 000 000 000
$10^{15}$	<u>peta</u>	P	<u>Biliardo</u>	1 000 000 000 000 000
$10^{12}$	<u>tera</u>	T	<u>Bilione</u>	1 000 000 000 000
$10^9$	<u>giga</u>	G	<u>Miliardo</u>	1 000 000 000
$10^6$	<u>mega</u>	M	<u>Milione</u>	1 000 000
$10^3$	<u>kilo o chilo</u>	k	<u>Mille</u>	1 000
$10^2$	<u>etto</u>	h	<u>Cento</u>	100
10	<u>deca</u>	da	<u>Dieci</u>	10
$10^{-1}$	<u>deci</u>	d	<u>Decimo</u>	0,1
$10^{-2}$	<u>centi</u>	c	<u>Centesimo</u>	0,01
$10^{-3}$	<u>milli</u>	m	<u>Millesimo</u>	0,001
$10^{-6}$	<u>micro</u>	$\mu$	<u>Milionesimo</u>	0,000 001
$10^{-9}$	<u>nano</u>	n	<u>Miliardesimo</u>	0,000 000 001
$10^{-12}$	<u>pico</u>	p	<u>Bilionesimo</u>	0,000 000 000 001
$10^{-15}$	<u>femto</u>	f	<u>Biliardesimo</u>	0,000 000 000 000 001
$10^{-18}$	<u>atto</u>	a	<u>Trilionesimo</u>	0,000 000 000 000 000 001
$10^{-21}$	<u>zepto</u>	z	<u>Triliardesimo</u>	0,000 000 000 000 000 000 001
$10^{-24}$	<u>yocto</u>	y	<u>Quadrilionesimo</u>	0,000 000 000 000 000 000 000 001

Sistema internazionale SI ( vecchi MKS e MKSA )

Lunghezza metro ( m )

Massa chilogrammo ( Kg )

Tempo secondo ( s )

Intensità di corrente elettrica Ampere ( A )

Quantità di sostanza mole ( mol )

Mole: quantità di sostanza che contiene tante molecole quanti sono gli atomi contenuti in 0.012 Kg di  $^{12}\text{C}$ , ovvero un numero di Avogadro pari a  $6.02 \dots \times 10^{23}$  ( circa 600000 miliardi di miliardi ).

Peso molecolare: somma dei pesi atomici degli atomi costituenti ( Unità di massa atomica UMA o Dalton ).

Peso di una mole ( grammoione e grammoatomo per specie chimiche ioniche o atomiche): numero di grammi uguale al peso molecolare.

Contenuto delle soluzioni ( concentrazione )

Molarità ( moli di soluto in un litro di **soluzione** si indica con M

Concentrazione formale, si indica con F detta anche concentrazione analitica, fa riferimento al contenuto teorico (pesata)

In soluzione acquosa, per un elettrolita forte, coincide con la molarità

Contenuto percentuale

In peso (massa soluto/massa soluzione) $\times 100$  si indica con % m/m o solo %

In volume (volume soluto/volume soluzione) $\times 100$  si indica con % v/v.

Concentrazioni in tracce

Parti per milione (massa di soluto\massa campione) $\times 10^6$  ppm,  $\mu\text{g/l}$ , mg/ Kg

Parti per miliardo (massa di soluto\massa campione) $\times 10^9$  ppb,  $\mu\text{g/l}$ ,  $\mu\text{g/ Kg}$

Parti per trilione (massa di soluto\massa campione) $\times 10^{12}$  ppt, ng/l, ng/ Kg

# ANALISI CHIMICA

DETERMINAZIONE IN TERMINI QUALITATIVI E QUANTITATIVI DEL CONTENUTO DI UN CAMPIONE.

LE SPECIE DA DETERMINARE SONO DETTE ANALITI

CAMPIONE: ALIQUOTA RAPPRESENTATIVA DEL MATERIALE DA ANALIZZARE.

ANALISI QUALITATIVA : SOLO CENNI

ANALISI QUANTITATIVA: ARGOMENTO SPECIFICO DEL CORSO

ANALISI QUANTITATIVA GRAVIMETRICA: DETERMINAZIONE PER PESATA CON UNA BILANCIA ANALITICA ( PRECISIONE NON INFERIORE A 0.0001g),

esempi.: determinazione delle sostanze volatili ( umidità ) per perdita di peso al riscaldamento o determinazione di una specie sulla base della stechiometria di reazione con un reattivo che porta alla formazione quantitativa di una specie solida separabile e pesabile .

ANALISI VOLUMETRICA: ANALISI EFFETTUATA MISURANDO ACCURATAMENTE IL VOLUME DI UN REATTIVO CHE REAGISCE QUANTITATIVAMENTE CON L'ANALITA.

ANALISI STRUMENTALE: ANALISI EFFETTUATA PER MEZZO DI STRUMENTAZIONI ELETTRONICHE IN GRADO DI RIVELARE ANCHE CONCENTRAZIONI MOLTO BASSE.

APPROFONDIREMO IN MODO SPECIFICO GLI ASPETTI DELL'ANALISI VOLUMETRICA E STRUMENTALE, MENTRE TRALASCIEREMO LA GRAVIMETRICA.

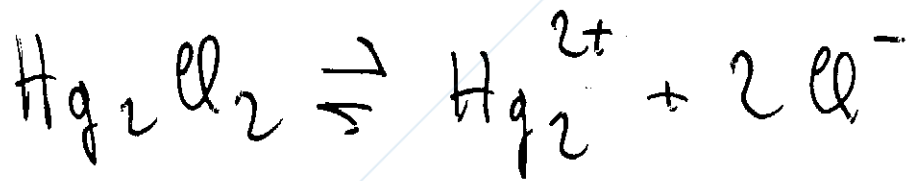


$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

SOLIDI E LIQUIDI PURI CONC  $\rightarrow 1$   
SOLVENTE CONC  $\approx 1$

$K$  = COSTANTE DI EQUILIBRIO  
DELLA REAZIONE CHIMICA

# EQUILIBRI DI SOLUBILITÀ 7A



$$K = K_{ps} = [\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 = 1.2 \cdot 10^{-18}$$

SE  $x$  MOLLI SI DISSOCIANO

PER DARE  $x$  di  $\text{Hg}_2^{2+}$  e  $2x$  di  $\text{Cl}^-$

$$4x^3 = 1.2 \cdot 10^{-18}$$

$$x = 6.7 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

**EFFETTO IONE A COMUNE**

UN SALE È MENO SOLUBILE SE UNO

DEI SUOI IONI COSTITUENTI È GIÀ

PRESENTE IN SOLUZIONE

ESEMPLO  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  in  $\text{NaCl}$   $0.03 \text{ M}$

$$K_{ps} = x (2x + 0.03)^2 \approx (0.03)^2 x$$

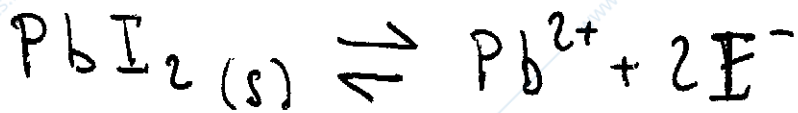
$$[\text{Hg}_2^{2+}] = x = 1.33 \cdot 10^{-15}$$

**ANALISI GRAVIMETRICA**

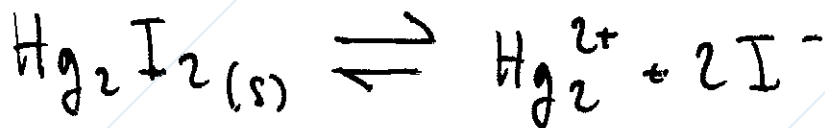
**PRECIPITAZIONE FRAZIONATA**

## PRECIPITAZIONE FRAZIONATA

7B



$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = 7.9 \cdot 10^{-9}$$



$$K_{ps} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{I}^-]^2 = 1.1 \cdot 10^{-28}$$

PROBLEMA: SEPARAZIONE "COMPLETA" (?)

di  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Hg}_2^{2+}$  DA UNA SOLUZIONE ACQUOSA  
0.01 M DI ENTRAMBI (ESEMPIO NITRATI MOLTO SOLUBILI)  
SEPARAZIONE "COMPLETA" È INDEFINITA  
IN REALTÀ POSSIAMO VALUTARE

LA POSSIBILITÀ DI FAR PRECIPITARE  
IL 99.99% di  $\text{Hg}_2^{2+}$  SENZA FAR INIZIARE  
LA PRECIPITAZIONE DI  $\text{PbI}_2$



come INI

0

0.01

0

in FIN

Solido

 $1 \cdot 10^{-6}$ 

x

(0.01% di 0.01M)

$$K_{ps} = [\text{Hg}_2^{2+}] [\text{I}^-]^2 =$$

$$= 1.1 \cdot 10^{-28} = (1 \cdot 10^{-6})^2 \times 2$$

$$x = \sqrt{\frac{1.1 \cdot 10^{-28}}{1 \cdot 10^{-6}}} = \sqrt{1.1 \cdot 10^{-22}} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

VERIFICA PER  $\text{PbI}_2$

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2$$

$$Q = (0.01) (1 \cdot 10^{-11})^2 = 1 \cdot 10^{-24} < K_{ps} (7.9 \cdot 10^{-9})$$

IL  $\text{Pb}^{2+}$  COMINCERÀ A PRECIPITARE  
QUANDO  $[\text{I}^-]$  SARÀ SUPERIORE A

$$\sqrt{\frac{K_{ps}}{0.01}} = \sqrt{\frac{7.9 \cdot 10^{-9}}{0.01}} = \sqrt{7.9 \cdot 10^{-11}} = \sqrt{0.79} \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

# ANALISI VOLUMETRICA

8A

MISURAZIONE DEL VOLUME DI REAGENTE (TITOLANTE) RICHIESTO DALLA REAZIONE CON LA SPECIE ANALIZZATA (ANALITA)

PUO' ESSERE USATO QUALUNQUE TIPO DI REAZIONE CHIMICA.

LA REAZIONE DEVE AVERE I SEGUENTI

REQUISITI:

COMPLETEZZA (ELEVATA  $K$ )

RAPIDITA'

TITOLAZIONI PIU' COMUNI:

PRECIPITAZIONE

ACIDO-BASE

OSSIDORIDUZIONE

COMPLESSAZIONE.

\* PUNTO DI EQUIVALENZA: LA QUANTITA' DI TITOLANTE AGGIUNTA E' ESATTAMENTE QUELLA RICHIESTA DALLA REAZIONE STECHIOMETRICA CON L'ANALITA. E' UN RISULTATO IDEALE

\* IN PRATICA SI RILEVA IL PUNTO FINALE

COME IMPROVVISA VARIAZIONE DI UNA PROPRIETA' FISICA O CHIMICA DELLA SOLUZIONE

( COLORE, PH, ASSORBANZA, CONDUCEBILITA', E CC. ) RILEVABILE PER MEZZO DI

UNA SOSTANZA AGGIUNTA (INDICATORE) O DI UNO STRUMENTO (ELETTRODO E CC. )

LO SCARTO FRA IL PUNTO DI EQUIVALENZA E IL PUNTO FINALE E' L'ERRORE DELLA TITOLAZIONE, VALUTABILE CON UNA TITOLAZIONE IN BIANCO

E' NECESSARIO CONOSCERE LA CONCENTRAZIONE DEL TITOLANTE.

STANDARD PRIMARIO: PUREZZA  $\geq 99.9\%$ .

PUO' ESSERE ESSICCATO PER RISCALDAMENTO O SOTTO VUOTO E RIMANE STABILE DURANTE LA NORMALE CONSERVAZIONE.

SOLUZIONE STANDARD: PREPARATA PER DISSOLUZIONE IN VOLUME NOTO DI UNA ESATTA QUANTITA' DI STANDARD PRIMARIO, OPPURE

STANDARDIZZATA PER TITOLAZIONE DI UNA OPPORTUNA QUANTITA' DI UNO STANDARD PRIMARIO

TITOLAZIONE DIRETTA: SI AGGIUNGE IL TITOLANTE FINO AL PUNTO FINALE

TITOLAZIONE DI RITORNO: SI AGGIUNGE UN ECCESSO NOTO DI REAGENTE E SI TITOLA TALE ECCESSO CON UN SECONDO REAGENTE.

CALCOLI x TITOLAZIONE DIRETTA



AL PUNTO EQUIVALENTE

$$\text{moli di } T = \text{moli di } A$$

$$V_T M_T = V_A M_A \quad (\text{SE } a=t=1)$$

ALTRIMENTI

$$\text{MOLI DI } A = \frac{a}{t} \text{ MOLI DI } T$$

INDICANDO CON

$V_T$  IL VOLUME DEL TITOLANTE

$V_A$  " " DELL'ANALITA

$M_T$  LA MOLARITA' DEL TITOLANTE

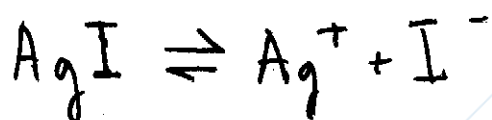
$M_A$  " " DELL'ANALITA

# TITOLAZIONI PER PRECIPITAZIONE

IL TITOLANTE REAGISCE CON L'ANALITA FORMANDO UNA SPECIE POCO SOLUBILE

ESEMPIO TITOLAZIONE DI 25 ml  $I^-$  0.1 M  
CON  $Ag^+$  0.05 M.

REAZIONE CHIMICA:  $Ag^+ + I^- \rightarrow AgI (s)$



$$K_{sp} = [Ag^+][I^-] = 8.3 \cdot 10^{-17}$$

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[I^-]}$$

$$K_{eq} = \frac{1}{K_{ps}} \approx 10^{18}$$

$\Rightarrow$  PRIMA DEL PUNTO EQUIVALENTE

MOLI  $I^-$  = MOLI INIZIALI  $I^-$  - MOLI  $Ag^+$  AGGIUNTE  
TRASCURANDO  $I^-$  CHE SI FORMA PER SCIoglIMENTO  
DI  $AgI(s)$ .

USIAMO  $pAg^+$  ( $-\log [Ag^+]$ ) UTILE PER  
ESPRIERE VALORI MOLTO BASSI

QUANDO SONO STATI AGGIUNTI 10 ml di  $Ag^+$

$$\text{MOLI } I^- = \frac{25}{1000} \cdot 0.1 - \frac{10}{1000} \cdot 0.05 = 0.002$$

$$\text{VOLUME TOTALE } \frac{25 + 10}{1000} = 0.035 \text{ l}$$

$$[\text{I}^-] = \frac{0.002}{0.035} = 0.057 \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{k_{sp}}{[\text{I}^-]} = \frac{8.3 \cdot 10^{-17}}{0.057} \approx 1.4 \cdot 10^{-15}$$

$$p\text{Ag}^+ = 14.84$$

IN MODO ANALOGO QUANDO SONO STATI  
AGGIUNTI 49 ml di  $\text{Ag}^+$

$$p\text{Ag}^+ \approx 12.91$$

OVVERO  $[\text{Ag}^+]$  RIMANE UN VALORE MOLTO BASSO  
FINCHE' C'E'  $\text{I}^-$  CHE PUO' PRECIPITARE  
COME  $\text{AgI}$

⇒ AL PUNTO EQUIVALENTE

$$k_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 8.3 \cdot 10^{-17}$$

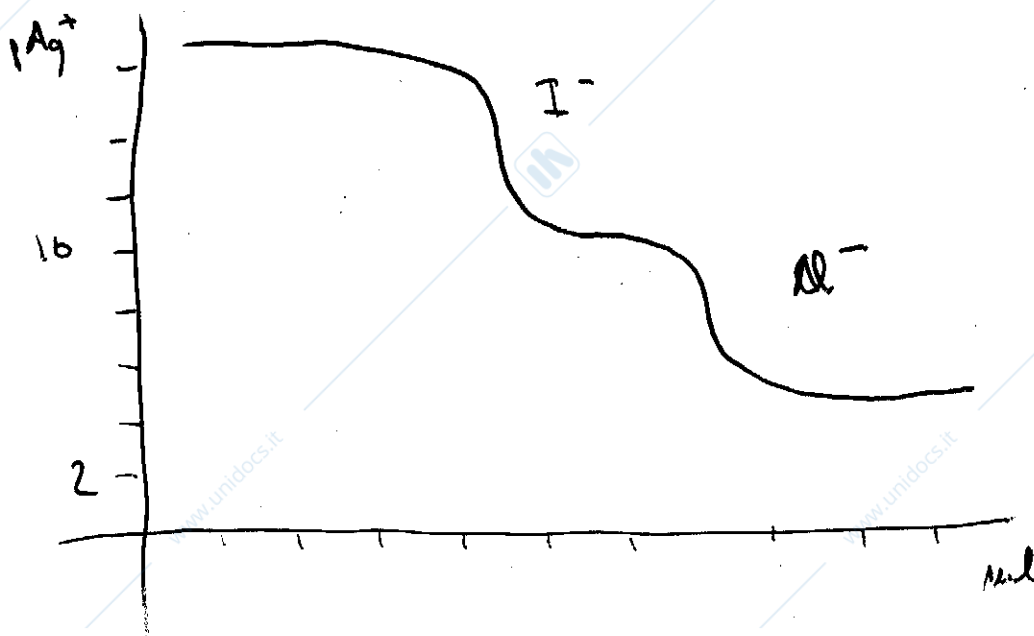
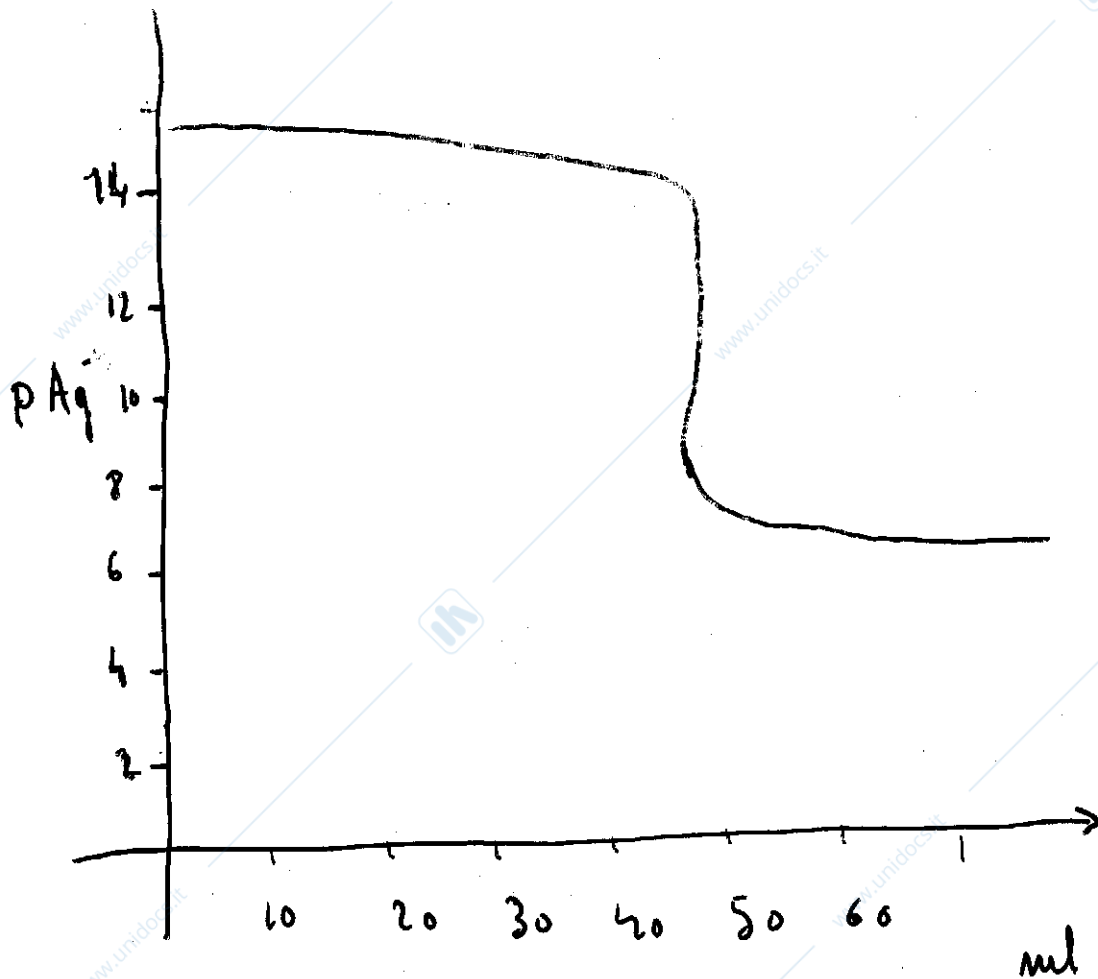
$$[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = \sqrt{k_{sp}} = 9.1 \cdot 10^{-9}$$

$$p\text{Ag}^+ \approx 8.04$$

INDIPENDENTE DAL VOLUME E DALLA  
CONCENTRAZIONE.

⇒ DOPO IL PUNTO EQUIVALENTE

$[Ag^+]$  ESPRIME LA CONCENTRAZIONE  
DI TITOLANTE IN ECCESSO



DETERMINAZIONE DEL PUNTO FINALE

STRUMENTALE (ELETTRICIMICO O OTTICO)

CON INDICATORE

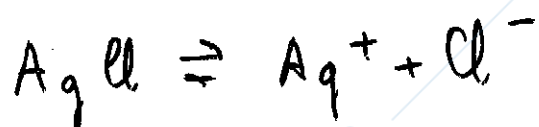
METODO DI MOHR

TITOLAZIONE DI  $\text{Cl}^-$  CON  $\text{Ag}^+$  IN PRESENZA DI  $\text{CrO}_4^{2-}$

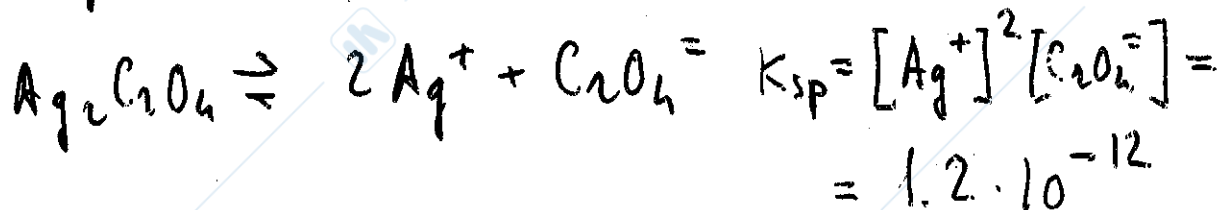
$\text{AgCl}$  BIANCO

$\text{CrO}_4^{2-}$  GIALLO

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ROSSO



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \cdot 10^{-10}$$



TITOLAZIONE IN BIANCO PER DETERMINARE  
L'ERRORE DOVUTO ALLA QUANTITA' DI  $\text{Ag}^+$

NECESSARIA A FAR VILARE L'INDICATORE

METODO DI VOLHARD

TITOLAZIONE DI ALOGENURI IN AMBIENTE ACIDO  
E' UNA TITOLAZIONE DI RITORNO ED E' DI FATTO  
UN METODO PER LA DETERMINAZIONE DI  $\text{Ag}^+$   
SI AGGIUNGE UN ECCESSO DI  $\text{AgNO}_3$  STANDARD  
E SI RETROTITOLA CON SOLFOCIANURO DI  
POTASSIO  $\text{KSCN}$  USANDO ALLUME FERRICO  
COME INDICATORE

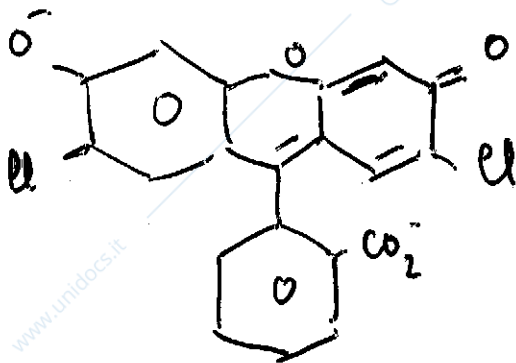
SCN<sup>-</sup> IN ECCESSO FORMA CON Fe<sup>+3</sup> UN COMPLESSO ROSSO [FeSCN]<sup>2+</sup> 8H

LA SOLUZIONE DI SCN<sup>-</sup> SI STANDARDIZZA CON AgNO<sub>3</sub> IN AMBIENTE ACIDO USANDO Fe<sup>+3</sup> COME INDICATORE

## METODO DI FAJANS

INDICATORE DI ADSORBIMENTO

DICLORO FLUORESCINA



DURANTE LA TITOLAZIONE PRIMA DEL PUNTO EQUIVALENTE Cl<sup>-</sup> VIENE ADSORBITO SUL PRECIPITATO DI AgCl CARICANDOLO NEGATIVAMENTE, DOPO IL PUNTO EQUIVALENTE IL PRIMO ECCESSO DI Ag<sup>+</sup> SOSTITUISCE IL Cl<sup>-</sup> CONFERENDO UNA CARICA POSITIVA, L'INDICATORE ANIONICO SI ADSORBE SUL PRECIPITATO FACENDOGLI ASSUMERE UNA COLORAZIONE ROSA.

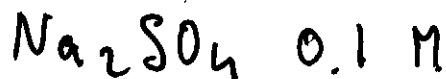
## FORZA IONICA

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

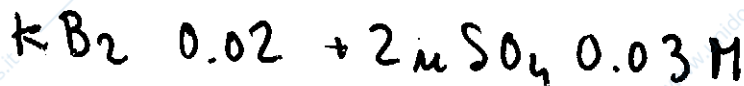
ESEMPIO



$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} ([\text{Na}^+] \cdot 1^2 + [\text{NO}_3^-] \cdot (-1)^2) = 0.1 \text{ M} \\ &= \frac{1}{2} (0.1 + 0.1) \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} ([\text{Na}^+] \cdot (1)^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot (-2)^2) = \\ &= \frac{1}{2} (0.2 + 0.1 \cdot 4) = 0.3 \text{ M} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} ([\text{K}^+] \cdot 1^2 + [\text{Br}^-] \cdot (-1)^2 + [2\text{M}^{2+}] \cdot (2)^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot (-2)^2) \\ &= \frac{1}{2} (0.02 + 0.02 + 0.03 \cdot 4 + 0.03 \cdot 4) = 0.14 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{ATTIVITA' } A = \gamma [C] \quad \gamma \rightarrow 0 \div 1$$

LE COSTANTI VENGONO ESTRAPOLATE A  $\mu = 0$

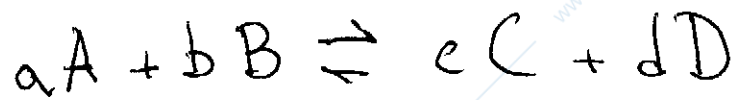
## EQUAZIONE ESTESA DI DEBYE-HÜCKEL

$$\log \gamma = \frac{-0,51 z^2 \sqrt{\mu}}{1 + (a \sqrt{\mu} / 305)}$$

$a$  = RAGGIO DELLO IONE IDRATATO IN pm

$\gamma$  = COEFFICIENTE DI ATTIVITA' DI UNO IONE DI DIMENSIONI  $a$  DI CARICA  $\pm z$  IN UN MEZZO ACQUOSO DI FORZA IONICA  $\mu$

LEGGE SEMPIRICA BASATA SU UN MODELLO GEOMETRICO



$$K = \frac{[C]^e [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

IN REALTA'

$$K = \frac{A_C^c A_D^d}{A_A^a A_B^b} = \frac{[C]^c \gamma_C^c \cdot [D]^d \gamma_D^d}{[A]^a \gamma_A^a \cdot [B]^b \gamma_B^b}$$

## Coefficients di attività per soluzione acquosa a 25°C

Ione	Dimensioni ione ( $\alpha$ , pm)	Forza ionica ( $\mu$ , M)				
		0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
Carica = $\pm 1$						
H <sup>+</sup>	900	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83
	800	0,966	0,931	0,912	0,85	0,82
	700	0,965	0,930	0,909	0,845	0,81
Li <sup>+</sup>	600	0,965	0,929	0,907	0,835	0,80
	500	0,964	0,928	0,904	0,83	0,79
Na <sup>+</sup> , CdCl <sup>+</sup> , ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	450	0,964	0,928	0,902	0,82	0,775
	400	0,964	0,927	0,901	0,815	0,77
OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , OCN <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup> ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	350	0,964	0,926	0,900	0,81	0,76
K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup>	300	0,964	0,925	0,899	0,805	0,755
	250	0,964	0,924	0,898	0,80	0,75