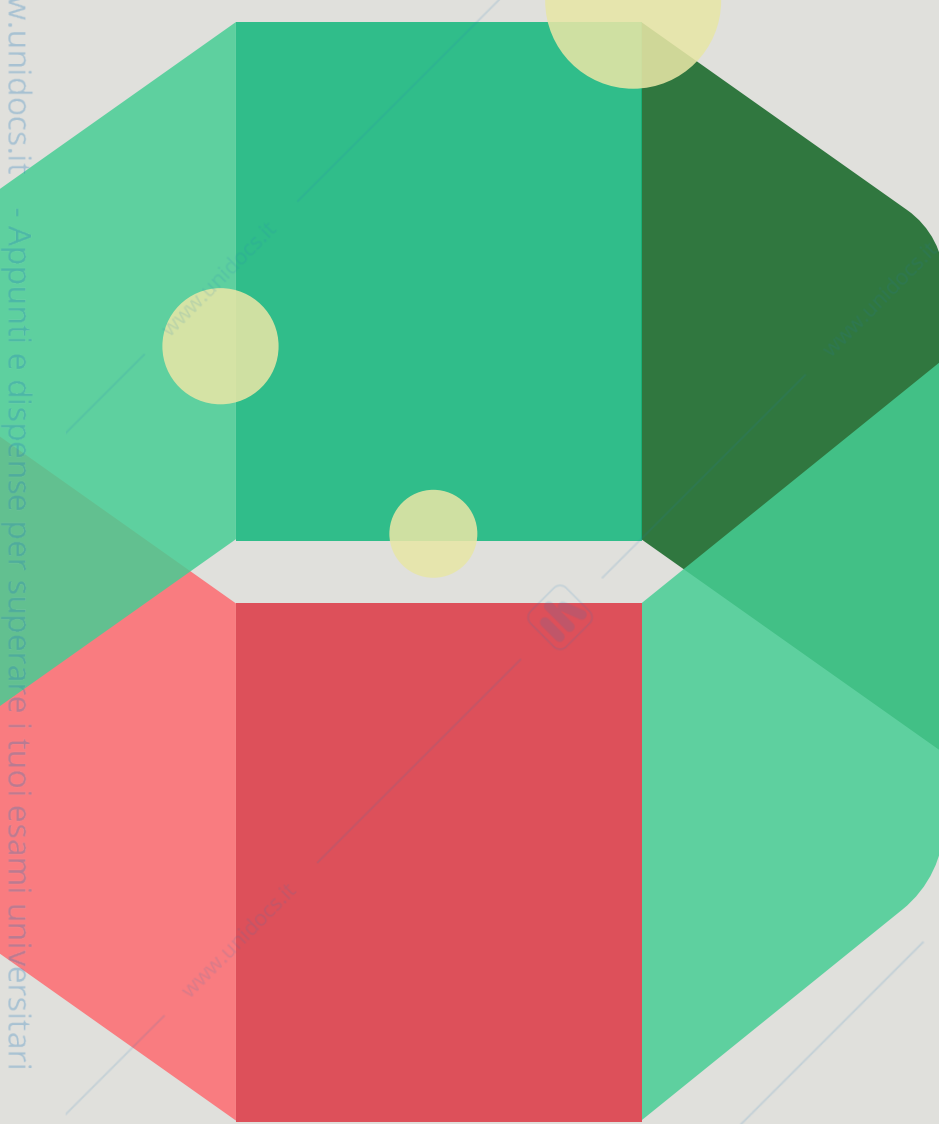


www.unidocs.it

www.unidocs.it

www.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

CHIMICA ANALITICA

CHIMICA ANALITICA - APPLICAZIONI



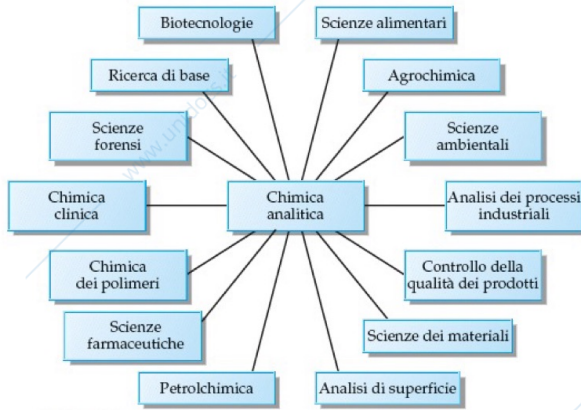
Prova del fuoco

Sherlock Holmes



Prova del fuoco: metodo utilizzato per determinare la presenza o l'assenza di determinati elementi chimici in un campione. Consiste nel riscaldare un campione a temperature elevate e osservare se si verificano reazioni chimiche caratteristiche per gli elementi di interesse. Queste reazioni producono colori distintivi o modificano la forma o la struttura del campione, consentendo così l'identificazione degli elementi presenti.

BRANCHE DELLA CHIMICA ANALITICA

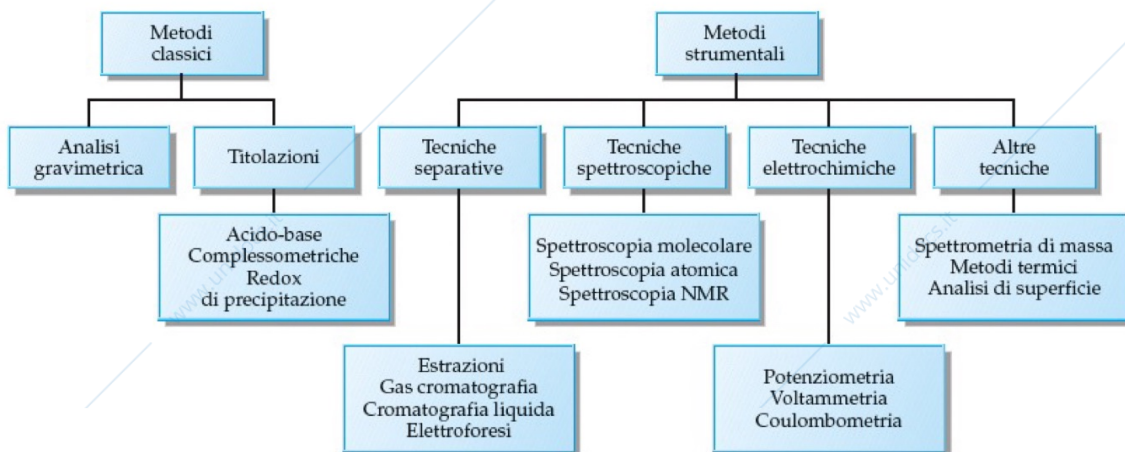


LA NATURA DELLA CHIMICA ANALITICA

Definizioni:

- analisi qualitativa: si intende se è presente un certo tipo di elemento o composto, saggio alla fiamma. La polvere sulla bacchetta si fonde rompendo i legami dato che l'energia termica eccita le molecole e si manifesta con diverse colorazioni (onde elettromagnetiche di diverse intensità). Lo stato eccitato dura poco tempo.
- analisi quantitativa: si conosce ciò che si va a determinare (quanto sale è presente). Ne voglio conoscere la quantità (concentrazione). Ci possono essere casi in cui si richiedono entrambe le analisi.
- Campione: porzione omogenea rappresentativa di ciò di cui voglio conoscere l'informazione (es. quanto piombo è presente in una sostanza) e che si sottopone ad analisi (spesso quantitativa).
- Matrici: nel campione c'è il mio interesse e anche tanti altri costituenti (elementi). La matrice è tutto ciò che è presente nel campione (all'interno).
- Analita: quelli che sono l'oggetto di interesse nell'analisi (se sto eseguendo un'analisi sul cadmio, l'analita è il cadmio).
- Analisi atomica o elementare: l'analita è un elemento (atomo).
- Analisi di tipo molecolare: l'analita è una molecola composta di più elementi.

CLASSIFICAZIONE GENERALE DELLE TECNICHE ANALITICHE



Metodi classici: analisi con strumenti normali.

Metodi strumentali: si utilizzano sempre strumenti più efficaci.

Elettroforesi: scarse applicazioni.

Cromatografia: tecnica più utilizzata.

QUESITI

Identificare il campione, analita e matrice:

1) determinare la quantità di zolfo nel carbone

- analisi elementare
- campione: carbone
- Analita: zolfo
- Matrice: tutto

2) Misurazione del monossido di carbonio presente negli scarichi emessi da un impianto industriale

- analisi molecolare
- campione: gas di scarico
- Analita: monossido di carbonio
- Matrice: tutti i costituenti del gas di scarico

Che cosa si intende per metodo classico e strumentale?

- metodo classico:
- Metodo strumentale:

Esempi di analisi qualitativa: qualità di elementi presenti in una determinata sostanza.

Esempi di analisi quantitativa: etichetta di un alimento, sono riportate tutte le quantità presenti in esso

ANALISI QUANTITATIVA



diagramma di flusso che mostra le fasi di un'analisi quantitativa

Standard qualitativi che servono essere rispettati, anche della sicurezza, se questi non sono rispettati, l'alimento non può essere messo in commercio.

Bisogna:

- identificare il problema: quali informazioni sono necessarie.
- Selezionare il campione: quale materiale è necessario per le analisi, scegliere ciò che fa al caso nostro.
- Preparare il campione: come deve essere preparato il campione.
- Eseguire l'analisi: come sono ottenuti i dati desiderati.
- Analizzare i dati: quali sono stati i risultati della misurazione.

SCELTA DEL METODO

Bisogna analizzare:

- livello di accuratezza richiesto: si possono utilizzare metodi distruttivi o non distruttivi. Se ad esempio dovessi analizzare dei beni culturali, non si potrebbero mai utilizzare metodi distruttivi.
- Numero di campioni: il campione deve essere rappresentativo ed omogeneo
- Complessità del campione e numero di componenti: dipende se il campione è omogeneo o eterogeneo.

CAMPIONAMENTO

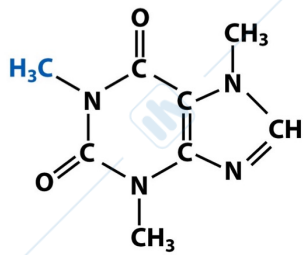
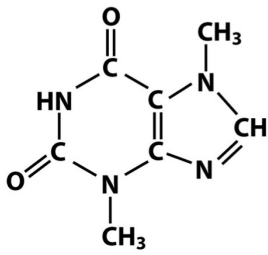
Campionamento: importante sapere se è omogeneo o eterogeneo:

- acqua: omogeneo
- Latte: eterogeneo. Acqua + componente grassa sono immiscibili tra loro.

ELIMINAZIONE DI INTERFERENZE

Interferenti o interferenze: se si isola il campione dell'ambiente, si riescono ad evitare interferenze ad esempio di tipo additivo, diminuzioni del segnale. Per evitare ciò dal punto di vista chimico, è importante arrivare ad una separazione tramite interferenti. Si usano a volte per capire dove sono stati prodotti determinati alimenti. Il 99% degli alimenti provengono in modo diretto o indiretto dal terreno.

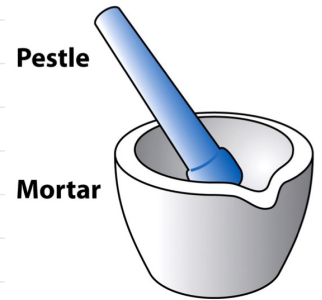
ANALISI DEL CIOCCOLATO



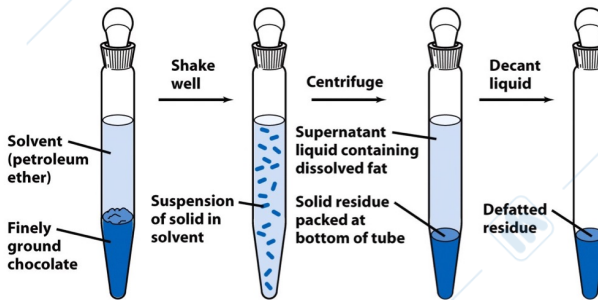
TEOBROMINA
EFFETTO DIURETICO, RILASSANTE DELLA MUSCOLATURA, STIMOLANTE CARDIACO E VASODILATATORE

CAFFEINA
STIMOLANTE DEL SISTEMA NERVOSO CENTRALE

Quali sono i contenuti di queste 2 molecole nel cioccolato?

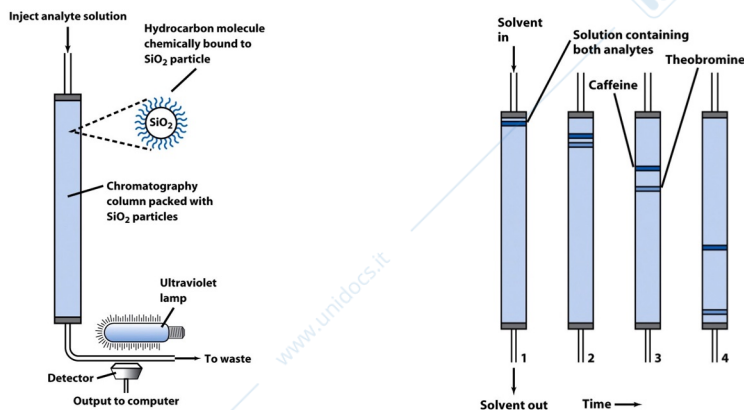
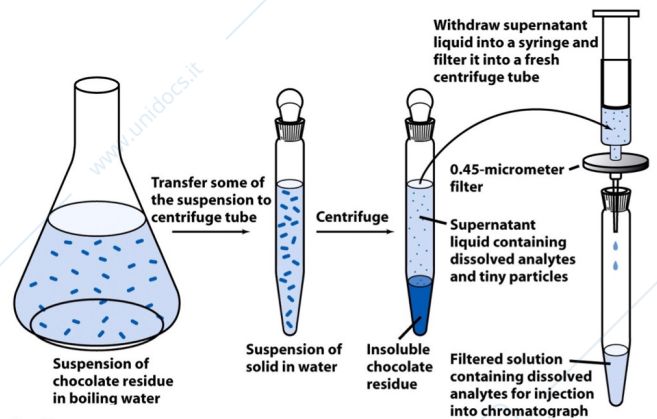


Campionamento e preparazione del campione: il campione ha poi bisogno di un pretrattamento. Il campione deve essere liquido perché l'analisi va fatta con il cromatografo. Pretrattamento del campione per poi iniettarlo nello strumento.



Estrazione dei grassi: estrazione solido-liquido per estrarre gli analiti. La componente grassa potrebbe dare dei problemi durante l'analisi al cromatografo. Si va a sgrassare il campione (quando è già stato polverizzato), mettendolo a contatto con un solvente con ad esempio etere di petrolio. La componente grassa passa nel solvente organica. Non tutto il cioccolato andrà a sciogliersi (solo la componente grassa). Le particelle solide restano sospese (non si sciolgono). La parte solida da quella liquida possono essere separate tramite filtrazione o centrifugazione.

Estrazione degli analiti (caffeina): un modo per estrarre la caffeina è con acqua calda. Si esegue centrifugazione per fare andare sul fondo la parte solida. Si esegue un ulteriore passaggio per bloccare completamente la parte solida con una filtrazione. Si ottiene una soluzione limpida e filtrata.

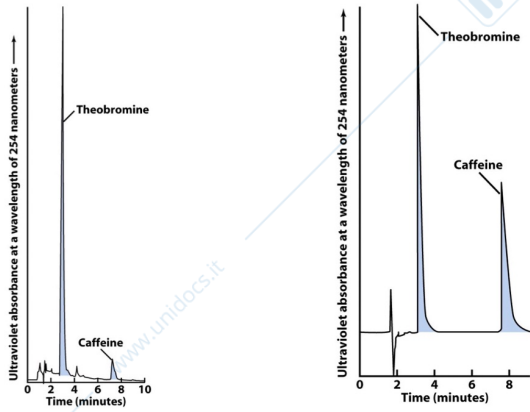


Cromatografo liquido: una volta ottenuta la soluzione limpida, si va ad analizzare con il cromatografo liquido (tecnica di separazione). Nella colonna si ha la formazione di bande colorate, si ha una componente chiamata fase stazionaria (solido) che non esce dalla colonna (determina la separazione tra i composti). L'iniezione del campione viene effettuata tramite siringhe in testa alla colonna. La fase mobile all'interno dello strumento è liquida. La fase stazionaria è fatta di silice in questo caso. Le molecole con polarità simili interagiranno con la fase stazionaria rallentando la loro corsa in modo differente. La molecola che viaggia più veloce uscirà prima dalla colonna.

Alla fine della colonna deve esserci un rivelatore che riconosce i 2 analiti interessati. La fase mobile deve essere trasparente.

Si hanno una serie di fotogrammi in base al tempo:

- tempo zero: il momento in cui abbiamo iniettato il campione dentro la colonna. Inizio dell'ottenimento del tracciato. Tutti i costituenti si trovano assieme
- Tempo 1: il solvente viene fatta fluire continuamente, trascinando il campione lungo la colonna. La caffeina viene rallentata di più dalla fase stazionaria di quanto accada alla teobromina che si muove più velocemente. Le 2 sostanze, andando a velocità diverse, si separano.
- Tempo 2: le sostanze continuano a fluire e piano si separano sempre di più a causa della diversa velocità.
- Tempo 3: le sostanze continuano a fluire fino a che non saranno completamente separate.
- Risultato: prima esce la teobromina (più veloce) e poi la caffeina (più lenta).



Cromatogrammi: si ottengono picchi cromatografici quando esce la banda. Si pone attenzione sui segnali di caffeina e teobromina. Il picco si ottiene quando l'analita esce. Quando si ha il massimo del picco, si guarda il tempo di ritenzione che è passato

Tempo di ritenzione di ogni sostanza: costante se non si cambiano le condizioni. Se faccio una iniezione successiva, il tempo dopo il quale uscirà la teobromina è sempre lo stesso. Se le 2 sostanze avessero lo stesso tempo di ritenzione, vorrebbe dire che non ho separato le sostanze.

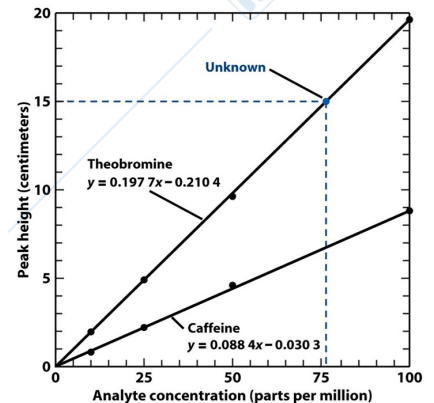
Questa analisi è di tipo qualitativa perché voglio capire se c'è o no la sostanza, dopodiché si effettua anche un'analisi quantitativa per capire quanta di questa sostanza è presente nel campione.

Calibrazione e analisi: la retta di calibrazione serve per effettuare l'analisi quantitativa del campione per capire quando di questo c'è nella sostanza iniziale.

Tutti gli strumenti di misura devono essere tarati per poter dare un'informazione quantitativa corretta.

Per individuazione di una retta, basta prendere 2 punti (sarebbe già possibile far è una calibrazione).

I punti neri indicano le concentrazioni degli standard che andiamo ad utilizzare, in questo caso sono 4 standard iniettati nello strumento. Nell'UV, a parità di concentrazione, la teobromina assorbe di più quindi la pendenza della retta è maggiore.



Grams of analyte per 100 grams of chocolate

Analyte	Dark chocolate	White chocolate
Theobromine	0.392 ± 0.002	0.010 ± 0.007
Caffeine	0.050 ± 0.003	0.0009 ± 0.0014

Uncertainties are the standard deviation of three replicate injections of each extract.

Risultato: il riferimento è su 100 grammi di cioccolato. Ai risultati (numero) si associa un'informazione (tipo di cioccolato). Al risultato si associa anche un'incertezza (dello strumento)

Interpretazione dei dati:

Source	Caffeine (milligrams per serving)	Serving size ^a (ounces)
Regular coffee	106–164	5
Decaffeinated coffee	2–5	5
Tea	21–50	5
Cocoa beverage	2–8	6
Baking chocolate	35	1
Sweet chocolate	20	1
Milk chocolate	6	1
Caffeinated soft drinks	36–57	12

a. 1 ounce = 28.35 grams.

SOURCE: Tea Association (<http://www.chinamist.com/caffeine.htm>).

CALCOLI IN CHIMICA ANALITICA

CIFRE SIGNIFICATIVE

il valore numerico di ogni misura sperimentale è un'approssimazione: esso deve contenere tante cifre, dette cifre significative, quante sono quelle determinabili con sicurezza mediante un particolare strumento di misura più un'altra cifra, anch'essa significativa, che lo strumento permette di valutare con buona approssimazione

Cifre significative: tutte quelle che sono state determinate con certezza.

- Non si devono mantenere cifre oltre la prima incerta
- Cifre diverse da zero sono significative.

ES.

27,8 → 3 CIFRE SIGNIFICATIVE

5927 → 4 CIFRE SIGNIFICATIVE

12,4385 → 6 CIFRE SIGNIFICATIVE

Con zero:

- zero compreso fra cifre diverse da zero sono significative
- Se sono decimali e a destra rispetto cifre diverse da zero, è sempre significativo
- Non decimale e a destra rispetto a cifre diverse da zero, può essere significativo.

① 7000,08 → 6 CIFRE PERCHE' 0 COMPRESI

② 7,0000 → 5 CIFRE PERCHE' 0 E' A DESTRA

0,0010 → 2 CIFRE (GU 0 PRIMA DI 1 NON VALGONO)

③ 1000 → 4/3/2/1 CIFRE SIGNIFICATIVE (SI RISOLVE CON NOTAZIONE SCIENTIFICA)

NOTAZIONE SCIENTIFICA

$$x \cdot 10^y \quad 1 \leq x < 10$$

Y è un numero intero e può essere sia positivo che negativo

$$1000 \begin{cases} \rightarrow 1,000 \cdot 10^{-3} \rightarrow 4 \text{ CIFRE SIGNIFICATIVE} \\ \rightarrow 1,00 \cdot 10^{-3} \rightarrow 3 \text{ CIFRE SIGNIFICATIVE} \\ \rightarrow 1,0 \cdot 10^{-3} \rightarrow 2 \text{ CIFRE SIGNIFICATIVE} \\ \rightarrow 1 \cdot 10^{-3} \rightarrow 1 \text{ CIFRE SIGNIFICATIVE} \end{cases}$$

ARROTONDAMENTI

il numero è arrotondato al numero voluto di cifre significative eliminando una (o più) cifre residue:

- se la cifra residua è >5, si aumenta l'ultima cifra rimasta di un'unità
- se la cifra residua è <5, l'ultima cifra rimasta rimane invariata
- se la cifra residua è 5 allora si guarda l'ultima cifra rimasta: se è DISPARI allora si aumenta di un unità; se è PARI allora rimane invariata

$$24,7 \rightarrow 25$$

$$18,1 \rightarrow 18$$

$$18,5 \rightarrow 18$$

$$19,5 \rightarrow 20$$

(BISOGNA MANTENERE LA CIFRA RESIDUA PARI)

OPERAZIONI MATEMATICHE

nell'esecuzione delle varie operazioni matematiche la precisione del risultato finale non può eccedere la precisione del risultato sperimentale MENO preciso che viene utilizzato

- addizione/sottrazione il risultato deve avere lo stesso numero di decimali dell'addendo o del sottraendo che ne ha di meno (NB esprimere tutti i numeri con lo stesso esponente e allinearli secondo il punto decimale)

$$\begin{array}{r} 27,1008 + \\ 5,2 + \\ \hline 109,623 = \\ 141,9238 \end{array} \longrightarrow \textcircled{141,9} \quad \text{RISULTATO CORRETTO}$$

• moltiplicazione/divisione il risultato deve avere lo stesso numero di cifre significative (c.s.) del fattore che contiene minor numero di c.s.

$$207,3 \cdot 13 = 2694,9 \rightarrow \text{NOTAZ. SCIENTIFICA } \textcircled{2,7 \cdot 10^3} \text{ CORRETTO}$$

5 c.s. 4 c.s. 2 c.s. ↪ DEVE CONTENERE SOLO 2 C.S.

logaritmi la mantissa di un logaritmo (numeri decimali) contiene tante c.s. quante ce ne sono nel numero di cui si vuole calcolare il logaritmo

$$\log_{10} 13 = 1,11394335230684 \longrightarrow \textcircled{1,11} \text{ CORRETTO}$$

2 c.s. ↪ SI INDICANO SOLO 2 C.S.

Il primo numero indica se ci si trova nelle unità, decine, centinaia, si cominciano a contare le cifre significative solo dopo la virgola.

• numeri esatti NON provengono da misurazioni ma da definizioni o da conteggio diretto

$$53 \quad 57 \quad 60 \quad \text{BISOGNA TROVARE IL VALORE MEDIO}$$

$$\frac{53+57+60}{3} = \frac{170}{3} = 56,666 \longrightarrow 56,6 \longrightarrow \textcircled{56,7} \text{ CORRETTO}$$

3 c.s. 3 c.s.

INFINITE C.S. PERCHÉ DERIVA DA UN CONTEGGIO, SONO N° INTERI (O CI SONO O NON CI SONO)

BISOGNA TENERE 3 C.S. PERCHÉ 170 HA 3 C.S.

UNITA' DI MISURA DEL SISTEMA INTERNAZIONALE (S.I.)

Quantity	Unit (symbol)	Definition
Length	meter (m)	One meter is the distance light travels in a vacuum during $\frac{1}{299\,792\,458}$ of a second.
Mass	kilogram (kg)	One kilogram is the mass of the prototype kilogram kept at Sèvres, France.
Time	second (s)	One second is the duration of 9 192 631 770 periods of the radiation corresponding to a certain atomic transition of ^{133}Cs .
Electric current	ampere (A)	One ampere of current produces a force of 2×10^{-7} newtons per meter of length when maintained in two straight, parallel conductors of infinite length and negligible cross section, separated by 1 meter in a vacuum.
Temperature	kelvin (K)	Temperature is defined such that the triple point of water (at which solid, liquid, and gaseous water are in equilibrium) is 273.16 K, and the temperature of absolute zero is 0 K.
Luminous intensity	candela (cd)	Candela is a measure of luminous intensity visible to the human eye.
Amount of substance	mole (mol)	One mole is the number of particles equal to the number of atoms in exactly 0.012 kg of ^{12}C (approximately $6.022\,141\,5 \times 10^{23}$).
Plane angle	radian (rad)	There are 2π radians in a circle.
Solid angle	steradian (sr)	There are 4π steradians in a sphere.

UNITA' DI MISURA DEL SISTEMA INTERNAZIONALE DERIVATE

Quantity	Unit	Symbol	Expression in terms of other units	Expression in terms of SI base units
Frequency	hertz	Hz		1/s
Force	newton	N		$m \cdot kg/s^2$
Pressure	pascal	Pa	N/m^2	$kg/(m \cdot s^2)$
Energy, work, quantity of heat	joule	J	$N \cdot m$	$m^2 \cdot kg/s^2$
Power, radiant flux	watt	W	J/s	$m^2 \cdot kg/s^3$
Quantity of electricity, electric charge	coulomb	C		$s \cdot A$
Electric potential, potential difference, electromotive force	volt	V	W/A	$m^2 \cdot kg/(s^2 \cdot A)$
Electric resistance	ohm	Ω	V/A	$m^2 \cdot kg/(s^2 \cdot A^2)$
Electric capacitance	farad	F	C/V	$s^4 \cdot A^2/(m^2 \cdot kg)$

PREFISSI UNITA' SISTEMA INTERNAZIONALE

Nome del prefisso (simbolo)	Significato
yotta- (Y)	10^{24} (1 septilione)
zetta- (Z)	10^{21} (1 sestilione)
esa- (E)	10^{18} (1 quintilione)
peta- (P)	10^{15} (1 quadrilione)
tera- (T)	10^{12} (1 trilione)
giga- (G)	10^9 (1 bilione o miliardo)
mega- (M)	10^6 (1 milione)
chilo- (k)	10^3 (1 migliaio)
etto- (h)	10^2 (1 centinaio)
deca- (da)	10^1 (dieci)
deci- (d)	10^{-1} (1 decimo)
centi- (c)	10^{-2} (1 centesimo)
milli- (m)	10^{-3} (1 millesimo)
micro- (μ)	10^{-6} (1 milionesimo)
nano- (n)	10^{-9} (1 miliardesimo)
pico- (p)	10^{-12} (1 trillesimo)
femto- (f)	10^{-15} (1 quadrillesimo)
atto- (a)	10^{-18} (1 quintillesimo)
zepto- (z)	10^{-21} (1 sestillesimo)
yocto- (y)	10^{-24} (1 septillesimo)

MASSA E PESO

$$w = mg$$

w è il peso

m è la massa

g è accelerazione di gravità

Massa: caratteristica intrinseca della materia. Porzione definita di materia.
Peso: forza differente dalla massa.

Quando ci pensiamo stiamo calcolando massa o peso?
Risposta: massa

ETICHETTE REAGENTI

2.5 L **9535-03**
Hydrochloric Acid,
36.5-38.0%
 Acide Hydrochlorique
BAKER ANALYZED® A.C.S. Reagent
HCl
LOT **FW 36.46**

Meets A.C.S. Specifications
 Meets Reagent Specifications for testing USP/NF monographs

Appearance Passes Test
 Assay (as HCl) (by acid-base titm) 36.5 - 38.0 %
 Color (APHA) 10 max.
 Extractable Organic Substances 5 ppm max.
 Free Chlorine (as Cl) 1 ppm max.
 Residue after Ignition 3 ppm max.
 Specific Gravity at 60°/60°F 1.185 - 1.192
 Bromide (Br) 0.005 % max.

Trace Impurities (in ppm)
 Phosphate (PO₄) 1 max.
 Sulfate (SO₄) 0.5 max.
 Sulfide (S₂) 0.8 max.
 Ammonium (NH₄) 3 max.

Trace Impurities (in ppb)
 Aluminum (Al) 100 max.
 Arsenic and Antimony (as As) 5 max.
 Boron (B) 50 max.
 Calcium (Ca) 200 max.
 Chromium (Cr) 100 max.
 Copper (Cu) 100 max.
 Gold (Au) 100 max.
 Heavy Metals (as Pb) 100 max.
 Iron (Fe) 100 max.
 Lead (Pb) 50 max.
 Magnesium (Mg) 300 max.
 Manganese (Mn) 300 max.
 Mercury (Hg) 5 max.
 Nickel (Ni) 100 max.
 Potassium (K) 300 max.
 Sodium (Na) 300 max.
 Tin (Sn) 300 max.
 Titanium (Ti) 300 max.
 Zinc (Zn) 100 max.

Water CAS No: 7732-18-5
 Hydrogen Chloride CAS No: 7647-01-0

SAF-T-DATA™ System
 HEALTH 3 SEVERE
 FLAMMABILITY 0 NONE
 REACTIVITY 2 MODERATE
 CONTACT 3 SEVERE
 LABORATORY PROTECTIVE EQUIPMENT
 GOGGLES & SHIELD LAB COAT & APRON VENT HOOD PROPER GLOVES
 STORAGE COLOR: WHITE

DOT Name: HYDROCHLORIC ACID UN1789
CAS NO: 7647-01-0
 J. T. Baker NEUTRASORB® or TEAM® Low Na⁺ acid neutralizers are recommended for spills of this product.
MADE IN USA

011021691 G34
 NFPA

tyco Specialty Products
J.T.Baker

Soluzione: miscela omogenea. Qualunque porzione di soluzione è sempre composta dalle stesse cose.
 Vi sono almeno 2 costituenti al suo interno:

- solvente: quello che è presente in quantità maggiore.
- Soluti/i: componenti presenti in concentrazione minore.

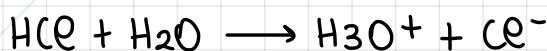
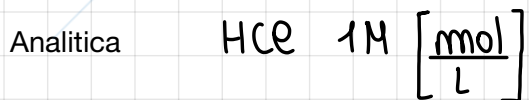
Sulla confezione si trova la percentuale di soluto presente nella soluzione.

SOLUZIONI E LORO CONCENTRAZIONI

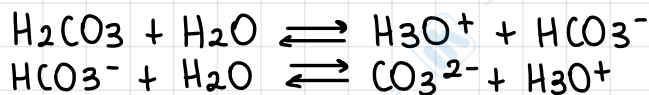
- Concentrazione molare (analitica, di equilibrio o di specie)

$$\frac{\text{mol SOLUTO}}{\text{L SOLUZIONE}} = \text{mol/l}$$

$$\text{mol/l} = \text{MOLARITA' } M$$



Di equilibrio: realtà di quello che abbiamo nel soluto
O specie



$[\text{Cl}^-]$ CONCENTRAZIONE MOLARE DELLA SPECIE CHIMICA

$$\frac{\text{mol SOLUTO}}{\text{Kg SOLVENTE}} = \text{mol/Kg}$$

$$\text{mol/Kg} = \text{MOLALITA' } m$$

concentrazione normale: non fa parte del sistema internazionale

$$\text{NORMALITA' } N = \frac{\text{EQUIVALENTI SOLUTO}}{\text{LITRI DI SOLUZIONE}}$$

$$N = \frac{\text{eq}}{\text{L}}$$

$$\text{mol} = \frac{g}{M} \rightarrow \text{MASSA MOLARE}$$

$$\text{eq} = \frac{g}{\text{PE}}$$

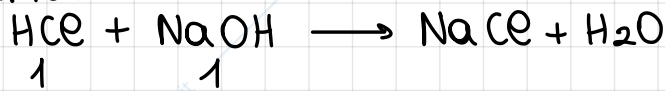
$$\text{PE} = \frac{M}{ZE} \quad \begin{matrix} g/\text{mol} \\ \text{eq}/\text{mol} \end{matrix}$$

ZE = DIPENDE DA QUANTI H E OH SONO PRESENTI

PESO EQUIVALENTE

REAZIONI ACIDO BASE: CALCOLARE ZE

ESEMPIO:



$$\text{ZE} \quad \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix}$$

$$\text{eq} = \frac{g}{\text{PE}} \quad \text{PE} = \frac{M}{1}$$

$$\text{mol} = \text{eq} = M = N$$

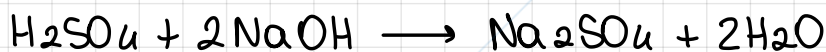
$$N = M \cdot ZE$$

$$\text{eq} = \text{mol} \cdot ZE$$

ESEMPIO



$$\text{ZE} \quad \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix}$$

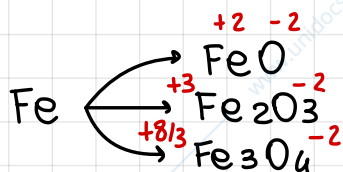


$$\text{ZE} \quad \begin{matrix} 2 \\ 1 \end{matrix}$$

REAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE: CALCOLARE ZE

Nelle ossidoriduzioni: lo Ze dipende dal numero di elettroni scambiati

REAZIONI REDOX



$$x + (-2) = 0 \quad x = 2$$

$$2x + 3(-2) = 0 \quad x = 3$$

$$3x + 4(-2) = 0 \quad x = 8/3$$

$$3x + 8 = 0$$

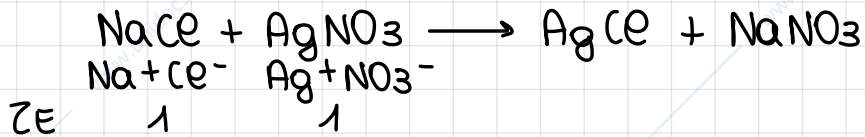
$$\text{ZE} = 2$$

$$\text{ZE} = 3$$

$$\text{ZE} = 8/3$$

REAZIONI DI SCAMBIO

Reazioni di scambio: catione si scambia con l'anione, si contano le cariche positive o negative presenti nella reazione



- concentrazione percentuale: massa su massa, peso su peso, volume su volume

$$\frac{\text{g SOLUTO}}{100 \text{ g SOLUZIONE}} = \frac{\text{MASSA}}{\text{MASSA}} \quad \text{E} \quad \frac{\text{PESO}}{\text{PESO}}$$

$$\frac{\text{ml SOLUTO}}{100 \text{ ml SOLUZIONE}} = \frac{\text{VOLUME}}{\text{VOLUME}}$$

Può essere anche misto ovvero massa su volume o peso su volume

$$\frac{\text{g SOLUTO}}{100 \text{ ml SOLUZIONE}} = \frac{\text{MASSA}}{\text{VOLUME}} \quad \text{E} \quad \frac{\text{PESO}}{\text{VOLUME}}$$

- ppm (parti per milione), ppb (parti per bilione), ppt (parti per trilione):
Sono tutte misure adimensionali ovvero senza unità di misura.

$$\text{PPM : PARTI PER MILIONE} \quad 1 \cdot 10^{-6} \quad \frac{\text{mg}}{\text{L}} = \frac{\text{MASSA}}{\text{VOLUME}}$$

SI FA PER SOLUZIONI ACQUOSE DILUITE $1 \text{ l H}_2\text{O} \sim 1 \text{ Kg}$

$$\text{PPB : PARTI PER BILIONE} \quad 1 \cdot 10^{-9} \quad \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} = \frac{\text{MASSA}}{\text{VOLUME}}$$

MICROGRAMMI

$$\text{PPT : PARTI PER TRILIONE} \quad 1 \cdot 10^{-12} \quad \frac{\text{ng}}{\text{L}} = \frac{\text{MASSA}}{\text{VOLUME}}$$

NANOGRAMMI

Dimostrazione del fatto che siano misure adimensionali:

$$\frac{\text{mg SOLUTO}}{\text{Kg SOLUZIONE}} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{1 \cdot 10^{-6} \text{ g}} = \text{1} \cdot 10^{-6} \quad \text{ADIMENSIONALE}$$

- rapporto volume - soluzione diluente:

HCl 1:1 Vuole dire 50% di acido cloridrico e 50% di acqua o altro

H₂SO₄ 1:4 1 parte di acido solforico e 4 parti di altro

- funzioni pX: funzione p minuscola. Modo comodo per esprimere le concentrazioni

PH EQUIVALE A DIRE $-\log_{10} [H_3O^+]$ Concentrazione espressa come molarità ed è una concentrazione di specie o di equilibrio

POH EQUIVALE A DIRE $-\log_{10} [OH^-]$

pAg EQUIVALE A DIRE $-\log_{10} [Ag^+]$

$$pK_w = -\log_{10} [K_w] = -\log_{10} 1 \cdot 10^{-14} = 14$$

DILUIZIONI

Soluzione: composta da 1 solvente e 1 o più soluti

Diluizione: vuole dire aggiungere solvente (soluzione acquosa: aggiungere acqua), è un'operazione semplice

Se aggiungo acqua (solvente) in una soluzione, il quantitativo di soluto non cambia (le moli di soluto rimangono le stesse)

$$\underbrace{V_{CONC} \cdot C_{CONC}}_{\text{mol CONCENTRATE DI SOLUTO}} = \underbrace{V_{DIL} \cdot C_{DIL}}_{\text{mol DILUTE DI SOLUTO}}$$

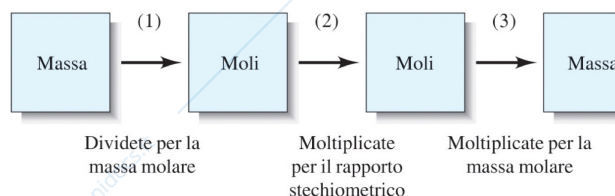
$$\text{mol} = \frac{g}{M} \quad \begin{matrix} V \cdot M \\ \downarrow \\ \cancel{L} \cdot \frac{\text{mol}}{\cancel{L}} = \text{mol SOLUTO} \end{matrix}$$

ESEMPIO CALCOLI STECHIOMETRICI



Lettere minuscole: sono i coefficienti stechiometrici, indicano quante moli di reagenti vanno a reagire per formare delle moli di prodotto

- trasformare le masse in moli.
- Individuare il reagente limitante (quello che finisce per primo): la quantità di prodotto che si ottiene è determinata da questo.
- Si impostano i calcoli sul reagente limitante tenendo conto dei coefficienti stechiometrici.
- Una volta ottenute le moli, si possono riconvertire in masse moltiplicando per la massa molare (si trovano i grammi)



Reagente limitante: è quello che reagisce e si esaurisce per primo. Determina la reazione e determina quanto prodotto si può formare.

ESERCIZIO

trovare il numero di millimoli di soluto in 250 mL di una soluzione contenente 5,41 ppm di CuSO₄ (160 g/mol)

$$\bar{M} \text{ CuSO}_4 = 160 \text{ g/mol} \quad V = 250 \text{ mL}$$

$$\text{PPM} \frac{\text{mg}}{\text{kg}} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{1 \cdot 10^3 \text{ g}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ PPM} \text{ mg/L}$$

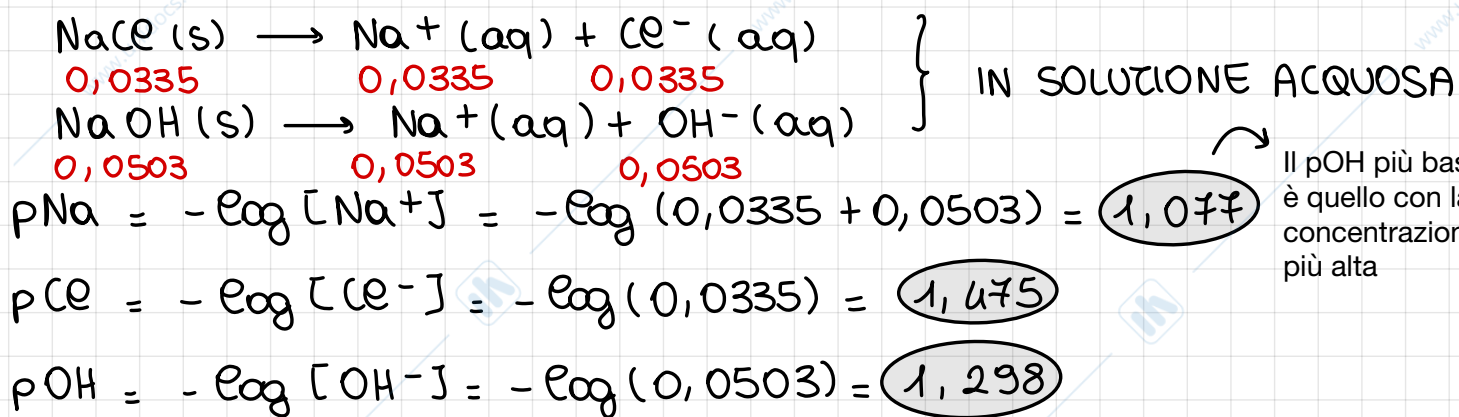
$$5,41 \left(\frac{\text{mg}}{\cancel{L}} \right) \cdot 0,25 \cancel{L} = 1,35 \text{ mg CuSO}_4$$

$$\rightarrow 250 \text{ mL È } 1/4 \text{ DI LITRO} \quad \frac{250 \text{ mL}}{1000 \text{ mL/L}} = 0,25 \text{ L}$$

$$\text{mol} = \frac{g}{M} \quad \text{mg/mol} = \frac{\text{mg}}{\text{mg/mmol}} = \frac{1,35 \text{ mg}}{160 \text{ mg/mmol}} = 0,0084 \text{ mmol}$$

ESERCIZIO

Calcolare il valore pNa, pCl e pOH di una soluzione di NaCl 0,0335 M e di NaOH 0,0503 M



Nella soluzione bisogna considerare sia la concentrazione di ioni Na⁺ che vengono da NaCl, sia la concentrazione di ioni Na⁺ che vengono da NaOH, quindi nel pNa le concentrazioni si formano.

ESERCIZIO

Una soluzione 6,42% (w/w) di Fe(NO₃)₃ (241,9 g/mol) ha una densità di 1,059 g/mL. Calcolate la concentrazione molare della soluzione

$$\frac{\text{mol SOLUTO}}{\text{L SOLUZIONE}}$$

$$6,42\% \cdot \frac{\text{g SOLUTO}}{100 \text{ g SOLUZIONE}} = 6,42 \text{ g IN } 100 \text{ g}$$

$$1,059 \left(\frac{\text{g}}{\text{mL}} \right) \cdot 1000 \left(\frac{\text{mL}}{\text{L}} \right) = 1059 \text{ g/L SOLUZIONE}$$

$$1059 \left(\frac{\text{g}}{\text{L}} \right) \cdot 0,0642 \frac{\text{g SOLUTO}}{\text{g SOLUZIONE}} = 68 \text{ g/L SOLUTO}$$

$$\text{PER TROVARE MOLARITA'} : \frac{\text{g/L}}{\text{M}} = \frac{68 \text{ g/L}}{241,9 \text{ g/mol}} = 0,28 \text{ M}$$

ESERCIZIO

Descrivete la preparazione di:

1,00 L di HCl 0,285 M, partendo da una soluzione 6,00 M

2,00 L di HClO₄ 0,120 M (100,5 g/mol) dal reagente 71% (w/w) densità 1,67 g/mL

} DILUZIONE

$$\text{mol} = V \cdot M$$

$$V_{\text{DIL}} \cdot M_{\text{DIL}} = V_{\text{CONC}} \cdot M_{\text{CONC}}$$

$$1 \cdot 0,285 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = X \cdot 6 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$$

$$0,285 \text{ mol} = X \cdot 6 \text{ mol/L}$$

$$\frac{0,285 \text{ mol}}{6 \text{ mol/L}} = 0,047 \text{ L} \rightarrow 47 \text{ mL}$$

$$V_{DIL} \cdot M_{DIL} = V_{CONC} \cdot M_{CONC}$$

$$1,67 \left(\frac{g}{\cancel{ml}} \right) \cdot 1000 \left(\frac{\cancel{ml}}{L} \right) = 1670 \text{ g/L SOLUZIONE}$$

$$1670 \left(\frac{g}{L} \right) \cdot 0,71 \left(\frac{g \text{ SOWTO}}{g \text{ SOLUZIONE}} \right) = 1190 \text{ g SOWTO/L}$$

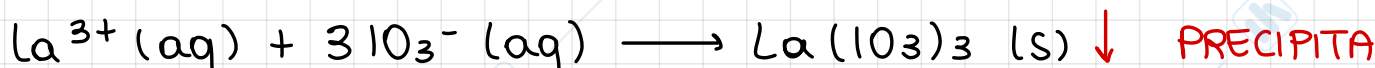
$$MOLARITA' = \frac{1190 \text{ g SOWTO/L}}{100,5 \text{ g/mol}} = 11,8 \text{ M}$$

$$2 \cancel{L} \cdot 0,120 \left(\frac{\cancel{mol}}{L} \right) = X \cdot 11,8 \left(\frac{\cancel{mol}}{L} \right)$$

$$\frac{0,24 \cancel{mol}}{11,8 \cancel{mol/L}} = 0,020 \text{ L} \rightarrow 20 \text{ ml}$$

ESERCIZIO

Quale è la massa di $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ (663,6 g/mol) solido che si forma da 50 mL di La^{3+} 0,250 M mescolati con 75,0 mL di IO_3^- 0,302 M



$$\text{mol} = V \cdot M \quad 50 \cancel{\text{ml}} \cdot 0,250 \frac{\cancel{\text{mmol}}}{\cancel{\text{ml}}} = 12,5 \text{ mmol } \text{La}^{3+}$$

$$75 \cancel{\text{ml}} \cdot 0,302 \frac{\cancel{\text{mmol}}}{\cancel{\text{ml}}} = 22,6 \text{ mmol } \text{IO}_3^-$$

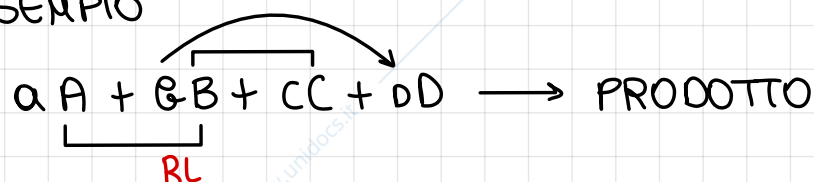
$$12,5 \text{ La}^{3+} : X = 1 : 3 \quad X = 12,5 \cdot 3 = 37,5 \text{ mmol } \text{La}^{3+}$$

$$22,6 \text{ IO}_3^- : X = 3 : 1 \quad X = \frac{22,6}{3} = 7,53 \text{ mmol } \text{La}^{3+}$$

IL REAGENTE LIMITANTE È LO IODATO

$$7,53 \text{ mmol} \cdot 663,6 \text{ g/mol} = 500 \text{ mg} \rightarrow 5 \text{ g } \text{La}(\text{IO}_3)_3$$

ESEMPIO



Se ho più reagenti, si confrontano a coppie, si determina quale è il reagente limitante tra A e B. Mettiamo caso che sia B il reagente limitante, si confronta B con C, se B risulta ancora limitante, si confronta B con D e così via.

SE SI RAGIONA IN TERMINI DI EQUIVALENTI:

$$N = M \cdot zE = \frac{m_{\text{moe}}}{L} \cdot \frac{EQ}{m_{\text{moe}}} = EQ / L$$

$$N \text{ La}^{3+} = 0,250 \text{ g} \cdot 3 = 0,750 \text{ N} \quad m_{\text{EQ}} = 50 \text{ mg} \cdot 0,750 \text{ N} = 37,5$$

$$N \text{ IO}_3^- = 0,302 \text{ g} \cdot 1 \text{ EQ/mol} = 0,302 \text{ N} \quad m_{\text{EQ}} = 75 \text{ mg} \cdot 0,302 \text{ N} = 22,6$$

SONO MILIEQUIVALENTI

IODATO: REAGENTE LIMITANTE PERCHE' HA VALORE PIU' BASSO

$$PE = \frac{\bar{M}}{zE} = \frac{663,6 \text{ g/mol}}{3 \text{ EQ}} = 221,2 \text{ g/EQ}$$

$$22,6 \text{ mEQ} \cdot 221,2 \text{ mg/mEQ} = 500 \text{ mg} \rightarrow 5 \text{ g}$$

GLI ERRORI NELLE ANALISI CHIMICHE

Quale è l'errore massimo tollerabile?

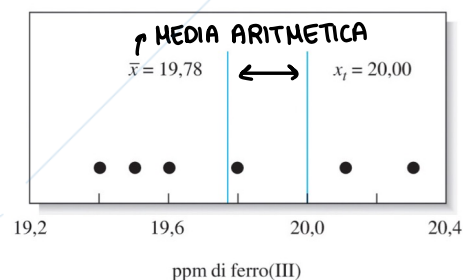
Le incertezze sulla misura non possono essere mai eliminate completamente, sono sempre presenti in una misura sperimentale, ma è possibile definire limiti entro il cui valore vero di una quantità misurata cade con un determinato livello di probabilità. Di solito il valore usato nelle analisi chimiche è il 95% (probabilità).

REPLICATI

Le misure implicano inevitabilmente errori ed incertezze.

I campioni analizzati esattamente nello stesso modo sono detti replicati.

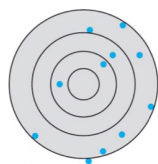
Le incertezze delle misure causano la variazione dei risultati nei replicati.



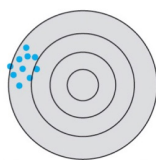
1° LINEA AZZURRA: VALORE MEDIO

2° LINEA AZZURRA: VALORE VERO (ERRORE)

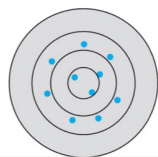
ESATTEZZA, PRECISIONE E ACCURATEZZA



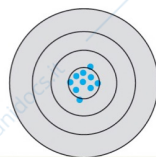
Bassa esattezza, bassa precisione



Bassa esattezza, alta precisione



Alta esattezza, bassa precisione



Alta esattezza, alta precisione

Ogni puntino rappresenta un replicato

Esattezza: consiste nella discrepanza tra valore vero ovvero il centro del bersaglio e il valore medio. I dati che hanno una bassa esattezza sono quelli in cui il valore medio è molto diverso dal valore vero.

Precisione: indica quanto sono lontane le misure dalla media, indica la dispersione.

- buona precisione: misure poco disperse, dati simili.
- Scarsa precisione: misure molto disperse, dati diversi.

Accuratezza: tiene conto di esattezza e precisione assieme.

Precisione:

- ripetibilità: quando sono ottenuti esattamente tutti i dati nelle stesse condizioni (stesso operatore, strumento, metodo di analisi).
- Riproducibilità: analizzando lo stesso tipo di materiale, si introducono diverse variabili (si cambia lo strumento o l'operatore).

LA MEDIA E LA MEDIANA

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}$$

$$\text{MEDIA} = \frac{\text{SOMMATORIA DEI REPLICATI}}{\text{N° REPLICATI}}$$

MEDIANA: Bisogna prima ordinare i dati.

N DISPARI: E' IL NUMERO CENTRALE

N PARI: E' LA MEDIA DELLA COPPIA CENTRALE

Mediana: è influenzata solo dal valore centrale o dalla coppia centrale, non è influenzata dai primi e ultimi valori

ERRORE ASSOLUTO O RELATIVO

Errore assoluto: errore associato a ciascun replicato. L'Unità di misura è la stessa

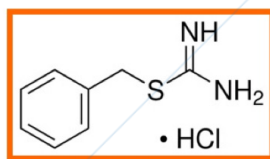
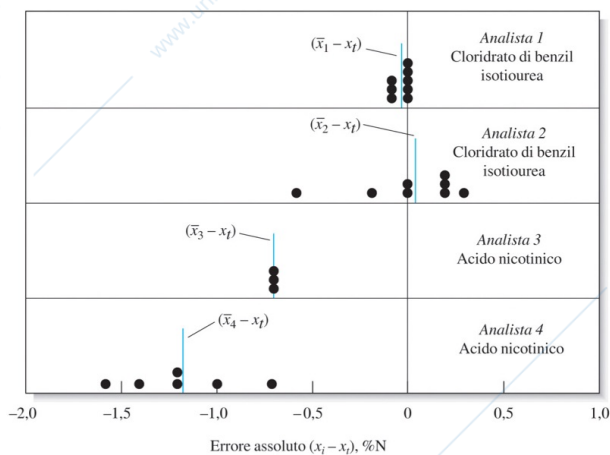
$$E = X_i - X_t \quad \rightarrow \quad \left. \begin{array}{l} 20 \text{ PPM Fe} \\ 19,4 \text{ PPM Fe} \end{array} \right\} 19,4 - 20 = -0,6 \text{ PPM}$$

Errore relativo: è fatto su ogni singolo replicato, può essere fatto anche sulla media dei replicati.

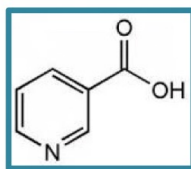
$$E_R = \frac{X_i - x_t}{x_t} \cdot 100 = \frac{E}{x_t} \cdot 100 \quad \rightarrow \quad \frac{-0,6 \text{ PPM}}{20 \text{ PPM}} \cdot 100 = 3\% \quad \text{TERMINI \%}$$

Queste 2 misure sono utilizzate per determinare l'esattezza.

ERRORE ASSOLUTO (KJELDAHL)



Puntini neri: sono i valori dei replicati ottenuti da 4 analisti



I valori che coincidono con lo zero sono i risultati migliori perché vuole dire che il valore medio corrisponde al valore vero.

Analista 1: 8 replicati, esattezza e precisione molto buone, risultato più accurato.

Analista 2: 8 replicati, esattezza buona, precisione non molto.

Analista 3: 3 replicati, esattezza non buona.

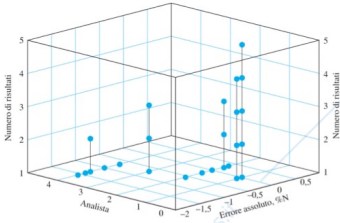
Analista 4: caso peggiore, misure disperse e lontane dal valore vero.

TIPI DI ERRORE

Possono essere di 3 tipi:

- errore casuale o indeterminato: dispersione dei dati più o meno simmetrica attorno al valore medio. Sono contenibili ma non eliminabili.
- errore sistematico o determinato: la media di un set di dati differisce dal valore vero o accettato. Sono responsabili del bias (distanza tra valore vero e valore medio). Bisogna cercare di eliminarlo (cercare di cancellare sottostime o sovrastime).
- Errore grossolano: si presenta occasionalmente. Sono responsabili degli outliers (dato molto diverso dagli altri, sono quelli che possono avere errore grossolano, possono essere anche tolti).

ERRORI CASUALI O INDETERMINATI



errore assoluto - diagramma 3D

- non possono mai essere eliminati.
- Spesso sono la fonte principale di incertezza.

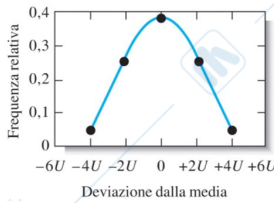
SORGENTI DI ERRORI CASUALI

Ipotesi:

- incertezze di uguale entità.
- Incertezze con uguali probabilità di verificarsi.

4 incertezze (U1 U2 U3 U4)

+4U	1/16
+2U	4/16
0	6/16
-2U	4/16
-4U	1/16

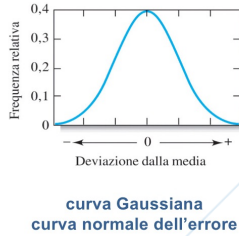
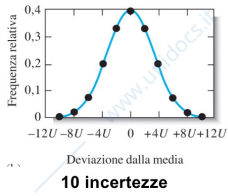


Si possono avere 16 combinazioni di sovrastime o sottostime.

$$2^4 = 16 \text{ CASI TOTALI}$$

U ₁	U ₂	U ₃	U ₄	(DIVERSI TIPI DI COMBINAZIONE)	
+	+	+	+	→ +4U	SOVRASTIMA 1/16
-	+	+	+	} → +2U	SOVRASTIMA 4/16
+	-	+	+		
+	+	-	+		
+	+	+	-		
+	+	-	-	} → 0U	6/16
+	-	+	-		
+	-	-	+		
+	-	+	-		
-	+	-	+	} → -2U	SOTTOSTIMA 4/16
-	-	+	-		
-	-	-	+		
-	+	-	-		
+	-	-	-	} → -4U	SOTTOSTIMA 1/16
-	-	-	-		

DISTRIBUZIONE DEI RISULTATI



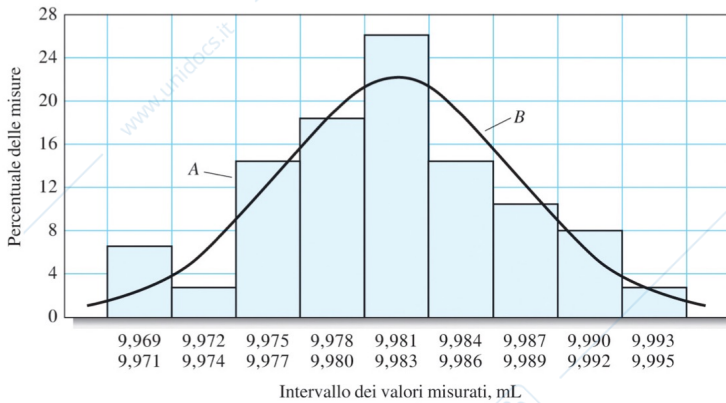
- la media cade nel punto centrale di massima frequenza
- simmetria attorno al valore massimo
- diminuzione esponenziale nella frequenza con l'aumentare degli scostamenti dalla media

$$2^{10} = 1024 \text{ CASI POSSIBILI}$$

- 10 U → 11024 SOTTOSTIMA
 + 10 U → 11024 SOURASTIMA

Curva gaussiana: detta anche curva normale dell'errore. Il centro della curva rappresenta il valore medio.

TARATURA VETRERIA - ISTOGRAMMA

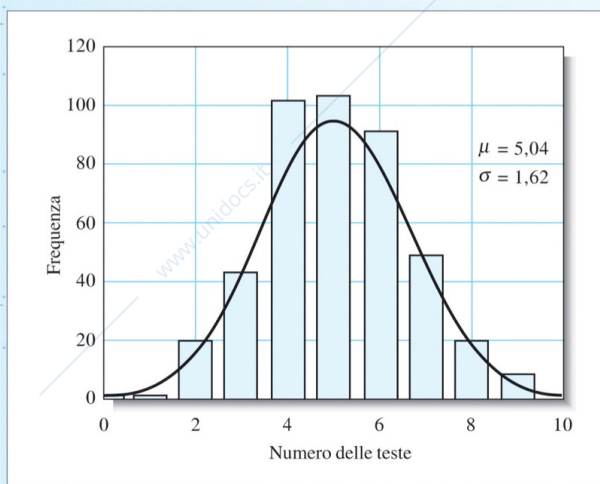


Ripetuto 50 volte

- valutazione visiva volume
- tempo svuotamento
- fluttuazione della temperatura
- vibrazione scosse pesata
- polvere nella pipetta

Istogramma: assomiglia alla curva nera ovvero alla curva gaussiana. Il punto massimo rappresenta il valore medio.

DISTRIBUZIONE DEL DATO - LANCIO MONETE

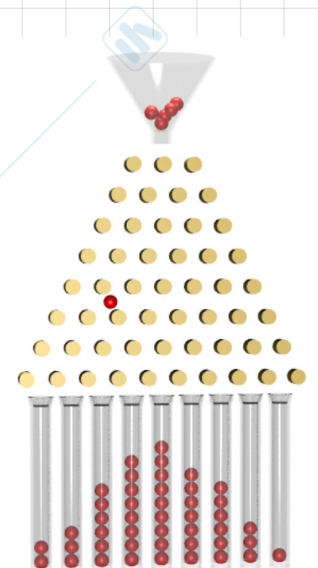


395 studenti
 10 lanci di moneta ciascuno

Distribuzione più probabile se la moneta non è truccata: 5 testa e 5 croce.

DISTRIBUZIONE DEL DATO - GALTON BOARD

Macchina di galton: consiste in un piano verticale, sul quale sono piantati dei chiodi. Da una fessura posta in cima vengono fatte cadere le palline le quali, urtando i chiodi, si dirigono verso destra, sinistra o al centro in modo casuale. Sul fondo sono collocati dei contenitori cilindrici dove le palline si depositano l'una sull'altra formando delle pile. Al termine dell'esperimento, le altezze delle pile assumono approssimativamente la forma di una curva a campana, tipica delle variabili casuali normali.



TRATTAMENTO STATISTICO DELL'ERRORE

www.unidocs.it

www.unidocs.it

www.



www.unidocs.it

www.unidocs.it



www.unidocs.it

www.unidocs.it



www.unidocs.it

www.unidocs.it