

Lezioni del Corso di

**CHIMICA ANALITICA I E**

**LABORATORIO**

Corso di Laurea in Chimica Industriale – A.A.2015/16

Programma del Corso

Indice

1. Introduzione e Principi di Chimica Analitica.
2. Equilibri acido–base di sistemi monoprotici e titolazioni di neutralizzazione.
3. Equilibri acido–base di sistemi poliprotici e titolazioni di neutralizzazione.
4. Equilibri di formazione di complessi e titolazioni di complessazione.
5. Equilibri di solubilità e titolazioni di precipitazione.
6. Equilibri di ossidoriduzione e titolazioni redox.
7. Analisi gravimetrica.

TESTI CONSIGLIATI

- Materiale didattico sul sito [www.docente.unina.it](http://www.docente.unina.it) – De Tommaso
- Skoog, West, Holler, Crouch, *Fondamenti di Chimica Analitica*, EdiSES, Napoli, II Edizione (dal Cap.I al Cap.XX)

## **1. Introduzione e Principi di Chimica Analitica**

<b>Numero paragrafo</b>	<b>Argomento</b>	<b>Pagina</b>
<b>1.1</b>	<b>Calcoli chimici di base</b>	<b>3</b>
<b>1.2</b>	<b>Modi di esprimere la concentrazione</b>	<b>9</b>
<b>1.3</b>	<b>Calcoli sulla composizione chimica</b>	<b>12</b>
<b>1.4</b>	<b>Calcoli sulle reazioni chimiche</b>	<b>14</b>
<b>1.5</b>	<b>Oggetto della Chimica Analitica</b>	<b>16</b>
<b>1.6</b>	<b>Attrezzatura ed Operazioni di laboratorio</b>	<b>17</b>
<b>1.7</b>	<b>Precisione ed Accuratezza in una determinazione analitica</b>	<b>24</b>
<b>1.8</b>	<b>Le cifre significative nei calcoli analitici</b>	<b>25</b>
<b>1.9</b>	<b>Principi di Termodinamica Chimica</b>	<b>27</b>

## 1.1. Calcoli chimici di base

### Mole

Una mole di qualunque specie chimica è la quantità che contiene lo stesso numero di atomi di 12 g di  $^{12}\text{C}$ . Tale numero è pari a  $6.023 \times 10^{23}$  (Numero di Avogadro).

L'atomo di  $^{12}\text{C}$  ha, per definizione, una massa di 12 u.m.a. (unità di massa atomica).

Una mole di atomi (o molecole o ioni) corrisponde alla massa atomica (o molecolare) espressa in grammi. Quindi la massa atomica (o molecolare) si può scrivere in unità "g/mol".

Indicando con "n" il numero di moli, con P.M. il peso molecolare (g/mol) e con "p" il peso (in grammi) di una sostanza si ha:

$$n = p/P.M.$$

### Reazioni Chimiche

La formula chimica di una sostanza esprime la composizione chimica ed i rapporti di combinazione attraverso gli indici scritti vicino ad ogni atomo.

1 mole di NaCl contiene: 1 mole di  $\text{Na}^+$  e 1 mole di  $\text{Cl}^-$

1 mole di  $\text{CaCl}_2$  contiene: 1 mole di  $\text{Ca}^{2+}$  e 2 moli di  $\text{Cl}^-$

Una reazione chimica rappresenta una modificazione delle proprietà chimiche di una o più sostanze.

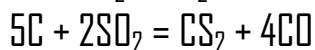
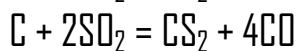
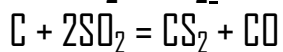
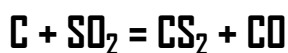
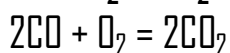
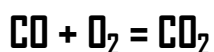
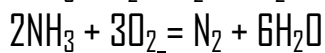
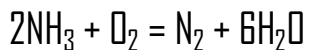
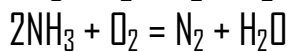
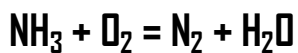
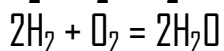
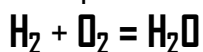
Le reazioni sono rappresentate da equazioni costituite da due membri, come le equazioni algebriche, separati dal segno di uguaglianza. Il membro di sinistra rappresenta i reagenti e quello di destra i prodotti della reazione.

Le reazioni chimiche avvengono tra le molecole delle varie specie presenti in una certa massa di materia. Quindi occorre convertire la massa (in grammi) in moli, collegati al numero di molecole (numero di Avogadro).

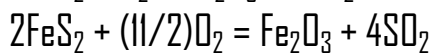
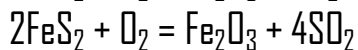
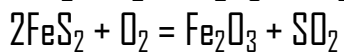
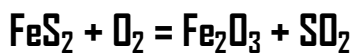
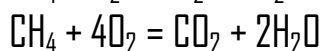
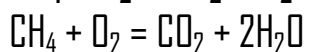
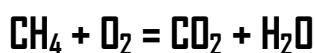
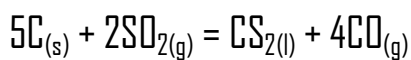
In ogni reazione il numero di atomi di un elemento a sinistra deve essere uguale al numero di atomi a destra dello stesso elemento. Ciò deve essere verificato per tutti gli elementi che partecipano alla reazione. Tale operazione si chiama bilanciamento della reazione.

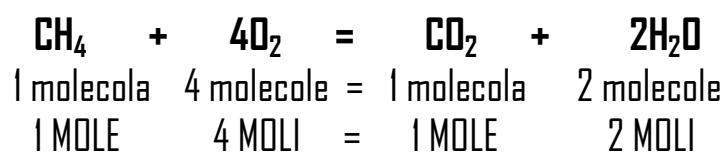
Il bilanciamento si effettua scrivendo opportunamente dei numeri a sinistra delle formule, denominati coefficienti stechiometrici. Se il coefficiente è pari ad 1 non si indica.

Esempi



In alcuni casi è conveniente scrivere lo stato fisico della specie che partecipa alla reazione (s = solido, l = liquido, g = gas):





$n$  = numero di moli

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{CH}_4)$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 2n(\text{CH}_4)$$

$$n(\text{O}_2) = 4n(\text{CH}_4)$$

$$n(\text{O}_2) = (4/2)n(\text{H}_2\text{O}) = 2n(\text{H}_2\text{O})$$

### Numero di Ossidazione (n.o.)

Il numero di ossidazione di un atomo in un composto è la carica (positiva o negativa) che possiede l'atomo (rispetto all'atomo neutro) attribuendo gli elettroni di legame all'atomo più elettronegativo ( $\text{F} > \text{O} > \text{N} > \text{Cl} > \text{C} > \text{H}$ ).

La somma algebrica dei n.o. di tutti gli atomi presenti in un composto neutro è zero, mentre in una specie carica è pari alla carica del composto.

Si ricava che:

a) Nei composti ionici, il n.o. dell'atomo è pari alla carica dello ione.

Esempio



$$\text{n.o. (Cd)} = +2, \text{n.o. (Cl)} = -1$$

b) Il n.o. di un elemento allo stato libero, non combinato, è zero.

Esempio



$$\text{n.o. (Cl)} = 0, \text{n.o. (O)} = 0$$

c) Il n.o. dell'idrogeno nei composti è sempre uguale a +1, tranne negli idruri metallici, in cui esso ha numero di ossidazione uguale a -1;

d) Il n.o. dell'ossigeno nei composti è sempre uguale a -2, tranne nei perossidi, dove il n.o. = -1 e nei superossidi, dove il n.o. = -1/2. Infine solo nel composto  $\text{OF}_2$ , il n.o. di O è +2;

e) Il n.o. dei metalli alcalini (Li, Na, K, Rb, Cs) è sempre + 1, mentre quello dei metalli alcalino-terrosi (Ca, Mg, Ba, Sr) è sempre + 2.

**La somma algebrica dei n.o. di tutti gli atomi presenti in un composto neutro è zero, mentre in una specie carica è pari alla carica del composto.**

Esempio

**Calcolare il n.o. di alcuni elementi**

– n.o. (Cl) in  $\text{Cl}_2\text{O}_7$

$$2(x) + 7 \cdot (-2) = 0 \quad x = + 7$$

– n.o. (P) in  $\text{Na}_3\text{PO}_4$

$$3(+1) + x + 4(-2) = 0 \quad x = + 5$$

– n.o. (N) in  $\text{NH}_4^+$

$$x + 4 \cdot (+1) = +1 \quad x = -3$$

– n.o. (C) in  $\text{CH}_4$

$$x + 4(+1) = 0 \quad x = -4$$

– n.o. (Cr) in  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

$$2(+1) + 2(x) + 7(-2) = 0 \quad x = + 6$$

**Peso equivalente (P.E.)**

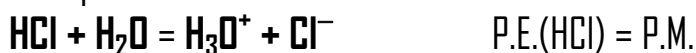
Il peso equivalente rappresenta la quantità di una specie chimica, coinvolta in una reazione, che reagisce con un'altra specie chimica in un rapporto 1:1. Coincide oppure è una frazione del peso molecolare della sostanza (P.M.). Si definisce per ogni tipo di reazione.

## Reazioni acido–base

Il peso equivalente di un acido (o di una base) è la quantità (in g) che scambia 1 mole di  $H^+$ .

$$P.E. = P.M./\alpha \quad (\alpha = \text{numero di protoni scambiati})$$

Esempio



Il P.E. di una sostanza non è sempre lo stesso, ma dipende dalla reazione considerata.

Esempio

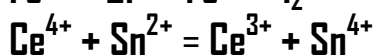
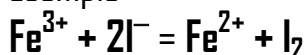


## Reazioni di ossido–riduzione (redox)

Il peso equivalente di una sostanza redox è la quantità (in g) che scambia 1 mole di elettroni.

$$P.E. = P.M./\alpha \quad (\alpha = \text{numero di elettroni scambiati})$$

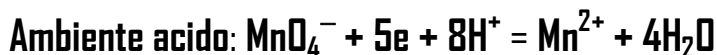
Esempio



$$P.E.(Fe) = P.A.(Fe)$$

$$P.E.(Sn) = P.A.(Sn)/2$$

$$P.E.(Ce) = P.A.(Ce)$$



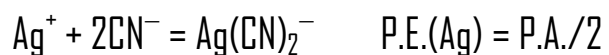
$$P.E. = P.M./5$$



$$P.E. = P.M./3$$

## Reazioni di combinazione di ioni

$$\text{P.E.} = \text{P.M.}/\alpha \quad (\alpha = \text{numero di specie scambiate})$$



## Equivalenti (eq)

Un equivalente (eq) di una sostanza corrisponde ad una quantità in grammi, p, pari al P.E. della sostanza.

In generale:

$$\text{eq} = \text{p}/\text{P.E.}$$

Un equivalente di una qualunque sostanza reagisce sempre con un equivalente di un'altra sostanza.

## 1.2. Modi di esprimere la concentrazione

### Unità fisiche

1) % (p/p) = (peso soluto (grammi)/peso soluzione (grammi)) $\times$ 100

Indicando con p = peso soluto (grammi) e con s = peso soluzione (grammi):

$$C_p \% = (p/s)\times 100$$

$$C_p = (p/s)$$

2) % (p/v) = (peso soluto (grammi)/volume soluzione (cm<sup>3</sup>)) $\times$ 100

Indicando con p = peso soluto (grammi) e con v = volume soluzione (cm<sup>3</sup>):

$$C_v \% = (p/v)\times 100$$

$$C_v = (p/v)$$

3) % (v/v) = (volume soluto (cm<sup>3</sup>)/volume soluzione (cm<sup>3</sup>)) $\times$ 100

Indicando con v<sub>2</sub> = volume soluto (cm<sup>3</sup>) e con v = volume soluzione (cm<sup>3</sup>):

$$C_{v_2} \% = (v_2/v)\times 100$$

$$C_{v_2} = (v_2/v)$$

Esempio

**Quanti grammi di NaOH bisogna pesare per preparare 80 g di una soluzione acquosa al 15% (p/p)?**

$C_p = p/s = 0.15$  g di NaOH/g soluzione

$s = 80$  g,  $p = 0.15$  g di NaOH/g soluzione $\times$ 80 g di soluzione = 12 g di NaOH

Si pesano, dunque, 12 g di NaOH in un becher e si aggiunge tanta acqua fino a 80 g totali di soluzione.

## Unità chimiche

### 1) Molarità (M)

M = moli soluto/volume soluzione ( $\text{dm}^3$ )

$$M = n/V$$

### 2) Normalità (N)

N = equivalenti di soluto/volume soluzione ( $\text{dm}^3$ )

$$N = \text{eq}/V$$

$$N = M \times \alpha \quad (\alpha = \text{numero di protoni, elettroni o specie ioniche scambiate})$$

### 3) Molalità (m)

m = moli soluto/peso di solvente (Kg)

$$m = n/P$$

### 4) Frazione molare del soluto ( $x_2$ ) e del solvente ( $x_1$ )

$$x_2 = (\text{moli soluto})/(\text{moli soluto} + \text{moli solvente})$$

$$x_1 = (\text{moli solvente})/(\text{moli soluto} + \text{moli solvente})$$

$$x_1 + x_2 = 1$$

Esempio

**Calcolare la molarità (M) di una soluzione di HCl conc. (37% (p/p),  $d = 1.184 \text{ g/cm}^3$ ) (P.M.(HCl) = 36.46 g/mol).**

$$C_p = p/s = 0.37 \text{ g HCl/g soluzione}$$

$$C_v = 0.37 \text{ g HCl/g soluzione} \times 1.184 \text{ g soluzione/cm}^3 \text{ soluzione} = 0.438 \text{ g HCl/cm}^3 \text{ soluzione}$$

$$M = C_v/(P.M.) \times 1000 = 12.01 \text{ mol/dm}^3 = 12.01 \text{ M}$$

Esempio

**Partendo da una soluzione al 20% (p/p) di NaOH, che quantità bisogna prelevare di questa soluzione se si vuole preparare una soluzione acquosa del volume di 400 cm<sup>3</sup> e concentrazione 0.5 M?**

$$M = n/V$$

$$n = 0.5 \text{ M} \times 0.4 \text{ dm}^3 = 0.2 \text{ mol} = 0.2 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} = 8.0 \text{ g}$$

$$C_p = (p/s) = 0.2 \text{ g NaOH/g soluzione}$$

$$s = p/C_p = 8.0 \text{ g NaOH} / (0.2 \text{ g NaOH/g di soluzione}) = 40 \text{ g di soluzione}$$

Si pesano, quindi, 40 g di soluzione e si aggiunge tanta acqua fino ad un volume complessivo di 400 cm<sup>3</sup>.

Esempio

**Quanti grammi di Ba(OH)<sub>2</sub> bisogna pesare per preparare una soluzione acquosa del volume di 500 cm<sup>3</sup> e concentrazione 0.2 N?**

$$P.E. = P.M./2 = 85.68 \text{ g/eq}$$

$$\text{eq} = N \times V = 0.2 \text{ eq/dm}^3 \times 0.5 \text{ dm}^3 = 0.1 \text{ eq} = 0.1 \text{ eq} \times 85.68 \text{ g/eq} = 8.568 \text{ g}$$

Si pesano, quindi, 8.568 g di Ba(OH)<sub>2</sub> e si aggiunge acqua fino ad un volume complessivo di 500 cm<sup>3</sup>.

Esempio

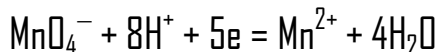
**Calcolare la Normalità di una soluzione 0.5 M di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

$$N = M/\alpha = 0.5 \text{ mol/dm}^3 / 2 = 0.25 \text{ N}$$

Esempio

**Calcolare la Molarità di una soluzione 0.15 N di KMnO<sub>4</sub> da utilizzare come agente ossidante in ambiente acido.**

La reazione alla base del metodo è:



$$P.E. = P.M./5$$

$$M = N \times 5 = 0.15 \text{ eq/dm}^3 \times 5 = 0.075 \text{ M}$$

### 1.3. Calcoli sulla composizione chimica

Esempio

**Calcolare quanti grammi di calcio sono contenuti in 20.5 g di  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$**   
(P.A.(Ca) = 40.08 g/mol, P.M.( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) = 164.10 g/mol).

$$n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 20.5 \text{ g} / 164.10 \text{ g/mol} = 0.125 \text{ mol}$$

$$n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = n(\text{Ca})$$

$$n(\text{Ca}) = 0.125 \text{ mol} = 0.125 \text{ mol} \times 40.08 \text{ g/mol} = 5.01 \text{ g}$$

Esempio

**Calcolare quanti grammi di alluminio sono contenuti in 13.7 g di  $\text{Al}_2\text{O}_3$**   
(P.A.(Al) = 26.98 g/mol, P.M.( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) = 101.96 g/mol).

$$n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 13.7 \text{ g} / 101.96 \text{ g/mol} = 0.134 \text{ mol}$$

$$n(\text{Al}) = 2n(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

$$n(\text{Al}) = 0.268 \text{ mol} = 0.268 \text{ mol} \times 26.98 \text{ g/mol} = 7.23 \text{ g}$$

Esempio

**Occorre estrarre argento da due minerali,  $\text{Ag}_2\text{O}$  e  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Quale contiene la percentuale maggiore di argento?**

(P.M.( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) = 231.74 g/mol, P.M.( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) = 247.80 g/mol).

La massa di Ag in una mole di  $\text{Ag}_2\text{O}$  è  $2 \times (\text{P.A.}(\text{Ag})) = 2 \text{ mol} \times 107.87 \text{ g/mol} = 215.74 \text{ g}$

$$\% \text{Ag} = (215.74 \text{ g} / 231.74 \text{ g}) \times 100 = 93.1\%$$

$$\% \text{O} = (16.00 \text{ g} / 231.74 \text{ g}) \times 100 = 6.90\%$$

La massa di Ag in una mole di  $\text{Ag}_2\text{S}$  è  $2 \times (\text{P.A.}(\text{Ag})) = 2 \text{ mol} \times 107.87 \text{ g/mol} = 215.74 \text{ g}$

$$\% \text{Ag} = (215.74 \text{ g} / 247.80 \text{ g}) \times 100 = 87.1\%$$

$$\% \text{S} = (32.064 \text{ g} / 247.8 \text{ g}) \times 100 = 12.9\%$$

Esempio

**Una moneta di argento del peso di 5.82 g è sciolta in acido nitrico. Si aggiunge, alla soluzione ottenuta,  $\text{NaCl}_{(s)}$  così da trasformare l'argento in  $\text{AgCl}$  solido. Il solido che si è formato ha una massa di 7.20 g. Determinare la massa di argento nella moneta.**

**(P.M.( $\text{AgCl}$ ) = 143.3 g/mol, P.A.(Ag) = 107.87 g/mol).**

La massa di argento nella moneta è:

$$(7.20 \text{ g} / (143.3 \text{ g/mol})) \times 107.87 \text{ g/mol} = 5.42 \text{ g}$$

La percentuale di Ag nella moneta è:

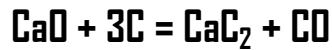
$$\% \text{Ag} = (5.42 \text{ g} / 5.82 \text{ g}) \times 100 = 93.1\%$$

## 1.4. Calcoli sulle reazioni chimiche

Esempio

**Ad alta temperatura CaO reagisce con il carbone per dare CaC<sub>2</sub>. Quanti grammi di C si consumano per trasformare 48 g di CaO?**

**(P.A.(C) = 12.011 g/mol, P.M.(CaO) = 56.08 g/mol).**



$$n(\text{CaO}) = 48 \text{ g} / (56.08 \text{ g/mol}) = 0.856 \text{ mol}$$

$$n(\text{C}) = 3n(\text{CaO})$$

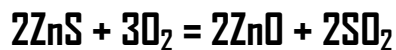
$$n(\text{C}) = 3 \times 0.856 \text{ mol} = 2.568 \text{ mol}$$

$$g(\text{C}) = 2.568 \text{ mol} \times 12.011 \text{ g/mol} = 30.84 \text{ g}$$

Esempio

**Quanti grammi di ZnO si formano riscaldando ad alta temperatura ed in presenza di aria 1000 g di ZnS?**

**(P.M.(ZnO) = 81.37 g/mol, P.M.(ZnS) = 97.43 g/mol).**



$$n(\text{ZnS}) = 1000 \text{ g} / (97.43 \text{ g/mol}) = 10.26 \text{ mol}$$

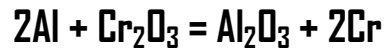
$$n(\text{ZnO}) = n(\text{ZnS}) = 10.26 \text{ mol}$$

$$g(\text{ZnO}) = 10.26 \text{ mol} \times 81.37 \text{ g/mol} = 834.85 \text{ g}$$

Esempio

**Quanti grammi di cromo si ottengono dalla reazione di 10 g di Al con 40 g di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ?**

**(P.A.(Al) = 26.98 g/mol, P.A.(Cr) = 52.00 g/mol, P.M.( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) = 101.96 g/mol, P.M.( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) = 152.00 g/mol).**



Occorre stabilire il reagente in difetto, che determinerà la massima quantità di prodotto ottenibile.

$$n(\text{Al}) = 10 \text{ g} / (26.98 \text{ g/mol}) = 0.371 \text{ mol}$$

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 40 \text{ g} / (152.00 \text{ g/mol}) = 0.263 \text{ mol}$$

$$n(\text{Al}) = 2n(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 2 \times 0.263 \text{ mol} = 0.526 \text{ mol}$$

L'alluminio è il componente in difetto

$$n(\text{Cr}) = n(\text{Al})$$

$$n(\text{Cr}) = 0.371 \text{ mol} \times 52.00 \text{ g/mol} = 19.29 \text{ g}$$

## 1.5. Oggetto della Chimica Analitica

La Chimica Analitica si occupa delle metodologie sperimentali per lo studio dei costituenti chimici di sistemi complessi allo scopo di identificare e quantificare i singoli componenti.

Ciò si realizza attraverso la conoscenza di:

- comportamento chimico dei componenti (tipi di reazioni, ecc...);
- tecniche di separazione;
- metodi specifici di identificazione;
- procedure sperimentali di quantificazione.

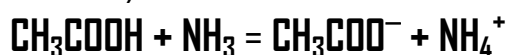
Stato fisico dei componenti di sistemi: solido, liquido, gassoso

Argomento di studio del presente corso è lo studio delle reazioni in soluzione acquosa.

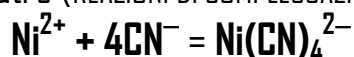
### **Tipi di reazioni**

Reazioni di combinazione di ioni (o scambio ionico)

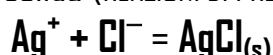
Scambio di protoni (REAZIONI ACIDO-BASE):



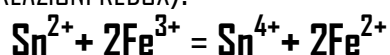
Combinazioni di ioni o molecole neutre (REAZIONI DI COMPLESSAZIONE):



Combinazione con formazione di fase solida (REAZIONI DI PRECIPITAZIONE):



Reazioni di scambio elettronico (REAZIONI REDOX):



Impiego delle reazioni in Chimica Analitica:

- determinazione di una sostanza incognita;
- separazione di un componente da una miscela complessa.

Requisiti di una reazione:

La reazione deve procedere in un unico modo;

La reazione deve possedere una stechiometria definita e costante;

La velocità di raggiungimento dell'equilibrio deve essere elevata;

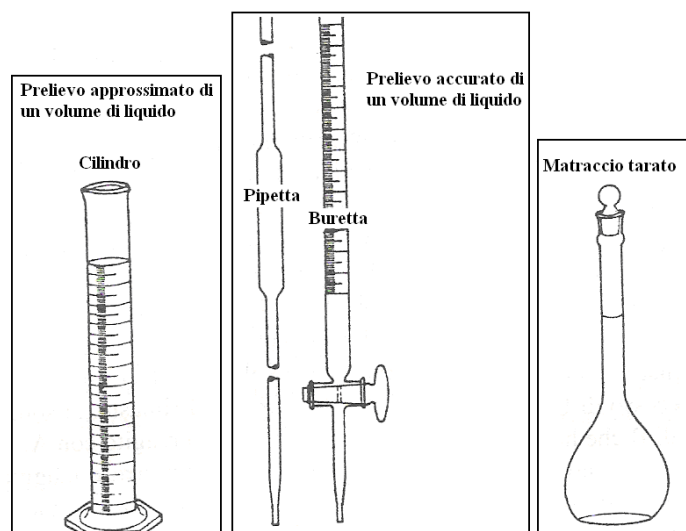
La reazione deve avvenire in modo completo;

Occorre individuare un modo per rivelare il punto di fine reazione.

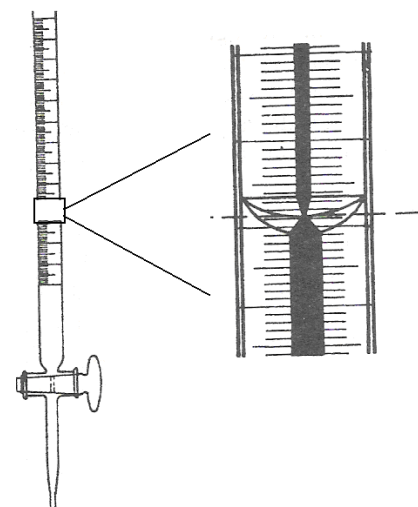
## 1.6. Attrezzatura ed Operazioni di laboratorio

### COMUNE VETTERIA DA LABORATORIO

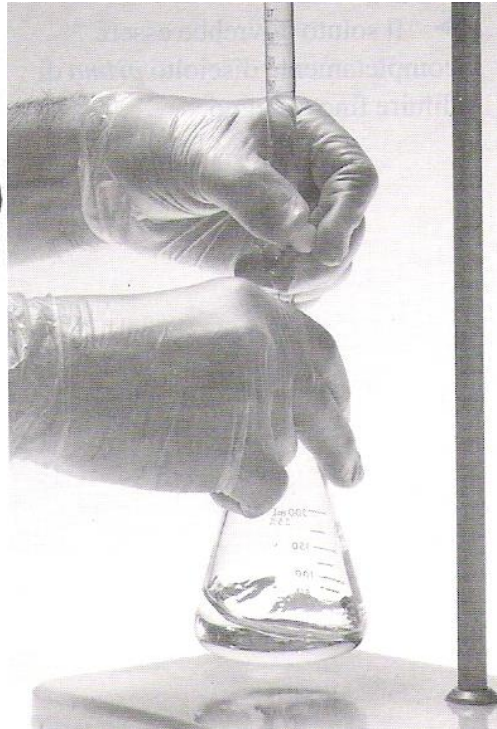
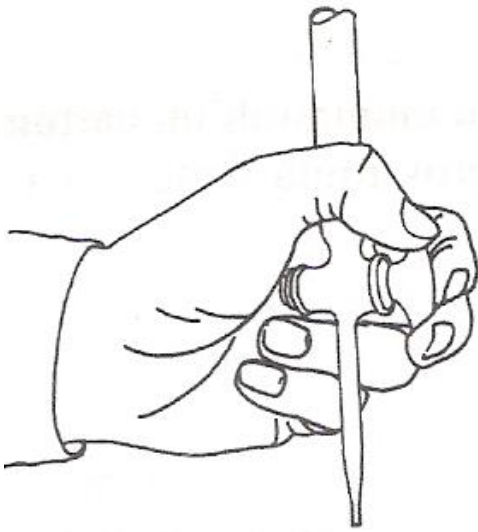
Vetreteria di laboratorio per il prelievo di liquidi



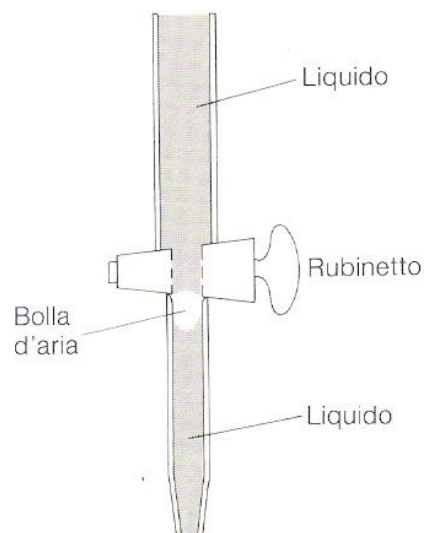
Lettura di una buretta, utilizzando la linea Schellbach posta dal lato opposto alla gradazione



Uso corretto della buretta:



Prima di iniziare una titolazione, occorre eliminare tutte le bolle di aria nella buretta.



Il pesafiltri è usato per pesare liquidi e solidi.



Travaso del contenuto del pesafiltri in una beuta.



**PESI MOLECOLARI DI USO FREQUENTE**

AgBr	187,80	HClO <sub>4</sub>	100,46	MgO	40,32
AgCl	143,34	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	126,07	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	222,59
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	331,77	HIO <sub>3</sub>	175,91	MgSO <sub>4</sub>	120,39
AgI	234,79	HNO <sub>3</sub>	63,02	MnO <sub>2</sub>	86,94
AgNO <sub>3</sub>	169,89	H <sub>2</sub> O	18,02	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	157,88
AgCNS	165,96	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,02	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	228,82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,96	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98,00	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	381,42
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	342,14	H <sub>2</sub> S	34,08	NaBr	102,91
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	197,82	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	82,08	Na Acetato	82,03
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69,64	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,08	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ossalato)	134,01
BaCO <sub>3</sub>	197,37	HgO	216,61	NaCl	58,45
BaCl <sub>2</sub>	208,27	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	472,13	NaCN	49,01
BaCrO <sub>4</sub>	253,37	HgCl <sub>2</sub>	271,52	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	106,00
Ba(OH) <sub>2</sub>	171,38	KBr	119,02	Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA·2H <sub>2</sub> O	372,1
BaSO <sub>4</sub>	233,43	KBrO <sub>3</sub>	167,02	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	77,98
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	466,00	KCl	74,56	NaOH	40,00
CO <sub>2</sub>	44,01	KClO <sub>3</sub>	122,55	NaCNS	81,08
CaCO <sub>3</sub>	100,09	KCN	65,12	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,05
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	128,10	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	138,21	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	248,19
CaF <sub>2</sub>	78,08	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	194,20	NH <sub>3</sub>	17,03
CaO	56,08	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	294,22	NH <sub>4</sub> Cl	53,50
CaSO <sub>4</sub>	136,15	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	329,26	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	142,12
CdCl <sub>2</sub>	183,31	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	368,36	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	80,05
CdSO <sub>4</sub> ·(8/3)H <sub>2</sub> O	256,50	KHF(Biftalato)	204,22	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	132,15
Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	332,26	KH(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	389,93	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	228,21
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	548,26	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	174,18	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	116,99
(NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	632,6	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	136,09	PbCrO <sub>4</sub>	323,22
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	152,02	KHSO <sub>4</sub>	136,17	PbO	223,21
CuO	79,54	KI	166,01	PbO <sub>2</sub>	239,21
Cu <sub>2</sub> O	143,08	KIO <sub>3</sub>	214,02	PbSO <sub>4</sub>	303,28
CuSO <sub>4</sub>	159,61	KIO <sub>4</sub>	230,01	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	141,95
Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	392,16	KMnO <sub>4</sub>	158,03	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	339,72
FeO	71,85	KNO <sub>3</sub>	101,11	SiO <sub>2</sub>	60,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159,70	KOH	56,11	SnCl <sub>2</sub>	189,61
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	231,55	KCNS	97,16	SnO <sub>2</sub>	150,70
HBr	80,92	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	174,26	SO <sub>2</sub>	64,07
Ac. Acetico	60,05	LiCl	42,39	SO <sub>3</sub>	80,07
Ac. Benzoico	122,12	Mg(oxinato) <sub>2</sub>	312,63	Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	304,71
HCl	36,46	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	137,34		

Ca	40,08	Mg	24,31
CO <sub>3</sub>	60,01	NH <sub>3</sub>	17,03
Cr	51,996	NO <sub>2</sub>	62,01
Fe	55,85	NO <sub>3</sub>	46,01

## ESEMPIO DI SCHEMA DI RELAZIONE

### ESERCITAZIONE N° X

Data: gg/mm/aaaa

Studente: NOME COGNOME matr.

Cappa N°

Preparazione e standardizzazione di una soluzione di XXX 0.1 M

Principio del metodo (max.20 righe)

Dati sperimentali

#### Titolazione N°1

Pesata del sale

pesafiltri	15.6791 g
pesafiltri + sale	15.9935 g

---

0.3144 g

0.3144 g = corrispondente numero di moli

Volume di titolante impiegato = xx.xx cm<sup>3</sup>

Molarità della soluzione = X M

#### Titolazione N°2

Pesata del sale

pesafiltri	15.6791 g
pesafiltri + sale	15.9996 g

---

0.3205 g

0.3205 g = corrispondente numero di moli

Volume di titolante impiegato = xx.xx cm<sup>3</sup>

Molarità della soluzione = Y M

#### Titolazione N°3

Pesata del sale

pesafiltri	15.6791 g
pesafiltri + sale	15.9328 g

---

0.2537 g

0.2537 g = corrispondente numero di moli

Volume di titolante impiegato = xx.xx cm<sup>3</sup>

Molarità della soluzione = Z M

## Calcoli

Molarità della soluzione  $M = (X + Y + Z)/3 = W$  M

## Risultati finali

$M = (W \pm \text{massima deviazione dalla media})$  M

## **Procedure da Laboratorio**

### *PREPARAZIONI DI SOLUZIONI E LORO TITOLO*

Le soluzioni impiegate per l'analisi possono essere preparate con un titolo esattamente noto oppure approssimato.

Una **soluzione a titolo noto** si ottiene pesando una sostanza solida o liquida (misura di un volume) e trasferendola in un matraccio tarato, di volume opportuno.

Una **soluzione a titolo approssimato** si ottiene pesando approssimativamente una sostanza solida o liquida (misura di un volume) e trasferendola in un matraccio tarato, di volume opportuno.

### **Prelievo di un solido:**

- pesare una quantità nota impiegando una bilancia analitica (precisione  $\pm 0.1$  mg oppure  $\pm 0.01$  mg) di sostanza solida servendosi di un pesafiltri;
- pesare una quantità approssimata impiegando una bilancia tecnica (precisione  $\pm 0.1$  g oppure  $\pm 0.01$  g) di sostanza solida e trasferirla in un recipiente di vetro (beuta, becher o pesafiltri).

### **Prelievo di un liquido:**

- prelevare un volume noto impiegando una pipetta tarata o una buretta;
- prelevare un volume approssimato impiegando un cilindro graduato.

Per quanto riguarda una sostanza solida, affinché si prepari una soluzione a titolo noto, essa deve possedere le seguenti caratteristiche:

- ✓ deve essere disponibile allo stato puro o essere tale per semplice essiccamento a 110–120° C;
- ✓ non deve alterarsi all'aria durante la pesata (non igroscopico, non deliquescente, non ossidabile, ecc.);
- ✓ deve essere solubile e non deve reagire con il solvente impiegato (acqua);
- ✓ deve reagire secondo una stechiometria univoca e velocemente;
- ✓ possibilmente deve avere un elevato peso equivalente.

Se il composto risponde a questi requisiti si chiama **standard primario o sostanza madre**.

Una **soluzione preparata a titolo approssimato** una volta preparata è successivamente fatta reagire con un opportuno reattivo a titolo noto, per poter così determinare esattamente il suo titolo (**STANDARDIZZAZIONE** o **TITOLAZIONE** della soluzione).

La suddetta operazione si effettua impiegando:

- Standard primari**;
- Soluzioni a titolo noto**.

## 1.7. Precisione ed Accuratezza in una determinazione analitica

La **precisione** di un metodo di analisi misura l'accordo tra i valori sperimentali ottenuti con diverse prove.

Ad esempio, la determinazione della concentrazione di un acido condotta con due metodi analitici diversi ha prodotto i seguenti risultati:

–Metodo 1: 0.051 M, 0.056 M e 0.050 M

–Metodo 2: 0.040 M, 0.063 M e 0.050 M

Dai risultati ottenuti con i due metodi, si osserva che il primo metodo è più preciso del secondo.

La precisione, infatti, si misura dalla **deviazione** ( $d_i$ ) che i dati ottenuti mostrano dalla media.

In particolare:  $C_{\text{media}} = (C_1 + C_2 + C_3)/3 = 0.052 \text{ M}$

da cui la deviazione di ciascuna misura dalla media è:

$$d_1 = |C_1 - C_{\text{media}}| = 0.001, \quad d_2 = |C_2 - C_{\text{media}}| = 0.004, \quad d_3 = |C_3 - C_{\text{media}}| = 0.003$$

da cui si calcola la deviazione standard

$$\sigma = [(d_1 + d_2 + d_3)/3]^{1/2} = [(0.001 + 0.004 + 0.003)/3]^{1/2} = 0.05$$

In accordo alle determinazioni ottenute con il metodo 1, la concentrazione dell'acido è data dal valore medio  $\pm$  la massima deviazione dalla media.

$$C_{\text{ACIDO}} = (0.052 \pm 0.004) \text{ M}$$

L'**accuratezza** di una misura rappresenta, invece, la deviazione tra il valore sperimentale, quello ottenuto praticamente, ed il valore vero. Essa si esprime con l'**errore assoluto** ( $\varphi$ ) della misura.

Se una soluzione ha una concentrazione di  $C = 0.115 \text{ M}$  ed a seguito di una determinazione si ricava un valore di  $C_{\text{sperimentale}} = 0.106 \text{ M}$ , l'errore è:

$$\varphi = C_{\text{sperimentale}} - C = -0.009$$

## **1.8. Le cifre significative nei calcoli analitici**

Quando è eseguita una misura in laboratorio, generalmente, essa è condotta con i limiti di precisione consentiti dallo strumento impiegato. Ad esempio la pesata di una sostanza con una bilancia analitica, che possiede un errore di  $\pm 0.0001$  g, deve essere annotata con 4 cifre decimali: 3.1123 g. Se la bilancia, ad esempio, avesse avuto due cifre decimali la misura sarebbe stata così annotata: 3.11 g.

Per indicare la precisione con la quale una misura è stata eseguita, occorre utilizzare un numero appropriato di **cifre significative**.

Le cifre significative, definite come tutte le cifre presenti nel numero, sono tutte conosciute con certezza, tranne l'ultima che è affetta dall'errore indicato dallo strumento di misura. Nel caso della bilancia analitica il peso della sostanza pesata è compreso tra 3.1122 e 3.1124, cioè il peso è dato come:  $(3.1123 \pm 0.0001)$  g.

Esempio

**Pesare circa 100 g di sostanza con una precisione di 0.0001 g.**

Ciò equivale a dire che il peso della sostanza è espresso come: 100.5044 g.

Esempio

**Pesare circa 0.2 g di sostanza con una precisione di 0.01 g.**

Ciò equivale a dire che il peso della sostanza è espresso come: 0.21 g.

Esempio

**Una buretta ha una capacità di  $25 \text{ cm}^3$  con una precisione di  $\pm 0.05 \text{ cm}^3$ . Come si esprime il volume di soluzione prelevato?**

In particolare se preleviamo l'intero volume esso è espresso come:  $25.00 \text{ cm}^3$ .

Quando gli zeri finali sono scritti nella notazione scientifica, essi sono assunti come significativi e rappresentano la lettura della scala dello strumento di misura.

Gli zeri che localizzano la virgola non sono significativi. Un volume di  $31.55 \text{ cm}^3$  ha le stesse cifre significative di  $0.03155 \text{ dm}^3$ .

Esempio

**Il volume di un liquido prelevato con un cilindro è  $2.0 \text{ dm}^3$ . Il volume è noto entro il decimo di  $\text{dm}^3$ . Come andrebbe espresso in  $\text{cm}^3$  senza modificare la precisione del volume?**

In  $\text{cm}^3$  il volume è espresso come  $2000 \text{ cm}^3$ , e potrebbe sembrare che il volume sia noto con una maggiore precisione. In tal caso conviene scrivere  $2.0 \times 10^3 \text{ cm}^3$  avendo così lo stesso grado di precisione della lettura in  $\text{dm}^3$ .

## **Calcoli e cifre significative**

### *Addizione e Sottrazione*

Esempio

**20.2354 +  
1.02 +**

Eseguendo la somma riportando tutte le cifre del calcolo si ha 21.2554. Il numero 1.02 è espresso solo alla seconda cifra decimale. Il risultato, quindi, è espresso in modo tale da presentare solo due cifre decimali: 21.25.

### *Moltiplicazione e Divisione*

Esempio

**(3.2795) × (4.3302) × (2.1)**

2.1 è espresso con una precisione di una cifra decimale. Quindi  $(3.2795) \times (4.3302) \times (2.1) = 29.8$ .

## 1.9. Richiami di Termodinamica Chimica

### EQUILIBRIO CHIMICO

Per definire la spontaneità di una reazione chimica, si definisce la funzione di Gibbs (per i processi che avvengono a pressione costante),  $G$ , detta energia libera:

$$G = H - TS$$

dove  $H$  è l'entalpia del sistema,  $T$  la temperatura espressa in scala Kelvin ed  $S$  la sua entropia. Poiché  $H = U + PV$ , dove  $U$  rappresenta l'energia interna,  $P$  la pressione e  $V$  il volume del sistema, si ha anche:

$$G = U + PV - TS$$

Considerando una reazione chimica spontanea, in cui il sistema compie un lavoro di espansione,  $L = P\Delta V$ , e altro lavoro utile  $L_u$  (lavoro elettrico, ecc...), scambiando una quantità  $\delta Q$  di calore, il I principio della Termodinamica afferma (per un processo infinitesimo):

$$dU = \delta Q - PdV - \delta L_u = TdS - PdV - \delta L_u$$

Differenziando l'espressione di  $G$ , si ha:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT - \delta L_u$$

$$dG = VdP - SdT - \delta L_u$$

Per un sistema all'equilibrio (a  $P$  e  $T$  costanti),

$$\Delta G = -L_u$$

All'equilibrio si ha  $L_u = 0$  quindi  $\Delta G = 0$ .

**Per una reazione spontanea  $\Delta G < 0$ , mentre per una reazione non spontanea si ha  $\Delta G > 0$ .**

## LAVORO ELETTRICO

Nel caso di una pila,  $\Delta G = -L_u = -q \times E$  ( $q$  = carica elettrica,  $E$  = forza elettromotrice tra due punti, dove si sposta la carica  $q$ ).

La carica di 1 mole di elettroni è pari a  $(0.1602 \times 10^{-18} \text{ Coulomb} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ (mole)}^{-1}) = 96500 \text{ C/mol}$

Si definisce Faraday (F) la carica elettrica trasportata da una mole di elettroni

1 F = 96500 C/mol

$q = n \times F$  ( $n$  = numero di elettroni scambiati nel processo)

$$\Delta G = -L_u = -q \times E = -nF \times E$$

## ATTIVITA' E COEFFICIENTI DI ATTIVITA'

Per un processo di espansione isoterma ( $dT = 0$ ), si ha  $dG = VdP$ .

Da cui, considerando il sistema costituito da 1 mole di gas ideale,  $V = RT/P$ :

$$dG = (RT/P)dP$$

Integrando tra due stati (i: iniziale; f: finale):

$$G_f - G_i = \Delta G = RT \ln (P_f/P_i)$$

Per definire l'energia libera,  $G$ , di un sistema in un fissato stato termodinamico ( $P, T, n$  ( $n$  = numero di moli)), occorre riferirsi ad uno stato standard,  $G_o$ , (alla pressione  $P_o$ , a qualunque temperatura):

$$G - G_o = \Delta G = RT \ln (P/P_o)$$

Si definisce lo **stato standard per un gas ideale** (in un miscuglio) lo stato in cui la pressione parziale è  $P_o = 1 \text{ Atm}$ .

$$G = G_o + RT \ln P$$

La grandezza  $P$  che compare nell'equazione scritta, sebbene coincida numericamente con la pressione del gas, è un numero adimensionale in quanto è data dal rapporto tra la pressione attuale del gas e quella nello stato standard (1 Atm).

Per essere indipendenti dalla massa del sistema, è conveniente utilizzare al posto dell'energia libera, il potenziale chimico

$$\mu = (\partial G / \partial n)_{P,T}$$
$$\mu = \mu_0 + RT \ln P$$

Analoga equazione esiste per un soluto in una soluzione, sostituendo al posto della pressione la sua concentrazione  $c$  (ad es. in molarità) in soluzione:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln (c/c_0) = \mu = \mu_0 + RT \ln (c/c_0)$$

Per i gas reali ed in genere per tutti i sistemi condensati (come le soluzioni liquide), a causa delle mutue interazioni molecolari, il loro comportamento si discosta da quello ideale. Per mantenere la dipendenza funzionale del potenziale chimico, si definisce al posto della pressione (per i gas) e della concentrazione (per le soluzioni) una grandezza denominata **attività,  $a$** , (definita da Lewis e Randall)

$$\mu = \mu_0 + RT \ln (a/a_0)$$

L'attività non coincide con la concentrazione, in quanto con l'aumentare di questa il comportamento si discosta da quello ideale.

Per tener conto di ciò è stato introdotto il coefficiente di attività

$$a = \gamma \times c \text{ (con } \gamma < 1)$$

Quindi:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln (c \times \gamma)$$

Per i sistemi ideali  $\gamma = 1$

Nel caso di una soluzione reale, occorre definire gli **stati di riferimento per le grandezze  $y$  e  $c$** .

Lo **stato di riferimento per il soluto** in una soluzione è quello in cui  $y \rightarrow 1$ . Per i soluti si possono definire due scale di riferimento:

1) **scala di diluizione infinita**:  $y \rightarrow 1$  quando la concentrazione di tutti i soluti tende a zero ( $c_i \rightarrow 0$ );

2) **scala del mezzo ionico**: si usa quando si studiano soluzioni preparate con un soluto inerte (mezzo ionico) in elevate concentrazioni (es. oceano, NaCl 0.548 M). In tal caso  $y \rightarrow 1$  quando la composizione della soluzione si avvicina a quella del mezzo ionico.

**Lo stato standard per un soluto è lo stato per cui sia  $y$  che  $c$  valgono 1 (cioè la sua attività è unitaria,  $a_0 = 1$ ).**

Lo stato standard per il solvente è il solvente puro; stato di riferimento e stato standard coincidono.

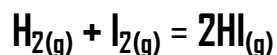
L'attività di un solido puro o di un liquido puro, alla pressione di 1 Atm e temperatura di 25 °C, è unitaria, ricordando che l'espressione completa per il potenziale chimico di un soluto è:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln (a/a_0) \text{ (dove } a_0 = 1)$$

**Le concentrazioni di specie in soluzione si scrivono indicando la specie in parentesi quadre (es.:  $[\text{Na}^+]$ ,  $[\text{HSO}_4^-]$ ), mentre le attività con le parentesi graffe (es.:  $\{\text{Cl}^-\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{O}\}$ ).**

## COSTANTE TERMODINAMICA E COSTANTE STECHIOMETRICA

Per una data reazione chimica



poiché  $G = \sum n_i \times \mu_i$  ( $n_i$  rappresentano i coefficienti stechiometrici della reazione) si può scrivere:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \frac{\{\text{HI}\}^2}{\{\text{H}_2\} \times \{\text{I}_2\}}$$

Si definisce **costante termodinamica**  $K_T^0$  la grandezza:

$$K_T^0 = \frac{\{\text{HI}\}^2}{\{\text{H}_2\} \times \{\text{I}_2\}}$$

All'equilibrio:

$$\Delta G_0 = -RT \ln \frac{\{\text{HI}\}^2}{\{\text{H}_2\} \times \{\text{I}_2\}} = -RT \ln K_T^0$$

Il rapporto delle attività è costante a temperatura costante, una volta raggiunto l'equilibrio, ma non le concentrazioni.

$K_T^0$  si può scrivere:

$$K_T^0 = \frac{\{HI\}^2}{\{H_2\} \times \{I_2\}} = \frac{[HI]^2 \times y_{HI}^2}{[H_2] \times y_{H_2} \times [I_2] \times y_{I_2}} = \frac{[HI]^2}{[H_2] \times [I_2]} \times \frac{y_{HI}^2}{y_{H_2} \times y_{I_2}}$$

$$K_T^0 = K_T \times \frac{y_{HI}^2}{y_{H_2} \times y_{I_2}}$$

dove  $K_T$  rappresenta la costante stechiometrica (cioè espressa in termini delle concentrazioni).

Si ha che la grandezza  $K_T^0$  è costante quando i reagenti si esprimono in termini di attività e non di concentrazione.

Per la determinazione delle costanti di equilibrio, la maggior parte dei metodi sperimentali fornisce le concentrazioni delle specie ioniche (tranne la potenziometria).

Inoltre **non è possibile misurare i coefficienti di attività in miscele di reazione (solo per elettroliti puri).**

## VALUTAZIONE DEI COEFFICIENTI DI ATTIVITA'

E' possibile seguire due vie:

**Metodo 1)** Si sceglie come stato di riferimento la scala di diluizione infinita. In tal modo si utilizzano delle formule empiriche per valutare i coefficienti di attività dei singoli ioni, come **l'equazione di Debye-Hückel.**

Per uno ione di carica  $z_i$ , si ha:

$$\log y_i = -Az_i^2 \times (\sqrt{I} / (1 + B \times a' \sqrt{I})) \quad (\text{valida per } I < 0.1 \text{ M})$$

dove A e B sono grandezze caratteristiche del solvente (per l'acqua a 25° C A = 0.51 e B = 0.33),  $a'$  è un parametro dipendente dalle dimensioni dello ione "i" (per molti ioni  $B \times a' \sim 1$ ).

**I è la forza ionica della soluzione:**

$$I = \frac{1}{2} \sum z_j^2 c_j$$

(la sommatoria è estesa a tutti gli ioni presenti in soluzione, di concentrazione  $c_j$  e carica  $z_j$ ). All'aumentare della forza ionica il coefficiente di attività diminuisce raggiungendo un minimo, per poi aumentare.

Per soluzioni più concentrate (con  $I < 0.5$  M), si utilizza l'equazione di Davies:

$$\log y_i = -Az_i^2 \times \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2 \times I \right) \quad (\text{valida per } I < 0.5 \text{ M})$$

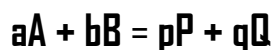
Parametri dell'equazione di Debye–Hückel

Ione	a, Å	y calc. con l'eq. di Debye–Hückel a varie I			
		$10^{-4}$ M	$10^{-3}$ M	$10^{-2}$ M	$10^{-1}$ M
H <sup>+</sup>	9	0.99	0.97	0.91	0.83
Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup>	9	0.90	0.74	0.44	0.18
Mg <sup>2+</sup> , Be <sup>2+</sup>	8	0.96	0.87	0.69	0.45
Ca <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	6	0.96	0.87	0.68	0.40
Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	5	0.96	0.87	0.67	0.39
Na <sup>+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4	0.99	0.96	0.90	0.77
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4	0.96	0.87	0.66	0.36
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	4	0.90	0.72	0.40	0.10
K <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3	0.99	0.96	0.90	0.76

**Metodo 2)** Impiego di un **elettrolita inerte (Mezzo Ionico Costante)**, come NaCl, KNO<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub>, in concentrazione elevata e costante (0.1 M, 0.5 M, 1 M, 3 M), i cui ioni non partecipano agli equilibri. In un mezzo ionico costante **i coefficienti di attività delle specie reagenti restano costanti se le loro concentrazioni sono piccole rispetto alla concentrazione del mezzo ionico. I coefficienti di attività sono così inglobati nella costante di equilibrio.** Di conseguenza il quoziente delle concentrazioni diventa una costante. In tali condizioni la legge di azione di massa espressa in termini di concentrazioni è rigorosamente valida.

La costante espressa con le concentrazioni, detta anche costante stechiometrica, è costante a tutti gli effetti finché si studiano equilibri nello stesso mezzo ionico avente quella concentrazione. Le costanti stechiometriche sono valide cioè solo nel mezzo ionico in cui sono state determinate, pertanto hanno un limitato campo di attività.

La costante termodinamica descrive gli equilibri in acqua pura; ma non appena si introducono specie in soluzione occorre valutare le attività ioniche e quindi i coefficienti di attività. Quindi per una generica reazione:



La grandezza:

$$K = \frac{[P]^p \times [Q]^q}{[A]^a \times [B]^b}$$

è costante solo a P, T e mezzo ionico costanti

Valori delle costanti acide di alcune sostanze in differenti mezzi ionici

Acido	log (costante acida)		
	KCl 0.2 M	NaClO <sub>4</sub> 1 M	NaClO <sub>4</sub> 3 M
CH <sub>3</sub> COOH	4.64	4.61	5.01
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.18	6.04	6.33
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	9.56	9.57

Nota il valore della costante di equilibrio di una reazione in un certo mezzo ionico, è possibile ricavare la costante della stessa reazione a diluizione infinita. In particolare si valuta la costante della reazione a differente concentrazione del mezzo ionico considerato (forza ionica I) e si estrapola a forza ionica zero (valore a diluizione infinita).

Esempio

**Determinare la costante acida dello ione NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a 20°C a diluizione infinita dai seguenti dati in KNO<sub>3</sub>: (logK, I) (9.13, 0.5 M); (9.23, 1 M); (9.33, 3 M)**

Riportando in grafico log K in funzione di I ed estrapolando si ottiene log K = 9.08 (I → 0).

Nei capitoli successivi, nello studio degli equilibri, si assumerà un comportamento ideale per tutte le sostanze coinvolte nelle reazioni considerate (a = c).