Prefazione

OBIETTIVI

Nel redigere questo testo mi sono proposto di fornire una buona interpretazione chimica e fisica dei principi della chimica analitica e di mostrare come questi siano applicati in chimica e nelle discipline a essa collegate, in particolar modo nelle scienze relative alla vita e all'ambiente. Ho cercato di presentare gli argomenti in maniera lineare, rigorosa, interessante, sufficientemente chiara per chi non abbia buone basi scientifiche, ma anche approfondita quanto basta per soddisfare i requisiti dei corsi di chimica più avanzati.

Questo libro è nato e si è sviluppato a partire da un corso introduttivo di chimica analitica, destinato principalmente a studenti di altre facoltà, che ho tenuto presso la University of California, a Davis, e da un corso per studenti universitari in chimica del terzo anno presso il Franklin and Marshall College di Lancaster, in Pennsylvania.

CHE COSA C'È DI NUOVO?

La chimica analitica si occupa di argomenti che possono interessare un pubblico ampio, che va al di là dei soli chimici, come si evince dagli esempi riportati nel testo (per esempio il Box 22.3, che riguarda la determinazione della temperatura corporea di un dinosauro), alcuni dei quali sono volti a sottolineare i progressi nell'ambito della chimica e della fisica (per esempio, quelli che ci permettono di determinare la temperatura corporea del dinosauro a partire dalla composizione isotopica di un dente).

In questa edizione, l'introduzione alle titolazioni è trattata nel Capitolo 7, mentre alle titolazioni acido-base, complessometriche, redox e spettrofotometriche sono tuttora dedicati altri capitoli. Le potenzialità dell'utilizzo di un foglio di calcolo in questa materia sono illustrate nel Capitolo 8 per quanto riguarda la risoluzione numerica dei problemi di equilibrio, e nel Capitolo 19 per quanto concerne il calcolo delle costanti di equilibrio da dati spettrofotometrici. Il Capitolo 22, sulla spettrometria di massa, è stato ampliato con l'obiettivo di aumentarne il livello di approfondimento e di mantenere gli studenti aggiornati ai nuovi sviluppi della materia. Il Capitolo 27 contiene una straordinaria sequenza di microfotografie che mostrano il processo di cristallizzazione di un precipitato.

Infine, tre nuovi metodi di preparazione del campione sono stati aggiunti al Capitolo 28.

Per la prima volta da quando iniziai a lavorare a questo libro nel 1978, mi sono avvalso del contributo di un co-autore per redigere questa nuova edizione. Il professor Chuck Lucy della University of Alberta ha condiviso con noi le proprie conoscenze nei Capitoli dal 23 al 26, che riguardano la cromatografia e l'elettroforesi capillare. Ha inoltre contribuito a migliorare la trattazione sull'efficienza dei metodi di separazione e sui meccanismi di allargamento di banda. Maggiore enfasi è stata posta nell'interazione tra il soluto e la fase stazionaria. I solventi sono stati classificati in base alla loro polarità e sono forniti esempi sulla scelta della fase stazionaria e del pH ottimale per le separazioni in cromatografia liquida.

Nella parte dedicata all'elettroforesi sono stati sottolineati gli effetti della dimensione degli ioni e del pH sulla mobilità dei soluti. Chuck ha contribuito a questi argomenti fornendo il punto di vista di uno specialista nella scienza applicata alle separazioni.

Sono stati aggiunti nuovi box di esempio e di approfondimento: su come funziona il test rapido di gravidanza (introduzione al Capitolo 0), sulla verifica dell'aggiunta di una base al DNA con una microbilancia a cristallo di quarzo (introduzione al Capitolo 2), sulle implicazioni mediche di un risultato falso positivo (Box 5.1), sulle titolazioni condotte su Marte (introduzione al Capitolo 7), sulle costanti di microequilibrio (Box 10.3), sulle titolazioni acido-base utilizzate per comprovare la catalisi tramite RNA (introduzione al Capitolo 11), sulle celle a combustibile a idrogeno e ossigeno e sull'incidente dell'*Apollo 13* (Box 14.2), sull'acidità degli accumulatori al piombo (Box 14.3), sul sequenziamento del DNA ad alta efficienza tramite misure di pH (introduzione al Capitolo 15), su come i perclorati siano stati trovati anche su Marte (Box 15.3), sugli elettrodi iono-selettivi a polimeri conduttori per la misura della risposta immunitaria (Box 15.4), sulle reazioni dei metalli a livello dei gradini atomici (Box 17.1), su biosensori ad

© 978-8808-82105-8

aptameri per utilizzo clinico (Box 17.5), sulla fotometria di fiamma tramite becco Bunsen (Box 21.2), su come fare volare gli elefanti (elettronebulizzazione delle proteine, Box 22.5), sull'analisi cromatografica del latte materno (introduzione al Capitolo 23), sul doping nello sport (introduzione al Capitolo 24), sulla gascromatografia bidimensionale (Box 24.3), sulle separazioni che ricorrono a un milione di piatti operanti tramite cromatografia a flusso di slittamento (Box 25.1), sull'utilizzo forense del DNA (introduzione al Capitolo 26 e Paragrafo 26.8) e su come misurare le forze di attrazione di Van der Waals (Box 27.1). Nuove tavole a colori, tra quelle poste in fondo al volume, illustrano l'effetto della forza ionica sulla dissociazione (Tavola 4), sul meccanismo di separazione tra le fasi nella cromatografia (Tavola 30) e sulla separazione dei coloranti tramite estrazione in fase solida (Tavola 36).

I cambiamenti didattici in questa edizione includono un ampliamento della trattazione sulle diluizioni seriali nei Capitoli 2, 3 e 18, la distinzione tra incertezza standard e deviazione standard in statistica, una più ampia discussione dei test statistici, l'impiego del test *F* (introdotto prima del test *t* per il confronto delle medie), l'impiego del trattamento grafico per lo standard interno, una maggiore enfasi sul flusso di elettroni attraverso l'elettrodo più positivo nelle celle elettrochimiche, l'utilizzo di osservazioni a scala nanometrica per lo studio di fenomeni come le forze di Van der Waals e la struttura amorfa del vetro in un elettrodo per la misura del pH, la riduzione del rumore tramite l'utilizzo di *smoothing* polinomiale, una trattazione ampliata dello spettrometro di massa a tempo di volo e della separazione tramite mobilità ionica, una spiegazione più approfondita delle forze intermolecolari coinvolte nella cromatografia, l'utilizzo di simulatori gratuiti per la cromatografia liquida, l'introduzione di due argomenti oggetto di ricerca bibliografica nell'ambito della cromatografia e come trarre maggiori vantaggi dalle potenzialità del foglio di calcolo di Excel per le analisi numeriche. Il Box 3.3 spiega come ho scelto di trattare l'intervallo delle masse atomiche degli elementi nella più recente tavola periodica.

CARATTERISTICHE

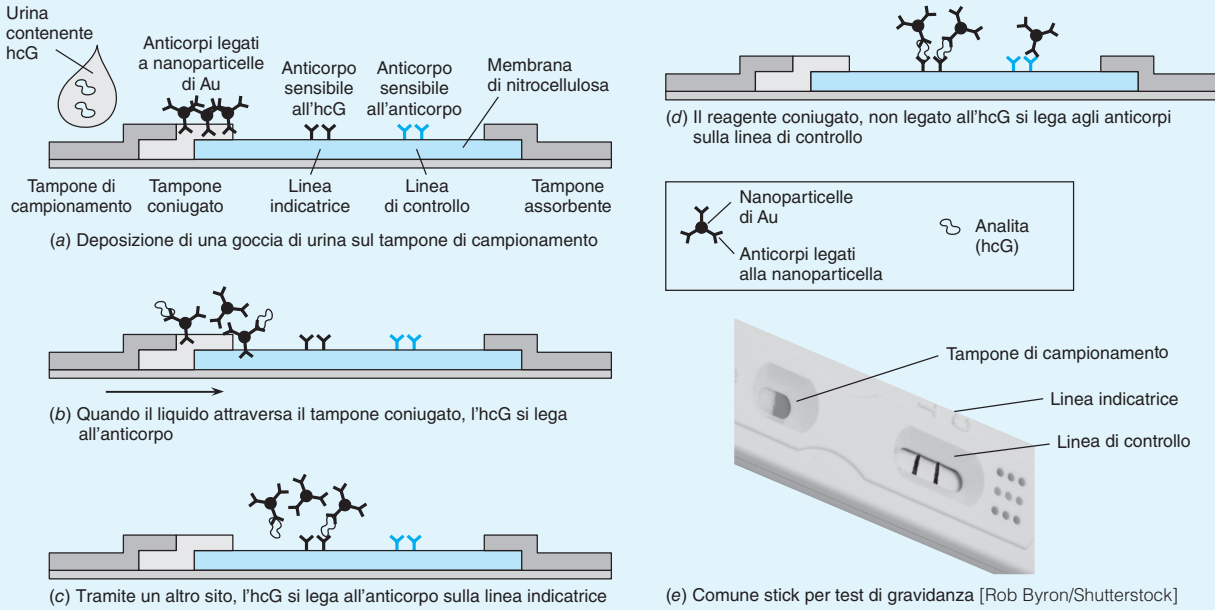
Gli argomenti trattati in questo libro sono introdotti e illustrati con esempi concreti e interessanti. Al di là del loro valore didattico, i box introduttivi dei capitoli, i box lungo il testo e le tavole a colori sono pensati anche per alleggerire il carico di una materia così impegnativa.

I **box introduttivi** dei capitoli mostrano l'importanza della chimica analitica nel mondo reale e in altre discipline della scienza.

Box Introduttivo

Il funzionamento del test di gravidanza aiuta a capire la differenza tra un'analisi quantitativa e un'analisi qualitativa nel Capitolo 0.

COME FUNZIONA UN TEST DI GRAVIDANZA



Un comune test di gravidanza è in grado di rivelare la presenza dell'ormone hcG nelle urine; questo ormone inizia a essere secreto poco dopo il concepimento, perciò la sua presenza nelle urine è indicatrice di una gravidanza in atto. Il funzionamento del test si basa sull'interazione tra anticorpo e antigene.

Non posso venire direttamente nelle vostre aule per offrire dimostrazioni di chimica, ma posso raccontare alcune delle mie preferite attraverso le **tavole a colori** in fondo al volume. I **box** presenti all'interno dei capitoli sono volti ad ampliare alcuni punti del testo, trattando argomenti interessanti in cui trova applicazione la materia di studio.

COME AFFRONTARE E RISOLVERE I PROBLEMI

Nessuno può imparare al posto tuo. Lavorare ai problemi e acquisire esperienza in laboratorio sono le due vie più importanti per entrare in confidenza con questa materia. Gli **esempi** sono uno degli strumenti didattici più importanti; essi mirano a insegnare un metodo per risolvere i problemi e a mostrare come applicare ciò che si è appena letto. Ogni esempio termina con un **autotest** che sei invitato a svolgere per verificare ciò che hai appreso. Puoi trovare esercizi e problemi alla fine di ogni capitolo; gli **esercizi** consistono in un piccolo set di quesiti volti ad applicare i principali concetti di ogni capitolo. Per favore, sforzati di completare gli esercizi prima di consultare le soluzioni. I **problemi** al termine di capitolo coprono l'intero contenuto del libro. Le **soluzioni** brevi sono disponibili online.

ESEMPIO **Bilancio di massa quando non è nota la concentrazione totale**

Scrivi il bilancio di massa per una soluzione satura del sale poco solubile Ag_3PO_4, che, quando si scioglie, produce PO_4^{3-} e $3Ag^+$.

Soluzione

Se il fosfato rimane in soluzione come PO_4^{3-}, si può scrivere

$$[Ag^+] = 3[PO_4^{3-}]$$

poiché per ogni ione fosfato vengono prodotti tre ioni argento. Ma, dato che il fosfato reagisce con l'acqua dando HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ e H_3PO_4, il bilancio di massa corretto è

$$[Ag^+] = 3\{[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4]\}$$

Ossia, il numero di atomi di Ag^+ deve essere uguale a tre volte il numero totale di atomi di fosforo, indipendentemente dal numero di specie contenenti fosforo.

Autotest

Scrivi il bilancio di massa per una soluzione satura di $Ba(HSO_4)_2$ se le specie in soluzione sono Ba^{2+}, $BaSO_4(aq)$, HSO_4^-, SO_4^{2-} e $BaOH^+$. (***Risposta:*** 2 × bario totale = solfato totale, oppure $2\{[Ba^{2+}] + [BaSO_4(aq)] + [BaOH^+]\} = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [BaSO_4(aq)]$)

Esempio con autotest
Gli esempi, come quello qui illustrato tratto dal Capitolo 8, presentano una risoluzione dettagliata e un autotest per mettersi subito alla prova.

I **fogli di calcolo elettronici** sono indispensabili per la scienza e l'ingegneria, e il loro utilizzo va molto al di là della portata di questo corso. Puoi affrontare questo libro anche senza l'utilizzo dei fogli di calcolo, ma non rimpiangerai il tempo speso a impararne l'utilizzo. Alcune delle potenzialità di Microsoft Excel sono descritte quando necessario, come la costruzione di grafici nei Capitoli 2 e 4, le funzioni statistiche nel Capitolo 4, la risoluzione di equazioni con gli strumenti "Ricerca Obiettivo" e "Risolutore" nei Capitoli 7, 8, 13 e 19, nonché alcune operazioni con le matrici nel Capitolo 19. Il testo ti insegnerà come sviluppare un foglio di calcolo per simulare diversi tipi di titolazione, per risolvere equilibri chimici e per simulare separazioni cromatografiche. I paragrafi che descrivono l'utilizzo dei fogli di calcolo e gli esercizi che ne richiedono l'uso sono preceduti dal simbolo .

	A	B	C	D	E	F
1	Equilibrio della tallio azide					
2	1. *Stima* i valori pC = –log[C] per N_3^- e OH^- nelle celle B6 e B7					
3	2. Utilizza il "Risolutore" per regolare i valori di pC fino a minimizzare la somma nella cella F8					
4						
5	Specie	pC	C (= 10^-pC)		Bilanci di massa e di carica	b_i
6	N_3^-	2	0,01	C6 = 10^-B6	$b_1 = 0 = [Tl^+] - [N_3^-] - [HN_3] =$	1,19E-02
7	OH^-	4	0,0001	C7 = 10^-B7	$b_2 = 0 = [Tl^+] + [H^+] - [N_3^-] - [OH^-] =$	1,18E-02
8	Tl^+		0,021877616	C8 = D12/C6	$\Sigma b_i^2 =$	2,80E-04
9	HN_3		4,46684E-08	C9 = D13*C6/C7	F6 = C8-C6-C9	
10	H^+		1E-10	C10 = D14/C7	F7 = C8+C10-C6-C7	
11					F8 = F6^2+F7^2	
12	pK_{ps} =	3,66	K_{ps} =	0,000218776	= 10^-B12	
13	pK_b =	9,35	K_b =	4,46684E-10	= 10^-B13	
14	pK_w =	14,00	K_W =	1E-14	= 10^-B14	

Foglio di calcolo
Il foglio di calcolo illustrato nella **Figura 8.9** consente di determinare la solubilità della tallio azide senza i coefficienti di attività.

 © 978-8808-82105-8

ALTRE CARATTERISTICHE DI QUESTO LIBRO

Termini da capire Un vocabolario essenziale, evidenziato dai termini in **grassetto** nel testo, è raccolto alla fine di ogni capitolo. Tali termini andrebbero memorizzati. Altri termini nuovi o poco familiari sono in *corsivo*.

Glossario I termini in **grassetto** e molti di quelli in *corsivo* sono spiegati nel glossario, consultabile online.

Appendici Nell'edizione italiana le appendici sono disponibili online e contengono la tabella dei prodotti di solubilità, le costanti di dissociazione acida, i potenziali redox e le costanti di formazione. Potrai trovare anche trattazioni riguardanti logaritmi ed esponenziali, propagazione dell'errore, analisi della varianza, bilanciamento di reazioni redox, standard analitici e qualche nozione riguardante il DNA.

Note e riferimenti bibliografici Le note e le citazioni di articoli scientifici si trovano in fondo al volume.

Tavole a colori Nelle pagine finali trovi anche le tavole a colori, la tavola periodica, la tabella delle costanti fisiche, la tabella di acidi e basi concentrati e due curve di titolazione.

RISORSE MULTIMEDIALI

All'indirizzo **online.universita.zanichelli.it/harris3e** sono disponibili: i *test interattivi* a scelta multipla, il *glossario*, la *tavola periodica interattiva*, i *problemi supplementari* e, in lingua inglese, le *appendici*, i *fogli di calcolo*, i *grafici interattivi*, gli *esperimenti*.

Per accedere alle risorse protette è necessario registrarsi su **myzanichelli.it** inserendo la chiave di attivazione personale contenuta nel libro.