



Daniel C. Harris

Chimica analitica quantitativa

Terza edizione italiana condotta sulla nona edizione americana

LIBRO MULTIMEDIALE 

ZANICHELLI

Se vuoi accedere ai contenuti online riservati



1. Vai su www.myzanichelli.it
2. Clicca su *Università*.
3. Clicca su *Registrati come studente*.
4. Segui i passaggi richiesti per la registrazione.
5. Riceverai un'email: clicca sul link per completare la registrazione.
6. Cerca la tua chiave di attivazione stampata in verticale sul bollino argentato in questa pagina.
7. Inseriscila nella tua area personale su www.myzanichelli.it

La registrazione su www.myzanichelli.it è unica per tutte le opere del catalogo.

Se ti sei già registrato, per accedere ai contenuti riservati di altri volumi è necessaria solo la relativa chiave di attivazione.

Daniel C. Harris

Chimica analitica quantitativa

Terza edizione italiana condotta sulla nona edizione americana

LIBRO MULTIMEDIALE



ZANICHELLI

Indice generale

Prefazione	IX	4 Statistica	73
0 Il processo analitico	1	Il conteggio dei miei globuli rossi è troppo alto oggi?	73
Come funziona un test di gravidanza	1	4.1 Distribuzione gaussiana	74
0.1 Il lavoro del chimico analitico	2	4.2 Confronto di deviazioni standard tramite il test F	78
0.2 I comuni passaggi nelle analisi chimiche	8	BOX 4.1 La scelta dell'ipotesi nulla in epidemiologia	80
BOX 0.1 Come preparare un campione rappresentativo	9	4.3 Intervalli di confidenza	80
1 Misurazioni chimiche	11	4.4 Confronto di medie utilizzando la t di Student	83
Misurazioni biochimiche con un nanoelettrodo	11	4.5 Eseguire il test t con un foglio di calcolo	89
1.1 Unità di misura SI	11	4.6 Test di Grubbs per un dato sospetto (<i>outlier</i>)	90
1.2 Espressioni della concentrazione chimica	15	4.7 Il metodo dei minimi quadrati	91
1.3 Preparazione delle soluzioni	19	4.8 Curve di calibrazione	94
1.4 Calcoli stechiometrici per l'analisi gravimetrica	21	BOX 4.2 L'utilizzo di una curva di calibrazione non lineare	96
2 I ferri del mestiere	27	4.9 Un foglio di calcolo per i minimi quadrati	97
Misurare l'allungamento di un'unità del filamento di DNA con una bilancia a cristallo di quarzo	27	5 Assicurazione di qualità e metodi di calibrazione	107
2.1 Manipolazione responsabile di prodotti chimici e rifiuti	28	L'esigenza dell'assicurazione di qualità	107
2.2 Il quaderno di laboratorio	29	5.1 Le basi dell'assicurazione di qualità	108
2.3 La bilancia analitica	29	BOX 5.1 Implicazioni mediche di risultati falsi positivi	109
2.4 Burette	33	BOX 5.2 Carte di controllo	112
2.5 Matracci tarati	35	5.2 Validazione del metodo	112
2.6 Pipette e siringhe	36	BOX 5.3 La tromba di Horwitz: variazione nella precisione interlaboratorio	116
2.7 Filtrazione	40	5.3 Addizione standard	119
2.8 Essiccamento	41	5.4 Standard interni	122
2.9 Calibrazione della vetreria tarata	43	6 Equilibrio chimico	133
2.10 Introduzione a Microsoft Excel®	44	L'equilibrio chimico nell'ambiente	133
2.11 Realizzare grafici con Microsoft Excel®	47	6.1 La costante di equilibrio	134
PROCEDURA DI RIFERIMENTO Calibrazione di una buretta da 50 mL	51	6.2 Equilibrio e termodinamica	135
3 L'errore sperimentale	53	6.3 Prodotto di solubilità	138
L'errore sperimentale	53	BOX 6.1 La solubilità è governata da altre leggi oltre al prodotto di solubilità	139
3.1 Cifre significative	53	DIMOSTRAZIONE 6.1 Effetto dello ione comune	140
3.2 Cifre significative nei calcoli aritmetici	54	6.4 Formazione di complessi	141
3.3 Tipi di errori	57	BOX 6.2 Notazioni per le costanti di formazione	141
BOX 3.1 Un caso di etica: l'errore sistematico nella misurazione dell'ozono	58	6.5 Acidi e basi protici	143
BOX 3.2 Materiali di riferimento certificati	59	6.6 Il pH	146
3.4 Propagazione dell'incertezza di un errore casuale	60	6.7 Forza degli acidi e delle basi	148
3.5 Propagazione dell'incertezza di un errore sistematico	66	DIMOSTRAZIONE 6.2 La fontana di HCl	149
BOX 3.3 Le masse atomiche degli elementi	67	BOX 6.3 Lo strano comportamento dell'acido fluoridrico	150
		BOX 6.4 L'acido carbonico	152
		7 Introduzione alle titolazioni	161
		Titolazioni su Marte	161
		7.1 Titolazioni	162

BOX 7.1 Reagenti chimici e standard primari	163	11.5 Determinazione del punto finale con un elettrodo per il pH	267
7.2 Calcoli nelle titolazioni	164	BOX 11.1 Alcalinità e acidità	267
7.3 La curva di titolazione per precipitazione	165	11.6 Determinazione del punto finale mediante indicatori	270
7.4 Titolazione di una miscela	169	DIMOSTRAZIONE 11.1 Indicatori e acidità di CO ₂	271
7.5 Computo delle curve di titolazione con foglio di calcolo	171	BOX 11.2 Qual è il significato di un pH negativo?	272
7.6 Determinazione del punto finale	172	11.7 Osservazioni pratiche	274
DIMOSTRAZIONE 7.1 Titolazione di Fajans	173	11.8 Determinazione dell'azoto secondo Kjeldahl	274
8 L'attività e il trattamento sistematico dell'equilibrio	179	BOX 11.3 La determinazione dell'azoto secondo Kjeldahl oltre le linee guida	276
Raggio dello ione idratato	179	11.9 Effetto livellante	277
8.1 L'effetto della forza ionica sulla solubilità dei sali	180	11.10 Calcolo delle curve di titolazione con fogli di calcolo	278
DIMOSTRAZIONE 8.1 Effetto della forza ionica sulla dissociazione ionica	180	PROCEDURA DI RIFERIMENTO Preparazione di soluzioni standard di acidi o basi	288
BOX 8.1 Sali di ioni con carica $\geq 2 $ non sono completamente dissociati in acqua	182	12 Titolazioni con EDTA	291
8.2 Coefficienti di attività	182	La terapia chelante nella talassemia	291
8.3 Una rivisitazione della definizione di pH	186	12.1 Complessi metallo-chelante	292
8.4 Trattamento sistematico dell'equilibrio	187	12.2 EDTA	293
BOX 8.2 Il bilancio di massa del carbonato di calcio nei fiumi	190	12.3 Curve di titolazione con EDTA	298
8.5 Applicare il trattamento sistematico dell'equilibrio	191	12.4 Uso del foglio di calcolo	300
9 Equilibri acido-base monoprotici	207	12.5 Agenti complessanti ausiliari	301
Misurazione del pH all'interno dei comparti cellulari	207	BOX 12.1 L'idrolisi dello ione metallico diminuisce la costante di formazione effettiva per i complessi con EDTA	302
9.1 Acidi e basi forti	208	12.6 Indicatori metallocromici	304
BOX 9.1 HNO ₃ concentrato è poco dissociato	208	DIMOSTRAZIONE 12.1 Variazioni di colore degli indicatori metallocromici	304
9.2 Acidi e basi deboli	210	12.7 Tecniche di titolazione con EDTA	306
9.3 Equilibri di acidi deboli	212	BOX 12.2 Durezza dell'acqua	308
BOX 9.2 La tintura dei tessuti e il grado di dissociazione	214	13 Trattamento avanzato degli equilibri	315
9.4 Equilibri di basi deboli	215	Piogge acide	315
9.5 Tamponi	217	13.1 Approccio generale ai sistemi acido-base	316
BOX 9.3 Il forte reagisce completamente con il debole	220	13.2 Coefficienti di attività	319
DIMOSTRAZIONE 9.1 Funzionamento dei tamponi	222	13.3 La dipendenza della solubilità dal pH	322
10 Equilibri acido-base poliprotici	233	13.4 L'analisi delle titolazioni acido-base tramite grafici differenziali	328
Il diossido di carbonio nell'atmosfera	233	14 Fondamenti di elettrochimica	335
10.1 Acidi e basi diprotici	234	Batterie a ioni di litio	335
BOX 10.1 Il diossido di carbonio negli oceani	236	14.1 Concetti di base	336
BOX 10.2 Approssimazioni successive	240	BOX 14.1 Legge di Ohm, conduttanza e fili molecolari	339
10.2 Tamponi diprotici	242	14.2 Celle galvaniche	340
10.3 Acidi e basi poliprotici	243	DIMOSTRAZIONE 14.1 Il ponte salino umano	343
10.4 Qual è la specie principale?	244	BOX 14.2 Cella a combustibile a idrogeno e ossigeno	344
10.5 Equazioni di composizione frazionaria	246	BOX 14.3 Accumulatori al piombo	345
BOX 10.3 Costanti di microequilibrio	246	14.3 Potenziali standard	345
10.6 pH isoelettrico e isoionico	248	14.4 L'equazione di Nernst	347
BOX 10.4 Focalizzazione isoelettrica	251	BOX 14.4 E° e il voltaggio di cella non dipendono da come è scritta la reazione di cella	348
11 Titolazioni acido-base	257	BOX 14.5 I diagrammi di Latimer: come trovare E° per una semireazione sconosciuta	350
Titolazione acido-base dell'RNA	257	14.5 Relazione tra E° e la costante di equilibrio	352
11.1 Titolazione di un acido forte con una base forte	258	BOX 14.6 Concentrazioni in una cella in funzione	352
11.2 Titolazione di un acido debole con una base forte	260		
11.3 Titolazione di una base debole con un acido forte	263		
11.4 Titolazioni nei sistemi diprotici	264		

14.6	Impiego delle celle come sonde chimiche	354
14.7	I biochimici utilizzano E°	356
15	Elettrodi e potenziometria	369
	Sequenziamento del DNA per rilascio e misura dei protoni	369
15.1	Elettrodi di riferimento	370
15.2	Elettrodi indicatori	372
	DIMOSTRAZIONE 15.1 Applicazione della potenziometria a una reazione oscillante	374
15.3	Che cos'è un potenziale di giunzione?	374
15.4	Come funzionano gli elettrodi ione-selettivi	376
15.5	Misura del pH con un elettrodo a vetro	379
	BOX 15.1 Errori sistematici nella misurazione del pH dell'acqua piovana: l'effetto del potenziale di giunzione	385
15.6	Elettrodi ione-selettivi	386
	BOX 15.2 Misurazione dei coefficienti di selettività per un elettrodo ione-selettivo	388
	BOX 15.3 Come è stato scoperto il perclorato su Marte?	392
	BOX 15.4 Elettrodi ione-selettivi che impiegano polimeri conduttori, per dosaggi immunologici a "sandwich"	395
15.7	Uso degli elettrodi ione-selettivi	396
15.8	Sensori chimici allo stato solido	398
16	Titolazioni redox	409
	Analisi chimica di superconduttori ad alta temperatura	409
16.1	La forma di una curva di titolazione redox	410
	BOX 16.1 Molte reazioni redox sono reazioni di trasferimento atomico	411
16.2	Determinazione del punto finale	413
	DIMOSTRAZIONE 16.1 Titolazione potenziometrica di Fe^{2+} con MnO_4^-	414
16.3	Regolazione dello stato di ossidazione dell'analita	416
16.4	Ossidazione con permanganato di potassio	418
16.5	Ossidazione con Ce^{4+}	420
16.6	Ossidazione con dicromato di potassio	420
16.7	Metodi basati sullo iodio	421
	BOX 16.2 Analisi ambientale del carbonio e domanda di ossigeno	422
	BOX 16.3 Analisi iodometrica di superconduttori ad alta temperatura	426
17	Tecniche elettroanalitiche	433
	Quanto è dolce!	433
17.1	Fondamenti di elettrolisi	434
	DIMOSTRAZIONE 17.1 Scrittura elettrochimica	434
	BOX 17.1 Reazioni dei metalli in prossimità dei gradini atomici	440
17.2	Analisi elettrogravimetrica	441
17.3	Coulombometria	443
17.4	Amperometria	446
	BOX 17.2 L'elettrodo di Clark per l'ossigeno	446
	BOX 17.3 Che cos'è un "naso elettronico"?	447
17.5	Voltammetria	451
	BOX 17.4 Il doppio strato elettrico	454
	BOX 17.5 Biosensori per uso clinico basati su aptameri	456
17.6	Titolazione di H_2O con il metodo Karl Fischer	461
18	Fondamenti di spettrofotometria	473
	Il buco nell'ozono	473
18.1	Le proprietà della luce	474
18.2	L'assorbimento della luce	474
	BOX 18.1 Perché la relazione tra la trasmittanza e la concentrazione è logaritmica?	477
	DIMOSTRAZIONE 18.1 Gli spettri di assorbimento	479
18.3	Misurazione dell'assorbanza	479
18.4	La legge di Beer applicata all'analisi chimica	481
18.5	Titolazioni spettrofotometriche	485
18.6	Che cosa accade quando una molecola assorbe la luce?	486
	BOX 18.2 La fluorescenza è ovunque intorno a noi	489
18.7	Luminescenza	490
	BOX 18.3 Diffusione Raman e Rayleigh	494
	BOX 18.4 Realizzare una molecola per la determinazione fluorimetrica	496
19	Applicazioni della spettrofotometria	505
	Biosensore del trasferimento energetico di risonanza di fluorescenza	505
19.1	Analisi di una miscela	506
19.2	Misurazione di una costante di equilibrio	511
19.3	Il metodo della variazione continua	514
19.4	Analisi per iniezione in flusso e a iniezione sequenziale	515
19.5	Saggi immunologici	519
19.6	Sensori basati sullo spegnimento della luminescenza	521
	BOX 19.1 Convertire la luce in elettricità	522
	BOX 19.2 Sovraconversione fotonica	526
20	Spettrofotometri	537
	Spettroscopia cavity ring-down	537
20.1	Lampade e laser: sorgenti luminose	538
	BOX 20.1 La radiazione di un corpo nero e l'effetto serra	540
20.2	Monocromatori	542
20.3	Rivelatori	547
	BOX 20.2 Il fotorecettore più importante	549
	BOX 20.3 Misurazione infrarossa fotoacustica non dispersiva della CO_2 sul Mauna Loa	553
20.4	Sensori ottici	554
20.5	Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier	560
20.6	Trattamento del rumore	566
21	Spettroscopia atomica	577
	Un enigma antropologico	577
21.1	Una panoramica	578
	BOX 21.1 Analisi del mercurio per fluorescenza atomica dei vapori freddi	580
21.2	Atomizzazione: fiamme, fornetti e tipi di plasma	580
	BOX 21.2 Determinazione del sodio con un fotometro e un becco Bunsen	583

21.3	L'influenza della temperatura sulla spettroscopia atomica	587	24.5	Sviluppo di metodi in gascromatografia	712
21.4	Strumentazione	589	BOX 24.3	Gascromatografia bidimensionale	715
21.5	Interferenza	594	25	Cromatografia liquida ad alta efficienza	723
21.6	Campionamento con l'ablazione laser	596			
BOX 21.3	Spettroscopia di emissione atomica su Marte	597		Paleotermometria: come misurare lo storico delle temperature oceaniche	723
21.7	Spettrometria di massa con plasma ad accoppiamento induttivo	598	25.1	Il processo cromatografico	724
21.8	Fluorescenza di raggi X	600	BOX 25.1	Colonne in cristalli colloidali con un milione di piatti operanti con flusso di slittamento	731
22	Spettrometria di massa	609	BOX 25.2	Struttura dell'interfaccia solvente-fase legata	733
	Elletronebulizzazione	609	BOX 25.3	Tecnologia "verde": la cromatografia con fluidi supercritici	736
22.1	Che cos'è la spettrometria di massa?	609	25.2	Iniezione e rivelazione in HPLC	741
BOX 22.1	Massa molecolare e massa nominale	611	25.3	Sviluppo di metodi per separazioni isocratiche in fase inversa	748
BOX 22.2	Come vengono separati da un campo magnetico gli ioni di massa differente	611	25.4	Separazioni a gradiente	756
22.2	Oh, spettro di massa, parlami!	614	BOX 25.4	La scelta delle condizioni di gradiente e come scalarle	758
BOX 22.3	Spettrometria di massa a distribuzione isotopica e temperatura corporea dei dinosauri	617	25.5	Simulazioni al computer	759
22.3	Tipi di spettrometria di massa	622	26	Metodi cromatografici ed elettroforesi capillare	771
22.4	Interfacce cromatografia – spettrometria di massa	630			
22.5	Tecniche di cromatografia – spettrometria di massa	635		Impronta genetica	771
BOX 22.4	Ionizzazione laser assistita dal desorbimento della matrice	639	26.1	Cromatografia a scambio ionico	772
BOX 22.5	Come far volare gli elefanti (meccanismi di elletronebulizzazione delle proteine)	640	26.2	La cromatografia ionica	778
22.6	Campionamento all'aria aperta per la spettrometria di massa	644	BOX 26.1	Tensioattivi e micelle	783
22.7	Spettrometria di mobilità ionica	646	26.3	Cromatografia per esclusione molecolare	784
23	Introduzione alle separazioni analitiche	657	26.4	Cromatografia per affinità	786
	Il latte fa bene al neonato	657	BOX 26.2	Stampo molecolare	787
23.1	Estrazione con solvente	657	26.5	Cromatografia di interazione idrofobica	787
DIMOSTRAZIONE 23.1	Estrazione con ditizone	660	26.6	Principi dell'elettroforesi capillare	787
23.2	Che cos'è la cromatografia?	661	26.7	Esecuzione di una elettroforesi capillare	794
BOX 23.1	Gli eteri corona e gli agenti per il trasferimento di fase	662	26.8	Laboratorio in un chip: impronta genetica del DNA	802
23.3	L'opinione dell'idraulico sulla cromatografia	664	27	Analisi gravimetrica e per combustione	811
23.4	Efficienza della separazione	668			
23.5	Perché le bande si allargano	674		La scala temporale geologica e l'analisi gravimetrica	811
BOX 23.2	Descrizione della cromatografia a livello microscopico	678	27.1	Un esempio di analisi gravimetrica	812
24	Gascromatografia	687	27.2	Precipitazione	814
	Il doping negli sport	687	DIMOSTRAZIONE 27.1	Colloidi, dialisi e microdialisi	815
24.1	Il processo separativo in gascromatografia	688	BOX 27.1	L'attrazione di Van der Waals	819
BOX 24.1	Fasi chirali per separare isomeri ottici	692	27.3	Esempi di calcoli gravimetrici	820
24.2	Iniezione del campione	699	27.4	Analisi per combustione	823
24.3	Rivelatori	702	28	Preparazione del campione	831
BOX 24.2	Colonna cromatografica in un chip	706			
24.4	Preparazione del campione	709		Abuso di cocaina? Chiedi al fiume	831
			28.1	Statistica del campionamento	833
			28.2	Solubilizzazione del campione per l'analisi	838
			28.3	Tecniche di preparazione del campione	844
			Note e riferimenti bibliografici	855	
			Tavole a colori	TC-1	
			Indice analitico	885	

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 ione-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

aptameri per utilizzo clinico (Box 17.5), sulla fotometria di fiamma tramite becco Bunsen (Box 21.2), su come fare volare gli elefanti (elettro-nebulizzazione 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.

Box introduttivo

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

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.

COME FUNZIONA UN TEST DI GRAVIDANZA

Urina contenente hcG

Anticorpi legati a nanoparticelle di Au

Anticorpo sensibile all'hcG

Anticorpo sensibile all'anticorpo

Membrana di nitrocellulosa

Tampone di campionamento

Tampone coniugato

Linea indicatrice

Linea di controllo

Tampone assorbente

(a) Deposizione di una goccia di urina sul tampone di campionamento

(b) Quando il liquido attraversa il tampone coniugato, l'hcG si lega all'anticorpo

(c) Tramite un altro sito, l'hcG si lega all'anticorpo sulla linea indicatrice

(d) Il reagente coniugato, non legato all'hcG si lega agli anticorpi sulla linea di controllo

Nanoparticelle di Au

Anticorpi legati alla nanoparticella

Analita (hcG)

Tampone di campionamento

Linea indicatrice

Linea di controllo

(e) Comune stick per test di gravidanza [Rob Byron/Shutterstock]

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

$$[\text{Ag}^+] = 3[\text{PO}_4^{3-}]$$

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

$$[\text{Ag}^+] = 3\{[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4]\}$$


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 $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$ se le specie in soluzione sono Ba^{2+} , $\text{BaSO}_4(\text{aq})$, HSO_4^- , SO_4^{2-} e BaOH^+ . (**Risposta:** $2 \times$ bario totale = solfato totale, oppure $2\{[\text{Ba}^{2+}] + [\text{BaSO}_4(\text{aq})] + [\text{BaOH}^+]\} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{BaSO}_4(\text{aq})]$)

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 = $-\log[\text{C}]$ 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 (= $10^{-\text{pC}}$)		Bilanci di massa e di carica	b_i
6	N_3^-	2	0,01	$\text{C6} = 10^{\wedge}\text{-B6}$	$b_1 = 0 = [\text{Ti}^+] - [\text{N}_3] - [\text{HN}_3] =$	1,19E-02
7	OH^-	4	0,0001	$\text{C7} = 10^{\wedge}\text{-B7}$	$b_2 = 0 = [\text{Ti}^+] + [\text{H}^+] - [\text{N}_3] - [\text{OH}^-] =$	1,18E-02
8	Ti^+		0,021877616	$\text{C8} = \text{D12}/\text{C6}$		$\Sigma b_i^2 =$
9	HN_3		4,46684E-08	$\text{C9} = \text{D13}*\text{C6}/\text{C7}$	$\text{F6} = \text{C8}-\text{C6}-\text{C9}$	
10	H^+		1E-10	$\text{C10} = \text{D14}/\text{C7}$	$\text{F7} = \text{C8}+\text{C10}-\text{C6}-\text{C7}$	
11					$\text{F8} = \text{F6}^2+\text{F7}^2$	
12	$\text{pK}_{\text{ps}} =$	3,66	$\text{K}_{\text{ps}} =$	0,000218776	$= 10^{\wedge}\text{-B12}$	
13	$\text{pK}_{\text{b}} =$	9,35	$\text{K}_{\text{b}} =$	4,46684E-10	$= 10^{\wedge}\text{-B13}$	
14	$\text{pK}_{\text{w}} =$	14,00	$\text{K}_{\text{w}} =$	1E-14	$= 10^{\wedge}\text{-B14}$	

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.

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.

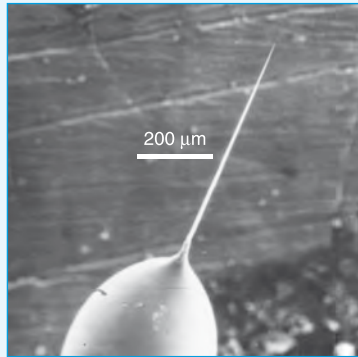
Tavole a colori Nelle pagine finali trovi anche le tavole a colori, la tavola periodica, la tabella delle costanti fisiche, la tabella di acidi e basi concentrati e due curve di titolazione.

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.

MISURAZIONI BIOCHIMICHE CON UN NANOELETTRODO



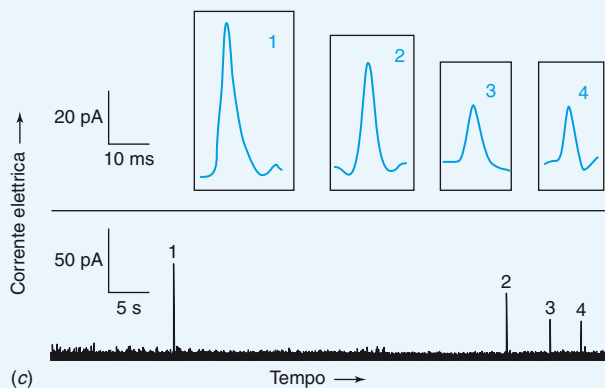
(a)



(b)

Cellula

Elettrodo



(c)

(a) Elettrodo in fibra di carbonio con punta del diametro di 100 nanometri (100×10^{-9} metri) che si prolunga dal capillare di vetro. La scala di confronto indicata dalla barra è di 200 micrometri (200×10^{-6} metri) [H.-W. Huang, D.-W. Pang, H. Tong, Z.-L. Wang e J.-K. Cheng, "A Method for the Fabrication of Low-Noise Carbon Fiber Nanoelectrodes", *Anal. Chem.* **2001**, 73, 1048. Ristampato su concessione © 2001 American Chemical Society]. (b) L'elettrodo portato nelle adiacenze di una cellula rivela il rilascio del neurotrasmettitore dopamina. Il vicino controlettrodo non è visualizzato nell'immagine [W.-Z. Wu, W.-H. Wang, W. Wang, Z.-L. Wang, J.-K. Cheng, T. Xu, R.-Y. Zhang, Y. Chen e J. Liu, "Monitoring Dopamine Release from Single Living Vesicles with Nanoelectrodes", *J. Amer. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8914. Ristampato su concessione © 2005 American Chemical Society]. (c) Picchi di corrente elettrica rivelati al momento del rilascio della dopamina. Nella parte alta della figura sono riportati gli ingrandimenti dei segnali [immagine tratta da W.-Z. Wu *et al.*, 2005, *ibid.*].

Un elettrodo provvisto di una punta più piccola di una cellula permette la misurazione delle molecole di neurotrasmettitore rilasciate da una cellula nervosa sottoposta a uno stimolo chimico. Questo elettrodo può essere chiamato *nanolettrodo* perché la sua zona sensibile è delle dimensioni nell'ordine dei nanometri (10^{-9} metri). I neurotrasmettitori rilasciati da una *vescicola* (un piccolo compartimento) di una cellula nervosa diffondono verso l'elettrodo, dove possono donare o ricevere elettroni. In questo modo si genera una corrente misurabile nell'ordine dei picoampere (10^{-12} ampere) per un periodo di qualche millisecondo (10^{-3} secondi). Questo capitolo tratta le unità utilizzate per misurazioni chimiche e fisiche di oggetti che vanno dalle dimensioni dell'atomo fino a quelle delle galassie.

La misurazione dei neurotrasmettitori dimostra come siano necessarie unità di misura in grado di coprire un intervallo di diversi *ordini di grandezza* (potenze di 10). Il seguente capitolo presenta queste unità e fornisce una visuale d'insieme riguardo le unità di misura della concentrazione chimica, la preparazione delle soluzioni e la stechiometria delle reazioni chimiche.

1.1 Unità di misura SI

Le **unità di misura SI**, impiegate dagli scienziati di tutto il mondo, derivano il loro nome dal sistema di misura standard francese noto come *Système International d'Unités*. Le *unità fon-*

Per chiarezza di lettura dei numeri a partire dalle decine di migliaia sarà inserito uno spazio ogni tre cifre, mentre come separatore decimale si utilizzerà la virgola.

Due esempi:

velocità della luce:

299 792 458 m/s

numero di Avogadro:

6,02214129 $\times 10^{23}$ mol $^{-1}$

Tabella 1.1 Unità fondamentali del sistema internazionale

Quantità	Unità (simbolo)	Definizione
Lunghezza	metro (m)	Un metro è la distanza che la luce percorre nel vuoto in 1/299 792 458 di secondo
Massa	kilogrammo (kg)	Un kilogrammo è la massa dello standard in lega di Pt-Ir fabbricato nel 1885 e conservato in atmosfera inerte a Sèvres, in Francia. Questo oggetto è stato rimosso dalla sua atmosfera protettiva solo nel 1890, 1948 e 1992 per pesare standard secondari conservati in diverse nazioni. Sfortunatamente la massa dello standard del kilogrammo può cambiare lievemente nel tempo a causa di reazioni chimiche con l'atmosfera o per usura meccanica. Sono in corso ricerche per sostituire questo standard con uno basato su materiali totalmente inerti tali per cui possano essere sottoposti a misurazioni di elevata precisione ^a
Tempo	secondo (s)	Un secondo è la durata corrispondente a 9 192 631 770 periodi di radiazione corrispondenti a una determinata transizione atomica del ¹³³ Cs
Corrente elettrica	ampere (A)	Un ampere è l'intensità di corrente che, passando all'interno di due conduttori rettilinei, paralleli, di infinita lunghezza, diametro trascurabile e posti a 1 metro di distanza nel vuoto, produce una forza tra di essi pari a 2×10^{-7} N/m
Temperatura	kelvin (K)	La temperatura termodinamica è definita in modo tale che il punto triplo dell'acqua (punto nel quale coesistono in equilibrio fase solida, liquida e gassosa) corrisponda a 273,16 K e la temperatura dello zero assoluto sia 0 K
Intensità luminosa	candela (cd)	La candela è una misura dell'intensità luminosa visibile all'occhio umano
Quantità di sostanza	mole (mol)	Una mole è la quantità di sostanza che contiene tante particelle quante quelle contenute in 0,012 kg di ¹² C (approssimativamente $6,022 \times 10^{23}$)

^aP.F. Rusch, "Redefining the Kilogram and Mole", *Chem. Eng. News*, 30 Maggio 2011, 58.

damentali SI (unità di base), dalle quali derivano tutte le altre, sono definite nella **Tabella 1.1**. Unità di lunghezza, massa e tempo sono, rispettivamente, il *metro* (m), il *kilogrammo* (kg) e il *secondo* (s); la temperatura è misurata in *kelvin* (K), la quantità di sostanza in *moli* (mol) e la corrente elettrica in *ampere* (A).

La **Tabella 1.2** elenca alcune delle unità che vengono definite in base alle unità fondamentali. La forza, per esempio, è misurata in *newton* (N), la pressione in *pascal* (Pa) e l'energia in *joule* (J); ciascuna di queste può essere espressa in termini delle unità fondamentali lunghezza, tempo e massa.

La **pressione** è definita come forza per unità di superficie:
 $1 \text{ pascal (Pa)} = 1 \text{ N/m}^2$.
 La pressione dell'atmosfera è approssimativamente 100 000 Pa.

Tabella 1.2 Alcune unità SI derivate

Quantità	Unità	Simbolo	Espressione in altre unità	Espressione in unità base SI
Frequenza	hertz	Hz		1/s
Forza	newton	N		$\text{m} \cdot \text{kg/s}^2$
Pressione	pascal	Pa	N/m^2	$\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s}^2)$
Energia, lavoro, quantità di calore	joule	J	$\text{N} \cdot \text{m}$	$\text{m}^2 \cdot \text{kg/s}^2$
Potenza, flusso radiativo	watt	W	J/s	$\text{m}^2 \cdot \text{kg/s}^3$
Quantità di elettricità, carica elettrica	coulomb	C		$\text{s} \cdot \text{A}$
Potenziale elettrico, differenza di potenziale, forza elettromotrice	volt	V	W/A	$\text{m}^2 \cdot \text{kg}/(\text{s}^3 \cdot \text{A})$
Resistenza elettrica	ohm	Ω	V/A	$\text{m}^2 \cdot \text{kg}/(\text{s}^3 \cdot \text{A}^2)$
Capacità elettrica	farad	F	C/V	$\text{s}^4 \cdot \text{A}^2/(\text{m}^2 \cdot \text{kg})$

La frequenza è il numero di cicli nell'unità di tempo compiuti da un evento ripetitivo. La forza è data dal prodotto tra massa e accelerazione. La pressione è la forza esercitata sull'unità di area. L'energia o il lavoro è $\text{forza} \times \text{distanza} = \text{massa} \times \text{accelerazione} \times \text{distanza}$. La potenza è l'energia generata o assorbita nell'unità di tempo. La differenza di potenziale elettrico tra due punti corrisponde al lavoro richiesto per spostare un'unità di carica positiva dal primo al secondo punto.

La resistenza elettrica è data dalla differenza di potenziale richiesta per muovere tra due punti un'unità di carica per unità di tempo. La capacità elettrica di due superfici parallele è la quantità di carica elettrica presente su ogni superficie quando tra le due esiste un'unità di differenza di potenziale.

Tabella 1.3 Prefissi

Prefissi	Simbolo	Fattore	Prefissi	Simbolo	Fattore
yotta	Y	10^{24}	deci	d	10^{-1}
zetta	Z	10^{21}	centi	c	10^{-2}
exa	E	10^{18}	milli	m	10^{-3}
peta	P	10^{15}	micro	μ	10^{-6}
tera	T	10^{12}	nano	n	10^{-9}
giga	G	10^9	pico	p	10^{-12}
mega	M	10^6	femto	f	10^{-15}
kilo	k	10^3	atto	a	10^{-18}
etto	h	10^2	zepto	z	10^{-21}
deca	da	10^1	yocto	y	10^{-24}

1.1.1 Uso dei prefissi come fattori di moltiplicazione

Piuttosto che utilizzare la notazione esponenziale, si preferisce usare i prefissi della **Tabella 1.3** per esprimere quantità grandi o piccole. Si consideri, per esempio, la pressione dell'ozono (O_3) nella stratosfera (**Figura 1.1**). L'ozono situato nell'alta atmosfera è importante perché assorbe la porzione di radiazione ultravioletta proveniente dal Sole, che è dannosa per molti organismi viventi e causa del cancro della pelle. Con l'arrivo della primavera antartica, una grande quantità di ozono scompare dalla stratosfera sopra l'Antartico, generando un fenomeno cui è stato dato il nome di "buco nell'ozono". All'inizio del Capitolo 18 viene discussa la chimica che sta alla base di questo processo. Al contrario, l'ozono nella bassa atmosfera danneggia animali e piante ossidandone le delicate cellule.

A una altitudine di $1,7 \times 10^4$ metri sopra la superficie della Terra, la pressione dell'ozono sopra l'Antartico raggiunge un picco di 0,019 Pa. Questi numeri possono essere espressi utilizzando i prefissi indicati nella **Tabella 1.3**. È stato scelto arbitrariamente di impiegare un prefisso diverso a ogni salto di tre potenze del dieci (10^{-9} , 10^{-6} , 10^{-3} , 10^3 , 10^6 , 10^9 ecc.). Il numero $1,7 \times 10^4$ m è più grande di 10^3 m e più piccolo di 10^6 : si utilizzerà dunque un multiplo di 10^3 m (= chilometri, km):

$$1,7 \times 10^4 \text{ m} \times \frac{1 \text{ km}}{10^3 \text{ m}} = 17 \text{ km}$$

Il numero 0,019 Pa è più grande di 10^{-3} Pa e più piccolo di 10^0 Pa, quindi si utilizzerà un multiplo di 10^{-3} Pa (= millipascal, mPa):

$$0,019 \text{ Pa} \times \frac{1 \text{ mPa}}{10^{-3} \text{ Pa}} = 19 \text{ mPa}$$

La **Figura 1.1** ha come unità di misura i km sull'asse y e i mPa sull'asse x. L'asse y di ogni grafico è denominato **ordinata**, mentre l'asse x è denominato **ascissa**.

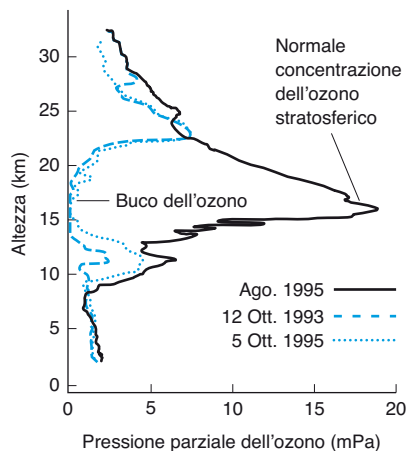


Figura 1.1 Ogni anno, in ottobre, all'inizio della primavera antartica, si forma un "buco" nello strato di ozono nella stratosfera al di sopra del Polo Sud. Il grafico confronta la pressione parziale dell'ozono in agosto, in assenza del "buco", con la pressione in ottobre, quando il "buco" è più "profondo". Il fenomeno si osserva con minore intensità al Polo Nord [dati ottenuti dalla National Oceanic and Atmospheric Administration (Agenzia Federale degli Stati Uniti d'America che si occupa di meteorologia, fenomeni atmosferici e ambiente marino. [Ndc]]).

Ricorda che $10^0 = 1$.

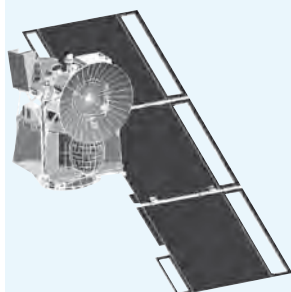
Una **caloria** è l'energia necessaria a innalzare la temperatura di 1 grammo d'acqua da $14,5\text{ }^\circ\text{C}$ a $15,5\text{ }^\circ\text{C}$.

Un **joule** è l'energia spesa quando la forza di 1 newton sposta il suo punto di applicazione di un metro. Questa quantità di energia può sollevare 102 g (circa 1/4 di libbra, il peso di un hamburger) di 1 metro.

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

1 **libbra** (di massa) $\approx 0,4536 \text{ kg}$
 1 **miglio** $\approx 1,609 \text{ km}$
 Il simbolo " \approx " significa "circa uguale a".

Ops! Nel 1999, la sonda spaziale da 125 milioni di dollari, *Mars Climate Orbiter*, andò perduta poiché entrò nell'atmosfera di Marte 100 km più in basso del previsto. L'errore di navigazione avrebbe potuto essere evitato se le persone addette alla progettazione avessero indicato le unità di misura impiegate. Gli ingegneri che lavoravano alla costruzione della sonda calcolarono la spinta nelle unità inglesi, le libbre di forza. Gli ingegneri del Jet Propulsion Laboratory pensarono che le informazioni ricevute fossero invece espresse in unità metriche, newton. Nessuno si accorse dell'errore.



[immagine JPL/NASA]

Nei calcoli è buona abitudine scrivere le unità di misura accanto a ciascun numero e cancellare le unità di misura identiche al numeratore e denominatore. Questa pratica assicura di ottenere il risultato espresso con l'unità di misura corretta. Se si intende calcolare una pressione e invece nel risultato compaiono unità di misura diverse dal pascal (oppure un'altra unità di misura di pressione), allora diventa evidente che si è commesso un errore.

1.1.2 Conversioni fra le unità di misura

Benché il sistema di misura SI sia quello internazionalmente riconosciuto in campo scientifico, è possibile incontrare anche altre unità di misura. Alcuni utili fattori di conversione sono elencati nella **Tabella 1.4**.

Un esempio di unità di misura di uso comune che non appartiene al sistema SI è dato dalla caloria (cal) e dalla Caloria (con la C maiuscola, che sta per 1000 calorie, vale a dire 1 kcal). Dalla **Tabella 1.4** si può vedere che 1 cal corrisponde esattamente a 4,184 J (joule).

Il *metabolismo basale* richiede approssimativamente 46 Calorie per ora (h) ogni 100 libbre (lb) di massa corporea per mantenere attive le funzioni basilari necessarie alla vita, attività fisica esclusa. Una persona che cammini a 2 miglia all'ora su un percorso piano consuma circa 45 Calorie all'ora ogni 100 libbre di massa corporea, oltre al metabolismo basale. La stessa persona, nuotando, sempre a 2 miglia all'ora, consumerebbe 360 Calorie all'ora ogni 100 libbre di massa corporea, oltre al consumo del metabolismo basale.

ESEMPIO Conversione tra le unità

Si esprima in kilojoule per ora, per kg di massa corporea, la velocità di consumo dell'energia di una persona che cammina a 2 miglia orarie ($46 + 45 = 91$ Calorie per ora per 100 libbre di massa corporea).

Soluzione

Si converta ogni unità non-SI separatamente. Prima di tutto, si noti che 91 Calorie equivalgono a 91 kcal. Nella **Tabella 1.4** è indicato che $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$; dunque, $1 \text{ kcal} = 4,184 \text{ kJ}$, quindi

$$91 \text{ kcal} \times 4,184 \frac{\text{kJ}}{\text{kcal}} = 3,8 \times 10^2 \text{ kJ}$$

Tabella 1.4 Fattori di conversione

Quantità	Unità	Simbolo	Equivalenti SI ^a
Volume	litro	L	$*10^{-3} \text{ m}^3$
	millilitro	mL	$*10^{-6} \text{ m}^3$
Lunghezza	angstrom	Å	$*10^{-10} \text{ m}$
	pollice	in	$*0,0254 \text{ m}$
Massa	libbra	lb	$*0,45359237 \text{ kg}$
	tonnellata		$*1000 \text{ kg}$
Forza	dina	dyn	$*10^{-5} \text{ N}$
Pressione	bar	bar	$*10^5 \text{ Pa}$
	atmosfera	atm	$*101\,325 \text{ Pa}$
	atmosfera	atm	$*1,01325 \text{ bar}$
	atmosfera	atm	$760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ torr}$
	torr (= 1 mm Hg)	Torr	$133,322 \text{ Pa}$
	libbra/pollice ² (pound/inch ²)	psi	$6894,76 \text{ Pa}$
Energia	erg	erg	$*10^{-7} \text{ J}$
	elettronvolt	eV	$1,602176655 \times 10^{-19} \text{ J}$
	caloria, termochimica	cal	$*4,184 \text{ J}$
	Caloria (con C maiuscola)	Cal	$*1000 \text{ cal} = 4,184 \text{ kJ}$
	Unità termiche britanniche (British thermal unit)	Btu	$1055,06 \text{ J}$
Potenza	cavallo (o cavallo vapore)		$745,700 \text{ W}$
Temperature	centigrado (= Celsius)	$^\circ\text{C}$	$*\text{K} - 273,15$
	Fahrenheit	$^\circ\text{F}$	$*1,8(\text{K} - 273,15) + 32$

^a Un asterisco (*) indica che la conversione è esatta (per definizione).

Nella **Tabella 1.4** è indicato inoltre che 1 lb equivale a 0,4536 kg, quindi 100 lb = 45,36 kg. La velocità di consumo di energia è dunque

$$\frac{91 \text{ kcal/h}}{100 \text{ lb}} = \frac{3,8 \times 10^2 \text{ kJ/h}}{45,36 \text{ kg}} = 8,4 \frac{\text{kJ/h}}{\text{kg}}$$

Questi calcoli si possono raggruppare in un'unica espressione più lunga:

$$\text{Velocità} = \frac{91 \text{ kcal/h}}{100 \text{ lb}} \times 4,184 \frac{\text{kJ}}{\text{kcal}} \times \frac{1 \text{ lb}}{0,4536 \text{ kg}} = 8,4 \frac{\text{kJ/h}}{\text{kg}}$$

Autotest

Una persona che nuota a 2 miglia all'ora consuma 360 + 46 Calorie per ora per 100 libbre di massa corporea. Esprimi l'energia usata in kJ/h per kg di massa corporea. (**Risposta:** 37 kJ/h per kg)

Il corretto uso delle cifre significative viene discusso nel Capitolo 3. Nella moltiplicazione e divisione il numero che presenta la quantità minore di cifre significative determina quante ne debbano comparire nel risultato. Il numero 91 kcal all'inizio di questo esempio limita le cifre significative nel risultato a 2.

1.2 Espressioni della concentrazione chimica

Una *soluzione* è una miscela *omogenea* di due o più sostanze. La specie presente in quantità minore in soluzione viene detta **soluto**, mentre la specie presente in quantità maggiore viene detta **solvente**. La maggior parte delle considerazioni contenute in questo testo riguarda *soluzioni acquose*, in cui il solvente è appunto l'acqua. La **concentrazione** indica la quantità di soluto contenuta in un dato volume o massa di soluzione o di solvente.

1.2.1 Molarità e molalità

Una **mole** (mol) è l'unità di misura SI per la quantità di sostanza (n) ed è definita come la quantità di sostanza che contiene lo stesso numero di entità elementari presenti in 0,012 kg di ^{12}C , ovvero un *numero di Avogadro* di particelle (siano esse atomi, molecole, ioni, o qualsiasi altra cosa).

La massa di una mole di sostanza è la **massa molare** (M); da notare la differenza tra M corsiva indicante la massa molare e M in stampatello, che indica la molarità.

Anche se l'unità SI della massa molare è $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, in ambito chimico essa viene più comunemente espressa in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ in quanto, adottando tali unità di misura, il suo *valore numerico* risulta coincidente con quello della **massa atomica relativa** (per le sostanze elementari monoatomiche), o con quello della **massa molecolare relativa**, M_r (per gli elementi poliatomici o i composti molecolari) o della **massa formula**, M_F (per i composti ionici). Per esempio, se per NaCl $M_F = 58,44$, $M = 58,44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ricordiamo che la massa molecolare è la somma delle masse atomiche degli atomi presenti in una data molecola; la "massa molecolare" di un composto ionico è definita massa formula (M_F), poiché è data dalla somma delle masse atomiche degli atomi presenti nella formula chimica del composto (che in questo caso esprime il rapporto minimo di combinazione tra gli ioni). L'aggettivo "relativo" indica che si è eseguito il rapporto con la massa dell'unità di massa atomica unificata e che, pertanto, il valore trovato è un numero puro (cioè privo di unità di misura).

La **Molarità** (M) è definita come la quantità di sostanza, espressa in numero di moli, presente in un litro di soluzione. Un **litro** (L)* è il volume occupato da un cubo di 10 cm di lato. Dal momento che 10 cm = 0,1 m, $1 \text{ L} = (0,1 \text{ m})^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$. Le concentrazioni chimiche, indicate tra parentesi quadre, sono normalmente espresse in moli per litro (M). Dunque "[H⁺]" sta a significare "la concentrazione di H⁺".

Un **elettrolita** è una sostanza che in soluzione si dissocia in ioni. In generale, gli elettroliti sono maggiormente dissociati in acqua piuttosto che in altri solventi. Un composto completamente o quasi completamente dissociato in ioni viene definito *elettrolita forte*; se invece un composto è solo parzialmente dissociato in ioni esso viene definito *elettrolita debole*.

Il cloruro di magnesio è un esempio di elettrolita forte. In una soluzione 0,44 M di MgCl_2 , il 70% del magnesio si trova sotto forma di Mg^{2+} libero, mentre il restante 30% è dato da MgCl^+ . La concentrazione di molecole indissociate di MgCl_2 in soluzione è pressoché nulla. Talvolta la molarità di un elettrolita forte viene indicata come **concentrazione formale** o formalità (F);

Omogeneo significa che il miscuglio ha la stessa composizione ovunque. Quando lo zucchero viene disciolto in acqua, il miscuglio è omogeneo. Un miscuglio che non è identico in tutte le sue parti (come, per es., il succo di arancia, che presenta dei solidi sospesi) è detto **eterogeneo**.

Numero di Avogadro = numero di atomi contenuti in 12 g di ^{12}C .

$$\text{Molarità (M)} = \frac{n \text{ (mol) soluto}}{\text{litri di soluzione}}$$

Le masse atomiche sono indicate nella tavola periodica riportata alla fine del volume. Si veda il **Box 3.3** per maggiori informazioni sulle masse atomiche. Le costanti fisiche, quali per esempio il numero di Avogadro, sono elencate alla fine del volume.

Elettrolita forte: passa in soluzione dissociandosi completamente, o quasi completamente, in ioni.

Elettrolita debole: passa in soluzione dissociandosi solo parzialmente in ioni.

MgCl^+ rappresenta una coppia ionica. Si veda il **Box 8.1**.

*Come simbolo convenzionale per indicare il litro è utilizzata la "l" minuscola, nei testi viene scritto con la L maiuscola per evitare equivoci con la grafia della cifra 1. [NdC]

questa dicitura è utile per porre in evidenza che la sostanza è presente in soluzione, non solo nella forma indicata (per es., Mg^{2+}), ma anche sotto forma di altre specie. Quando si afferma che la “concentrazione” di MgCl_2 nell’acqua di mare è 0,054 M, in realtà ci si riferisce alla sua concentrazione formale (0,054 F).

ESEMPIO La molarità dei sali nell’oceano

(a) L’acqua di mare contiene tipicamente circa 2,7 g di sale (cloruro di sodio, NaCl) in 100 mL (= 100×10^{-3} L). Qual è la molarità di NaCl nell’acqua dell’oceano? (b) La molarità di MgCl_2 nell’oceano è 0,054 M. Quanti grammi di MgCl_2 sono presenti in 25 mL d’acqua di mare?

Soluzione

(a) La massa molare di NaCl è 22,99 (Na) + 35,45 (Cl) = 58,44 g/mol. 2,7 grammi di sale corrispondono a $(2,7 \text{ g}) / (58,44 \text{ g/mol}) = 0,046$ mol. Dunque, la molarità è:

$$\text{Molarità di NaCl} = \frac{n \text{ (mol) NaCl}}{\text{L d'acqua di mare}} = \frac{0,046 \text{ mol}}{100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,46 \text{ M}$$

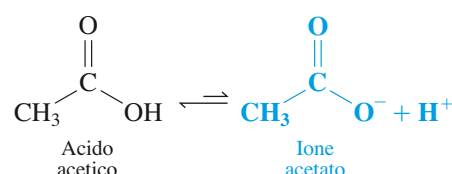
(b) La massa molare di MgCl_2 è 24,30 (Mg) + 2 × 35,45 (Cl) = 95,20 g/mol. Il numero di grammi di MgCl_2 in 25 mL è di:

$$\text{Grammi di MgCl}_2 = \left(0,054 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \left(95,20 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) (25 \times 10^{-3} \text{ L}) = 0,13 \text{ g}$$

Autotest

Calcolare la massa molare del CaSO_4 . Qual è la molarità del CaSO_4 in una soluzione contenente 1,2 g di CaSO_4 in un volume di 50 mL? Quanti grammi di CaSO_4 sono contenuti in 50 mL di una soluzione 0,086 M di CaSO_4 ? (Risposta: 136,13 g/mol; 0,18 M; 0,59 g)

Nel caso di un *elettrolita debole* come l’acido acetico, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, solo alcune delle molecole in soluzione si trovano dissociate sotto forma di ioni:



Concentrazione formale	Frazione dissociata in percentuale
0,10 F	1,3%
0,010 F	4,1%
0,0010 F	12%

Abbreviazioni che possono generare confusione:

mol = moli

$$M = \text{molarità} = \frac{n \text{ (mol) soluto}}{\text{L soluzione}}$$

$$m = \text{molalità} = \frac{n \text{ (mol) soluto}}{\text{kg solvente}}$$

La **molalità** (m) viene definita come la quantità di sostanza, espressa in numero di moli, per kilogrammo di solvente (non di soluzione complessiva). Diversamente dalla molarità, la molalità è indipendente dalla temperatura. La molarità cambia al variare della temperatura poiché il volume di una soluzione normalmente aumenta quando essa viene riscaldata.

1.2.2 Composizione percentuale

La percentuale di un composto in una miscela o in una soluzione viene normalmente espressa come **percentuale in massa** (% m/m).*

$$\text{Percentuale in massa} = \frac{\text{massa di soluto}}{\text{massa totale di soluzione o miscela}} \times 100 \quad (1.1)$$

L’etanolo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) si trova comunemente in commercio al 95% m/m ; questa espressione sta a indicare che sono presenti 95 g di etanolo in 100 g di soluzione totale. La parte restante è acqua. Benché le unità massa o volume dovrebbero venir sempre specificate per evitare ambiguità, in caso di assenza l’unità generalmente sottintesa è quella di massa.

La **percentuale in volume** (% V/V) è definita come

$$\text{Percentuale in volume} = \frac{\text{volume di soluto}}{\text{volume totale di soluzione}} \times 100 \quad (1.2)$$

* Dal momento che solo la massa è esprimibile in unità fondamentali SI le notazioni wt% (percentuale in peso) e p/p (peso su peso), anche se equivalenti al rapporto m/m , sono preferibilmente da evitare. [NdC]

Per semplicità nei capitoli seguenti le masse molari saranno riportate come numeri puri, senza l’indicazione dell’unità di misura.

ESEMPIO Conversione della percentuale in massa in molarità e molalità

Si calcoli molarità e molalità di una soluzione al 37,0% *m/m* di HCl. La **densità** di una sostanza è definita come massa per unità di volume. Nella tabella in fondo al volume si trova che la densità di questo reagente è 1,19 g/mL.

Soluzione

Per calcolare la *molarità*, è necessario ricavare il numero di moli di HCl per litro di soluzione. La massa di un litro di soluzione è $(1,19 \text{ g/mL})(1000 \text{ mL}) = 1,19 \times 10^3 \text{ g}$. La massa di HCl in un litro è:

$$\text{Massa di HCl in un litro} = \left(1,19 \times 10^3 \frac{\text{g soluzione}}{\text{L}}\right) \left(0,370 \frac{\text{g HCl}}{\text{g soluzione}}\right) = 4,40 \times 10^2 \frac{\text{g HCl}}{\text{L}}$$

Questo è il significato di 37,0% *m/m*

La massa molare di HCl è 36,46 g/mol; si calcola quindi la molarità di HCl

$$\text{Molarità} = \frac{n \text{ (mol) HCl}}{\text{L soluzione}} = \frac{4,40 \times 10^2 \text{ g HCl/L}}{36,46 \text{ g HCl/mol}} = 12,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 12,1 \text{ M}$$

Quanto alla *molalità*, è necessario calcolare le moli di HCl presenti in un kilogrammo di solvente (in questo caso H₂O). La soluzione è al 37,0% *m/m* in HCl; è noto quindi che 100,0 g di soluzione contengono 37,0 g di HCl e $100,0 - 37,0 = 63,0 \text{ g}$ di H₂O (= 0,0630 kg). Ma $37,0 \text{ g} / (36,46 \text{ g/mol}) = 1,01 \text{ mol}$. La molalità è dunque

$$\text{Molalità} = \frac{n \text{ (mol) HCl}}{\text{kg di solvente}} = \frac{1,01 \text{ mol HCl}}{0,0630 \text{ kg H}_2\text{O}} = 16,1 \text{ m}$$

Autotest

Calcola la molarità e la molalità di una soluzione di HF al 49,0% utilizzando la densità tabulata in fondo al volume. (**Risposta:** 28,4 M; 48,0 m)

Nella **Figura 1.2** è illustrata una misurazione della percentuale in massa relativa a una applicazione della chimica analitica all'archeologia.¹ L'oro e l'argento si trovano assieme in natura. I punti nella **Figura 1.2** indicano la percentuale in massa dell'elemento oro in più di 1300 monete d'argento coniate durante un periodo di 500 anni. Prima dell'anno 500 d.C. è raro trovare un contenuto di oro inferiore allo 0,3% *m/m*. A partire dall'anno 600 d.C. furono sviluppate tecniche per rimuovere una quantità maggiore di oro dall'argento; perciò alcune monete possono presentare un tenore in oro assai inferiore, fino allo 0,02% *m/m*. I riquadri colorati nella **Figura 1.2** rappresentano noti casi di moderne contraffazioni, prodotte a partire da un tipo d'argento il cui contenuto in oro è sempre inferiore rispetto al contenuto prevalente negli anni dal 200 al 500 d.C. Le analisi chimiche semplificano dunque l'individuazione dei falsi.

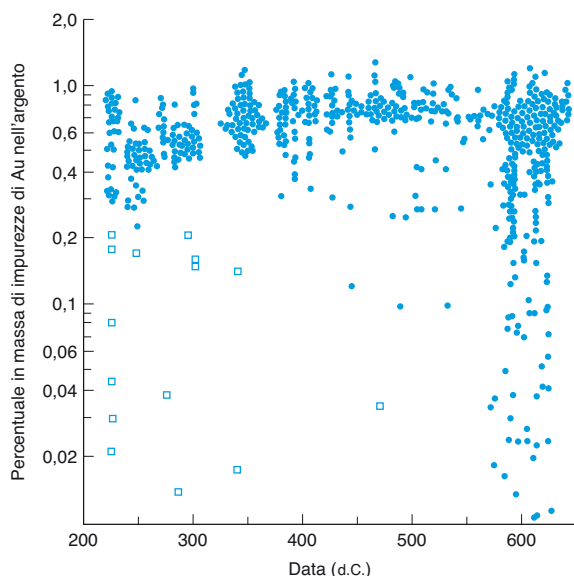


Figura 1.2 Percentuale *m/m* di impurezze d'oro presenti in monete d'argento persiane. I quadratini colorati si riferiscono a note contraffazioni moderne. La scala delle ordinate è logaritmica [immagine tratta da A.A. Gordus e J.P. Gordus, in R. F. Gould, ed., *Archaeological Chemistry, Adv. Chem.*, n. 138 (Washington, DC: American Chemical Society), 1974].

$$\text{Densità} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} = \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

Una quantità dimensionale a essa correlata è il

$$\text{Densità relativa} = \frac{\text{densità di una sostanza}}{\text{densità dell'acqua a } 4^\circ\text{C}}$$

Dal momento che la densità dell'acqua a 4 °C è molto vicina a 1 g/mL, il valore della densità relativa è praticamente uguale a quello della densità.

Se si divide 1,01 per 0,0630, si ottiene 16,0. L'Autore ha ottenuto come risultato 16,1 perché ha mantenuto durante il calcolo tutte le cifre significative nel suo calcolatore, senza arrotondare, fino al risultato finale. Il numero 1,01 era in realtà 1,0148 e $(1,0148)/(0,0630) = 16,1$.

Se si mescolano 1,00 g di CaCl_2 ($M = 110,98 \text{ g/mol}$) con 1,15 g di $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($M = 134,00 \text{ g/mol}$) in acqua, qual è il reagente limitante? Qual è la frazione percentuale di reagente in eccesso rimanente al termine della reazione?

Soluzione

Le moli disponibili di ogni reagente sono

$$\frac{1,00 \text{ g CaCl}_2}{110,98 \text{ g/mol}} = 9,01 \text{ mmol Ca}^{2+} \quad \frac{1,15 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{134,00 \text{ g/mol}} = 8,58 \text{ mmol C}_2\text{O}_4^{2-}$$

La reazione richiede 1 mole di Ca^{2+} per 1 mole di $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, quindi l'ossalato sarà il primo reagente a terminare. Rimangono $9,01 - 8,58 = 0,43 \text{ mmol}$ di Ca^{2+} . La frazione di Ca^{2+} non reagita è $(0,43 \text{ mmol}/9,01 \text{ mmol}) = 4,8\%$.

Autotest

La reazione $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 10\text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ richiede 5 moli di $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ogni 2 moli di MnO_4^- . Se si mescolano 1,15 g di $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($M = 134,00 \text{ g/mol}$) con 0,60 g di KMnO_4 ($M = 158,03 \text{ g/mol}$) e un eccesso di acido acquoso, qual è il reagente limitante? Quanta CO_2 è prodotta?

Risposta: 8,58 mmol $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ richiedono $\left(\frac{5 \text{ mol C}_2\text{O}_4^{2-}}{2 \text{ mol MnO}_4^-}\right)(8,58 \text{ mmol C}_2\text{O}_4^{2-}) = 3,43 \text{ mmol MnO}_4^-$. Il KMnO_4 disponibile ammonta a $(0,60 \text{ g}/158,03 \text{ g/mol}) = 3,80 \text{ mmol}$, che è più del necessario stechiometrico. Quindi, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ è il reagente limitante. La reazione di 8,58 mmol di $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ produce $(10 \text{ mol CO}_2/5 \text{ mol C}_2\text{O}_4^{2-})(8,58 \text{ mmol C}_2\text{O}_4^{2-}) = 17,16 \text{ mmol CO}_2$.

Termini da capire

analisi gravimetrica	litro	mole	reagente
anidro	massa atomica	ordinata	reagente limitante
ascissa	massa formula	percentuale in massa	soluto
concentrazione	massa molare	percentuale in volume	solvente
concentrazione formale	massa molecolare	ppb (parti per miliardo)	stechiometria
densità	molalità	ppm (parti per milione)	unità SI
elettrolita	molarità	prodotto	

Riassunto

Le unità fondamentali SI comprendono il metro (m), il chilogrammo (kg), il secondo (s), l'ampere (A), il kelvin (K) e la mole (mol). Le quantità derivate come la forza (newton, N), la pressione (pascal, Pa) e l'energia (joule, J) possono essere espresse in termini di unità fondamentali. Nel calcolo si consiglia di indicare, accanto ai numeri, le unità di misura corrispondenti. I prefissi come kilo- e milli- vengono utilizzati nel sistema SI per designare i multipli di unità. La concentrazione è normalmente espressa in termini di molarità (moli di soluto per litro di soluzione), molalità (moli di soluto per chilogrammo di solvente), concentrazione formale o formalità (unità formula per litro), composizione percen-

tuale e parti per milione. Per calcolare le quantità di reagenti necessarie a preparare le soluzioni, è utile la relazione $M_{\text{conc}} \cdot V_{\text{conc}} = M_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}}$ poiché eguaglia il numero di moli da una soluzione madre e quelle contenute nella nuova soluzione, più diluita. Dovresti a questo punto essere in grado di usare le relazioni stechiometriche per calcolare le masse o i volumi richiesti di reagenti per le reazioni chimiche. Dalla massa del prodotto di reazione, si dovrebbe essere in grado di calcolare la quantità di reagente consumato. Il reagente limitante in una reazione chimica è quello che viene completamente consumato per primo. Una volta che il reagente limitante è finito, la reazione termina.

Esercizi

1.A Si è preparata una soluzione del volume finale di 500,0 mL sciogliendo 25,00 mL di metanolo (CH_3OH , densità = $0,7914 \text{ g/mL}$) in cloroformio.

- (a) Calcola la *molarità* del metanolo nella soluzione.
 (b) La soluzione ha una densità $1,454 \text{ g/mL}$; calcola la *molalità* del metanolo.

1.B Una soluzione di HBr al 48,0% (*m/m* in acqua) ha una densità di $1,50 \text{ g/mL}$.

- (a) Qual è la concentrazione formale (mol/L) della soluzione?
 (b) Quale massa di soluzione contiene 36,0 g di HBr?
 (c) Quale volume (mL) di soluzione contiene 233 mmol di HBr?

(d) Che quantità di soluzione è necessaria per preparare 0,250 L di HBr 0,160 M?

1.C (a) Una soluzione contiene 12,6 ppm di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ disciolto e dissociato in $\text{Ca}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$. Qual è la concentrazione di NO_3^- in parti per milione?

(b) Quanti ppm di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ci sono in una soluzione 0,144 mM di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$?

(c) Quanti ppm di nitrato (NO_3^-) in una soluzione 0,144 mM di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$?

1.D L'ammoniaca reagisce con l'ipobromito, BrO^- , attraverso la reazione $2\text{NH}_3 + 3\text{BrO}^- \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$. Qual è il reagente limitante se 5,00 mL di una soluzione 0,623 M di NaBrO vengono aggiunti a 183 μL di una soluzione di NH_3 al 28% *m/m* (vedere NH_3 14,8 M nella tabella riportata in fondo al volume)? Quanto reagente in eccesso rimane?

Problemi

Unità di misura e conversione tra le unità

1.1 (a) Elenca le unità SI di lunghezza, massa, tempo, corrente elettrica, temperatura e quantità di sostanza, scrivendo per ciascuna di esse le relative abbreviazioni.

(b) Scrivi le unità di misura e i simboli di frequenza, forza, pressione, energia e potenza.

1.2 Scrivi i nomi e le abbreviazioni per ciascuno dei prefissi che vanno da 10^{-24} a 10^{24} . Quali sono le abbreviazioni maiuscole?

1.3 Scrivi i nomi e i numeri corrispondenti a ciascun simbolo. Per esempio, per kW si scriva kW = kilowatt = 10^3 watt.

(a) mW (c) k Ω (e) TJ (g) fg
(b) pm (d) μF (f) ns (h) dPa

1.4 Esprimi le seguenti quantità mediante abbreviazioni per le unità e i prefissi, utilizzando le **Tabelle da 1.1 a 1.3**:

(a) 10^{-13} joule (d) 10^{-10} metri
(b) $4,31728 \times 10^{-8}$ farad (e) $2,1 \times 10^{13}$ watt
(c) $2,9979 \times 10^{14}$ hertz (f) $48,3 \times 10^{-20}$ moli

1.5 La combustione di fonti fossili da parte dell'uomo, nel corso del 2012, ha introdotto nell'atmosfera 8 petagrammi (Pg) di carbonio, in forma di CO_2 .

(a) Quanti kg di C sono stati immessi nell'atmosfera nel 2012?

(b) Quanti kg di CO_2 sono stati immessi nell'atmosfera nel 2012?

(c) Una tonnellata metrica equivale a 1000 kg. Quante tonnellate metriche di CO_2 vengono immesse nell'atmosfera ogni anno? Sulla Terra vivono sette miliardi di persone, calcola l'ammontare pro capite di produzione di CO_2 . (Tonnellate di CO_2 per persona per anno).

1.6 Mi è sempre piaciuto mangiare tonno. Sfortunatamente, nel 2010, uno studio riguardante il contenuto di mercurio nel tonno in scatola ha rivelato che un porzione di tonno bianco contiene 0,6 ppm Hg e che una porzione di tonno generico ne contiene 0,14 ppm.² L'Agenzia di protezione dell'ambiente del governo USA (Environmental Protection Agency, EPA) raccomanda di non assumere più di 0,1 μg Hg/kg di peso corporeo al giorno. Io, che peso 68 kg, con quale frequenza posso mangiare una scatoletta contenente 170 g di tonno bianco senza eccedere gli 0,1 μg Hg/kg di peso corporeo al giorno? Se cambio tipologia e mangio tonno generico, quanto spesso posso mangiare una scatoletta?

1.7 Quanti joule per secondo e quante calorie all'ora si producono in un motore da 100,0 cavalli?

1.8 Una donna che pesa 54,4 kg e che lavora in ufficio consuma circa $2,2 \times 10^3$ kcal/giorno, la stessa donna, scalando una montagna, consumerebbe $3,4 \times 10^3$ kcal/giorno.

(a) Esprimi questi numeri come joule per secondo per kilogrammo di massa corporea (= watt per kilogrammo).

(b) Chi consuma più potenza, la donna che lavora in ufficio oppure una lampadina a bulbo da 100 W?

1.9 Quanti joule per secondo (J/s) consuma un dispositivo che richiede $5,00 \times 10^3$ unità termiche britanniche per ora (Btu/h)? Quanti watt (W) consuma?

1.10 La tabella seguente mostra l'efficienza dei consumi di diverse automobili.

Modello d'auto	Consumo di carburante (L/100 km)	Emissioni di CO_2 (g CO_2/km)
<i>Motore benzina</i>		
Peugeot 107	4,6	109
Audi Cabriolet	11,1	266
Chevrolet Tahoe	14,6	346
<i>Motore diesel</i>		
Peugeot 107	4,1	109
Audi Cabriolet	8,4	223

Fonte: M. T. Oliver-Hoyo e G. Pinto, "Using the Relationship Between Vehicle Fuel Consumption and CO_2 Emissions to Illustrate Chemical Principles", *J. Chem. Ed.* **2008**, 85, 218.

(a) Un miglio sono 5280 piedi e un piede sono 12 pollici. Utilizza la **Tabella 1.4** per determinare quante miglia ci sono in un km.

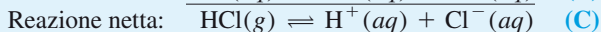
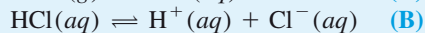
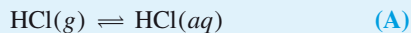
(b) Il motore a benzina della Peugeot 107 consuma 4,6 L di carburante ogni 100 km. Esprimere l'efficienza in miglia per galloni. Un gallone liquido statunitense corrisponde a 3,7854 L.

(c) Il motore diesel della Cabriolet è più efficiente della controparte a benzina. Quante tonnellate metriche di CO_2 sono prodotte dai due motori in 15 000 miglia di guida? Una tonnellata metrica corrisponde a 1000 kg.

1.11 La legge di Newton stabilisce l'equazione che esprime la forza come prodotto della massa per l'accelerazione, forza = massa \times accelerazione. L'unità di misura dell'ac-

DIMOSTRAZIONE 6.2 La fontana di HCl

La dissociazione completa di HCl in H^+ e Cl^- , rende $HCl(g)$ estremamente solubile in acqua.



Poiché l'equilibrio della reazione B è molto spostato verso destra, esso spinge anche la reazione A verso destra.

Problema La variazione di energia libera standard (ΔG°) per la Reazione C è $-36,0$ kJ/mol. Dimostra che la costante di equilibrio è $2,0 \times 10^6$.

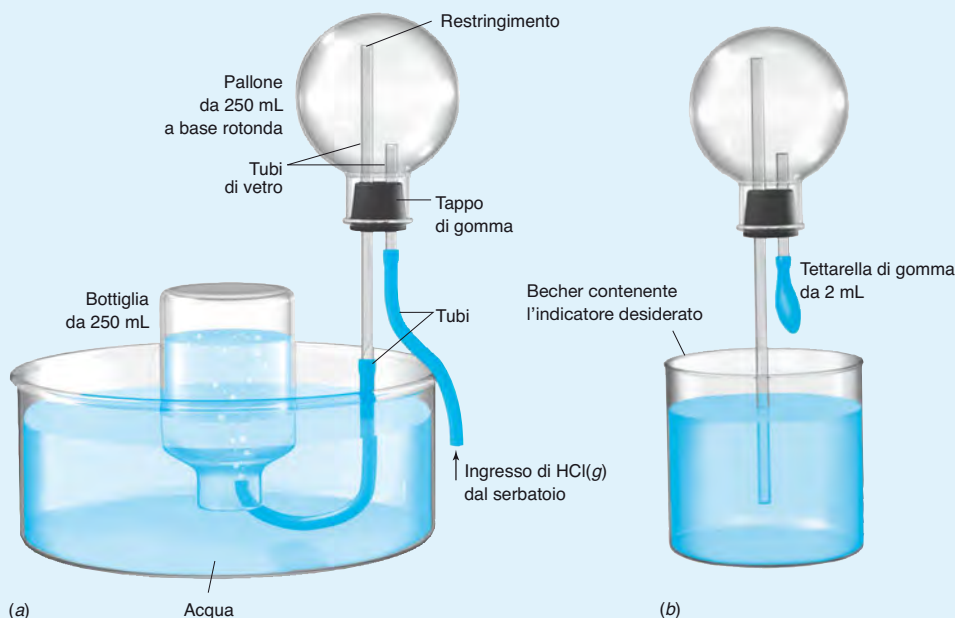
L'estrema solubilità di $HCl(g)$ in acqua è la base per la fontana di HCl,²⁵ realizzata come mostrato sotto. Nella figura a, un pallone da 250 mL a base rotonda, montato capovolto e contenente aria, è installato con un tubo di entrata che lo collega a una fonte di $HCl(g)$ e uno di uscita diretto all'interno di una bottiglia d'acqua capovolta. Mano

a mano che HCl entra nel pallone, l'aria viene spostata. Quando la bottiglia è piena d'aria, il pallone è quasi pieno di $HCl(g)$.

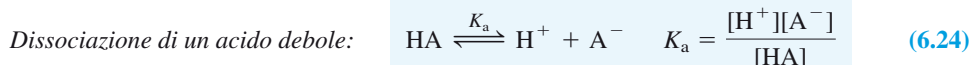
I tubi vengono poi staccati e sostituiti da un becher contenente un indicatore e da una tettarella di gomma (figura b). Come indicatore viene utilizzato il metil porpora* leggermente alcalino, che è verde quando il pH supera 5,4 e rosso a pH inferiore a 4,8. Quando tramite la tettarella di gomma si inietta ~ 1 mL d'acqua nel pallone, si crea una depressione e la soluzione dell'indicatore viene aspirata nel pallone producendo un'affascinante fontana (Tavola a colori 1).

Domanda Perché si crea una depressione quando l'acqua viene spruzzata nel pallone e perché l'indicatore cambia colore quando entra nel pallone?

*Metil porpora = sale sodico dell'acido dimetilamminobenzeno-*O*-carbossilico. [Ndc]

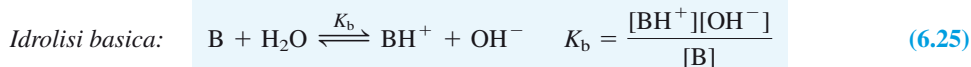


che ha esattamente lo stesso significato di



La costante di equilibrio è chiamata K_a , **costante di dissociazione acida**. Per definizione, un acido debole è solo parzialmente dissociato in acqua. Questa definizione significa che per gli acidi deboli la K_a ha un valore "basso".

Le basi deboli, B, reagiscono con l'acqua sottraendo un protone da H_2O :



La costante K_b è chiamata **costante di idrolisi basica**. Per definizione, una base debole è una base la cui K_b ha un valore "basso".

Costante di dissociazione acida

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Costante di idrolisi basica

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

L'**idrolisi** si riferisce a ogni reazione che coinvolge l'acqua.

Tavole a colori



(a)



(b)



(c)

Tavola 1 Fontana di HCl

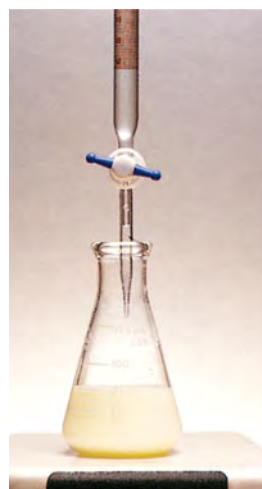
(Dimostrazione 6.2) (a) Soluzione dell'indicatore in forma basica nel becher. (b) Quando l'indicatore raggiunge il matraccio, esso assume il colore della forma protonata. (c) Livelli delle soluzioni alla fine dell'esperimento [fotografia di Ken Karp, riprodotta su concessione MacMillan].

Tavola 2 Titolazione di Fajans di Cl^- con AgNO_3 , utilizzando la diclorofluoresceina (Dimostrazione 7.1)

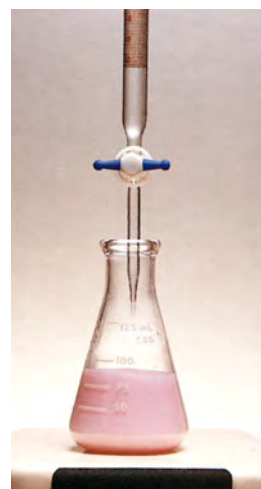
(a) Indicatore prima dell'inizio della titolazione. (b) AgCl precipita prima del punto finale. (c) Indicatore adsorbito sul precipitato dopo il punto finale [fotografia di Ken Karp, riprodotta su concessione MacMillan].



(a)



(b)



(c)



(a)



(b)

Tavola 3 Effetto della forza ionica sulla dissociazione ionica (Dimostrazione 8.1) (a) Due becher contenenti soluzioni identiche, con $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, Fe^{3+} e SCN^- . (b) Il colore rosso di $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ tende a scomparire quando viene aggiunto KNO_3 al becher di destra perché l'equilibrio $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ si sposta verso sinistra [fotografia di Ken Karp, riprodotta su concessione MacMillan].

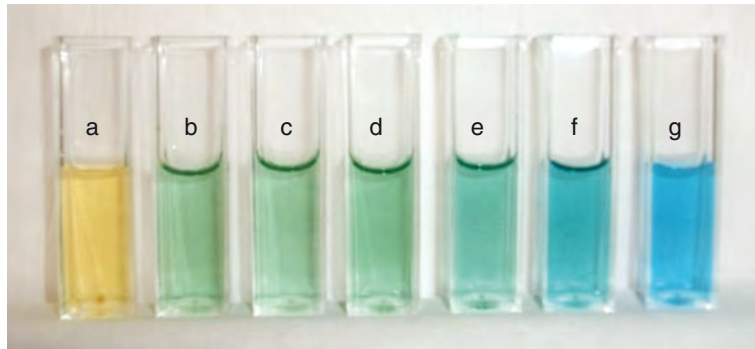


Tavola 4 Effetto della forza ionica sul colore del verde di bromocresolo (Problema 8.3) Il colore dell'indicatore acido-base verde di bromocresolo (H_2BG) $\sim 16 \mu M$ in acqua cambia da verde a blu dopo l'aggiunta di NaCl. (a) Forma acida (gialla) HBG^- ottenuta in una soluzione di HCl 0,5 mM senza aggiunta di NaCl. (g) Forma blu BG^{2-} ottenuta in NaOH 0,5 mM senza aggiunta di NaCl. (b-f) Soluzioni di BG senza aggiunta di acido o base ma a concentrazioni crescenti di NaCl (0, 0,0039, 0,0106, 0,0774 e 0,2032 M) [fotografia tratta da H. B. Rodriguez e M. Mirenda, "A Simplified Undergraduate Laboratory Experiment to Evaluate the Effect of the Ionic Strength on the Equilibrium Concentration Quotient of the Bromocresol Green Dye", *J. Chem. Ed.* **2012**, 89, 1201, su concessione di M. Mirenda, Universidad di Buenos Aires. Ristampa autorizzata (2012) su concessione American Chemical Society].



pH: 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11

Tavola 5 Blu timolo

(Paragrafo 11.6) L'indicatore acido-base blu timolo nell'intervallo di pH 1-11. I suoi valori di pK sono 1,7 e 8,9 [fotografia di Ken Karp, riprodotta su concessione MacMillan].



(a) (b) (c) (d) (e)

Tavola 6 Indicatori e acidità della CO_2 (Dimostrazione 11.1) (a) I cilindri prima dell'aggiunta di ghiaccio secco. Le soluzioni in etanolo degli indicatori fenolftaleina (a sinistra) e blu di bromotimolo (a destra) non sono ancora diffuse in tutto il volume del cilindro (b) L'aggiunta del ghiaccio secco causa formazione di bolle e mescolamento. (c) Miscelamento addizionale. (d) La fenolftaleina si converte nella sua forma acida incolore. Il colore del blu di bromotimolo è dovuto al mescolamento della sua forma acida con la sua forma basica. (e) Dopo l'aggiunta di HCl e l'agitazione del cilindro di destra, è possibile osservare le bolle di CO_2 lasciare la soluzione e l'indicatore si converte interamente nella sua forma acida [fotografia di Ken Karp, riprodotta su concessione MacMillan].

Costanti fisiche (2010)

Termine	Simbolo	Valore
Carica elementare	e	1,602176655 (35)* $\times 10^{-19}$ C 4,80320478 (10) $\times 10^{-10}$ esu
Velocità della luce nel vuoto	c	2,99792458 $\times 10^8$ m/s $\times 10^{10}$ cm/s
Costante di Planck	h	6,62606957 (29) $\times 10^{-34}$ J · s $\times 10^{-27}$ erg · s
$h/2\pi$	\hbar	1,054571726 (47) $\times 10^{-34}$ J · s $\times 10^{-27}$ erg · s
Numero di Avogadro	N_A	6,02214129 (27) $\times 10^{23}$ mol ⁻¹
Costante dei gas	R	8,3144621 (75) J/(mol · K) V · C/(mol · K) $\times 10^{-2}$ L · bar/(mol · K) $\times 10^7$ erg/(mol · K) 8,2057361 (74) $\times 10^{-5}$ m ³ · atm/(mol · K) $\times 10^{-2}$ L · atm/(mol · K) 1,9872041 (18) cal/(mol · K)
Costante di Faraday (= Ne)	F	9,64853365 (21) $\times 10^4$ C/mol
Costante di Boltzmann (= R/N)	k	1,3806488 (13) $\times 10^{-23}$ J/K $\times 10^{-16}$ erg/K
Massa dell'elettrone a riposo	m_e	9,10938291 (40) $\times 10^{-31}$ kg $\times 10^{-28}$ g
Massa del protone a riposo	m_p	1,672621777 (74) $\times 10^{-27}$ kg $\times 10^{-24}$ g
Costante dielettrica (permittività) dello spazio libero	ϵ_0	8,854187817 $\times 10^{-12}$ C ² /(N · m ²)
Costante gravitazionale	G	6,67384 (80) $\times 10^{-11}$ m ³ /(s ² · kg)

*I numeri tra parentesi sono le incertezze espresse come deviazione standard sulle ultime cifre.

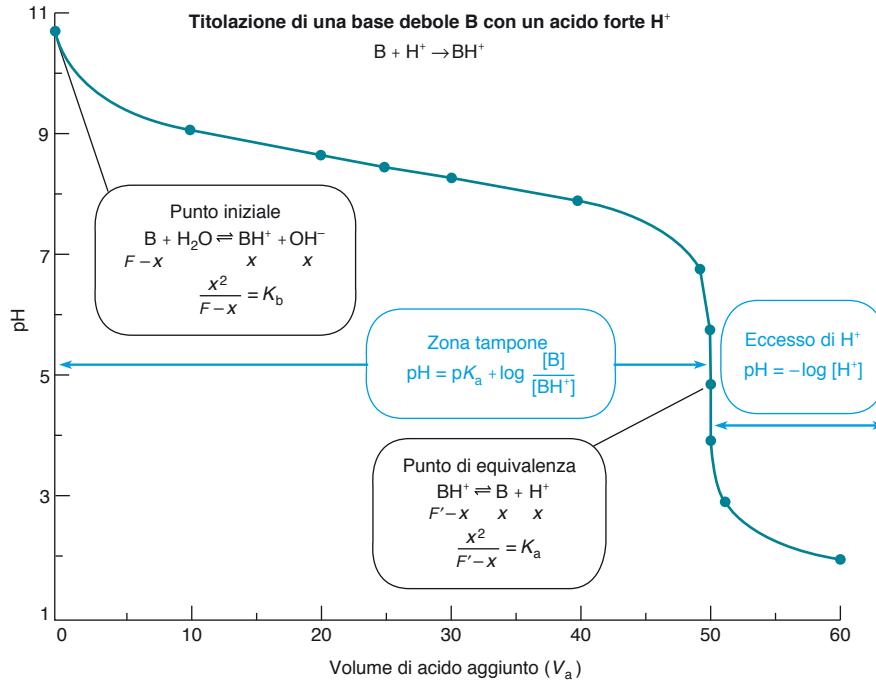
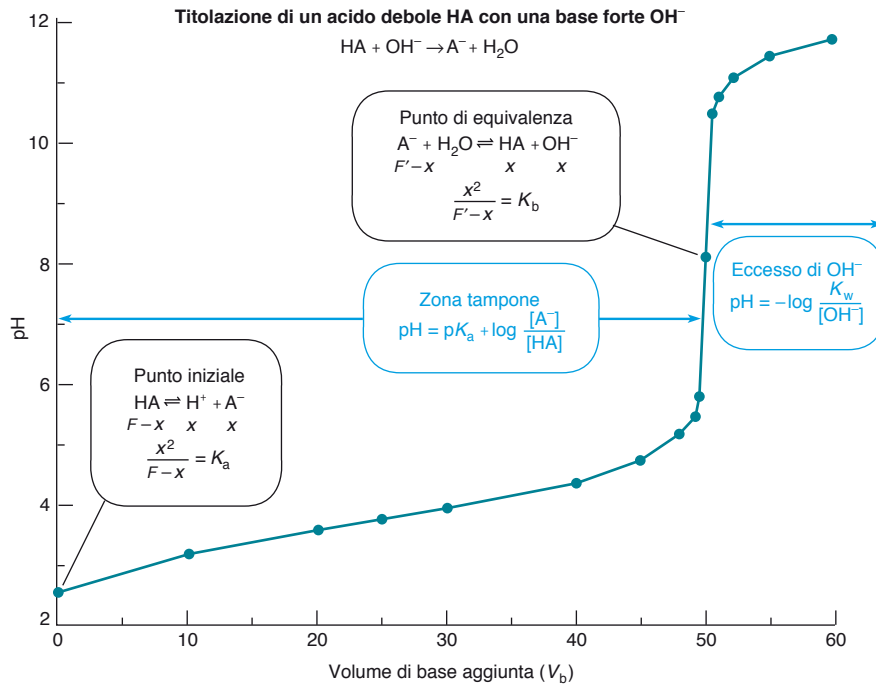
Fonte: 2010 CODATA; valori tratti dal sito <http://physics.nist.gov/cuu/constants/index.html> (Agosto 2011).

Acidi e basi concentrati

Nome	% m/m approssimata	Massa molare	Molarità approssimata	Densità approssimata (g/mL)	mL di reagente necessari per preparare 1 L di soluzione ~1,0 M
Acido					
Acetico	99,8	60,05	17,4	1,05	57,3
Cloridrico	37,2	36,46	12,1	1,19	82,4
Fluoridrico	49,0	20,01	28,4	1,16	35,2
Nitrico	70,4	63,01	15,8	1,41	63,5
Perclorico	70,5	100,46	11,7	1,67	85,3
Fosforico	85,5	97,99	14,7	1,69	67,8
Solforico	96,0	98,08	18,0	1,84	55,5
Base					
Ammoniaca*	28,0	17,03	14,8	0,90	67,6
Idrossido di sodio	50,5	40,00	19,3	1,53	51,8
Idrossido di potassio	45,0	56,11	11,5	1,44	86,6

*Ammoniaca al 28,0% m/m equivale a idrossido di ammonio al 56,6% m/m .

Curve di titolazione



Daniel C. Harris

Chimica analitica quantitativa

Terza edizione italiana condotta sulla nona edizione americana

Gli autori

Daniel C. Harris è stato professore presso la University of California, a Davis. Ora svolge la sua attività di ricerca presso il Michelson Laboratory di China Lake, in California.

A questa edizione ha contribuito anche **Charles A. Lucy**, professore di Chimica analitica presso la University of Alberta, Edmonton, in Canada.

L'opera

L'interpretazione chimica e fisica dei fenomeni è considerata materia per specialisti, eppure è di interesse generale sapere come funziona un test di gravidanza, quali sono le implicazioni mediche di un falso positivo, perché si è verificato l'incidente dell'*Apollo 13*, su cosa si basa l'utilizzo forense del DNA.

Queste sono solo alcune delle applicazioni spiegate nella terza edizione italiana di *Chimica analitica quantitativa*, che usa esempi concreti e interessanti per rendere più accessibile lo studio di una disciplina complessa.

Lo studente può integrare e verificare la propria preparazione grazie ad alcuni strumenti:

- gli *esempi di lavoro* che permettono di imparare un metodo per la risoluzione di problemi (ogni esempio si conclude con un *autotest*);
- gli *esercizi* e i *problemi* a fine capitolo, corredati da *brevi soluzioni* al termine del libro;
- i *fogli di calcolo elettronici* impiegati per simulare diversi tipi di titolazione, risolvere equilibri chimici e simulare separazioni cromatografiche;
- le *tavole a colori* che illustrano alcune dimostrazioni importanti, quali l'effetto della forza ionica sulla dissociazione, sul meccanismo di ripartizione tra le fasi nella cromatografia e sulla separazione dei pigmenti tramite estrazione in fase solida.

Le 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* e gli *esperimenti*.

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

HARRIS*CHIMICA ANALIT QUANT 3ED LUM

ISBN 978-88-08-82105-8



9 788808 821058

8 9 0 1 2 3 4 5 6 (60G)

Al pubblico € 98,00 •••

In caso di variazione Iva o cambiamento prezzo consultare il sito o il catalogo dell'editore

www.zanichelli.it