

# Soluzioni elettrolitiche: titolazioni conduttimetriche

Francesco Pasa, Andrea Miani, Davide Bazzanella - Gruppo 8 Mercoledì  
francescopasa@gmail.com - 26 marzo 2014

## Scopo

L'obiettivo di questa esperienza di laboratorio è quello di determinare la concentrazione di una soluzione mediante misure di conduttimetria. Per fare ciò si sfrutta una reazione di precipitazione, mediante la quale è possibile sostituire gli elettroliti della soluzione a concentrazione incognita con altri ioni (nel nostro caso abbiamo sostituito  $\text{Ag}^+$  con  $\text{Na}^+$ ), che hanno una conducibilità diversa. In questo modo, misurando la conducibilità, si può estrapolare la quantità di elettroliti originari e quindi la concentrazione.

## Materiale

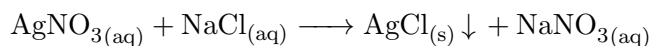
- Due becker, una buretta con relativo supporto, bacchetta di vetro, “spatola”;
- Agitatore magnetico con ancoretta;
- Conduttimetro;
- Soluzioni di KCl di concentrazione 0.1 M e 0.01 M per la taratura del conduttimetro, soluzione di  $\text{AgNO}_3$  di concentrazione da determinare, NaCl e acqua;
- Agitatore magnetico con ancoretta;
- Francesco Pasa, Andrea Miani, Davide Bazzanella, possibilmente con un minimo di comprensione del da farsi.

## Procedura e incertezze

Come prima cosa, abbiamo tarato il conduttimetro seguendo la procedura descritta nel manuale e utilizzando le soluzioni 0.1 M e 0.01 M di KCl a nostra disposizione. Abbiamo quindi pulito la cella conduttimetrica per evitare contaminazioni.

In seguito, abbiamo preparato 50 ml di soluzione titolante 1.5 M di NaCl. Abbiamo considerato un incertezza standard<sup>1</sup> sul volume di 0.3 ml (si è ritenuto che il matraccio usato avesse un'incertezza di risoluzione di 0.5 ml) e sul peso di 0.003 g (era possibile leggere i centesimi di grammo mentre i millesimi fluttuavano, in questo caso abbiamo posto l'errore di risoluzione a 0.005 g). Usando queste incertezze tipo, si ottiene che la soluzione titolante aveva una concentrazione  $1.50 \pm 0.03$  M.

Abbiamo lavato la buretta con la soluzione per evitare diluizioni non volute. La buretta è stata riempita con la soluzione rimanente ed è stata posta sopra il becker contenente 100 ml di soluzione titolanda a concentrazione incognita. Misurando ogni volta la concentrazione con il conduttimetro, la titolante è stata versata nella soluzione di  $\text{AgNO}_3$  a passi di 0.5 ml. In questo modo avviene la seguente reazione di precipitazione:



La parte interessante della reazione è che l'argento cloruro ( $\text{AgCl}$ ) precipita. Di conseguenza gli ioni  $\text{Ag}^+$  vengono rimossi dalla soluzione e non contribuiscono più alla sua conducibilità elettrica. Poiché gli ioni  $\text{Na}^+$  conducono meno dei  $\text{Ag}^+$  la conducibilità diminuisce man mano che viene aggiunto NaCl, finché l'argento non è completamente precipitato. A questo punto, continuando a versare NaCl nella soluzione, si aggiungono nuovi ioni  $\text{Na}^+$  che fanno salire la conducibilità, per cui il trend si inverte.

Conoscendo il volume della soluzione titolante necessaria per arrivare al punto di inversione, e quindi il numero di moli di NaCl, si può risalire alla quantità di  $\text{AgNO}_3$  in soluzione e calcolare la concentrazione.

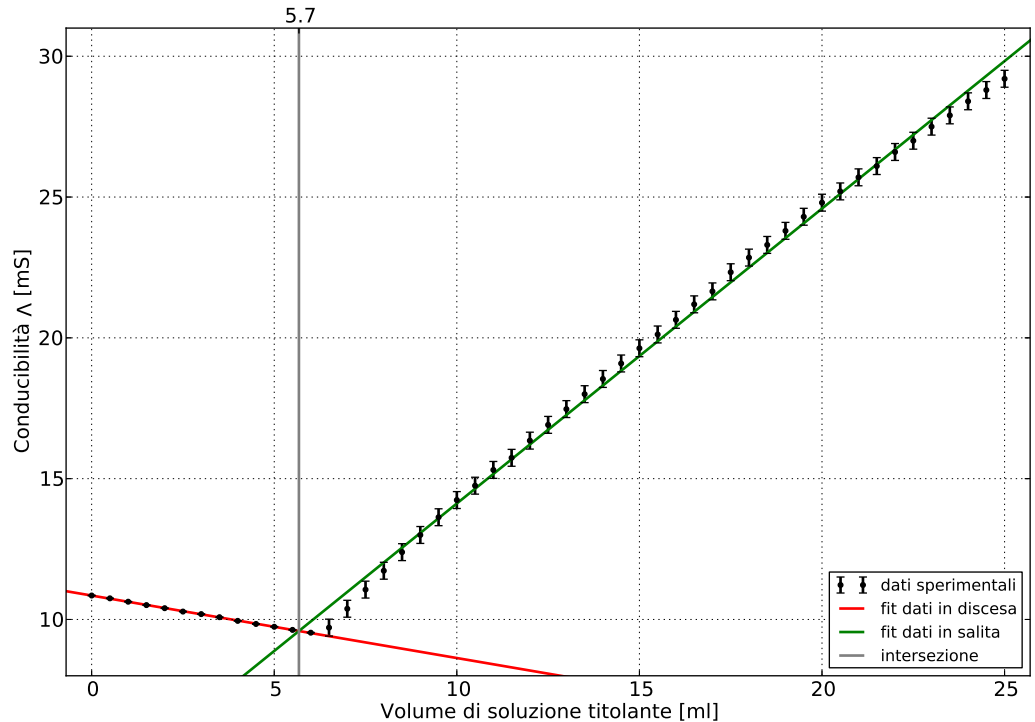
L'incertezza standard sul volume della soluzione titolanda (nel becker) è stata posta a 0.3 ml, mentre con la buretta l'incertezza standard è di 0.03 ml. Per ottenere l'errore sul volume versato, che è la differenza tra due volumi, occorre comporre le incertezze. L'incertezza sul volume versato è quindi di 0.04 ml.

L'incertezza sui valori di conduttanza è sempre l'errore tipo, che per il nostro conduttimetro vale 0.003  $\mu\text{S}$ .

---

<sup>1</sup>L'incertezza standard è uguale all'incertezza di risoluzione divisa per  $\sqrt{3}$ .

Figura 1: Il grafico illustra i dati misurati, con relative incertezze, le regressioni lineari e il punto di intersezione tra le rette. Si vede bene che l'andamento della conducibilità nella serie di dati "in salita" non è propriamente lineare. Questo fatto ha causato dei problemi nel calcolo del punto di intersezione tra le rette, essendo la seconda retta non ben definita. Poiché le incertezze sono state corrette, i dati della serie in discesa hanno un'incertezza minore di quelli della serie in salita.



## Dati e risultati

Graficando i dati misurati, si ottiene un grafico come quello in Figura 1, da cui si può già stimare che il punto di inversione è attorno a 6 ml.

Poiché le incertezze sulla conduttanza sono trascurabili rispetto a quelle sul volume, abbiamo eseguito un fit preliminare solo con le incertezze sulla conduttanza. Poi abbiamo trasferito le incertezze dal volume alla conduttanza grazie alla regressione preliminare. Infine abbiamo eseguito una nuova regressione con i valori trasferiti delle incertezze.

È eseguito il test del chi quadro per verificare che la retta di fit fosse soddisfacente e che le incertezze fossero corrette. Per la prima retta abbiamo usato i primi 13 dati; poiché una retta ha due parametri (pendenza ed intercetta), il numero di gradi di libertà è  $13 - 2 = 11$ . Per la retta che riguarda la salita abbiamo 38 dati e quindi la distribuzione del  $\chi^2$  ha 36 gradi di libertà. I valori attesi<sup>2</sup> del  $\chi^2$  erano dunque  $11 \pm 3$  e  $36 \pm 6$  rispettivamente per la retta in discesa ed in salita.

I valori da noi calcolati sono stati 18 e 3657. In nessuno dei due casi il chi quadro è compatibile con il suo valore atteso. Abbiamo quindi aggiustato le incertezze (le incertezze corrette sono riportate sul grafico) per far tornare il valore del chi quadro.

Le incertezze sulla conducibilità corrette sono risultate essere 0.01 mS per la retta in discesa e di 0.3 mS per quella in salita. Il primo valore è verosimile, poiché il conduttimetro aveva la risoluzione del centesimo di mS, mentre il secondo è abbastanza grande, sicuramente soprastimato. Questo può essere dovuto al fatto che abbiamo preso molti dati dopo il punto di inversione di tendenza, e l'andamento è approssimativamente lineare, ma non esattamente (vedi Figura 1) per cui una retta riesce a seguire solo approssimativamente l'andamento reale. La correzione delle incertezze non è del tutto giustificata in questo caso, anche se ci permette di salvare l'esperienza e di ottenere una stima della concentrazione incognita. A conferma di questo fatto, si può notare che il punto di incontro tra le due rette è sottostimato: risulta minore dell'ultimo punto della serie in discesa di dati. Ci aspettiamo quindi che dai calcoli escano valori di volume di soluzione titolante e di concentrazione sottostimati. Per un approccio alternativo a questo problema si leggano le conclusioni.

<sup>2</sup>L'incertezza sul valore atteso della distribuzione del chi quadro vale  $\sqrt{\text{numero gradi di libertà}}$ .

È stato quindi rieseguito il fit con le incertezze corrette, per ottenere le incertezze corrette sui parametri delle rette. I valori definitivi di pendenza ed intercetta sono risultati essere:

$$\text{Discesa: } \begin{cases} m_1 = -0.222 \pm 0.001 \text{ mS ml}^{-1} \\ q_1 = 10.849 \pm 0.005 \text{ mS} \end{cases} \quad \text{Salita: } \begin{cases} m_2 = 1.05 \pm 0.01 \text{ mS ml}^{-1} \\ q_2 = 3.65 \pm 0.15 \text{ mS} \end{cases}$$

L'intersezione tra le due rette indica il volume di soluzione titolante versato per raggiungere il punto di inversione, e vale:

$$p = 5.7 \pm 0.1 \text{ ml}$$

Quindi sapendo la concentrazione molare della soluzione titolante, che una mole di NaCl sostituisce una mole di  $\text{AgNO}_3$ , e che il volume iniziale della soluzione titolanda vale 100 ml si ricava facilmente che la concentrazione incognita vale:

$$c = 0.085 \pm 0.003 \text{ M}$$

## Conclusione

Come già sottolineato in precedenza, abbiamo avuto dei problemi con la seconda regressione lineare. Infatti l'andamento della conducibilità che abbiamo registrato non è del tutto lineare. La legge che descrive la conducibilità in funzione della concentrazione, la legge di Kohlrausch, non è lineare ma ha un andamento di una radice quadrata. Occorre evidenziare che noi abbiamo variato la concentrazione in modo non lineare, poichè abbiamo aggiunto volume di soluzione a concentrazione costante ad un'altra soluzione. Questo fatto può spiegare come mai l'andamento è quasi lineare.

Nell'analisi dati abbiamo preferito conservare tutti i dati misurati e aggiustare le incertezze. Tuttavia un altro approccio sarebbe possibile: rimuovere gli ultimi dati che costringono la retta a diventare più piana. Abbiamo quindi fatto un piccolo esperimento: sono stati scartati tutti i dati al di sopra di 15 ml ed è stata eseguita una regressione. In questo caso il punto di inversione è risultato molto vicino ai 6 ml. È stato comunque necessario aggiustare le incertezze, ma questa volta l'errore sulla conducibilità corretto era di circa 0.09 mS, un valore molto più accettabile dei 0.3 mS del caso con tutti i dati. Con questo metodo la concentrazione incognita ha assunto il valore di 0.091 M.

Concludendo, possiamo affermare che il risultato ottenuto è sicuramente sottostimato, soprattutto l'incertezza. Possiamo però dire con sufficiente sicurezza che la concentrazione incognita è compresa tra 0.085 M e 0.095 M.