

Titolazione mediante misure fotospettrometriche

Francesco Pasa, Andrea Miani, Davide Bazzanella - Gruppo 8 Mercoledì
francescopasa@gmail.com - 16 aprile 2014

Scopo

Come nella esperienza precedente, anche in questo caso lo scopo è titolare una soluzione la cui concentrazione è incognita. Stavolta la titolazione è stata eseguita mediante misure fotospettrometriche, ovvero misurando la quantità di luce trasmessa (o assorbita) da varie soluzioni di concentrazione diversa. In questo modo, estrapolando l'andamento dell'assorbimento in funzione della concentrazione è possibile, conoscendo l'assorbimento della soluzione incognita, ricavarne la concentrazione.

Materiale

- Vetreria: buretta, beker, matracci da 10 ml e 25 ml, contenitori per le varie soluzioni, cuvette per il fotospettrometro, pipette Pasteur;
- Solfato di rame (CuSO_4), acqua distillata e soluzione incognita;
- Fotospettrometro;
- Francesco Pasa, Andrea Miani, Davide Bazzanella, uno dei quali camice-munito.

Procedura e incertezze

Per prima cosa abbiamo preparato, dalla soluzione madre 0.5 ± 0.001 M a nostra disposizione, 25 ± 0.3 ml di soluzione figlia 0.16 M di CuSO_4 . Avendo prelevato 8.0 ± 0.03 ml di soluzione madre, risulta che la concentrazione della soluzione figlia vale 0.160 ± 0.002 M. Abbiamo sempre usato incertezze standard.

Per ricavare la concentrazione della soluzione incognita, si usa la legge di legge di Lambert-Beer, che indica come varia l'assorbanza di una soluzione in funzione della concentrazione e della lunghezza della sezione di soluzione attraversata dalla luce. L'assorbanza A è un numero puro ed è definita come:

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

dove I_0 è l'intensità della luce trasmessa dall'acqua, mentre I quella trasmessa dalla soluzione in esame.

In termini di assorbanza la legge di Lambert-Beer assume la forma:

$$A = \epsilon \ell c = \alpha c \quad (2)$$

dove ϵ è l'assorbanza molare, ℓ la lunghezza della sezione di soluzione attraversata dalla luce e c la concentrazione molare. Nel nostro caso ℓ è costante ed è data dalla lunghezza della cuvetta, per cui eseguiamo i calcoli in termini di α . In nostro scopo è quindi ricavare α con delle soluzioni a concentrazione nota, in modo da poter poi ricavare c conoscendo l'assorbanza della soluzione incognita.

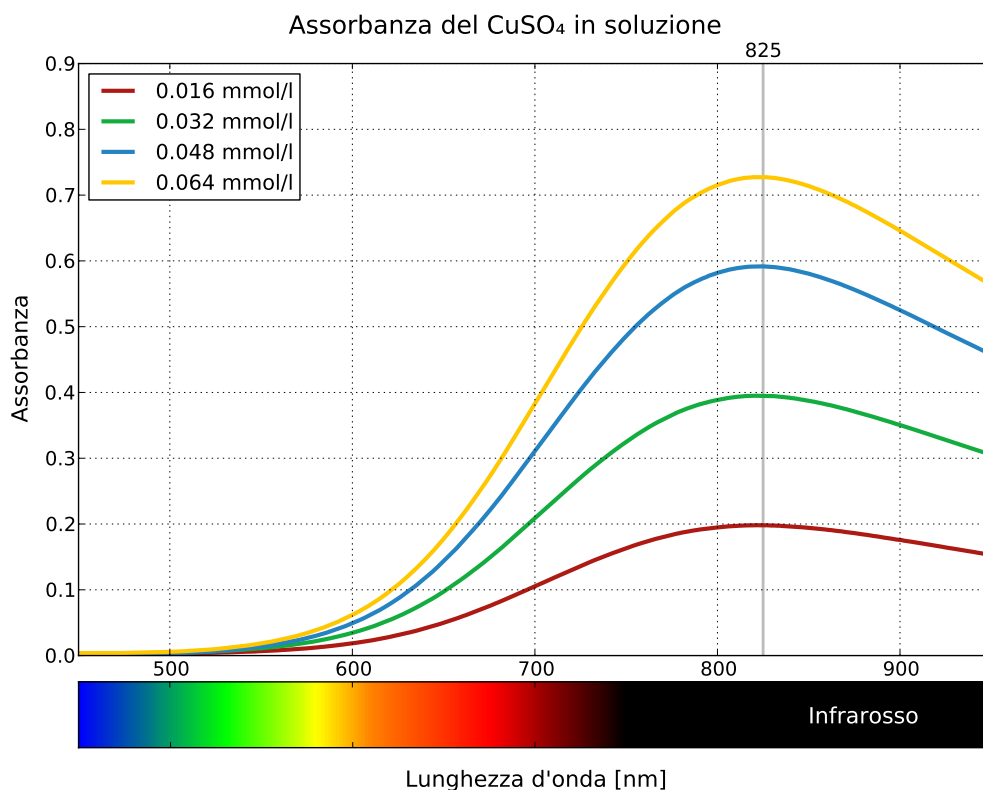
La legge è dunque una retta che passa per l'origine. Questa legge vale per basse concentrazioni, come regola empirica si considera che $A < 1$, per cui è necessario usare soluzioni poco concentrate affinché la titolazione risulti corretta.

A questo punto abbiamo misurato la curva di assorbimento della soluzione con il fotospettrometro, confrontandolo con quello dell'acqua distillata. Questo passo serve per ottenere la lunghezza d'onda in cui si trova il massimo di assorbimento, che è risultato essere a $\lambda_{\max} = 825 \text{ nm}^1$, ed è inoltre necessario per assicurarsi che la concentrazione resti nell'intervallo di validità della Lambert-Beer.

Poiché la soluzione figlia 0.16 M aveva un'assorbanza $A \simeq 2$ a λ_{\max} , oltre l'intervallo di validità della legge, abbiamo deciso di usare soluzioni 0.016 M, 0.032 M, 0.048 M, 0.064 M per ricavare α . In questo modo, si dovrebbero ottenere curve di assorbimento con assorbanze di picco di circa 0.2 , 0.4 , 0.6 , 0.8 , equispaziate e contenute nell'intervallo di validità.

¹In realtà la lunghezza d'onda del massimo di assorbimento varia di qualche nanometro con la concentrazione, tuttavia noi abbiamo mantenuto fisso $\lambda_{\max} = 825 \text{ nm}$

Figura 1: Nel grafico sono rappresentate le curve di assorbimento in funzione della lunghezza d'onda delle quattro soluzioni note. È stata inoltre evidenziata tramite una linea verticale la lunghezza d'onda di massima assorbanza $\lambda_{\max} = 825 \text{ nm}$. Queste curve sono interessanti poichè spiegano il colore azzurro intenso di una soluzione di CuSO_4 . Il massimo di assorbimento nel visibile è ad altre lunghezze d'onda, ovvero nel rosso e nell'infrarosso; la luce di colore blu invece, passa indisturbata, per cui la soluzione appare di colore blu. La barra colorata in basso indica approssimativamente i colori corrispondenti alle lunghezze d'onda del grafico soprastante.



Abbiamo quindi eseguito le diluizioni necessarie, avendo cura di lavare la buretta con un po' di soluzione per evitare diluizioni non volute. Sono state preparate 4 soluzioni da 10 ml, le cui concentrazioni valgono $0.016 \pm 0.001 \text{ M}$, $0.032 \pm 0.001 \text{ M}$, $0.048 \pm 0.002 \text{ M}$ e $0.064 \pm 0.002 \text{ M}$.

Abbiamo quindi misurato le curve di assorbimento delle quattro soluzioni e della soluzione incognita con il fotospettrometro. L'assorbanza è misurata relativamente a quella dell'acqua distillata.

Dati e risultati

Dal grafico in Figura 1 si può osservare che l'assorbanza delle soluzioni con molarità più bassa è stata predetta con precisione: infatti le soluzioni titolate 0.016 mol l^{-1} , 0.032 mol l^{-1} e 0.048 mol l^{-1} hanno assorbanza massima a λ_{\max} relativamente di 0.2, 0.4 e 0.6. La soluzione titolata 0.064 mol l^{-1} invece è risultata avere assorbanza massima, sempre in λ_{\max} , di 0.73. Un valore particolarmente distante dal preventivato 0.8, ma comunque all'interno dell'intervallo di validità della Lambert-Beer.

Le curve di assorbimento mostrate nella figura sono interessanti poichè offrono una precisa visione d'insieme dell'assorbimento della soluzione, sia al variare della lunghezza d'onda che della concentrazione. Inoltre si comprende come mai una soluzione di solfato di rame sia azzurra: la luce rossa è assorbita, mentre quella blu attraversa la soluzione indisturbata.

Inoltre si può osservare che l'assorbanza è all'incirca lineare con la concentrazione. Questo fatto è mostrato meglio nella Figura 2, dove sono mostrati i valori di assorbanza in funzione della concentrazione per la lunghezza d'onda di picco λ_{\max} .

Abbiamo eseguito una regressione lineare utilizzando solo le incertezze sulla concentrazione derivate dalle incertezze sul volume. Le incertezze sull'assorbanza sono state considerate trascurabili in tutti i calcoli e quindi anche nella regressione, questo perché non siamo a conoscenza dell'incertezza nelle misure del fotospettrometro. Il coefficiente angolare della retta ricavata, riportata in Figura 2, non è altro che α :

$$\alpha = 11.6 \pm 0.4 \text{ l/mol} \quad (3)$$

Per assicurarci che la retta di fit fosse corretta abbiamo eseguito il test del chi quadro sulla regressione. Poichè la retta deve necessariamente passare per l'origine (quando la soluzione ha concentrazione zero, ovvero è acqua, deve avere assorbanza zero, perché l'assorbanza è misurata in relazione a quella dell'acqua.

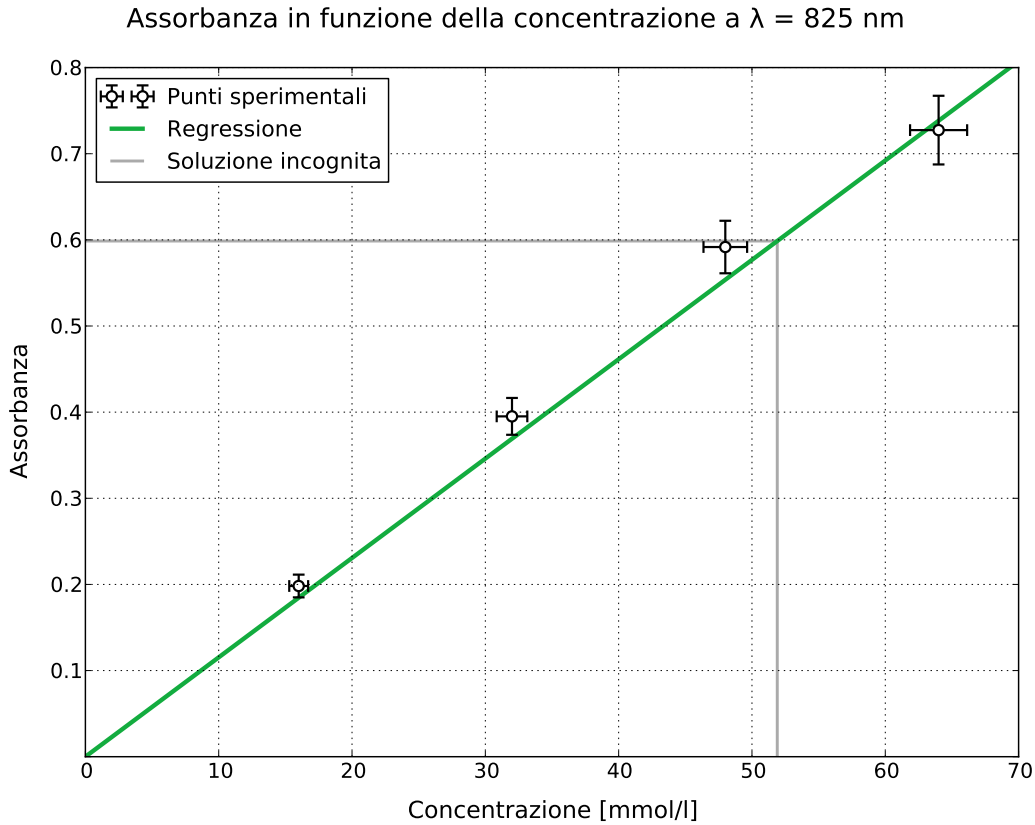


Figura 2: Il grafico in figura mostra l'assorbanza a $\lambda_{\max} = 825$ nm in funzione della concentrazione per le quattro soluzioni preparate. Sono riportati sia gli errori sulla concentrazione, che le incertezze sull'assorbanza stimate dalla correzione delle incertezze. La retta di fit in verde indica l'andamento previsto dalla legge di Lambert-Beer e ci permette di calcolare α . In grigio è riportato il valore di assorbanza della soluzione incognita, dall'intersezione con la retta di fit possiamo dire che la concentrazione di tale soluzione è di circa 0.05 M.

Si veda la (1)), abbiamo $4 - 1 = 3$ gradi di libertà, che è anche il valore atteso del χ^2 . È risultato $\chi^2 = 10$, non compatibile con il valore teorico all'interno dell'intervallo di confidenza del 90% da noi scelto. Quindi abbiamo dovuto correggere le incertezze. Questo è accaduto poichè abbiamo trascurato le incertezze sull'assorbanza. La correzione è quindi servita per calcolare le incertezze incognite sull'assorbanza, che sono risultate essere 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 rispettivamente per le quattro soluzioni (si veda il grafico).

Ora, avendo misurato l'assorbanza della soluzione a concentrazione incognita a 825 nm, che vale $A_{\text{inc}} = 0.599$, siamo in grado, rovesciando la (2), di ottenere la concentrazione.

$$c = \frac{A_{\text{inc}}}{\alpha} = 0.052 \pm 0.002 \text{ M} \quad (4)$$

Conclusione

L'esperienza è stata portata a termine positivamente. Abbiamo utilizzato il fotospettrometro per analizzare l'assorbanza di cinque soluzioni di cui una incognita e abbiamo determinato la titolazione di quest'ultima grazie ad un'interpolazione sui dati delle altre quattro soluzioni.