

Prima e seconda esperienza - Laboratorio di chimica

Soluzioni elettrolitiche: conducibilità e titolazione

a.a 2018/2019

Da Vinchie Lisa, Garbi Luca, Giordano Fabio

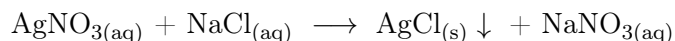
2 Maggio 2019

Indice

1	Abstract	2
2	Materiali e metodi	2
2.1	Esperienza 1	3
2.2	Esperienza 2	3
3	Analisi dei dati	3
3.1	Esperienza 1	3
3.2	Esperienza 2	5
4	Conclusioni	7

1 Abstract

In queste esperienze di laboratorio abbiamo utilizzato un conduttimetro per eseguire misure di conduttanza di soluzioni acquose; nella prima, abbiamo potuto verificare la differenza tra specie elettrolitiche con sostanze che, pur solubilizzandosi in acqua, non si ionizzano. Abbiamo inoltre studiato la dipendenza della conduttanza dal numero e dalla carica di ioni presenti in soluzione. Nella seconda esperienza abbiamo invece utilizzato il conduttimetro per effettuare la titolazione di una soluzione di AgNO_3 sfruttando la reazione



2 Materiali e metodi

Strumenti e materiali utilizzati per le due esperienze:

- Conduttimetro;
- Soluzione di NaCl 0.25 M;
- Soluzione di CaCl_2 0.25 M;
- Soluzione di KCl 0.010 M;
- Buretta graduata (risoluzione: 1 ml) con supporto;
- Soluzione di AgNO_3 di concentrazione ignota;
- Soluzione di NaCl , da preparare a 1.5 M;
- Micropipetta con puntali;
- Pipetta Pasteur;
- Matraccio tarato a 5 ml, con imbuto;
- 3 becher da 100 ml;
- Spruzzetta con acqua distillata;
- Agitatore magnetico;
- Navicella da pesata con spatolina;
- Bilancia analitica (risoluzione: 0.1 mg);
- Acqua in bottiglia 'Ferrarelle'.

2.1 Esperienza 1

Innanzitutto, abbiamo calibrato il conduttimetro attraverso la misura della conducibilità della soluzione di riferimento di KCl 0.010 M, ricavando così la costante di cella $K_{cell} = 1.021 \text{ cm}^{-1}$. Dopodiché, versati $80 \text{ ml} \pm 4 \text{ ml}$ di acqua distillata in un becher ne abbiamo misurato la conducibilità come misura iniziale. Successivamente abbiamo aggiunto volumi costanti di 0.1 ml, prelevati tramite la micropipetta, delle 3 soluzioni: NaCl, CaCl_2 e saccarosio. Le prime due soluzioni ci sono state fornite già pronte, mentre abbiamo preparato la terza, a concentrazione 0.25 M, pesando $(427.3 \pm 0.1) \text{ mg}$ di saccarosio che abbiamo versato nel matraccio, per poi portare a volume con acqua distillata. Per le prime 2 soluzioni assumiamo il valore di molarità senza incertezza, per quella di saccarosio la concentrazione effettiva, a partire dalla massa pesata, è $(249.7 \pm 4.99 \text{ mM})$. Prendiamo nota del valore di conduttività Λ per ogni aggiunta di volume effettuata.

2.2 Esperienza 2

Per la prima prova abbiamo iniziato preparando la nostra soluzione titolante di NaCl: abbiamo pesato, usando la bilancia analitica, $(4.3832 \pm 0.0001) \text{ g}$ di sale che abbiamo versato in un matraccio da 50 ml; abbiamo poi riempito il matraccio con acqua distillata fino a portare la soluzione a volume in modo da avere una concentrazione 1.5 M. Abbiamo dunque riempito la buretta con la soluzione di cloruro di sodio e l'abbiamo appesa all'apposito supporto. Abbiamo riempito un becher con 50 ml di nitrato di argento e successivamente lo abbiamo posto sotto la buretta, inserendo in esso la sonda conduttimetrica. Fatto questo, ci siamo annotati il valore di conducibilità della soluzione nel becher. Abbiamo aggiunto, a step di circa 0.25 ml, un totale di 5.00 ml di NaCl alla soluzione di AgNO_3 . Abbiamo pertanto preso misure di conducibilità per 20 valori. Dopodiché, abbiamo svuotato il becher e il matraccio, lavato le attrezzature e abbiamo ripetuto l'esperienza per una seconda volta. Per entrambe le esperienze abbiamo posto le soluzioni su un agitatore magnetico per aiutare l'omogenizzazione delle stesse.

3 Analisi dei dati

Come per le procedure di misura anche l'analisi dati delle due esperienze verrà trattata separatamente in due sottosezioni.

3.1 Esperienza 1

Per l'incertezza $\delta\Lambda$ sui valori forniti dal conduttimetro a nostra disposizione utilizziamo, secondo manuale, lo 0.5% del valore misurato sommato al fattore di range dato dall'ultima cifra significativa che leggiamo sullo schermo dello strumento.

Come incertezza sulle aggiunte di volume invece è stata utilizzata quella di risoluzione

minima della micropipetta a nostra disposizione, ovvero $\delta V = 1 \mu l$. Poiché abbiamo aggiunte di volume progressive l'incertezza aumenta ogni volta che utilizziamo la pipetta per immettere soluzione, in modo che all' n -esima iterazione l'incertezza sul volume totale aggiunto varrà $\sqrt{n}\delta V$. Nel grafico seguente (Figura 1) sono rappresentati i valori misurati di conduttanza in funzione della concentrazione per tutte e 3 le soluzioni.

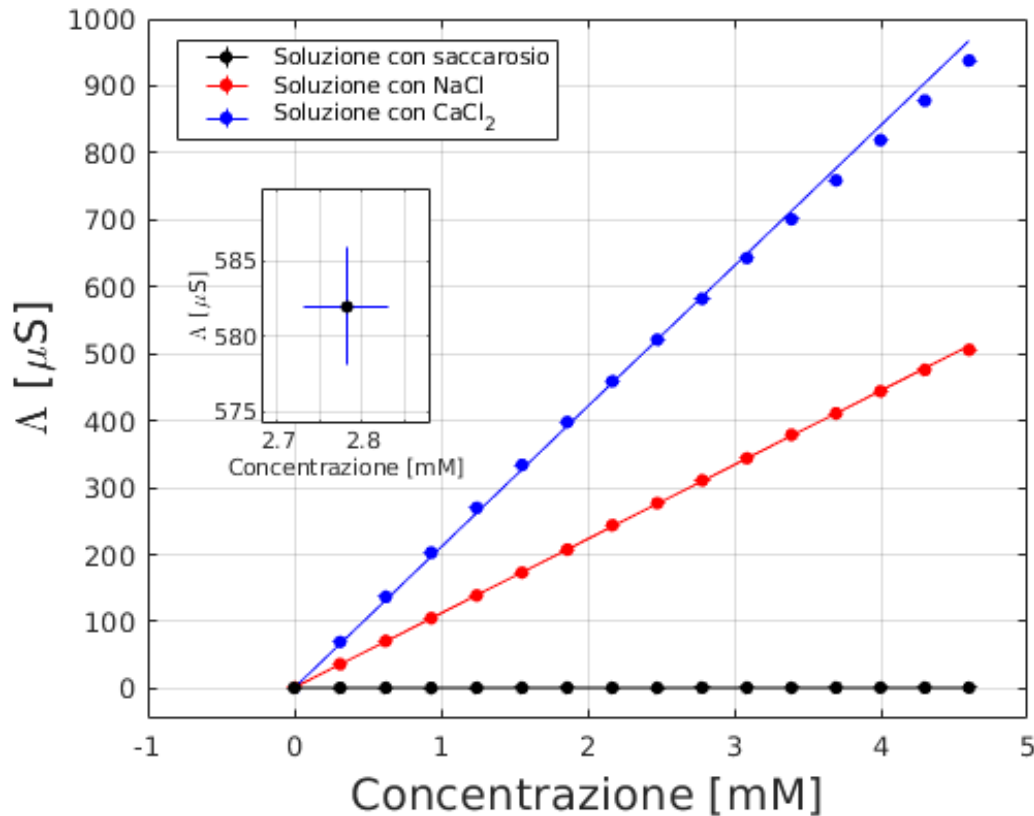


Figura 1: Grafico Λ vs concentrazione dei dati sperimentali con retta di regressione per le varie soluzioni.

Oltre ai dati sperimentali, per ogni soluzione, è stata graficata anche la retta di regressione ottenuta dagli stessi con il metodo dei minimi quadrati. Notiamo subito una evidente linearità nella dipendenza di χ dalla concentrazione di tutte e tre le soluzioni. Effettuando un test del *chi quadro* otteniamo effettivamente i valori riportati nella tabella seguente

Soluzione	NaCl	$CaCl_2$	$C_{12}H_{22}O_{11}$
χ^2	17.8	24.3	4.2
D.O.F.	14	14	14

Vediamo che il valore del χ^2 trovato ci suggerisce un'ottima compatibilità per i nostri dati con un modello lineare. Tuttavia osserviamo (aiutati anche dai residui tra dati e modello) che per la soluzione con NaCl, ma soprattutto per quella con $CaCl_2$, i punti

sperimentali oltre ad una certa concentrazione tendono ad allontanarsi sistematicamente dalla retta di regressione. Questa evidenza può essere attribuita al fatto che le interazioni inter-ioniche aumentano all'aumentare della concentrazione perché gli ioni in un volume fissato si incontrano più frequentemente e si associano per brevi periodi di tempo, diminuendo così la velocità di deriva degli ioni e di conseguenza abbassando la conduttanza Λ . Il fatto che per $C_{12}H_{22}O_{11}$ il *chi quadro* risulti così basso rispetto alle altre soluzioni è legato al fatto che la dipendenza della conduttanza della soluzione con saccarosio rispetto alla concentrazione risulta pressoché nulla, infatti il coefficiente angolare della retta di regressione per questi dati vale $m = (0.009 \pm 0.057) \mu S/mM$. Ciò accade perché sebbene il semplice zucchero si solubilizzi in acqua, esso non è un elettrolita in quanto non si dissocia in ioni, al contrario dei sali.

Dal grafico precedente non possiamo fare a meno di notare un altro aspetto interessante, ovvero il fatto che la pendenza della retta di regressione per il $CaCl_2$ ha una pendenza compatibile, entro 5 scarti tipo, con il doppio di quella del cloruro di sodio. Per capire perché vediamo le relazioni di dissociazione in acqua dei due sali:



Quindi per una mole di partenza di ognuno dei due sali, in acqua si formano nel primo caso 1 mole di anioni e 1 di cationi, mentre nel secondo caso 2 di anioni e 1 di cationi con carica doppia. Risulta chiaro allora che avendo nominalmente la stessa concentrazione le due soluzioni, per ogni aggiunta di volume in acqua, la soluzione con il $CaCl_2$ conduca di più (quasi il doppio) rispetto al $NaCl$. Infatti la conduttanza Λ è per definizione direttamente proporzionale a n , ovvero il numero di cariche per unità di volume nel conduttore.

Una volta effettuata la misura di conduttanza per l'acqua in bottiglia analizzata possiamo trovare la conducibilità specifica χ a partire dalla costante di cella $K_{cell} = 1.021 \text{ cm}^{-1}$ trovata in fase di calibrazione dello strumento e assunta priva di incertezze. Avendo misurato $\Lambda = (1.824 \pm 0.001) \text{ mS}$, otteniamo

$$\chi = \Lambda K_{cell} = (1.823 \pm 0.001) \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$$

Notiamo che il valore centrale così trovato si discosta del 2.3% dal valore tabulato dell'acqua $\chi_{teo} = 1.820 \text{ mS/cm}$, tuttavia i due dati sono in accordo entro una barra d'errore.

3.2 Esperienza 2

Le incertezze sulle misure del conduttimetro sono state calcolate come descritto sopra, mentre per quanto riguarda le aggiunte di volume dobbiamo utilizzare l'errore di lettura della buretta graduata, ovvero $\delta V = 0.05 \text{ ml}$. Nella coppia di grafici seguenti sono rappresentati, per le due prove effettuate, i dati misurati di conduttanza in funzione del volume di sostanza titolante aggiunto.

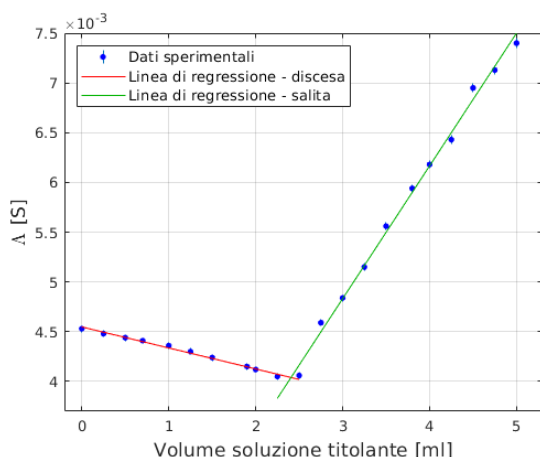


Figura 2: Λ vs vol aggiunto - Prima prova.

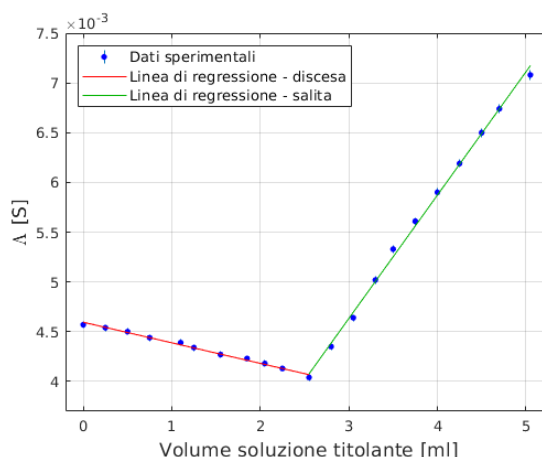


Figura 3: Λ vs vol aggiunto - seconda prova.

Per ogni grafico sono inoltre presenti due rette di regressione trovate effettuando un fit prima e dopo l'evidente punto di discontinuità nei dati. La linearità separata dei due set di dati è indubbia, come dimostra la tabella seguente che riporta il valore del *chi quadro* per questi fit

	1° prova - discesa	1° prova - salita	2° prova - discesa	2° prova - salita
χ^2	2.1	19.2	2.43	8.97
D.O.F.	11	11	11	10

Il fatto che la retta prima del suddetto punto abbia pendenza negativa si spiega poiché all'aggiunta di NaCl gli ioni Ag^+ e Cl^- si aggregano a formare il sale insolubile AgCl che precipita, sottraendo quindi ioni alla soluzione; pertanto abbiamo una diminuzione della Λ misurata.

D'altra parte ci aspettavamo anche che dopo il punto equivalente la conducibilità crescesse con pendenza maggiore, in valore assoluto, di quella nella fase di discesa. Infatti oltre al p.e. tutti gli ioni argento hanno reagito e, aumentando la concentrazione di NaCl, non fanno altro che immettere ulteriori particelle cariche.

Per ognuna delle 2 prove utilizziamo i parametri dei fit per ricavare il punto equivalente trovando l'intersezione tra le due rette. Per il valore di ascissa del punto equivalente otteniamo rispettivamente per prima e seconda prova

$$V_{eq}^1 = (2.41 \pm 0.05) \text{ ml} \quad \text{e} \quad V_{eq}^2 = (2.54 \pm 0.06) \text{ ml}$$

Vediamo che questi due valori sono compatibili tra loro entro due scarti tipo. Effettuiamo ora una media pesata per ottenere il valore necessario per titolare la soluzione, ottenendo così $V_{eq} = (2.48 \pm 0.06) \text{ ml}$. Ora moltiplicando questo valore per la concentrazione molare della soluzione di NaCl, ovvero $(1.5001 \pm 0.009) \text{ M}$, troviamo quante moli di sale (e conseguentemente di AgNO_3) hanno reagito a saturazione. A questo punto ci basta dividere il numero di moli così ottenuto per il volume iniziale di nitrato di argento nel becher (50

± 0.25) ml per ottenere la concentrazione della soluzione di AgNO_3 , che risulta essere (0.0744 ± 0.008) M.

4 Conclusioni

Dall'analisi della prima esperienza abbiamo potuto constatare il fatto che il saccarosio sia una sostanza non-elettrolitica che, pur essendo solubile in acqua, non si ionizza. Inoltre è risultato evidente l'aumento della conduttanza per la soluzione con CaCl_2 rispetto a quella con con cloruro di sodio a parità di concentrazione, ciò ci ha fornito un'ulteriore evidenza sperimentale del fatto che Λ dipenda dal numero e dalla carica degli ioni presenti in soluzione.

Per la seconda esperienza abbiamo ottenuto, seppur con un'incertezza non irrilevante, il valore delle concentrazione della soluzione di AgNO_3 sfruttando come titolante il cloruro di sodio. Oltre a ciò abbiamo verificato che il diverso comportamento della conducibilità prima e dopo il punto equivalente è in accordo con quanto ci aspettiamo dalla teoria.