

## **Terza esperienza**

Titolazione attraverso reazioni acido-base

a.a 2018/2019

Da Vinchie Lisa, Garbi Luca, Giordano Fabio

10 Giugno 2019

## 1 Abstract

Nel corso di questa esperienza è stata effettuata la titolazione di una soluzione di acido ossalico utilizzando come titolante una base forte, in particolare una soluzione di idrossido di sodio. La combinazione delle due soluzioni rende possibile, conoscendo il punto equivalente e le moli di base forte aggiunte, effettuare una titolazione acido-base.

## 2 Materiali e metodi

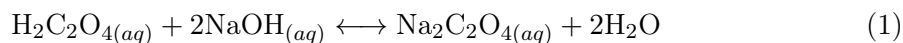
Gli strumenti e i materiali utilizzati sono:

- pH-metro;
- 3 soluzioni a pH noto (7, 4.01 e 9.21 a 25°C);
- Matraccio contenente acido ossalico  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (100 ml, assunto senza incertezze);
- Agitatore magnetico con ancoretta, becher, beuta.
- Buretta graduata da 25 ml (risoluzione di lettura 0.05 ml);
- Soluzione di NaOH 0.1 M;
- Supporti per la buretta, per l'elettrodo e per la sonda di temperatura;
- soluzione 1% di fenolftaleina in etanolo.

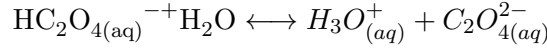
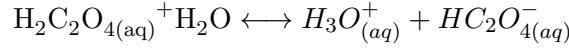
Effettuiamo la calibrazione del pH-metro usando le 3 soluzioni tampone a concentrazione e pH noti avendo cura di lavare di volta in volta l'elettrodo e la sonda con acqua distillata. Dopodiché versiamo l'acido ossalico da titolare in un becher che viene posizionato sopra l'agitatore magnetico e all'interno del quale è presente l'ancoretta. Aggiungiamo a questo punto 3 gocce di fenolftaleina nel becher. Riempiamo con 25 ml di soluzione 0.1 M di NaOH la buretta, previa avvinatura della stessa. Inseriamo quindi la sonda del pH-metro con quella di temperatura nella soluzione di acido ossalico e prendiamo nota del valore di pH. Procediamo con 38 aggiunte di titolante nel becher attraverso la buretta. Iniziamo con aggiunte da 0.5 ml per poi infittire il numero di dati presi (diminuendo il volume aggiunto) in vicinanza dei punti equivalenti.

## 3 Analisi dei dati

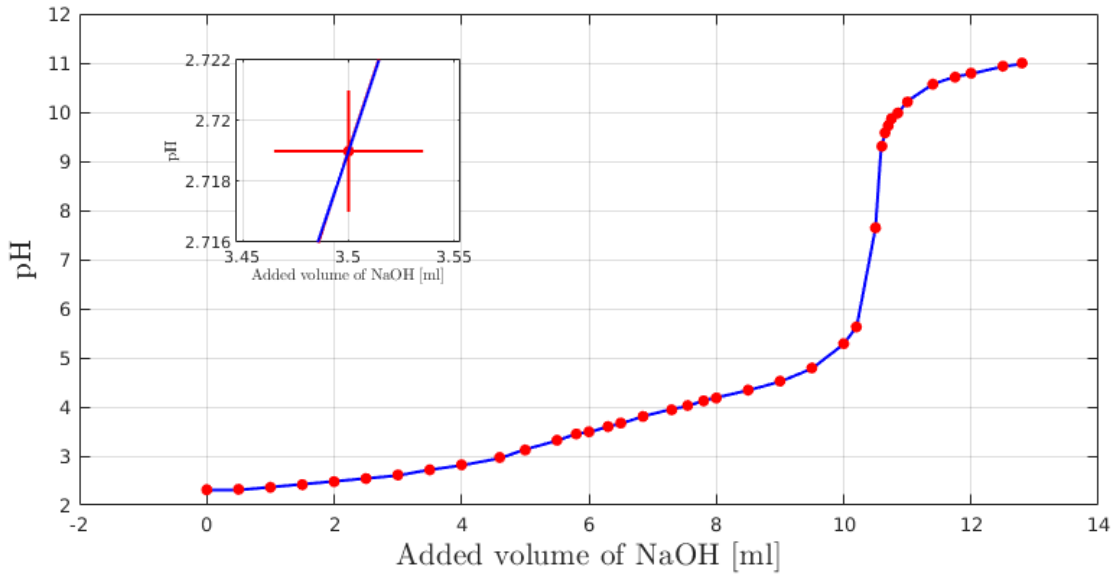
La reazione di titolazione da noi presa in esame è una reazione di neutralizzazione tra un acido diprotico debole e una base forte:



I due stati di dissociazione dell'acido diprotico nel nostro caso sono



Per via della dissociazione sequenziale la curva di titolazione dell'acido ossalico ha due punti equivalenti, al primo di essi tutti gli ioni  $\text{H}^+$  derivanti dalla prima dissociazione hanno reagito con NaOH mentre al secondo punto equivalente ne hanno reagito esattamente il doppio. L'acido ossalico è un acido abbastanza debole e per questo ci si aspetta che il suo secondo punto di equivalenza sia ad un valore di pH maggiore di 7. Per effettuare il calcolo delle moli di acido scegliamo il secondo punto equivalente che, a parità di variazione di volume di NaOH, presenta la variazione più grande di pH e di conseguenza un flesso più pronunciato. Nel grafico seguente (Fig.1) è rappresentata la curva di titolazione ottenuta come pH della soluzione vs. volume di NaOH aggiunto nel Becher (con notazione 'Vol'). Come incertezza sul pH utilizziamo quella fornita dal costruttore del pH-metro, ovvero  $\delta\text{pH} = 0.002$ . Per quanto riguarda il volume aggiunto invece propaghiamo l'incertezza di risoluzione della buretta tenendo conto che ogni volta che aggiungiamo NaOH effettuiamo la differenza di due letture:  $\delta \text{Vol} = \sqrt{2} \times 0.025 \text{ ml}$ .



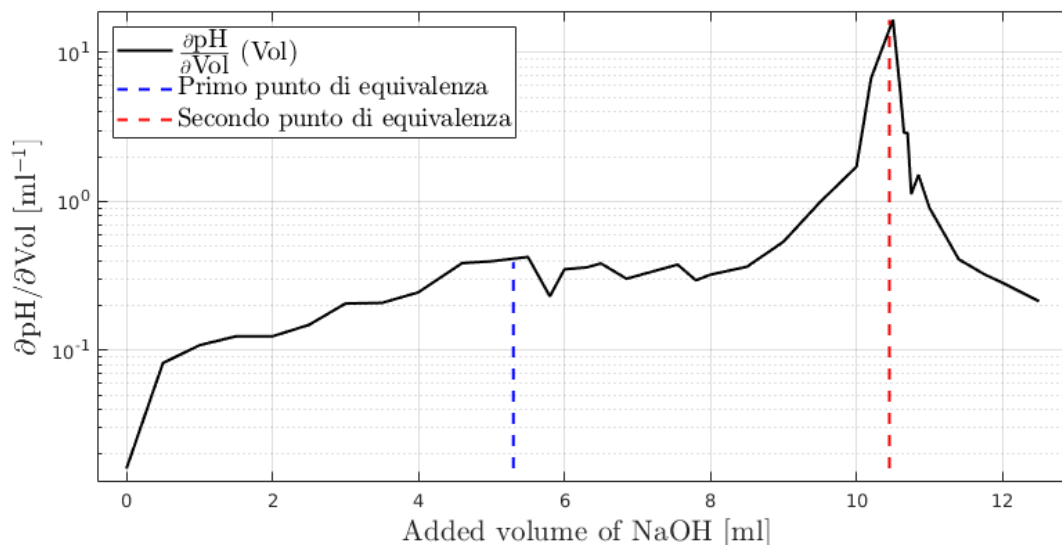
**Figura 1:** Grafico dei punti sperimentali di pH della soluzione vs. volume di NaOH aggiunto.

La curva ottenuta risulta avere la forma di un sigmoide, come ci aspettiamo. Notiamo inoltre che sebbene non si trovi facilmente il primo punto di equivalenza, in prossimità del secondo troviamo un brusco cambio di pendenza della retta interpolante i nostri dati.

Per trovare con più precisione il valore di volume aggiunto ai punti di equivalenza studiamo allora la derivata del pH rispetto alla variazione di Vol:  $\partial\text{pH}/\partial\text{Vol}$ . Avendo un insieme di punti discreti, il calcolo di essa viene effettuato come rapporto incrementale

$$\frac{\text{pH}(n) - \text{pH}(n-1)}{\text{Vol}(n) - \text{Vol}(n-1)},$$

dove  $n$  è il numero delle aggiunte. Il grafico seguente (Fig.2) rappresenta in scala semilogaritmica  $\frac{\partial \text{pH}}{\partial \text{Vol}}$  vs. volume di NaOH aggiunto.



**Figura 2:** Grafico in scala semilogaritmica di  $\frac{\partial \text{pH}}{\partial \text{Vol}}$  vs. volume di NaOH aggiunto.

Risulta a questo punto evidente che il secondo punto di equivalenza si trovi in corrispondenza del picco massimo del grafico ad un valore di Vol pari a  $p_2 = 10.5$  ml. Possiamo dare un limite inferiore all'incertezza di questa stima utilizzando quella su Vol ( $\delta \text{Vol} = 0.035$  ml), ma è necessario tenere conto del fatto che essendo la curva di titolazione un insieme di punti discreto nessuno ci garantisce che l'effettivo secondo punto di equilibrio sia precisamente al valore misurato  $p_2$ . Volendo essere molto conservativi, anche aiutati dal grafico (Fig.1), potremmo dare come intervallo massimale di incertezza quello delimitato dai punti di Vol precedenti e successivi a  $p_2$ , ovvero  $I = [10.2 \text{ ml}, 10.6 \text{ ml}]$ . Un fattore che ci suggerisce quanto sia grossolana questa stima degli errori è dato dal fatto che il valore di pH misurato per un volume aggiunto di 10.2 ml è pari a  $5.629 \pm 0.002$ , quando ci aspetteremmo un valore superiore a 7 (cosa che peraltro avviene a  $p_2$  dove  $\text{pH} = 7.647 \pm 0.002$ ). Notiamo ora che il primo punto di equivalenza dal punto di vista teorico si trova esattamente a metà del valore di Vol rispetto al secondo, nel nostro caso quindi avremmo  $p_1 = 5.25$ . Per questo valore notiamo effettivamente nel grafico (Fig.2) un massimo locale.

Più qualitativamente, si può individuare il punto di equivalenza della titolazione grazie ad un indicatore cromatico di pH, ovvero la fenoftaleina nel nostro caso. Il punto di viraggio netto è stato riconosciuto successivamente all'aggiunta di 10.6 ml di NaOH, notiamo che questo valore è in accordo con quanto trovato in precedenza.

Ora, sapendo che le moli di NaOH che hanno reagito sono esattamente il doppio delle moli del sale presenti in soluzione, troviamo facilmente il numero di moli di acido ossalico presenti nella soluzione principale

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(\text{NaOH})/2 = 0.525 \text{ mmol}.$$

Ora basta dividere per il volume iniziale di 0.1 L e otteniamo la concentrazione della soluzione iniziale che è  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0.00525 \text{ M}$ . Per il calcolo delle moli di idrossido di sodio assumiamo il valore di molarità di NaOH (0.1 M) privo di incertezze. Propagando l'incertezza minima per come definita sopra otteniamo  $\delta[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0.013 \text{ mM}$ . Seguendo il ragionamento precedente abbiamo un limite superiore ed inferiore per il valore di concentrazione, trovati a partire dagli estremi dell'intervallo  $I$ , i risultati ottenuti sono  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = [0.0051, 0.0053] \text{ M}$ .

## 4 Conclusioni

I dati raccolti durante l'esperienza hanno permesso di individuare il secondo punto di equivalenza della reazione, in cui le moli di NaOH che hanno reagito sono esattamente il doppio delle moli del sale presenti in soluzione. Partendo dal volume ottenuto, sono state calcolate le moli di acido ossalico presenti in soluzione e, conoscendo il volume iniziale della soluzione, è stato possibile calcolarne la concentrazione. Il risultato della titolazione è:  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = (5.25 \pm 0.013) \text{ mM}$ , è necessario però notare che l'incertezza così espressa è solo quella propagata dalla risoluzione della buretta, mentre il valore centrale è corrispondente al punto sperimentale per noi più vicino al punto di equivalenza. La discretezza del nostro intervallo di campionamento non ci permette di definire con precisione il valore centrale (a meno di errori di risoluzione) del secondo punto di equivalenza. Un intervallo di valori di concentrazione che tenesse conto di questo fatto è  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = [5.1, 5.3] \text{ mM}$ , il quale comunque ci fornisce una stima attendibile entro i 3 decimi di mmol/L.